

Tesis Doctoral

Efectos cuánticos nucleares en ambientes acuosos

Videla, Pablo E.

2015-11-13

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:

Videla, Pablo E.. (2015-11-13). Efectos cuánticos nucleares en ambientes acuosos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Videla, Pablo E.. "Efectos cuánticos nucleares en ambientes acuosos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-11-13.



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

Efectos cuánticos nucleares en ambientes acuosos

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

Autor

Pablo E. Videla

Director de Tesis

Daniel Laría

Consejero de estudios

Federico Williams

Lugar de trabajo

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

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2015
Fecha de defensa: 13 de Noviembre de 2015

EFFECTOS CUÁNTICOS NUCLEARES EN AMBIENTES ACUOSOS

Resumen

Mediante la realización de simulaciones computacionales, hemos llevado a cabo un análisis de las influencias derivadas de la inclusión explícita de efectos cuánticos nucleares en la estructura y la dinámica de diferentes ambientes acuosos. En primer lugar, examinamos dos aspectos dinámicos fundamentales del agua en fase condensada, en condiciones ambientes: por un lado, la respuesta de solvatación del solvente frente a un cambio abrupto en las características electrónicas de un soluto modelo; por el otro, la dinámica de ruptura y reconstrucción de uniones hidrógeno. Los resultados obtenidos revelan que la inclusión de efectos de “tuneleo” y de energía de punto cero en la descripción del agua produce una disrupción y un debilitamiento en la arquitectura de las uniones hidrógeno. En el ámbito dinámico, estos efectos sobre las uniones intermoleculares se manifiestan en la disminución de los tiempos característicos que describen los diferentes modos dinámicos del solvente.

El análisis de nanoagregados a temperaturas intermedias entre 100 K y 50 K también resultó instructivo, debido a que los efectos cuánticos se ven exacerbados en este ámbito térmico. Un análisis realizado sobre el octámero de agua $[H_2O]_8$ confirmó que la incorporación explícita de fluctuaciones cuánticas nucleares promueve un debilitamiento global de las uniones hidrógeno en el sistema. Por otro lado, las características de las deslocalizaciones cuánticas espaciales de los diferentes protones presentan fuertes correlaciones con el ambiente local de las uniones intermoleculares en las que participan. Todas estas características son detectables mediante corrimientos en los espectros infrarrojos de los agregados, en cuyo modelado, la inclusión de cuantidad nuclear resulta imprescindible para lograr un acuerdo razonable con información experimental directa.

Por último, se llevó a cabo un estudio de la segregación isotópica de H y D, en nanoagregados que combinan HDO y H_2O , como componentes mayoritarios. El análisis mecánico estadístico llevado a cabo en nanoagregados a bajas temperaturas reveló que existe una segregación superficial de isótopos livianos en sitios superficiales, que no participan en uniones hidrógeno. Análisis similares llevados a cabo en nanoagregados que contienen distintos haluros mostraron que, en estos sistemas, existe también una clara solvatación isotópica preferencial de los diferentes solutos, controlada por las características de la particular coordinación soluto/solvente considerada. Nuestros resultados predicen que dichos efectos pueden ser perceptibles incluso en fases condensadas acuosas en condiciones ambientes, lo cual fue corroborado por resultados experimentales de fraccionamiento isotópico en soluciones de electrolitos simples acuosos.

NUCLEAR QUANTUM EFFECTS IN AQUEOUS ENVIRONMENTS

Abstract

Using computer simulation experiments we investigate effects derived from the explicit inclusion of nuclear quantum fluctuations upon the structure and dynamics of different aqueous environments. We first analyze two fundamental dynamical aspects of bulk water at ambient conditions: on the one hand, the solvation response upon a sudden change in the electronic distribution of a tagged model solute; on the other hand, we examined the dynamics of hydrogen bond breaking and reconstruction. Our results reveal that zero point energy and tunneling effects lead to a disruption and a global weakening of the architecture of the hydrogen bond network. From a dynamical perspective, these effects are translated into sensible reductions in all the characteristic timescales that describe the dynamics of the liquid.

The analysis of clusters at temperature of the order of 50 – 100 K allowed for the identification of more marked quantum effects. In particular, the analysis of the water octamer $[\text{H}_2\text{O}]_8$ revealed a softening in hydrogen bonding. On the other hand, quantum spatial fluctuations showed a clear connection with the different local characteristics of the intermolecular bonding prevailing in the cluster. These features are translated into modifications of the predicted quantum IR spectra, which show important modifications compared to the classical results.

Finally, we have carried out an analysis of the isotopic segregation of H and D atoms in nanoclusters combining HDO and H_2O . The thermodynamic analysis show a clear propensity of light H atoms to lie at dangling positions localized at the cluster surface. Similar analysis performed on aqueous clusters containing simple anionic species show similar preferential solvation structures, controlled by the quantum kinetic energies at different connective positions. These effects can be also detected in bulk phases at ambient conditions and are accordant with direct experimental information of isotopic fractionation ratios in aqueous electrolyte solutions.

AGRADECIMIENTOS

A toda la gente maravillosa que conocí y me acompañó a lo largo de esta aventura:

Daniel, gracias por absolutamente todo.

Mamá, Papá y Charly, gracias por alentarme siempre a superarme y a dar lo mejor de mí, gracias por enseñarme a seguir mis sueños y no detenerme hasta conseguirlos, y gracias por enseñarme lo maravillosa que es la vida.

Anto, gracias por el aguante diario y por siempre estar presente cuando te necesité, gracias por bancar mis locuras científicas y escucharme todos los días, aunque no se entienda lo que hago, y, sobretodo, gracias por el amor incondicional que me das cada día.

A la gente del grupo, gracias por permitir invadirles la oficina en CNEA, y gracias por hacer divertidos los almuerzos.

A mis amigos de carrera, en particular a Lu y Mayra, gracias por hacer más amenos todos los días dentro y fuera de la facultad, y por prestar una oreja cuando lo necesité.

A mis amigos de oficina, en particular Maty, Sergio y Nico, gracias por los mates que hacen más llevaderas las tardes, y las cervezas en deportes para finalizar un día de trabajo.

A todas las instituciones que hicieron este proyecto posible: a la Facultad por permitirme recibir una excelente educación pública gratuita; al CONICET por otorgarme la beca que me permitió seguir aprendiendo y especializando; y al DQIAQF, INQUIMAE y CNEA por brindar las instalaciones necesarias.

Índice General

Resumen	I
Abstract	III
Índice de Figuras	X
Índice de Tablas	XI
1. Introducción	1
1.1. Fases Condensadas a Temperatura Ambiente	1
1.1.1. Dinámica de Solvatación Acuosa	2
1.1.2. Dinámica de Formación/Ruptura de Uniones Hidrógeno	3
1.2. Nanoagregados a Bajas Temperaturas	4
1.2.1. El Octámero de Agua	4
1.3. Efectos Isotópicos	5
1.3.1. Segregación Isotópica Superficial en Nanoagregados Acuosa	6
1.3.2. Solvatación Preferencial Isotópica de Iones	6
2. Teoría, Métodos y Modelos	9
2.1. Integrales de Camino	9
2.1.1. Función de Partición Canónica	9
2.1.2. Valores Medios	11
2.1.3. Generalización	13
2.1.4. Límite Continuo	14
2.1.5. Desplazamiento Cuadrático Medio en Tiempo Imaginario	14
2.2. Ring-Polymer-Molecular-Dynamics	15
2.2.1. Funciones de Correlación Temporal	15
2.2.2. RPMD	16
2.2.3. Espectroscopía Infrarroja	17
2.3. Modelos de Agua	18
2.3.1. Potencial SPC/E	18
2.3.2. Potencial q-TIP4P/F	19
3. Dinámica de Solvatación Acuosa	21
3.1. Detalles de las Simulaciones	21
3.2. Estructura de Solvatación en Solutos Esféricos	22
3.3. Características Dinámicas de Solvatación	23
3.4. Efectos de la Flexibilidad en la Solvatación	28

4. Dinámica de Uniones Hidrógeno	31
4.1. Detalles de las Simulaciones	31
4.2. Efectos Cuánticos en la Estructura de Uniones Hidrógeno	31
4.3. Dinámica de Uniones Hidrógeno	34
5. Estructura y Dinámica de [H₂O]₈ a Bajas Temperaturas	39
5.1. Detalles de las Simulaciones	39
5.2. Correlaciones Espaciales	40
5.3. Espectroscopía IR	43
5.A. Continuación Analítica	48
6. Segregación Isotópica Superficial en Nanoagregados Acuosos	51
6.1. Detalles de las Simulaciones	51
6.2. Segregación Isotópica Superficial	52
6.3. Espectroscopía IR	55
7. Solvatación Preferencial Isotópica de Iones	59
7.1. Detalles de las Simulaciones	59
7.2. Análisis de los Potenciales para Nanoagregados	59
7.3. El dímero de I ⁻ ·[HDO]	60
7.4. El nanoagregado de I ⁻ ·[H ₂ O] ₂₁	65
7.5. Fases Condensadas	68
8. Conclusiones	75
8.1. Dinámica de Solvatación Acuosa	75
8.2. Dinámica de Uniones Hidrógeno	76
8.3. Estructura y Dinámica de [H ₂ O] ₈ a Bajas Temperaturas	76
8.4. Segregación Isotópica Superficial en Nanoagregados Acuosos	77
8.5. Solvatación Preferencial Isotópica de Iones	77
Publicaciones y Presentaciones	79
Bibliografía	89

Índice de Figuras

1.1.	Representación esquemática del proceso físico involucrado en los estudios experimentales de la dinámica de solvatación	3
1.2.	Isómeros de $[\text{H}_2\text{O}]_8$	5
3.1.	Funciones de distribución radial soluto-solvente para diferentes solutos cargados en agua SPC/E	23
3.2.	Representación esquemática de la dinámica de solvatación para el proceso de ionización catiónico	24
3.3.	Dinámica de solvatación del agua SPC/E para los procesos \mathcal{A} y \mathcal{C}	25
3.4.	Transformada de Fourier de las relajaciones de solvatación del agua SPC/E	26
3.5.	Dinámica de solvatación del agua q-TIP4P/F para los procesos \mathcal{A} y \mathcal{C}	28
4.1.	Definición geométrica de unión hidrógeno	32
4.2.	Gráficos de contornos de $W(R, \cos \theta)$ para H_2O y D_2O líquidos a temperatura ambiente	33
4.3.	Gráfico de contorno de \tilde{H} , a diferentes distancias y orientaciones de los centroides	34
4.4.	Resultados para $C_{\text{HB}}(t)$, utilizando la definición intermitente de unión hidrógeno, para H_2O y D_2O	35
4.5.	Resultados para $C_{\text{HB}}(t)$, utilizando la definición continua de uniones hidrógeno, para H_2O y D_2O	37
5.1.	Estructura S_4 de $[\text{H}_2\text{O}]_8$	40
5.2.	Funciones de correlación radial inter- e intramoleculares para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K	41
5.3.	Desplazamiento cuadrático medio en tiempo imaginario para diferentes hidrógenos en $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K	43
5.4.	Espectros de absorción RPMD, PA-CMD y clásico para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K	44
5.5.	Funciones de correlación en tiempo imaginario para la derivada temporal del momento dipolar del octámero y para el desplazamiento cuadrático medio del momento dipolar total	45
5.6.	Espectro de MNI y de la “fracción de participación” para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K	46
6.1.	Intercambio isotópico $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$	53
6.2.	Integrales acumulativas para la energía libre asociada con el intercambio isotópico para diferentes temperaturas	54
6.3.	Dependencia con la temperatura de la diferencia de energía libre asociada al intercambio isotópico en nanoagregados acuosos	55
6.4.	Espectros IR de diferentes nanoagregados sustituidos	56
7.1.	Configuraciones representativas para el dímero de $\text{I}^- \cdot [\text{HDO}]$ y para el nanoagregado $\text{I}^- \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{21}$	61
7.2.	Perfiles de energía libre para el intercambio $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$ en el dímero $\text{I}^- \cdot [\text{HDO}]$	62
7.3.	Frecuencias relativas para el dímero de $\text{X}^- \cdot [\text{HDO}]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)	64
7.4.	Integrales acumulativas para la diferencia de energía libre en $\text{X}^- \cdot [\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)	66

7.5. Espectros de absorción IR para $X^- \cdot [H_2O]_{21}$ a $T = 50$ K ($X = I, Br$)	67
7.6. Función de distribución radial ion-oxígeno para soluciones acuosas a temperatura ambiente	69
7.7. Espectro IR de HOD en la primera esfera de solvatación de F^- y I^- a temperatura ambiente	72

Índice de Tablas

1.1. Propiedades Termodinámicas y Estructurales de H ₂ O y D ₂ O	6
2.1. Parámetros de los pseudopotenciales de agua	19
3.1. Tiempos característicos de solvatación acuosa	26
4.1. Tiempos de correlación de uniones hidrógeno	36
5.1. Parámetros estructurales para [H ₂ O] ₈	42
7.1. Geometrías de Equilibrio para X ⁻ ·[H ₂ O] (X = I, Br)	60
7.2. Energía cinética promedio para átomos de H y D en nanoagregados acuosos conteniendo I ⁻	63
7.3. Diferencia de energía libre para el intercambio isotópico en fases condensadas	70
7.4. Energía cinética cuántica promedio y sus proyecciones para átomos de H participando en diferentes uniones	71

Capítulo 1

Introducción

El objetivo principal de este trabajo de tesis es el estudio de los efectos derivados de la inclusión de fluctuaciones cuánticas nucleares tanto en aspectos estructurales como dinámicos del agua en diferentes ambientes. En particular, nos interesará analizar dos tipos bien diferenciados de sistemas: por un lado, centraremos la atención en las características dinámicas del agua en fases condensadas a temperatura ambiente; por el otro, estudiaremos agregados acuosos de dimensiones nanométricas a bajas temperaturas. La información pertinente de estos sistemas se obtendrá a partir de simulaciones computacionales de dinámica molecular. La inclusión de efectos cuánticos se realizará empleando el formalismo conocido como “Integrales de Camino”, basado en la formulación de la mecánica cuántica propuesta por Richard Feynman [1]. La descripción del formalismo, así como la aproximación utilizada para calcular propiedades dinámicas, se presentarán en el capítulo 2.

En las secciones siguientes, se presentarán las principales motivaciones que condujeron a la realización de esta tesis. Por otro lado, se describirán las características más relevantes de los sistemas a estudiar, así como los antecedentes relacionados con la temática propuesta.

1.1. Fases Condensadas a Temperatura Ambiente

En la actualidad, las técnicas de simulación computacional resultan imprescindibles a la hora de analizar el comportamiento de sistemas en fases condensadas a escala molecular. En este marco, las simulaciones de dinámica molecular son quizás las herramientas más utilizadas, puesto que las mismas permiten el análisis de sistemas que involucran hasta varios miles de grados libertad, a lo largo de intervalos temporales que pueden llegar a las varias decenas de nanosegundos. Por otro lado, los resultados que se obtienen a partir de dichas simulaciones comprenden no sólo propiedades de equilibrio, sino que también permiten extraer información dinámica de los sistemas, como, por ejemplo, coeficientes de difusión, o espectros de absorción, para citar dos ejemplos característicos. El uso habitual de este tipo de metodologías se basa en la aproximación clásica para la dinámica nuclear: a partir de una superficie de energía potencial $V(r)$, y de la fuerza asociada $F = -\nabla_r V(r)$, los núcleos evolucionan temporalmente siguiendo las ecuaciones de Newton, $F = m\ddot{r}$.

Sin embargo, la descripción clásica nuclear sólo es correcta cuando las longitudes de onda térmicas involucradas, $\lambda = (\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$, son mucho menores que las distancias características que describen al sistema en estudio. En este sentido, el agua presenta una particularidad interesante, debido a que el átomo más liviano, el hidrógeno, forma parte de la molécula. Un cálculo sencillo muestra que para el protón, a temperatura ambiente, λ es del orden de $\sim 0,4 \text{ \AA}$. A pesar de que este valor es una cota superior al tamaño del protón (el hidrógeno no es una partícula libre en la molécula de agua), λ es comparable con las distancias características interatómicas del agua en fases condensadas convencionales. Por ejemplo, la distancia promedio de un enlace intramolecular O-H es $r_{\text{OH}} \sim 1 \text{ \AA}$, mientras que una unión hidrógeno típica O-H \cdots O' presenta longitudes del orden de $r_{\text{OH}\cdots\text{O}'} \sim 1,5 \text{ \AA}$. En este sentido, es esperable que, incluso para el agua líquida a temperatura

ambiente, el tratamiento cuántico del protón repercute en las características termodinámicas del sistema.

En efecto, a lo largo de los últimos años se han llevado a cabo varios estudios relacionados con la influencia de cuantidad nuclear en las características estructurales y dinámicas del agua. En lo que respecta al ámbito energético y estructural, la inclusión de efectos de “tuneleo” y de energía de punto cero se ven reflejados en un debilitamiento de la estructura de uniones hidrógeno que caracterizan al agua líquida [2, 3]. Desde un punto de vista dinámico, el debilitamiento en la fuerza de los enlaces se traduce en una reducción de prácticamente la mayoría de los tiempos característicos [4–9].

Motivados por estos resultados, los primeros estudios de este trabajo de tesis se basarán en evaluar si la inclusión de efectos de “tuneleo” y de energía de punto cero en la descripción del agua tiene algún efecto sobre su dinámica. Como procesos representativos de la dinámica acuosa en fases condensadas se estudiarán la dinámica de solvatación y la dinámica de formación de uniones hidrógeno. A continuación se describen las principales características de cada una de ellas.

1.1.1. Dinámica de Solvatación Acuosa

Se denomina dinámica de solvatación a la respuesta de un solvente a un cambio abrupto en las propiedades (generalmente electrónicas) de un soluto, y su estudio es de gran importancia en varias áreas de la química. La relevancia de dicho fenómeno radica en el hecho de que la dinámica de reorganización del solvente alrededor de un soluto tiene un rol crucial en la modulación de muchas reacciones químicas, en particular aquellas que involucran transferencia de carga. Por lo tanto, comprender las características físico-químicas que gobiernan el proceso es fundamental para entender los efectos que tiene el solvente en el control de las reacciones químicas en fases condensadas [10].

La información actual que se tiene acerca de los procesos de solvatación proviene mayormente de señales de espectroscopías ultra-rápidas, predicciones teóricas y de simulaciones computacionales. En efecto, la respuesta temporal del solvente se puede monitorizar a partir de medidas del corrimiento dinámico de los espectros de fluorescencia de sondas dipolares, luego de una excitación ultra-rápida [11–20], proceso que se esquematiza en la Fig. 1.1. Por otro lado, las técnicas de dinámica molecular permiten complementar los estudios experimentales al proveer detalles moleculares de los procesos de dinámica ultra-rápida y acceder a tiempos característicos por debajo de los límites de detección actualmente alcanzables.

En particular, el estudio del agua como solvente polar ha sido de gran importancia no sólo debido a su abundancia en la naturaleza, sino también a sus peculiares características estructurales y dinámicas normalmente originadas en su singular capacidad de formar uniones hidrógeno. En efecto, tanto resultados teóricos [14, 21–29] como experimentales [16, 17, 30–32] han demostrado que la relajación inicial ultra-rápida que exhibe el agua líquida en condiciones ambientes está asociada, principalmente, a pequeños movimientos libracionales que involucran cambios sutiles en la arquitectura de uniones hidrógeno en las cercanías del soluto perturbado. En este sentido, el debilitamiento de las uniones hidrógeno observado en fases condensadas puras bajo tratamientos cuánticos de los núcleos debería, también, afectar la estructura y la dinámica de las moléculas de agua vecinas al soluto predichas y, por ende, influir en la dinámica de solvatación.

Dentro de este contexto, en el capítulo 3 estudiaremos si, en efecto, la inclusión de fluctuaciones cuánticas nucleares modifica la estructura de solvatación alrededor de solutos y, más importante aún, los tiempos que caracterizan la respuesta dinámica del solvente. A pesar de que en los estudios experimentales se suelen utilizar moléculas cromóforas poliatómicas, en nuestro caso, utilizaremos un soluto esférico simple, con el fin de simplificar la interpretación física de los resultados. En particular, utilizaremos una reacción modelo que involucra la modificación instantánea de la carga de un soluto, inicialmente neutro. Dado el carácter asimétrico que presenta la solvatación iónica en agua, estudiaremos los dos casos límites: el catiónico y el aniónico.

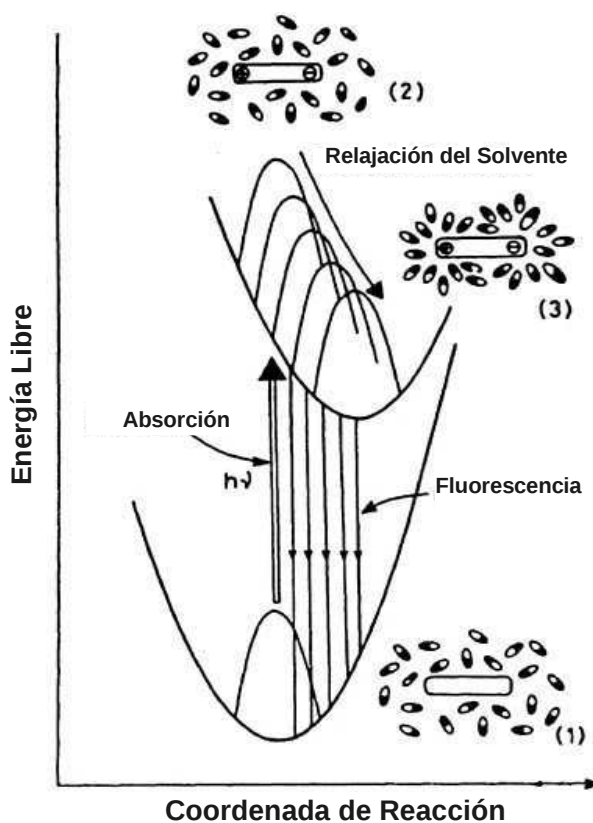


Figura 1.1: Representación esquemática del proceso físico involucrado en los estudios experimentales de la dinámica de solvatación. En el estado inicial (1) la sonda se encuentra en el estado fundamental no polar. La excitación láser produce un cambio ultra-rápido en el estado electrónico de la sonda, a núcleo de solvente fijo, dando lugar a un estado de no equilibrio de alta energía libre (2). La dinámica de relajación del solvente subsecuente evoluciona el sistema hacia el estado final de equilibrio (3), y la evolución se puede detectar a partir del corrimiento de Stokes de la fluorescencia en función del tiempo. Imagen adaptada a partir de la Ref. [10]

1.1.2. Dinámica de Formación/Ruptura de Uniones Hidrógeno

El agua juega un rol fundamental en la fisicoquímica de soluciones y también en campos tan diversos como la biofísica, geofísica y química de la atmósfera. La relevancia de esta sustancia puede relacionarse con su “habilidad” para formar una red tridimensional de uniones hidrógeno, fluctuante en el tiempo. La caracterización y la comprensión de la estructura y la dinámica de esta red no es trivial, debido a la diversidad de tiempos característicos involucrados.

A pesar de estos inconvenientes, existe una miríada de técnicas experimentales que han demostrado ser útiles para caracterizar la estructura de uniones hidrógeno del agua. Por ejemplo, la posición de los núcleos puede ser inferida a partir de técnicas de difracción de rayos X [33, 34] o de neutrones [35, 36], lo que permite reconstruir funciones de distribuciones radiales. Por otro lado, las espectroscopías vibracionales, tanto infrarrojas como Raman, permiten obtener información de la estructura local, debido a que la frecuencia de vibración del enlace O-H es muy sensible al entorno local [37–45].

En el aspecto dinámico, en el transcurso de los últimos años, se han desarrollado un gran número de técnicas espectroscópicas resueltas en el tiempo, que permiten caracterizar cambios en las frecuencias de oscilación del enlace O-H [46–50]. De esta manera, a partir de estos experimentos es posible obtener información acerca de los tiempos característicos involucrados en el reordenamiento de la estructura de uniones hidrógeno.

Debido a que muchas veces la interpretación de los resultados obtenidos de manera experimental

es ambigua o poco clara, el uso de simulaciones de dinámica molecular ha contribuido a lograr una comprensión más acabada. En este sentido, se han llevado a cabo varios estudios de dinámicas moleculares clásicas en diferentes ambientes y condiciones termodinámicas con el fin de dilucidar los mecanismos y las características principales de la dinámica de formación de uniones hidrógeno [51–57]. De particular interés resulta el formalismo desarrollado por Luzar y Chandler [56, 57], dado que provee una manera rigurosa de calcular los tiempos involucrados en la dinámica de formación y ruptura de uniones hidrógeno, a partir del uso de funciones de correlación temporales.

La inclusión de efectos cuánticos en aspectos dinámicos del agua ha sido examinada en el pasado y estos estudios previos han demostrado que la consideración de efectos de “tuneleo” y de energía del punto cero afectan la estructura y las características dinámicas de los sistemas acuosos [4–6, 8, 9, 58–64]. Por ejemplo, llevan a constantes de difusión mayores, y reducciones en los tiempos característicos correspondientes a correlaciones orientacionales. Sin embargo, en ninguno de los estudios previos se ha llevado a cabo un análisis de los efectos cuánticos en los tiempos característicos de formación y ruptura de uniones hidrógeno. Debido a que este fenómeno es fundamental a la hora de comprender aspectos globales referidos a la dinámica del agua, en el capítulo 4 se analizará cómo afectan las fluctuaciones cuánticas nucleares a la red estructural de uniones hidrógeno. Asimismo, se analizarán los efectos cuánticos sobre los tiempos característicos dinámicos del agua, tanto en H₂O como en D₂O puro.

1.2. Nanoagregados a Bajas Temperaturas

La identificación de la longitud de onda térmica del protón como parámetro de control necesariamente implica que cualquier efecto cuántico se verá exacerbado a medida que la temperatura disminuye. En efecto, λ presenta valores del orden de $\sim 1 \text{ \AA}$ a temperaturas por debajo de 50 K para el protón libre. En este sentido, cualquier estudio realista de sistemas acuosos en este rango térmico inevitablemente requerirá de la inclusión de fluctuaciones cuánticas de los núcleos para su correcta descripción.

En los últimos años, ha habido un gran incremento en los estudios referidos a nanoagregados acuosos, o *clusters*, no sólo por la importancia se basan en estos principios. que esta clase de sistemas tiene en química ambiental, sino también porque el pequeño número de moléculas que forman parte de dichos agregados permite estudiar de manera sistemática las interacciones responsables de las características inusuales presentes en el agua *bulk*. El desarrollo reciente de una serie de técnicas espectroscópicas sofisticadas, que permiten seleccionar *clusters* de diferente composición y tamaño, ha aumentado la información dinámica y estructural obtenida de los sistemas acuosos, compuestos de algunas pocas hasta cientos de moléculas de agua [65–69]. El análisis de dichos sistemas, a su vez, ha permitido una mejor elucidación de los cambios graduales que tienen lugar al pasar de estados de moléculas aisladas a sistemas macroscópicos [65]. Por otro lado, en dichos estudios se ha remarcado el importante rol que tiene la superficie del *cluster* en modular las interacciones con otras especies, incluyendo tanto moléculas polares como iones, protones en exceso y electrones [70–74]. Dado que los *clusters* son normalmente generados a partir de expansiones adiabáticas de vapor de agua, en rangos térmicos cercanos a $\sim 100 \text{ K}$ o por debajo, uno puede anticipar que las fluctuaciones cuánticas nucleares tienen que manifestarse de una manera singular y exacerbada [75]. Por otro lado, debido a que las frecuencias características vibracionales y libracionales dependen del entorno local de cada molécula, el impacto de los efectos cuánticos será distinto si las moléculas se ubican en la superficie de los agregados o forman parte del interior de los mismos [76].

1.2.1. El Octámero de Agua

El octámero de agua representa uno de los agregados más apropiados para realizar análisis estructurales y dinámicos de pequeños nanoagregados a bajas temperaturas. Se trata de una

estructura tridimensional con alta simetría, lo suficientemente robusta como para poder evitar complejidades relacionadas con equilibrios conformacionales. A suficiente baja temperatura, $[\text{H}_2\text{O}]_8$ exhibe las características estructurales y dinámicas de un sólido, es decir, las fluctuaciones en las distancias intermoleculares son mucho menores que los correspondientes valores medios, y los modos dinámicos involucran exclusivamente pequeñas amplitudes vibracionales. Experimentos computacionales previos predicen que las configuraciones de energía mínima para el octámero corresponden, de hecho, a dos isómeros de características cúbicas, S_4 y D_{2d} (ver Fig. 1.2), que son prácticamente isoenergéticas [75, 77–90]. La presencia de dichos isómeros ha sido corroborada por evidencia experimental directa, a partir de espectroscopia infrarroja [91]. Teniendo en cuenta la conectividad de uniones hidrógeno, ambos isómeros presentan cuatro moléculas de agua que actúan como doble-donoras-simple-aceptoras (DDSA), mientras que las otras cuatro actúan como simple-donoras-doble-aceptoras (SDDA) y presentan un hidrógeno *dangling*. Desde una perspectiva termodinámica, estudios previos han demostrado que dichos agregados presentan transiciones sólido-líquido en intervalos térmicos del orden de 150 – 200 K [79, 82, 92–94], y que la inclusión de fluctuaciones cuánticas producen corrimientos de 10 – 20 K hacia menores temperaturas [95, 96].

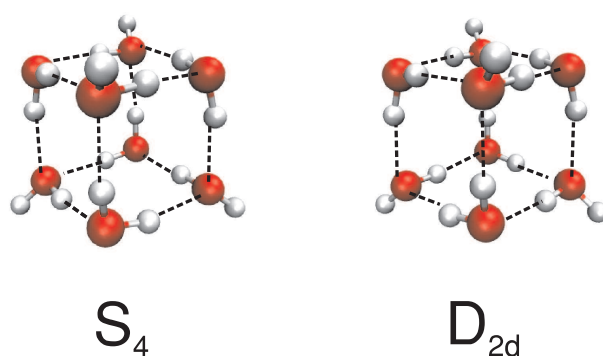


Figura 1.2: Isómeros de $[\text{H}_2\text{O}]_8$.

En este contexto, en el capítulo 5 se analizarán los efectos cuánticos en las propiedades estructurales del octámero de agua, tanto en lo que respecta a las correlaciones espaciales como a la distribución de carga en las diferentes moléculas de agua que componen el octámero. Por otro lado, también se analizarán los efectos cuánticos sobre el espectro infrarrojo y las características de los modos vibracionales.

1.3. Efectos Isotópicos

Uno de los problemas fundamentales en los cuales la cuantidad nuclear juega un papel central es la existencia de equilibrios isotópicos. En efecto, asumiendo válida la aproximación de Born-Oppenheimer, la superficie de energía potencial a la que se ve sometida un átomo de H y un átomo de D es la misma, por lo que cualquier diferencia que exista en las propiedades termodinámicas en sustancias con distintos isótopos debe ser atribuida a efectos derivados de la cuantidad de los núcleos. Los casos del agua liviana H_2O y agua pesada D_2O son ilustrativos. En la Tabla 1.1 se presentan algunos parámetros estructurales y termodinámicos para dichas sustancias, en donde claramente se observa que dichos cambios distan de ser menores aún a temperaturas cercanas a la ambiente.

Motivados por estos hechos, decidimos emprender el estudio de nanoagregados acuosos conteniendo mezclas de isótopos H y D. En particular, nos interesó examinar la existencia de segregación isotópica preferencial en los agregados a baja temperatura. Por otro lado, la posibilidad

Tabla 1.1: Propiedades Termodinámicas y Estructurales de H₂O y D₂O

	H ₂ O	D ₂ O
Temperatura de ebullición (°C) ^a	100	101.4
Temperatura de Fusión (°C) ^a	0	3.82
Densidad (mol dm ⁻³) ^a	55.5	55.3
Energía de ionización (eV)	12.61	12.64
d _{OH} ^{libre} (Å) ^b	0.9724	0.9687
d _{OH} ^{bulk} (Å) ^c	1.01	0.98
d _{OH...O} (Å) ^c	1.74	1.81

^a Ref. [97] ^b Ref. [98] ^c Ref. [99]

de incorporar inhomogeneidades en los microambientes debidas a la adición de, por ejemplo, aniones, plantea nuevas preguntas sobre la magnitud de efectos isotópicos en la solvatación de los mismos.

1.3.1. Segregación Isotópica Superficial en Nanoagregados Acuoso

El uso reciente de técnicas espectroscópicas sensibles a la superficie en la interfase agua/aire [100–103] ha revelado la presencia de un pico bien definido alrededor de la señal del *stretching* del O-H libre, lo que puede adjudicarse a la presencia de grupos OH *dangling* [104–110]. Este fenómeno no sólo es observable en la interfase líquido/vapor sino que también se puede apreciar en los espectros infrarrojos correspondientes a la superficie del hielo [111], a temperaturas del orden de los ~ 170 K. Dentro de este contexto, el uso de mezclas isotópicas D₂O/H₂O/HDO en estos sistemas abre posibilidades interesantes respecto a las fluctuaciones de concentraciones locales de las distintas especies en la interfase, más allá de las estimaciones basadas en las estequiometrías globales de las mezclas.

Desde una perspectiva teórica, la interpretación correcta de las diferencias entre H y D requiere un tratamiento cuántico de los núcleos. Simulaciones de dinámica molecular han demostrado que la dependencia con la temperatura del fraccionamiento líquido/vapor en mezclas H₂O/D₂O se debe a las diferencias en la anisotropía de la localización espacial nuclear que, a su vez, está controlada por las fluctuaciones en las fuerza inter- e intramoleculares locales [112]. Efectos similares se han invocado para interpretar la estabilización del isótopo más liviano en las posiciones *dangling* en la superficie del agua líquida [113].

Dentro de este contexto, la consideración de *clusters* acuoso de dimensiones nano- y mesoscópicas representa un nuevo escenario en los cuales las características anteriores deberían también ser observadas. Estos agregados son generalmente generados a partir de expansiones adiabáticas, a temperaturas del orden o por debajo de 100 K [114–117]. Bajo estas condiciones térmicas, los efectos cuánticos nucleares deberían manifestarse de manera más evidente. Por otro lado, el hecho de que una gran fracción del agregado presenta características “superficiales” los torna en elementos de estudios apropiados para lograr una mejor comprensión de estos fenómenos.

En el capítulo 6 se presentarán resultados concernientes a la estabilidad relativa termodinámica de átomos de H y D en sitios *dangling* en *nanoclusters* acuoso de diferente tamaño, a lo largo de rangos térmicos comparables a los encontrados en los experimentos de haces moleculares. Por otro lado, se analizarán las modificaciones involucradas en la intensidad de los espectros IR en *clusters* con diferente relación H:D.

1.3.2. Solvatación Preferencial Isotópica de Iones

Las interpretaciones físicas de las características microscópicas de la solvatación de especies iónicas en medios acuoso generalmente se basa en el análisis de las interacciones ion-agua y

agua-agua, que presentan características competitivas. En este contexto, el análisis de la esfera de hidratación de iones simples en nanoagregados es útil, debido a que el análisis puede interpretarse en función del número creciente de moléculas de agua alrededor del ion. Los trímeros del tipo $X^- \cdot (H_2O)_2$ son los agregados más simples en los cuales estas características competitivas están presentes. El análisis de la secuencia $X = I, Br, Cl, F$ como solutos resulta muy interesante, dado que permite revelar los efectos en la estructura del solvente al considerar aniones con afinidades protónicas crecientes. Existen un gran número de estudios espectroscópicos [71, 118–120] y teóricos [121–130] que han analizado estos fenómenos.

La posibilidad de incorporar diferentes especies isotópicas en este tipo de sistemas representa una herramienta interesante para desacoplar diferentes señales espectroscópicas y, por ende, simplificar la interpretación de los resultados experimentales [131, 132]. En particular, la consideración de agregados que contienen mezclas de H_2O , D_2O y HOD permite obtener información de la estructura de solvatación local que prevalece en los diferentes ambientes. En particular, Diken *et al.* [133] han reportado espectros infrarrojos para $I^- \cdot (H_2O)$, $I^- \cdot (D_2O)$ y $I^- \cdot (HOD)$; al comparar las diferentes magnitudes de los diferentes picos concluyeron que, a temperaturas del orden de $\sim 30 - 40$ K, el isómero $I^- \cdot (DOH)$ es diez veces más abundante que el isómero $I^- \cdot (HOD)$. En un segundo trabajo por Harvath *et al.* [134] se extendió el análisis a otras especies aniónicas (Br^- , Cl^-), y se presentaron argumentos para entender las magnitudes de los efectos isotópicos registrados. Por otro lado, también se han llevado a cabo estudios espectroscópicos para comprender la estructura de hidratación alrededor de aniones en fases condensadas a temperatura ambiente [135–138].

Motivados por estos estudios, en el capítulo 7 se presentarán resultados concernientes a la estabilidad relativa de átomos de H y D en la primera esfera de solvatación de aniones embebidos en diferentes ambientes acuosos. Como prototipo de anión se analizará el caso del yoduro I^- . Comenzaremos analizando el *cluster* más sencillo, el dímero $I^- \cdot (HDO)$, para luego analizar un nanoagregado más grande, compuesto por 21 moléculas de agua. Se estudiará también, la dependencia de los resultados con el anión considerado. Por último, se analizarán si los efectos encontrados en los nanoagregados a baja temperatura también se pueden apreciar en fases condensadas a temperatura ambiente.

Capítulo 2

Teoría, Métodos y Modelos

En este capítulo se presentará el formalismo utilizado a lo largo de la tesis para incluir efectos cuánticos nucleares en los sistemas acuosos. En particular, en la sección 2.1 se presentará el formalismo de Integrales de Camino para el cálculo de propiedades de equilibrio; por otro lado, en la sección 2.2 se describirá la aproximación dinámica conocida como *Ring-Polymer-Molecular-Dynamics*, junto con una breve introducción a las funciones de correlación temporales. Por último, en la sección 2.3 se describirán los modelos de agua utilizados para llevar a cabo las simulaciones.

2.1. Integrales de Camino

2.1.1. Función de Partición Canónica

Para mantener la notación lo más simple posible se considerará una única partícula en una dimensión; la generalización a tres dimensiones y más partículas es directa y se mostrará más adelante. Nuestro punto de partida será la consideración de la función de partición canónica para una partícula cuyo Hamiltoniano es de la forma:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = \hat{K} + \hat{V} , \quad (2.1)$$

viene dada por

$$Q = \text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}] , \quad (2.2)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. Debido a que la traza es invariante frente a un cambio en la base, uno puede evaluar la Ec. 2.2 utilizando la base de autovectores de la posición $|x\rangle$, es decir:

$$Q = \int dx \langle x | e^{-\beta\hat{H}} | x \rangle . \quad (2.3)$$

Debido a que \hat{H} es una suma de operadores que no conmutan ($[K(\hat{p}), V(\hat{x})] \neq 0$), el operador $e^{-\beta\hat{H}}$ no puede evaluarse directamente en la base $|x\rangle$. Sin embargo, uno puede utilizar el Teorema de Trotter [139] para reescribir al operador como:

$$\begin{aligned} e^{-\beta(\hat{K}+\hat{V})} &\simeq \left[e^{-\beta\hat{V}/2P} e^{-\beta\hat{K}/P} e^{-\beta\hat{V}/2P} \right]^P \\ &\simeq \hat{\Omega}^P , \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde hemos definido el operador $\hat{\Omega}$ como:

$$\hat{\Omega} = e^{-\beta_P\hat{V}/2} e^{-\beta_P\hat{K}} e^{-\beta_P\hat{V}/2} , \quad (2.5)$$

y $\beta_P = \beta/P$. El error cometido en la aproximación de la Ec. 2.4 es $O(1/P^2)$ y, por lo tanto, se hace despreciable cuando $P \rightarrow \infty$.

Si se sustituye la Ec. 2.4 en la Ec. 2.3 se obtiene que:

$$Q = \lim_{P \rightarrow \infty} \int dx \langle x | \hat{\Omega}^P | x \rangle = \lim_{P \rightarrow \infty} Q_P, \quad (2.6)$$

en donde

$$Q_P = \int dx \langle x | \hat{\Omega}^P | x \rangle = \int dx \langle x | \underbrace{\hat{\Omega} \hat{\Omega} \cdots \hat{\Omega}}_{P \text{ veces}} | x \rangle \quad (2.7)$$

representa una versión discretizada de la función de partición canónica. En lo que sigue, trabajaremos con la versión discretizada Q_P , y consideraremos que P es lo suficientemente grande como para suponer que $Q \simeq Q_P$.

Para simplificar la expresión de la ecuación anterior uno puede introducir, entre cada factor de $\hat{\Omega}$, $P - 1$ operadores identidad de la forma $\int dx' |x'\rangle \langle x'| = \hat{I}$, para obtener:

$$Q_P = \int dx_1 \int dx_2 \cdots \int dx_P \langle x_1 | \hat{\Omega} | x_2 \rangle \langle x_2 | \hat{\Omega} | x_3 \rangle \langle x_3 | \cdots | x_P \rangle \langle x_P | \hat{\Omega} | x_1 \rangle. \quad (2.8)$$

La evaluación de los términos en la Ec. 2.8 puede llevarse a cabo de manera directa. En efecto, cada elemento de matriz genérico puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \langle x_k | \hat{\Omega} | x_{k+1} \rangle &= \langle x_k | e^{-\beta_P \hat{V}/2} e^{-\beta_P \hat{K}} e^{-\beta_P \hat{V}/2} | x_{k+1} \rangle \\ &= \langle x_k | e^{-\beta_P \hat{K}} | x_{k+1} \rangle e^{-\beta_P (V(x_k) + V(x_{k+1}))/2}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

debido a que el operador $\hat{V} = V(\hat{x})$ es diagonal en la base de posiciones. Para evaluar el elemento de matriz de la energía cinética se puede hacer uso del operador identidad en la base de momentos $\int dp |p\rangle \langle p| = \hat{I}$:

$$\begin{aligned} \langle x_k | e^{-\beta_P \hat{K}} | x_{k+1} \rangle &= \int dp \langle x_k | e^{-\beta_P \hat{K}} | p \rangle \langle p | x_{k+1} \rangle \\ &= \int dp e^{-\beta_P p^2/2m} \langle x_k | p \rangle \langle p | x_{k+1} \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{-\beta_P p^2/2m} e^{ip(x_k - x_{k+1})/\hbar} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi\beta_P \hbar^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2\beta_P \hbar^2} (x_k - x_{k+1})^2}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Si se agrupan los resultados obtenidos en las Ecs. 2.9 y 2.10 en la Ec. 2.8 se obtiene que:

$$Q_P = \left(\frac{m}{2\pi\beta_P \hbar^2} \right)^{P/2} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P dx_k \exp \left\{ -\beta_P \sum_{k=1}^P \left[\frac{1}{2} m \omega_P^2 (x_k - x_{k+1})^2 + V(x_k) \right] \right\}, \quad (2.11)$$

donde $\omega_P = 1/(\beta_P \hbar)$ y se sobreentiende que $x_{P+1} \equiv x_1$.

Para los fines prácticos de llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular, es conveniente reescribir la Ec. 2.11 introduciendo momentos en la integral. Para ello, es interesante notar que el prefactor se puede reescribir como:

$$\left(\frac{m}{2\pi\beta_P \hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp_k e^{-\beta_P p_k^2/2m}, \quad (2.12)$$

por lo que se obtiene que:

$$Q_P = \frac{1}{(2\pi\hbar)^P} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P dx_k dp_k e^{-\beta_P H_P(\{p_k\}, \{x_k\})} , \quad (2.13)$$

donde

$$H_P(\{p_k\}, \{x_k\}) = \sum_{k=1}^P \left[\frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_P^2 (x_k - x_{k+1})^2 + V(x_k) \right] . \quad (2.14)$$

La Ec. 2.13 representa el resultado más importante de esta sección. Tal como se puede apreciar, la función de partición Q_P es isomórfica a la función de partición clásica de un polímero cíclico, compuesto por P pseudopartículas con coordenadas x_1, \dots, x_P , cuya interacción a primeros vecinos viene descrita por un potencial armónico¹.

2.1.2. Valores Medios

El formalismo derivado en la sección anterior resulta útil para calcular valores medios de operadores que dependen únicamente de la posición, es decir, de la forma $\hat{A} = A(\hat{x})$. En efecto, en el ensamble canónico, el valor medio de un observable toma la forma:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \left[\frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Q} A(\hat{x}) \right] . \quad (2.15)$$

Evaluando la traza en la base de posiciones $|x\rangle$ se obtiene:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int dx \langle x | \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Q} A(\hat{x}) | x \rangle = \int dx \langle x | \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Q} | x \rangle A(x) . \quad (2.16)$$

El elemento de matriz $\langle x | \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Q} | x \rangle$ puede evaluarse utilizando el mismo esquema de discretización llevado a cabo en la sección 2.1.1. La expresión que se obtiene luego de realizar dicha discretización es:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^P Q_P} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P dx_k dp_k e^{-\beta_P H_P(\{p_k\}, \{x_k\})} A(x_1) . \quad (2.17)$$

A pesar de que la ecuación anterior es correcta, pareciera que favorece a la pseudopartícula localizada en x_1 por sobre el resto. Sin embargo, el Hamiltoniano H_P permanece invariante frente a una permutación cíclica de los índices, lo que implica que evaluar la propiedad \hat{A} en el sitio x_1 es equivalente a evaluarla en cualquier otro. De esta manera, uno puede reexpresar el valor medio anterior como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^P Q_P} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P dx_k dp_k e^{-\beta_P H_P(\{p_k\}, \{x_k\})} \mathcal{A}_P(\{x_k\}) , \quad (2.18)$$

en donde

$$\mathcal{A}_P(\{x_k\}) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P A(x_k) ; \quad (2.19)$$

¹Debido a que la matriz densidad (no normalizada) $\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta \hat{H}}$ puede obtenerse a partir del propagador temporal cuántico $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ evaluado a tiempo imaginario $t = -i\beta\hbar$, es decir $\hat{\rho}(\beta) = \hat{U}(-i\beta\hbar)$, se suele denominar a la variable x_j como la posición de la partícula evaluada en el tiempo imaginario j -ésimo. Esta conexión quedará más clara en la sección 2.1.4

de esta manera, todos los sitios son tratados equivalentemente. A partir de la Ec. 2.18, es posible observar que el cómputo de valores medios de observables que son función sólo de \hat{x} puede interpretarse como el cálculo del valor medio de un *estimador* adecuado con respecto a la función de distribución de probabilidad definida en términos del polímero, es decir:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \mathcal{A}_P \rangle_P . \quad (2.20)$$

Para operadores que son función sólo del momento \hat{p} , o tanto de la posición como del momento, en general no es posible derivar expresiones tan sencillas como las anteriores. La energía total, sin embargo, representa una excepción a la regla, debido a que puede ser obtenida a partir de derivadas de la función de partición:

$$E = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} . \quad (2.21)$$

Aplicando la derivada respecto de β a la función Q_P definida en 2.13 se obtiene que:

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \mathcal{E}_P \rangle_P , \quad (2.22)$$

en donde \mathcal{E}_P representa el estimador de la energía y viene dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_P &= \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \left(\frac{p_k^2}{2m} - \frac{1}{2} m \omega_P^2 (x_k - x_{k+1})^2 + V(x_k) \right) \\ &= \frac{P}{2\beta} - \frac{1}{2} \frac{m \omega_P^2}{P} \sum_{k=1}^P (x_k - x_{k+1})^2 + \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P V(x_k) . \end{aligned} \quad (2.23)$$

En la expresión anterior es sencillo identificar la contribución de la energía cinética y la energía potencial a la energía total del sistema. En efecto, debido a que $\hat{V} = V(\hat{x})$ depende sólo de la posición, se puede aplicar directamente la Ec. 2.20 para obtener:

$$\langle \hat{V} \rangle = \left\langle \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P V(x_k) \right\rangle_P . \quad (2.24)$$

Por consiguiente, el valor medio de la energía cinética viene dado por:

$$\langle \hat{T} \rangle = \left\langle \frac{P}{2\beta} - \frac{1}{2} \frac{m \omega_P^2}{P} \sum_{k=1}^P (x_k - x_{k+1})^2 \right\rangle_P . \quad (2.25)$$

Lamentablemente, el estimador de la energía cinética presentado en la ecuación anterior, conocido como estimador *primitivo*, aunque exacto, presenta muy malas propiedades de convergencia ya que resulta de la resta de magnitudes comparables de orden P ; en particular, las fluctuaciones del estimador son proporcionales al número de pseudopartículas, lo que lo vuelve computacionalmente inapropiado para sistemas que requieren valores grandes de P . Una solución a este problema puede obtenerse haciendo uso de la versión del Teorema del Virial para Integrales de Camino que establece la siguiente igualdad [140]:

$$\left\langle \frac{P}{2\beta} - \frac{1}{2} \frac{m \omega_P^2}{P} \sum_{k=1}^P (x_k - x_{k+1})^2 \right\rangle_P = \left\langle \frac{1}{2\beta} + \frac{1}{2P} \sum_{k=1}^P (x_k - x^{\text{cnt}}) \cdot \frac{\partial V}{\partial x_k} \right\rangle_P , \quad (2.26)$$

donde x^{cnt} representa el *centroide* del polímero, es decir:

$$x^{\text{cnt}} = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P x_k . \quad (2.27)$$

Utilizando la ecuación anterior, el estimador del *virial* de la energía cinética viene dado por:

$$\langle \hat{T} \rangle = \left\langle \frac{1}{2\beta} + \frac{1}{2P} \sum_{k=1}^P (x_k - x^{\text{cnt}}) \cdot \frac{\partial V}{\partial x_k} \right\rangle_P . \quad (2.28)$$

Las fluctuaciones del estimador anterior son independientes de P y, por lo tanto, resulta conveniente para calcular el valor medio de la energía cinética del sistema.

2.1.3. Generalización

La generalización de las ecuaciones derivadas en las secciones 2.1.1 y 2.1.2 a un sistema compuesto por N partículas en 3 dimensiones es directa, si uno no toma en cuenta el intercambio cuántico, es decir, asume válida la estadística de Boltzmann. En efecto, para un sistema cuyo Hamiltoniano viene descrito por:

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) , \quad (2.29)$$

la función de partición canónica viene dada por:

$$Q_P = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3PN}} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i^{(k)} d\mathbf{p}_i^{(k)} e^{-\beta_P H_P(\{\mathbf{p}_i^{(k)}\}, \{\mathbf{r}_i^{(k)}\})} , \quad (2.30)$$

donde

$$H_P(\{\mathbf{p}_i^{(k)}\}, \{\mathbf{r}_i^{(k)}\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^P \left[\frac{(\mathbf{p}_i^{(k)})^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_P^2}{2} (\mathbf{r}_i^{(k)} - \mathbf{r}_i^{(k+1)})^2 \right] + \sum_{k=1}^P V(\mathbf{r}_1^{(k)}, \mathbf{r}_2^{(k)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(k)}) . \quad (2.31)$$

En la ecuación previa, $\mathbf{r}_i^{(k)}$ y $\mathbf{p}_i^{(k)}$ representan la posición y el momento de la partícula i -ésima de masa m_i , evaluada en el tiempo imaginario k -ésimo.

Asimismo, los promedios canónicos de observables dependientes de la posición $\hat{A}(\{\mathbf{r}\})$ se pueden expresar como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \mathcal{A}_P \rangle_P , \quad (2.32)$$

donde

$$\mathcal{A}_P = \mathcal{A}_P(\{\mathbf{r}_i^P\}) = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P A(\{\mathbf{r}_i^j\}) . \quad (2.33)$$

Por último, la expresión para el estimador del virial de la energía cinética, obtenido a partir de la generalización del Teorema del Virial, viene dado por:

$$\langle \hat{T} \rangle = \left\langle \frac{3N}{2\beta} + \frac{1}{2P} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^P (\mathbf{r}_i^{(k)} - \mathbf{r}_i^{\text{cnt}}) \cdot \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i^{(k)}} \right\rangle_P , \quad (2.34)$$

en donde

$$\mathbf{r}_i^{\text{cnt}} = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \mathbf{r}_i^{(k)} \quad (2.35)$$

representa el centroide de la partícula i -ésima.

2.1.4. Límite Continuo

A pesar de que a la hora de realizar las simulaciones computacionales se utiliza la versión discretizada del formalismo, en esta sección se presentará el límite continuo para completar la descripción del mismo. Para ello es necesario recordar que las ecuaciones derivadas hasta ahora son exactas en el límite $P \rightarrow \infty$ (Ec. 2.6).

Nuevamente, para mantener la notación lo más simple posible, consideraremos una única partícula en una dimensión, y centraremos la atención en la Ec. 2.11. Para este análisis es conveniente introducir un parámetro auxiliar $\epsilon = \beta_P \hbar$, que satisface $\lim_{P \rightarrow \infty} \epsilon = 0$. Con ayuda de este parámetro, y teniendo en cuenta que $\omega_P = 1/\beta_P \hbar$, la Ec. 2.11 puede reescribirse como:

$$Q = \lim_{\substack{P \rightarrow \infty \\ \epsilon \rightarrow 0}} \left(\frac{m}{2\pi\epsilon\hbar} \right)^{P/2} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P dx_k \exp \left\{ -\frac{\epsilon}{\hbar} \sum_{k=1}^P \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right)^2 + V(x_k) \right] \right\} . \quad (2.36)$$

En el límite $P \rightarrow \infty$ y $\epsilon \rightarrow 0$, el número de sitios x_k que describen al polímero se vuelve infinito, lo que permite parametrizar al mismo a través de una función continua $x(\tau)$, que satisface $x(0) = x(\beta\hbar)$ con la identificación

$$x_k = x(\tau = (k-1)\epsilon) . \quad (2.37)$$

Por otro lado, en el límite $\epsilon \rightarrow 0$ se tiene que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right) = \frac{dx}{d\tau} . \quad (2.38)$$

Además, en el límite $\epsilon \rightarrow 0$, el argumento de la exponencial tiende a la suma de Riemann de la integral:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon \sum_{k=1}^P \left[\frac{m}{2} \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\epsilon} \right)^2 + V(x_k) \right] = \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2(\tau) + V(x(\tau)) \right] \equiv S[x] , \quad (2.39)$$

donde $\dot{x} = dx/d\tau$.

Por último, veamos lo que sucede con la integración de las variables x_k a medida que $P \rightarrow \infty$. Debido a que en dicho límite los sitios x_k constituyen todos los puntos de la función $x(\tau)$, sujeta a la condición de vínculo $x(0) = x(\beta\hbar)$, la integración sobre los sitios se transforma en una integración funcional. Simbólicamente, esto último se expresa como:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{m}{2\pi\epsilon\hbar} \right)^{P/2} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P dx_k = \oint \mathcal{D}x(\tau) . \quad (2.40)$$

En resumen, en el límite continuo la expresión final es:

$$Q = \oint \mathcal{D}x(\tau) e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\tau \left[\frac{1}{2} m \dot{x}^2(\tau) + V(x(\tau)) \right]} = \oint \mathcal{D}x(\tau) e^{-\frac{S[x]}{\hbar}} \quad (2.41)$$

con $0 \leq \tau \leq \beta\hbar$.

2.1.5. Desplazamiento Cuadrático Medio en Tiempo Imaginario

Antes de finalizar con esta sección, se describirá una función de correlación espacial que resultará muy útil a la hora de analizar la extensión de la deslocalización cuántica en los sistemas acuosos. Nos estamos refiriendo al desplazamiento cuadrático medio en tiempo imaginario, definido como [141]:

$$\mathcal{R}^2(\tau) = \langle |\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle ; \quad 0 \leq \tau \leq \beta\hbar , \quad (2.42)$$

o, en su versión discreta:

$$\mathcal{R}^2(k) = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \langle |\mathbf{r}^{(j+k)} - \mathbf{r}^{(j)}|^2 \rangle \quad ; \quad 0 \leq k \leq P \quad . \quad (2.43)$$

En la ecuación anterior se ha hecho uso de la equivalencia entre los sitios para obtener una fórmula simétrica, y se sobreentiende que $\mathbf{r}^{(j+k)} \equiv \mathbf{r}^{(j+k-P)}$ si $(j+k) > P$.

Es sencillo demostrar que para una partícula libre, para la cual $V = 0$, el desplazamiento cuadrático medio viene dado por [141]:

$$\mathcal{R}_{libre}^2(k) = (3\lambda^2) \frac{k}{P} \left(1 - \frac{k}{P} \right) \quad ; \quad (2.44)$$

donde λ representa la longitud de onda térmica de la partícula, $\lambda = (\beta\hbar^2/m)^{1/2}$. Debido a que los sistemas que estudiaremos se encuentran sometidos a potenciales confinantes, la comparación entre las características particulares de la función $\mathcal{R}^2(k)$ y la ecuación anterior permite distinguir estados localizados, en los cuales la distancia intrapolímero es pequeña, de estados extendidos, con valores de $\mathcal{R}^2(k)$ comparables a los de la partícula libre

En particular, el valor de \mathcal{R}^2 en el tiempo imaginario $\tau = \beta\hbar/2$, es decir,

$$\mathcal{R}^2 \equiv \mathcal{R}^2(k = P/2) = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \langle |\mathbf{r}^{(j+P/2)} - \mathbf{r}^{(j)}|^2 \rangle \quad , \quad (2.45)$$

representa una buena estimación de las dimensiones espaciales del polímero y, por lo tanto, de la dispersión cuántica espacial de la partícula. Como tal, será de gran utilidad a la hora de caracterizar la localización o deslocalización espacial de las partículas.

2.2. Ring-Polymer-Molecular-Dynamics

El formalismo descrito en la sección 2.1 es exacto y útil a la hora de calcular propiedades independientes del tiempo. Sin embargo, muchas veces resulta importante obtener información dinámica de los sistemas. En este sentido, las Funciones de Correlación Temporal (FCT) son una herramienta fundamental en cualquier tratamiento estadístico. Lamentablemente el cálculo exacto de FCT cuánticas a partir de la propagación de paquetes de onda sólo es posible para sistemas de unas pocas partículas y por períodos de tiempos cortos, debido al elevado costo computacional que presentan dichas técnicas. En este sentido, es deseable utilizar métodos de dinámica cuántica aproximados que sean lo más eficientes y precisos posibles y, al mismo tiempo, sean prácticos a la hora de evaluar propiedades dinámicas de sistemas macroscópicos. En esta sección se presentarán las principales características del método aproximado semiclásico utilizado a lo largo de este trabajo de tesis, conocido como *Ring-Polymer-Molecular-Dynamics* (RPMD).

2.2.1. Funciones de Correlación Temporal

Comencemos por analizar las propiedades de la función de correlación temporal cuántica definida como:

$$C_{AB}(t) = \frac{1}{Q} \text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}} \hat{A}(0) \hat{B}(t)] \quad , \quad (2.46)$$

en donde $\hat{A}(0)$ y $\hat{B}(t)$ son operadores de Heisenberg, dependientes de la posición, evaluados a tiempo 0 y t respectivamente, es decir:

$$\hat{O}(t) = e^{+i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad . \quad (2.47)$$

Debido a que, en general, los operadores \hat{A} y \hat{B} no conmutan con \hat{H} , la función de correlación definida más arriba presenta algunas propiedades que difieren considerablemente de las propiedades generalmente encontradas en las FCT clásicas. Por ejemplo, para dos operadores genéricos, la FCT cuántica es compleja, mientras que las FCT clásicas son reales. Por otro lado, la FCT cuántica cumple con el llamado “balance detallado”, es decir,

$$\tilde{C}_{AB}(-\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} \tilde{C}_{AB}(\omega) , \quad (2.48)$$

donde $\tilde{C}_{AB}(\omega)$ representa la transformada de Fourier, definida como:

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} C_{AB}(t) dt . \quad (2.49)$$

Debido a estas “particularidades” de la FCT definida en la Ec. 2.46, es conveniente definir otra FCT que tenga características y simetrías similares a las FCT clásicas. En este sentido, resulta útil considerar la transformada de Kubo de la función de correlación temporal (K-FCT) [142], definida como:

$$K_{AB}(t) = \frac{1}{\beta Q} \int_0^\beta \text{Tr} \left[e^{-(\beta-\lambda)\hat{H}} \hat{A}(0) e^{-\lambda\hat{H}} \hat{B}(t) \right] d\lambda . \quad (2.50)$$

A partir de la definición anterior, acomodando el orden de los operadores dentro de la traza y explotando la hermiticidad de \hat{H} , \hat{A} y \hat{B} , es sencillo demostrar que la K-FCT cumple con las siguientes propiedades de simetría:

$$K_{AB}(t) = K_{BA}(-t) ; \quad (2.51)$$

$$K_{AB}(t) = K_{AB}(t)^* ; \quad (2.52)$$

$$K_{AB}(t) = K_{AB}(-t)^* , \quad (2.53)$$

de donde se desprende que $K_{AB}(t) = K_{BA}(t)$ es una función real y par. Por otro lado, trabajando en el espacio de Fourier es directo demostrar que:

$$\tilde{K}_{AB}(\omega) = \tilde{K}_{AB}(-\omega) , \quad (2.54)$$

De esta manera, se puede apreciar que la transformada de Kubo de la FCT presenta las mismas simetrías que las FCT clásicas.

A pesar de que, a partir de la descripción anterior, pareciera que en mecánica cuántica hay diferentes definiciones no equivalentes de FCT, existe una conexión entre ambas en el espacio de Fourier. En efecto, se puede demostrar que las funciones $C_{AB}(t)$ y $K_{AB}(t)$ están conectadas entre sí mediante la relación:

$$\tilde{C}_{AB}(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \tilde{K}_{AB}(\omega) , \quad (2.55)$$

lo que implica que la información dinámica contenida en la K-FCT es suficiente para obtener toda la información dinámica relevante.

2.2.2. RPMD

La idea básica detrás del método de RPMD consiste en utilizar el isomorfismo que existe entre la expresión de integrales de camino de la función de partición canónica cuántica y la función de partición clásica de un sistema de polímeros, para obtener una aproximación a la transformada de Kubo de la función de correlación temporal.

Para analizar las características de la aproximación, comenzaremos por generalizar la expresión del cálculo del valor medio para el producto de dos operadores dependientes de la posición \hat{A} y \hat{B} . Consideremos, en particular, la siguiente generalización de la Ec. 2.32:

$$\langle AB \rangle_{\text{RPMD}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3NP} Q_P} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i^{(k)} d\mathbf{p}_i^{(k)} e^{-\beta_P H_P} \mathcal{A}_P(\{\mathbf{r}_i^P\}) \mathcal{B}_P(\{\mathbf{r}_i^P\}) . \quad (2.56)$$

Resulta directo verificar que la generalización anterior en el límite $P \rightarrow \infty$ no corresponde a $\langle \hat{A}\hat{B} \rangle$ sino al límite $t \rightarrow 0$ de la K-FCT, definida en la Ec. 2.50.

La igualdad anterior sugiere que uno puede calcular la función de correlación de manera exacta a $t = 0$ a partir de una integral (de mayor dimensionalidad) en el espacio de las fases correspondientes a los polímeros clásicos. La aproximación que se usa en la metodología de RPMD es utilizar este espacio de las fases de manera literal y usar la dinámica clásica generada por H_P para extender la ecuación 2.56 a tiempos $t \geq 0$, asumiendo que dicha dinámica provee una aproximación razonable para calcular la K-FCT. La dinámica clásica generada por el Hamiltoniano $H_P(\{\mathbf{p}_i^{(k)}\}, \{\mathbf{r}_i^{(k)}\})$ viene dada por las ecuaciones de Hamilton:

$$\dot{\mathbf{r}}_j = \frac{\partial H_P}{\partial \mathbf{p}_j} = \frac{\mathbf{p}_j}{m_i} \quad ; \quad (2.57)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_j = -\frac{\partial H_P}{\partial \mathbf{r}_j} = -m_i \omega_P^2 [2\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j+1} - \mathbf{r}_{j-1}] - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j} \quad ; \quad (2.58)$$

por lo que la propuesta de RPMD es utilizar dichas ecuaciones de movimiento para evolucionar el espacio de las fases inicial $(\{\mathbf{p}_i^P\}(0), \{\mathbf{r}_i^P\}(0))$ a lo largo de un tiempo t y, por lo tanto, generalizar la Ec. 2.56 a

$$K_{AB}(t) \approx \langle A(0)B(t) \rangle_{\text{RPMD}} \quad , \quad (2.59)$$

en donde

$$\langle A(0)B(t) \rangle_{\text{RPMD}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3NP} Q_P} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i^{(k)} d\mathbf{p}_i^{(k)} e^{-\beta_P H_P} \mathcal{A}_P(0) \mathcal{B}_P(t) \quad . \quad (2.60)$$

La función de correlación $C_{AB}^{\text{RPMD}}(t) \equiv \langle A(0)B(t) \rangle_{\text{RPMD}}$ representa el principal resultado de la aproximación RPMD. Se puede demostrar que dicha metodología provee resultados exactos para el cálculo de propiedades de equilibrio y en varios límites importantes, como el límite de alta temperatura y el límite de potencial armónico [143], e incluso se puede estimar el error cometido en la aproximación dinámica [144]. En este sentido, en los últimos años la metodología se ha utilizado para analizar los efectos cuánticos nucleares sobre la dinámica de varios sistemas como, por ejemplo, hidrógeno líquido a bajas temperaturas [145], electrones solvatados en líquidos [146, 147], o reacciones químicas en fase gaseosa [148, 149], para citar algunos ejemplos relevantes.

2.2.3. Espectroscopía Infrarroja

A lo largo de la tesis se focalizará la atención en analizar los efectos de la inclusión de fluctuaciones cuánticas nucleares en las propiedades de diferentes sistemas y, en particular, las modificaciones en el espectro infrarrojo (IR) serán de gran utilidad para obtener información relevante de los mismos. En este sentido, será útil poder calcular el espectro IR a partir de alguna propiedad del sistema. En particular, a partir de la Teoría de la Respuesta Lineal [150] es posible obtener una relación entre la intensidad del espectro IR, $I(\omega)$, y la transformada de Fourier de la transformada de Kubo de la función de autocorrelación temporal del dipolo, $K_{\mu \cdot \mu}(t)$, es decir:

$$I(\omega) \propto \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} K_{\mu \cdot \mu}(t) dt \quad . \quad (2.61)$$

Por lo tanto, utilizando la metodología de RPMD para obtener una aproximación a $K(t)$ es posible calcular el espectro IR del sistema.

Lamentablemente, el cálculo del espectro a partir de la relación anterior presenta un elevado nivel de ruido estadístico, y se ha sugerido que una alternativa viable para el cómputo del espectro resulta de la relación [151]:

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} K_{\dot{\mu} \cdot \dot{\mu}}(t) dt \quad , \quad (2.62)$$

donde $K_{\dot{\mu} \cdot \dot{\mu}}(t)$ representa la función de autocorrelación de la derivada temporal del dipolo. El problema que pareciera haber con esta ecuación es que la metodología presentada en la sección 2.2.2 fue derivada para el cálculo de operadores que dependen únicamente de la posición, por lo que su aplicación al cómputo de FCT que dependen del momento, como en este caso que $\hat{\mu} = \mu(\hat{p})$, pareciera no directa. Sin embargo, si se tiene en cuenta que

$$\hat{\mu} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mu}] \quad , \quad (2.63)$$

resulta directo demostrar que:

$$K_{\dot{\mu} \cdot \dot{\mu}}(t) = -\frac{d^2}{dt^2} K_{\mu \cdot \mu}(t) \quad . \quad (2.64)$$

De esta manera, uno puede obtener una aproximación a $K_{\dot{\mu} \cdot \dot{\mu}}(t)$ derivando dos veces con respecto al tiempo la expresión RPMD correspondiente a $K_{\mu \cdot \mu}(t)$. La expresión final que se obtiene es:

$$C_{\dot{\mu} \cdot \dot{\mu}}^{\text{RPMD}}(t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3NP} Q_P} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P \prod_{i=1}^N dr_i^{(k)} d\mathbf{p}_i^{(k)} e^{-\beta_P H_P} \dot{\mu}_P(0) \cdot \dot{\mu}_P(t) \quad , \quad (2.65)$$

lo que permite obtener el espectro IR a partir de la Ec. 2.62.

Lo último que falta especificar para evaluar la Ec. 2.65 es la expresión de la derivada del dipolo $\dot{\mu}_P(t)$. Para el caso de los modelos de agua con carga puntuales utilizados en esta tesis, y que se especificarán en la sección siguiente, la expresión de la derivada del dipolo es:

$$\dot{\mu}_P(t) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \left[\sum_{j=1}^{3N_w} z_j e \mathbf{v}_j^{(k)}(t) \right] \quad , \quad (2.66)$$

donde la suma sobre los índices j involucra los $3N_w$ sitios, con carga parcial $z_j e$ y velocidades $\mathbf{v}_j^{(k)}$ evaluadas en el k -ésimo tiempo imaginario.

2.3. Modelos de Agua

Debido a que a lo largo de la tesis se trabajará con diferentes sistemas acuosos, en esta sección se describirán los modelos computacionales utilizados para describir al agua. En particular, el modelado del agua se llevó a cabo a partir de dos pseudopotenciales semiempíricos conocidos como SPC/E y q-TIP4P/F. A continuación se describen las características principales de los mismos.

2.3.1. Potencial SPC/E

El modelo de agua SPC/E [152] es un pseudopotencial muy simple, rígido, de cargas puntuales, en el cual la interacción entre dos moléculas de agua viene dada por:

$$V_{ij} = \sum_{m \in i} \sum_{n \in j} \frac{q_m q_n}{r_{mn}} + \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \quad , \quad (2.67)$$

es decir, está compuesta de un término coulombico y de una interacción de tipo Lennard-Jones. En la ecuación anterior r_{ij} representa la distancia entre los átomos de oxígeno y r_{mn} es la distancia entre

Tabla 2.1: Parámetros de los pseudopotenciales de agua.

SPC/E	
r_{OH} (Å)	1.0
θ_{HOH} (deg)	109.47
$10^{-6}A$ (kJ Å ¹² mol ⁻¹)	2.633
$10^{-3}B$ (kJ Å ⁶ mol ⁻¹)	2.617
q_O (e)	-0.8476
q_H (e)	0.4238
q-TIP4P/F	
ε (kcal mol ⁻¹)	0.1852
σ (Å)	3.1589
q_M (e)	1.1128
γ	0.73612
D_r (kcal mol ⁻¹)	116.09
α_r (Å ⁻¹)	2.287
r_{eq} (Å)	0.9419
k_θ (kcal mol ⁻¹ rad ⁻²)	87.85
θ_{eq} (deg)	107.4

los sitios con cargas parciales q_m y q_n , en las moléculas de agua i y j . El modelo consta de tres sitios con carga, que se ubican en las posiciones correspondientes a los átomos de H y O. Los parámetros correspondientes al modelo se presentan en la Tabla 2.1; los mismos fueron parametrizados a partir de simulaciones clásicas para reproducir varias propiedades experimentales del agua.

2.3.2. Potencial q-TIP4P/F

El pseudopotencial q-TIP4P/F [61] consiste en un modelo flexible no-armónico, de cargas puntuales, que fue parametrizado con el fin de reproducir propiedades de equilibrio y dinámicas en simulaciones del tipo Integrales de Camino. De esta manera, este modelo evita la “doble inclusión” de efectos cuánticos en las simulaciones computacionales [61].

La descripción de la interacción intermolecular entre las moléculas de agua viene dada por:

$$V_{ij}^{\text{inter}} = \sum_{m \in i} \sum_{n \in j} \frac{q_m q_n}{r_{mn}} + 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] . \quad (2.68)$$

En particular, dos cargas positivas $q_M/2$ son posicionadas en los átomos de hidrógeno y una carga negativa $-q_M$ es posicionada en el sitio M , donde:

$$\mathbf{r}_M = \gamma \mathbf{r}_O + (1 - \gamma)(\mathbf{r}_{H_1} + \mathbf{r}_{H_2})/2 . \quad (2.69)$$

Por otro lado, el modelo contiene un potencial intramolecular que viene dado por:

$$V_i^{\text{intra}} = V_{OH}(r_{i1}) + V_{OH}(r_{i2}) + \frac{1}{2}k_\theta(\theta_i - \theta_{eq})^2 , \quad (2.70)$$

donde

$$V_{OH}(r) = D_r \left[\alpha_r^2(r - r_{eq})^2 - \alpha_r^3(r - r_{eq})^3 + \frac{7}{12}\alpha_r^4(r - r_{eq})^4 \right] . \quad (2.71)$$

En la ecuación anterior, r_{i1} y r_{i2} son las dos distancias O-H y θ_i es el ángulo H-O-H en la molécula de agua i . Los parámetros para el potencial q-TIP4P/F se presentan en la Tabla 2.1.

Capítulo 3

Dinámica de Solvatación Acuosa

En este capítulo analizaremos la influencia de los efectos cuánticos nucleares en el proceso de solvatación acuosa. En particular, nos interesará averiguar si la inclusión de fluctuaciones cuánticas en los núcleos afecta la estructura acuosa alrededor de solutos esféricos neutros y cargados, y, de ser así, en qué medida. Más importante será investigar los efectos cuánticos sobre la dinámica de relajación del agua luego de un cambio abrupto en la carga del soluto, es decir, averiguar si los tiempos que caracterizan la respuesta del solvente se ven afectados por el tratamiento cuántico.

3.1. Detalles de las Simulaciones

Se estudiaron sistemas compuestos por un soluto esférico (S) y $N_w = 215$ moléculas de agua (W), confinados en una caja cúbica de longitud $L = 18,6 \text{ \AA}$, con condiciones periódicas de borde. En este caso en particular, la energía potencial del sistema $V(\{\mathbf{r}\})$ incluye contribuciones tanto solvente-solvente como solvente-soluto:

$$V(\{\mathbf{r}\}) = V_{ww}(\{\mathbf{r}\}) + V_{sw}(\{\mathbf{r}\}) \quad (3.1)$$

Para $V_{ww}(\{\mathbf{r}\})$, se adoptó el modelo rígido SPC/E. La elección de este modelo simplificado tiene dos motivos: en primer lugar, la dinámica de solvatación clásica en fluidos polares rígidos ha sido extensamente analizada en numerosos estudios previos [21, 25, 26, 153–155]; por otra parte, efectos cuánticos en los movimientos de traslación y rotación en agua SPC/E pura también han sido estudiados, usando procedimientos similares a los implementados en esta tesis [156]. Por otro lado, también se exploró las modificaciones obtenidas mediante la consideración del potencial de agua q-TIP4P/F.

En todos los casos, las interacciones soluto-solvente fueron modeladas asumiendo suma de interacciones del tipo Lennard-Jones y coulómbicas entre pares de sitios, es decir:

$$V_{sw} = \sum_i^{N_w} \sum_{\alpha} u_{s\alpha}(|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_{\alpha}^i|) \quad (3.2)$$

con

$$u_{s\alpha}(r) = 4\epsilon_{s\alpha} \left[\left(\frac{\sigma_{s\alpha}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{s\alpha}}{r} \right)^6 \right] + \frac{z_s z_{\alpha}^w e^2}{r} ; \quad (3.3)$$

donde \mathbf{r}_s y z_s denotan las coordenadas y la carga en el soluto, y \mathbf{r}_{α}^i y z_{α}^w representan la posición y la carga parcial en el sitio α ($\alpha = \text{O}, \text{H}$), en la molécula i -ésima ($i = 1, \dots, N_w$). Basándose en trabajos anteriores [154], se emplearon los siguiente parámetros para el soluto: $\sigma_s = 3,1 \text{ \AA}$, $\epsilon_s = 0,174 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $M_s = 16$ uma. Para las interacciones cruzadas, se adoptaron las reglas de media aritmética y geométrica usuales para las distancias y las energías, respectivamente.

Se llevaron a cabo dos tipos de simulaciones: Los promedios de equilibrio se obtuvieron a partir de una serie de trayectorias de 500 ps, correspondientes al ensamble canónico, utilizando un termostato de Andersen [157] a $T = 298$ K como control de la temperatura. Por otro lado, la información dinámica fue obtenida a partir de simulaciones microcanónicas siguiendo el esquema conocido como RPMD. La integración de las ecuaciones de movimiento se llevó a cabo utilizando $\Delta t = 0,5$ fs como tiempo de integración. Para las interacciones coulómbicas de largo alcance se implementó sumas de Ewald, utilizando un algoritmo de tipo “particle mesh” [158]. Para sistemas con carga neta, se asumió la presencia de un medio continuo neutralizante. Vínculos impuestos en las distancias intramoleculares en las moléculas de agua SPC/E se trataron utilizando el algoritmo SHAKE [159, 160]. Se utilizaron $P = 6$ ($P = 32$) pseudo-partículas para los modelos de agua SPC/E (q-TIP4P/F) [61, 156].

Debido a la diferencia entre las masas de los protones y la del soluto, no se incluyeron fluctuaciones cuánticas nucleares en el mismo; de esta manera, P se fijó en 1 para los correspondientes grados de libertad, mientras que la masa dinámica M_s^{RPMD} se escaló por el factor P utilizado para describir las aguas, es decir, $M_s^{\text{RPMD}} = P \times M_s$.

3.2. Estructura de Solvatación en Solutos Esféricos

Para comenzar el análisis, nos interesará examinar cómo los efectos cuánticos nucleares afectan la estructura de solvatación de equilibrio alrededor de solutos esféricos. En la Fig. 3.1 se presentan resultados para la función de correlación radial clásica entre el soluto y el solvente (agua SPC/E), para las diferentes cargas del soluto analizadas, definida como:

$$g_{s\alpha}(r) = \frac{L^3}{4\pi r^2 N_w} \sum_{i=1}^{N_w} \langle \delta(|\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_\alpha^i| - r) \rangle \quad (3.4)$$

A primera vista, se puede apreciar que la primera esfera de solvatación presenta características bien diferenciadas y depende fuertemente de la carga del ion. Para el caso aniónico (panel central), se encuentra un primer pico correspondiente a protones, seguido de un segundo pico que corresponde al oxígeno del agua. Este arreglo configuracional es característico de la solvatación de aniones en agua y se identifica con la formación de enlaces $S^- \cdots \text{H-O}$. Por el contrario, la posición de los picos $g_{s+\text{H}}$ y $g_{s+\text{O}}$ se invierte para el soluto catiónico (panel inferior), en donde la solvatación del ion es mediada por la carga parcial negativa localizada en el oxígeno, mientras que los hidrógenos participan en enlaces de hidrógenos con aguas pertenecientes a la segunda esfera de solvatación. Por último, las características particulares del soluto neutro se ven reflejadas en dos hechos interesantes: (i) ninguno de los sitios del agua solvata al soluto de manera preferencial; (ii) la posición de las moléculas de agua, que se puede estimar a partir de la posición del pico de correlación espacial soluto-oxígeno, se encuentra desplazada $\sim 0,5$ Å hacia mayores distancias en comparación con los casos del soluto ionizado. En la Fig. 3.1 se presentan configuraciones típicas de la primera esfera de solvatación, que permiten confirmar de manera visual el análisis previo.

Los efectos derivados de la incorporación de fluctuaciones cuánticas en el modelo SPC/E son poco perceptibles en los gráficos correspondientes a $z_s = 0$ y $z_s = +1$. Por ejemplo, en el caso del soluto neutro, el flanco izquierdo de $g_{s\text{H}}$ localizado en $r \sim 2,5$ Å se encuentra desplazado hacia menores distancias, mientras que la magnitud del primer pico centrado en $r = 3,1$ Å es un poco menor, comparada con el valor clásico. Sin embargo, estas diferencias no son significativas y uno podría concluir que la incorporación de efectos cuánticos no conlleva cambios significativos en la primera esfera de solvatación. Por el contrario, los cambios son más evidentes si uno examina la solvatación alrededor de aniones. Las modificaciones en los gráficos de $g_{s-\text{H}}$ y $g_{s-\text{O}}$ se manifiestan en una reducción en la intensidad de los primeros picos, así como en un ensanchamiento y corrimiento hacia mayores distancias. Es interesante remarcar que características similares se encuentran en

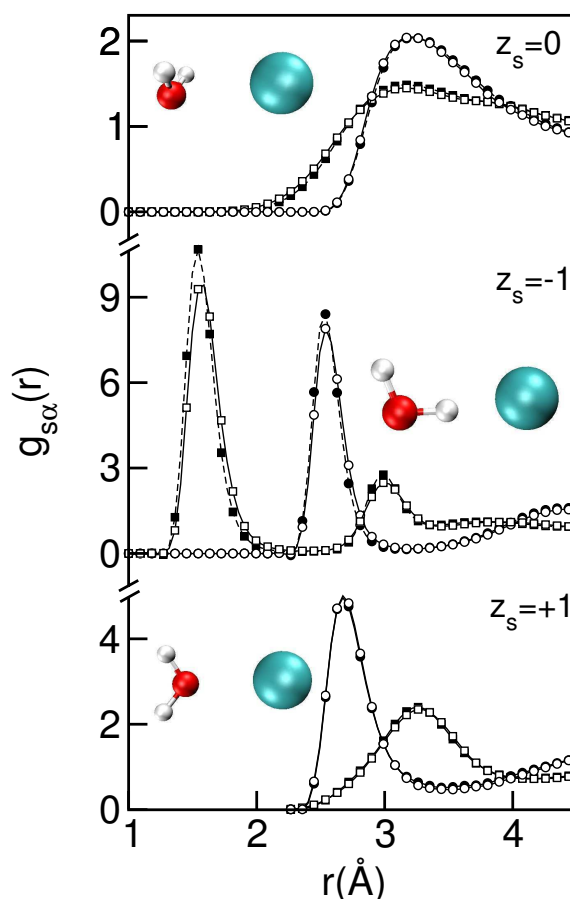


Figura 3.1: Funciones de distribución radial soluto-oxígeno (círculos) y soluto-hidrógeno (cuadrados) para diferentes cargas del soluto, disuelto en agua SPC/E. Resultados cuánticos y clásicos se muestran con símbolos blancos y negros, respectivamente. Se incluyen configuraciones típicas de la primera esfera de coordinación del soluto; sólo se muestra una única molécula de agua para mayor claridad.

análisis de correlaciones espaciales realizadas previamente en el solvente puro [2, 61]. La imagen que surge de este análisis sugiere que los efectos cuánticos en las funciones de correlación espacial no son significativos para pares de partículas cuya conexión intermolecular no sea mediada a través de un puente hidrógeno, debido a que el protón, y por ende su dispersión cuántica, no se ve involucrado directamente en la interacción directa.

3.3. Características Dinámicas de Solvatación

El próximo paso en nuestro análisis será la consideración de la respuesta dinámica del agua SPC/E que sigue a un salto de carga en un soluto inicialmente descargado. Para ello, se examinaron dos reacciones modelos que involucran los siguientes procesos de ionización:



referidos, de ahora en adelante, como procesos de tipo \mathcal{A} (aniónicos) y de tipo \mathcal{C} (catiónicos), respectivamente. Este modelo simplificado captura los ingredientes físicos básicos involucrados en, por ejemplo, procesos de fotoionización o reacciones de desprotonación de fotoácidos. En la Fig. 3.2 se esquematiza el proceso de dinámica de solvatación de interés para el caso catiónico.

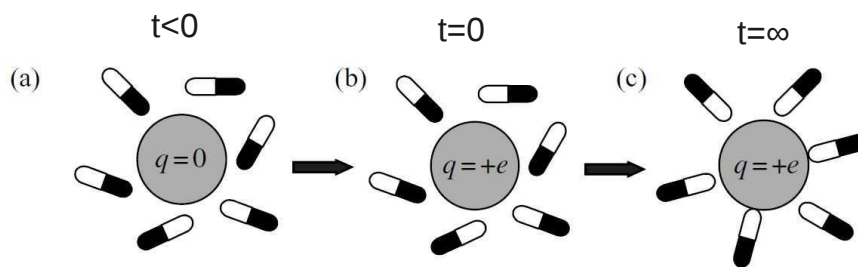


Figura 3.2: Representación esquemática de la dinámica de solvatación para el proceso de ionización catiónica, Ec. 3.5b. (a) Configuración de equilibrio inicial alrededor de un soluto neutro; (b) misma configuración luego de un salto en la carga del soluto; (c) configuración final, luego de la relajación del solvente. Los elipsoides representan el momento dipolar del agua, ubicándose el oxígeno en el lado blanco. La Figura fue adaptada a partir de la Ref. [161].

La ruta usual para monitorizar la respuesta del solvente involucra el cómputo de $S(t)$, la función de correlación temporal de no-equilibrio definida como:

$$S(t) = \frac{\langle E_{sw}^c(t) - E_{sw}^c(\infty) \rangle_{ne}}{\langle E_{sw}^c(0) - E_{sw}^c(\infty) \rangle_{ne}} . \quad (3.6)$$

$E_{sw}^c(t)$ representa el “gap” energético coulombico instantáneo,

$$E_{sw}^c(t) = \Delta q V^s(t) , \quad (3.7)$$

donde Δq y $V^s(t)$ representan el salto de carga y el potencial electrostático instantáneo generado por el solvente en la posición del soluto, respectivamente. En la Ec. 3.6, $\langle \dots \rangle_{ne}$ representa un promedio de no-equilibrio que, en este caso, fue obtenido a partir de 100 trayectorias de relajación RPMD, cuyas condiciones iniciales fueron tomadas a partir de una trayectoria previa canónica de equilibrio con el soluto descargado. La separación entre configuraciones iniciales fue de 5 ps, lo que garantizó independencia estadística en el muestreo. A partir de estas condiciones iniciales, se modificó la carga del soluto en Δq , y se siguió el acoplamiento coulombico soluto-solvente a lo largo de períodos de aproximadamente 2 ps.

La Figura 3.3 contiene resultados de las relajaciones de no-equilibrio para los procesos \mathcal{A} y \mathcal{C} . Por otro lado, también se incluyen resultados correspondientes a relajaciones clásicas, es decir, con $P = 1$. Para $\Delta q = -e$ (panel superior), las características de la curva clásica coinciden con los reportados en estudios previos [154]. La relajación exhibe carácter bimodal: aproximadamente la mitad del “gap” energético total relaja en un primer decaimiento ultra-rápido, de carácter oscilatorio que desaparece luego de $\sim 0,1$ ps. Durante este intervalo temporal, la relajación se produce por libraciones restringidas por uniones hidrógenos a moléculas de aguas cercanas. Este proceso es seguido por una etapa difusiva más lenta, caracterizada por una escala temporal del orden de ~ 1 ps, durante la cual la densidad local de las diferentes especies atómicas se reordena hasta alcanzarse la distribución espacial final mostrada en el panel central de la Fig. 3.1.

La incorporación explícita de fluctuaciones cuánticas en los núcleos de agua se manifiesta en las siguientes modificaciones: (i) el decaimiento inicial es mayor (resultados clásicos y cuánticos difieren en un $\sim 10\%$); (ii) una inspección más cuidadosa revela un pequeño corrimiento hacia menores frecuencias en el movimiento libracional inicial, y (iii) una reducción general del $\sim 15\%$ en τ_{slv} , el tiempo característico de solvatación para procesos catiónicos (ver Tabla 3.1). El mismo está definido en términos de la integral:

$$\tau_{slv} = \int_0^{\infty} S(t) dt ; \quad (3.8)$$

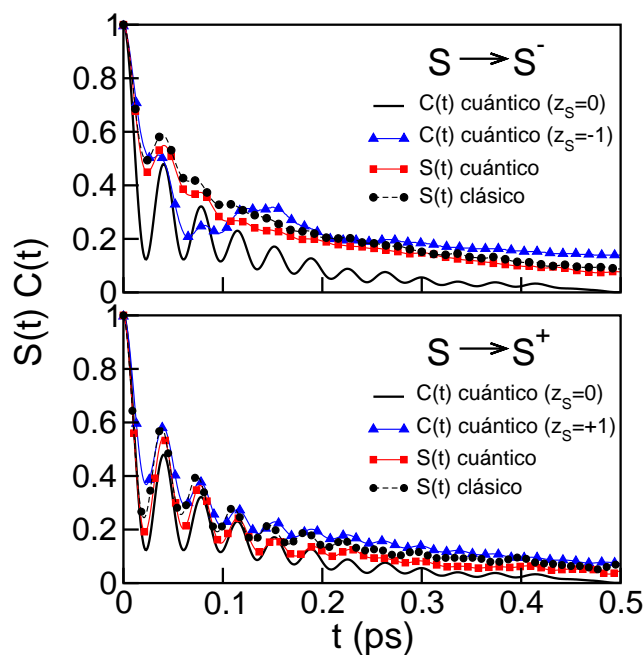


Figura 3.3: Dinámica de solvatación del agua SPC/E para los procesos \mathcal{A} (panel superior) y \mathcal{C} (panel inferior). También se muestran resultados obtenidos a partir de autocorrelaciones temporales de equilibrio del “gap” energético $C(t)$ (Ec. 3.10), calculadas a lo largo de trayectorias de equilibrio con soluto neutro y cargado.

Luego de $\sim 0,2$ ps, las curvas clásicas y cuánticas son prácticamente idénticas, un hecho que indica que los modos difusivos involucrados en la relajación no se ven afectados por un tratamiento cuántico de los núcleos.

Cualitativamente, las características generales de las relajaciones clásicas y cuánticas para procesos del tipo \mathcal{C} no difieren sustancialmente de la descripción aniónica previa. El decaimiento inicial cuántico luce algo más rápido, el amortiguamiento es notablemente menor y la fracción de la relajación total asociada a procesos difusivos se ve reducida. El efecto combinado de todas estas características lleva a una reducción del $\sim 25\%$ en el tiempo característico de solvatación (ver Tabla 3.1)

En este caso, sin embargo, el carácter sobreamortiguado del decaimiento inicial permite identificar de manera clara la reducción en la frecuencia de oscilación inicial, a partir de la inspección de las transformadas de Fourier de las diferentes relajaciones, es decir:

$$\tilde{S}(\omega) = \int_0^{\infty} S(t) \cos(\omega t) dt \quad . \quad (3.9)$$

Gráficos de $\tilde{S}(\omega)$ en el dominio de frecuencias características de las bandas rotacionales y libracionales del agua se presentan en la Fig. 3.4. A pesar de que algunas señales presentan algo de ruido, se puede observar que el hombro de alta frecuencia de las dos curvas cuánticas a $\omega \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ (símbolos blancos) aparecen corridos a menores frecuencias, en comparación con los correspondientes gráficos clásicos (símbolos negros).

Curiosamente, el origen de las diferencias presentadas en los ejemplos anteriores puede ser relacionado con efectos similares observados en agua pura SPC/E. En particular, la reducción en el tiempo característico de solvatación pareciera ir tomado de la mano con los que se registran para los tiempos característicos de la relajación orientacional en líquidos puros [156], aunque, en este último caso, los cambios son algo mayores (del orden de $\sim 35\%$). Argumentos similares pueden ser invocados para explicar el corrimiento observado en los espectros de Fourier mostrados en la Fig. 3.4,

Tabla 3.1: Tiempos característicos de solvatación acuosa. ^a

Proceso	SPC/E			q-TIP4P/F		
	τ_{slv}^{cl} (ps)	τ_{slv}^{qnt} (ps)	$\tau_{slv}^{cl}/\tau_{slv}^{qnt}$	τ_{slv}^{cl} (ps)	τ_{slv}^{qnt} (ps)	$\tau_{slv}^{cl}/\tau_{slv}^{qnt}$
\mathcal{A}	0.15	0.13(0.22 ^b)	1.15	0.16	0.15(0.13 ^b)	1.07
\mathcal{C}	0.10	0.08(0.12 ^c) 0.06 ^d	1.25	0.13	0.12(0.15 ^c) 0.09 ^d	1.08

^a A partir de integrales temporales de $S(t)$ hasta 0,5 ps; luego de este tiempo se asumió un decaimiento exponencial simple. ^b A partir de integrales temporales de $C(t)$ ($z_s = -1$). ^c A partir de integrales temporales de $C(t)$ ($z_s = +1$).

^d A partir de integrales temporales de $C(t)$ ($z_s = 0$).

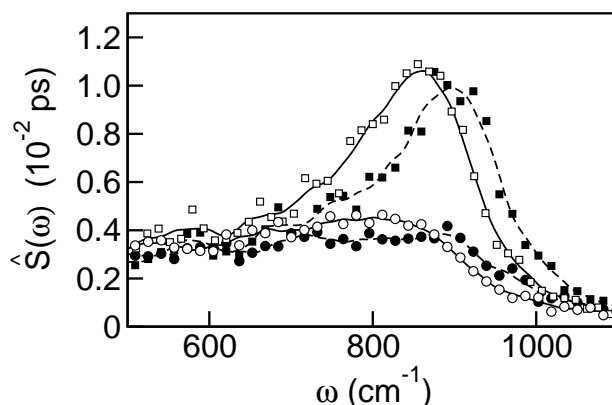


Figura 3.4: Transformada de Fourier de las relajaciones de solvatación de no-equilibrio para procesos del tipo \mathcal{A} (círculos) y \mathcal{C} (cuadrados) en agua SPC/E. Los símbolos blancos (negros) corresponden a resultados cuánticos (clásicos) para $\hat{S}(\omega)$. Las líneas son sólo guías para los ojos.

que también fueron reportados para correlaciones orientacionales en agua SPC/E. En ambos casos, las causas de dichas modificaciones pueden adjudicarse al debilitamiento en la fuerza de las interacciones del tipo puente hidrógeno entre diferentes moléculas de agua, originados por efectos de “tuneleo” y de energía de punto cero. En efecto, uno puede considerar argumentos físicos simples para entender este último punto: el resultado de la inclusión de efectos cuánticos en los núcleos es la deslocalización de la carga, lo que produce una reducción en la interacción coulombica intermolecular, en comparación con la que se obtendría bajo una perspectiva clásica, en la cual la carga se encontraría totalmente localizada (carga puntual).

Una pregunta interesante que surge a partir de los resultados obtenidos es por qué los efectos cuánticos parecen ser más marcados en relajaciones del tipo \mathcal{C} comparadas con las que se obtienen para procesos \mathcal{A} . Para entender dichas diferencias, es interesante centrar la atención en las estructuras que presentan los polímeros cuánticos asociados a los sitios H. En particular, es ilustrativo calcular la dispersión cuántica de los protones en términos de \mathcal{R} (Ec. 2.45). En el presente caso, el elemento clave que controla el valor final de \mathcal{R} es la naturaleza de las fluctuaciones del acoplamiento coulombico que prevalecen en las inmediaciones del soluto.

En primer lugar, se analizaron los sitios H que participan en enlaces $S^- \cdots H-O$ que conforman el primer pico de la correlación de a pares $S^- - H$ (ver panel central de la Fig. 3.1). Para este tipo de hidrógenos, se encontró que $\mathcal{R} = 0,15 \text{ \AA}$. Por otro lado, un análisis similar llevado a cabo para los sitios H correspondientes al pico de g_{s+H} localizado en $r \sim 3,2 \text{ \AA}$ (panel inferior de la Fig. 3.1) dio como resultado $\mathcal{R} = 0,22 \text{ \AA}$, un valor que prácticamente coincide con el que se observa para los hidrógenos en agua pura SPC/E. Dada la fuerte naturaleza del acoplamiento coulombico

entre el ion y el agua, comparado con las energías típicas que prevalecen en uniones hidrógenos entre moléculas de agua, la última observación podría haber sido anticipada. Teniendo en cuenta argumentos básicos de electrostática, la localización de la carga en los sitios en contacto directo con el anión es claramente beneficiosa desde un punto de vista energético. Consecuentemente, ésta reduciría la dispersión espacial cuántica, lo que lleva a que la respuesta dinámica sea más parecida a la encontrada en una simulación clásica. Por el contrario, para procesos del tipo \mathcal{C} , el factor más importante será la dinámica involucrada en el acomodamiento de la arquitectura de puentes hidrógenos entre la primera esfera de solvatación y la segunda, y será entonces más parecida a la observada en procesos de ruptura y reconstrucción de puentes hidrógenos encontradas en agua pura.

Considerando que existe una diferencia del $\sim 50\%$ entre los valores reportados de coeficientes de difusión bajo tratamientos clásicos y cuánticos para el modelo SPC/E [156], en un primer análisis la ausencia de modificaciones significativas en las colas difusivas de $S(t)$ resulta inesperada. Sin embargo, la consideración de los tiempos característicos involucrados en los elementos difusivos de la relajación provee argumentos físicos para explicar dicho fenómeno: una estimación cruda de dichos tiempos puede obtenerse a partir del corrimiento de $\Delta\ell \approx 0,5 \text{ \AA}$, entre las posiciones del pico principal de la función de correlación espacial soluto-oxígeno para la configuración inicial $z_s = 0$ y el caso límite $t \rightarrow \infty$, es decir, $z_s = \pm 1$ (ver Fig. 3.1). Típicamente, en el seno del fluido, las moléculas de agua cubren distancias del orden de $\Delta\ell$ con desplazamientos inerciales, en décimas de picosegundos, un tiempo que es mucho menor que el tiempo de vida medio típico de una unión hidrógeno (del orden de algunos ps). Como consecuencia, el reordenamiento en la distribución espacial está conectado preferentemente con desplazamientos de moléculas individuales, a medida que se ven atraídas por la interacción coulombica con el soluto, con prácticamente ninguna contribución de modos difusivos colectivos. Por lo tanto, uno podría concluir que la difusión en agua pura y las colas de $S(t)$ no tienen por qué presentar la misma respuesta dinámica.

Para completar el análisis, se examinó la capacidad predictiva de la teoría de la respuesta lineal en el presente contexto. A partir de la *hipótesis de regresión* de Onsager, y para perturbaciones “pequeñas”, la respuesta de no-equilibrio del sistema puede ser aproximada por funciones de correlación temporales de equilibrio $C(t)$ del tipo [162]:

$$S(t) \simeq C(t) = \frac{\langle \delta E_{sw}^c(t) \delta E_{sw}^c(0) \rangle_P}{\langle (\delta E_{sw}^c)^2 \rangle_P}, \quad (3.10)$$

calculadas en un “ensamble” en ausencia de perturbación. En la ecuación previa, $\delta\mathcal{O} = \mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle_P$.

Resultados para la respuesta cuántica $C(t)$ se han incluido en los dos paneles de la Fig 3.3, siendo el resultado el mismo para los procesos \mathcal{A} y \mathcal{C} . Antes de realizar cualquier comparación, es interesante resaltar que la magnitud de las diferencias descritas previamente en los dos procesos de relajación sugieren que los efectos derivados de la no linealidad en la respuesta son apreciables, al menos para alguno de los casos estudiados. La no linealidad es evidente en las reacciones del tipo \mathcal{A} ; los datos en la Tabla 3.1 muestran que las predicciones obtenidas a partir de la respuesta lineal para τ_{slv} corresponden a procesos el doble de rápidos que los que se obtienen a partir de las relajaciones de no-equilibrio. Por otro lado, las amplitudes de las oscilaciones iniciales que modulan el perfil de $C(t)$ durante los primeros 0,3 ps se ven reducidos significativamente en la relajaciones de $S(t)$ y prácticamente desaparecen luego de ~ 500 fs.

La calidad de la concordancia no mejora si uno calcula τ_{slv} a partir de correlaciones temporales de fluctuaciones espontáneas del “gap” energético del solvente, muestreadas a lo largo de superficies de energía potencial del soluto ionizado. El gráfico de $C(t)$ correspondiente a $z_s = -1$ también aparece en el panel superior de la Fig. 3.3, y su integral temporal se incluye en la Tabla 3.1. En este caso la curva de $C(t)$ sólo se parece a $S(t)$ durante los primeros $\sim 0,04$ ps, mientras que exhibe un decaimiento exponencial más lento a mayores tiempos. Como resultado, la estimación de equilibrio para τ_{slv} es nuevamente prácticamente el doble que el valor de no-equilibrio.

En contraste, el acuerdo es mucho más satisfactorio para reacciones del tipo \mathcal{C} . No sólo la

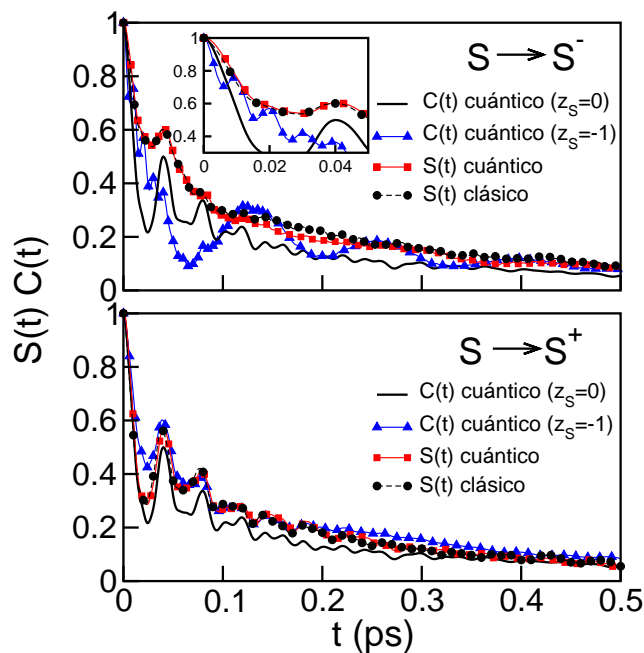


Figura 3.5: Dinámica de solvatación del agua q-TIP4P/F para los procesos \mathcal{A} (panel superior) y \mathcal{C} (panel inferior). También se muestran resultados obtenidos a partir de autocorrelaciones temporales de equilibrio del “gap” energético $C(t)$ (Ec. 3.10), calculadas a lo largo de trayectorias de equilibrio con soluto neutro y cargado.

diferencia entre los tiempos τ_{slv} calculados se reduce al $\sim 25\%$, sino que también, y más importante, los gráficos de $C(t)$ reproducen de manera correcta las características principales de las etapas rotacionales y difusivas de las correspondientes relajaciones de no-equilibrio. La distinción entre los procesos \mathcal{A} y \mathcal{C} puede relacionarse, nuevamente, con el acoplamiento entre soluto y solvente a través de un puente hidrógeno en \mathcal{A} , pero no en \mathcal{C} .

3.4. Efectos de la Flexibilidad en la Solvatación

Para concluir con este capítulo, analizaremos aspectos generales de las conclusiones previas en simulaciones con solvente flexible.

En la Fig. 3.5 se presentan resultados para la dinámica de relajación empleando el modelo de agua q-TIP4P/F. Las características cualitativas para los procesos de solvatación aniónica y catiónica, reportados más arriba para el modelo SPC/E, siguen siendo válidos. Sin embargo, los datos en la Tabla 3.1 revelan que los tiempos característicos de solvatación para el modelo flexible son mayores que los correspondientes al caso rígido, indicando que se requieren de mayores tiempos para la acomodación del mayor número de grados de libertad involucrados en la relajación espacial y orientacional involucrados en este modelo. Curiosamente, algunos de estos cambios pueden ser correlacionados con modificaciones similares a las observadas en la dinámica orientacional en fases puras: por ejemplo, el tiempo característico cuántico para la relajación orientacional dipolar del agua q-TIP4P/F [61] es prácticamente un factor 1,6 mayor que el reportado para el modelo rígido SPC/E [156], es decir, $\tau_{dip}^{qTIP4P/F} = 4,64$ ps versus $\tau_{dip}^{SPC/E} = 2,94$ ps. La relación anterior es de similar magnitud a la encontrada, en el presente contexto, entre $\tau_{slv}^{qTIP4P/F}$ y $\tau_{slv}^{SPC/E}$ para las relajaciones de tipo \mathcal{C} ($\tau_{slv}^{qTIP4P/F} / \tau_{slv}^{SPC/E} \sim 1,5$).

A partir de los datos de la Tabla 3.1 se puede apreciar que los efectos cuánticos en los tiempos de relajación son menores para el caso del potencial flexible que para el caso rígido. Para interpretar estos

resultados es necesario tener en cuenta las características de las fluctuaciones cuánticas nucleares en ambos potenciales. Tanto en el caso rígido como en el flexible, la inclusión de cuantización nuclear produce fluctuaciones intermoleculares que se traducen en un debilitamiento de la estructura de puentes hidrógeno, lo que provoca una disminución en los tiempos característicos dinámicos del sistema. Sin embargo, fluctuaciones a lo largo de la coordenada del estiramiento O-H en el modelo flexible provocan un aumento en la distancia de enlace intramolecular O-H y, en consecuencia, un incremento en el momento dipolar de cada molécula de agua. En efecto, a temperatura ambiente, $\mu^{qntm} = 2,348$ D mientras que $\mu^{cls} = 2,311$ D [61]. En este sentido, mayores momentos dipolares conducen a interacciones intermoleculares más fuertes, las que a su vez enlentecen los movimientos traslacionales y rotacionales. En consecuencia, el resultado neto observado para el caso flexible surge de una sutil *competencia* entre efectos opuestos, que tienden a anularse entre sí, haciendo que los efectos cuánticos sean menores que los observados en los modelos rígidos, donde las fluctuaciones de distancias interatómicas a lo largo de la dirección O-H están ausentes por completo.

En lo que respecta a la capacidad predictiva de la teoría lineal (Ec. 3.10) para el caso del agua q-TIP4P/F, las mismas conclusiones encontradas para el modelo rígido siguen siendo válidas, con la excepción de una nueva característica en $C(t)$ para el caso aniónico: existe un nuevo modo ultrarápido, ~ 10 fs, que puede ser adjudicado al modo normal que involucra estiramientos a lo largo del puente hidrógeno lineal $S^- \cdots H-O$ (ver detalle en el panel superior de la Fig. 3.5). Este canal de relajación potencial no es evidente en $S(t)$, dado que sería efectivo sólo luego de un tiempo mayor que el requerido para que se establezca la unión hidrógeno a partir de desplazamientos libracionales, el que, a su vez, es comparable con τ_{slv} . Por lo tanto, incluso para este modelo flexible, el movimiento libracional es el modo determinante de la dinámica de solvatación iónica.

Capítulo 4

Dinámica de Uniones Hidrógeno

En este capítulo analizaremos los efectos cuánticos nucleares sobre la dinámica de formación y ruptura de uniones hidrógeno. En primer lugar, centraremos la atención en analizar cómo afectan las fluctuaciones cuánticas nucleares la estructura de uniones hidrógeno. Con este fin, compararemos las características encontradas tanto para H₂O como para D₂O a temperatura ambiente. Por otro lado, analizaremos los efectos cuánticos sobre la dinámica de formación/ruptura de uniones hidrógeno a través del análisis de funciones de correlación relevantes.

4.1. Detalles de las Simulaciones

El sistema estudiado consistió de $N_w = 215$ moléculas de agua confinadas en una caja cúbica replicada periódicamente, de longitud $L = 18,68 \text{ \AA}$. Para modelar las interacciones entre las moléculas de agua se utilizó el potencial flexible q-TIP4P/F. Las interacciones coulómbicas de largo alcance fueron tratadas mediante sumas de Ewald, utilizando un algoritmo de tipo “particle mesh” [158]. Las trayectorias se generaron implementando una transformación de coordenadas cartesianas a modos normales [163], acoplada a un algoritmo del tipo “multiple-time-step” [164]. El número de pseudopartículas fue fijado en $P = 32$.

Para evaluar propiedades independientes del tiempo, se llevaron a cabo simulaciones canónicas de 1 ns de largo, en el que cada componente de cada modo normal fue acoplado a una cadena de tres termostatos de Nosé-Hoover [165], a $T = 298 \text{ K}$. El tiempo de integración de $\Delta t = 0,2 \text{ fs}$ fue suficiente para garantizar una apropiada conservación de la energía.

Por otro lado, se evaluaron propiedades dependientes del tiempo a partir de promedios generados a lo largo de 10 trayectorias microcanónicas, de $\sim 150 \text{ ps}$ de duración. Las condiciones iniciales para las corridas microcanónicas fueron obtenidas a partir de las configuraciones de las corridas canónicas previas, con velocidades iniciales dadas por distribuciones de Boltzmann a la temperatura de trabajo. Para complementar el análisis, también se llevaron a cabo simulaciones clásicas.

4.2. Efectos Cuánticos en la Estructura de Uniones Hidrógeno

Antes de comenzar el análisis nos detendremos para dar una definición de lo que entenderemos por una unión hidrógeno. En este sentido, en la literatura existen varias definiciones basadas tanto en aspectos estructurales como en consideraciones energéticas [56, 57, 166–170]. En este caso, hemos adoptado una definición de unión hidrógeno O-H \cdots O' geométrica simple, caracterizada por dos parámetros de orden, $R_{OO'}$ y $\theta_{HOO'}$ (ver Fig. 4.1). Así, consideraremos que dos moléculas están unidas si los parámetros anteriores satisfacen $R_{OO'} \leq R_{OO'}^c$ y $\theta_{HOO'} \geq \theta_{HOO'}^c$, con $R_{OO'}^c = 3,5 \text{ \AA}$ y $\theta_{HOO'}^c = 30^\circ$.

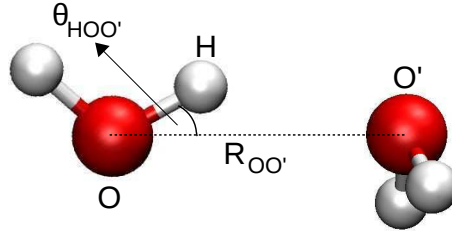


Figura 4.1: Definición geométrica de unión hidrógeno.

Comenzaremos por analizar el efecto de las fluctuaciones cuánticas nucleares en las características estructurales de la arquitectura de las uniones hidrógeno. Para tal fin, es instructivo analizar la superficie de energía libre bidimensional, $W(R, \cos \theta)$, relacionado con la correspondiente distribución de probabilidad [171, 172]:

$$-\beta W(R, \cos \theta) \propto \ln P(R, \cos \theta) ; \quad (4.1)$$

donde R y $\cos \theta$ se refieren a los parámetros de orden previamente descritos. En la ecuación anterior, $P(R, \cos \theta)$ representa la distribución de probabilidad conjunta de R y $\cos \theta$, es decir:

$$P(R, \cos \theta) \propto \frac{1}{R^2} \left\langle \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \delta(R_{OO'}^{(i)} - R) \times \delta(\cos \theta_{HOO'}^{(i)} - \cos \theta) \right\rangle \quad (4.2)$$

En los dos paneles inferiores de la Fig. 4.2 se presentan los gráficos de $\beta W(R, \cos \theta)$ para H_2O y D_2O . Como referencia, en el panel superior, se incluyen resultados obtenidos para el caso clásico. Este último se caracteriza por un punto de ensilladura a $R \sim 3,17 \text{ \AA}$ y $\cos \theta \sim 0,77$, con una energía de $4,85 k_B T$ por encima del mínimo global, localizado a $R = 2,70 \text{ \AA}$ y $\cos \theta = 1$. Estos resultados clásicos concuerdan de manera cuantitativa con simulaciones previas realizadas utilizando el Hamiltoniano rígido SPC/E [171]. A primera vista, la localización del mínimo global y del punto de ensilladura en los dos paneles inferiores luce similar al resultado clásico. Sin embargo, se puede apreciar que el tratamiento cuántico de los protones conlleva a una reducción de $\sim 0,6 k_B T$ en la energía del punto de ensilladura. Por otro lado, una comparación más cuidadosa entre las líneas de niveles revela que la disminución de energía se produce a todo lo largo del intervalo mostrado en el gráfico. Desde una perspectiva dinámica, esta reducción en las energías podría verse reflejada en una mayor frecuencia de escenarios del tipo “estados de transición”, en los cuales una considerable fracción del polímero puede explorar tanto configuraciones correspondientes a estados “unidos” como “no-unidos”. Por el contrario, en D_2O , debido al incremento en la masa del deuterio respecto al protón, los efectos cuánticos son mucho menos marcados, siendo la reducción en la energía de solo $\sim 0,25 k_B T$, es decir, un factor $\sim 2,5$ menor que en H_2O .

Un aspecto interesante a analizar es identificar cuáles son las fluctuaciones “más eficientes” en promover efectos de “tuneleo” a través de las barreras que separan las configuraciones unidas de las no-unidas. Una estimación de dichos efectos se puede obtener a partir del valor medio condicional:

$$\tilde{H}(R, \cos \theta) = \frac{\langle H \delta(R_{OO'}^{\text{cnt}} - R) \delta(\cos \theta_{HOO'}^{\text{cnt}} - \cos \theta) \rangle}{\langle \delta(R_{OO'}^{\text{cnt}} - R) \delta(\cos \theta_{HOO'}^{\text{cnt}} - \cos \theta) \rangle} . \quad (4.3)$$

En la expresión anterior, H se define como:

$$H = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P h^{(i)} , \quad (4.4)$$

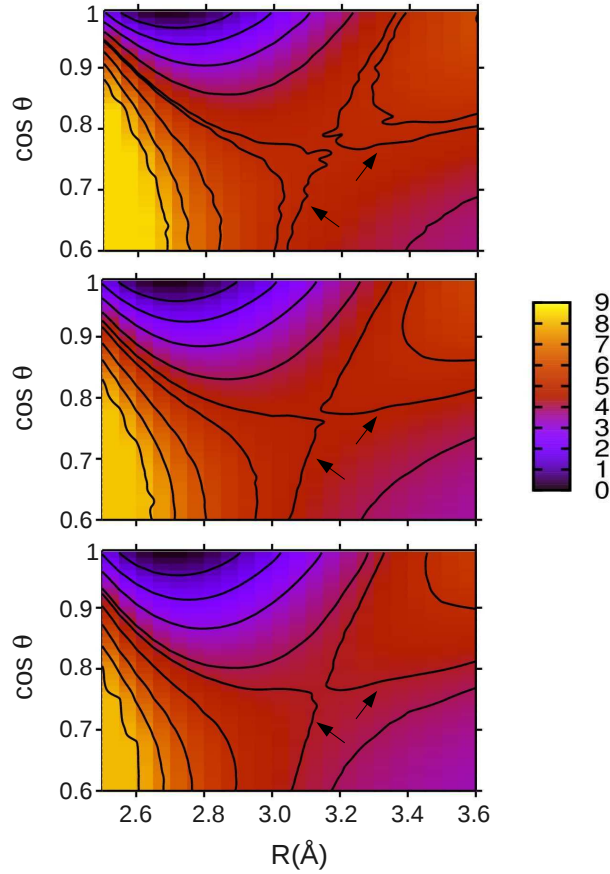


Figura 4.2: Gráficos de contornos de $W(R, \cos \theta)$ (en unidades de $k_B T$) para H_2O y D_2O líquidos a temperatura ambiente. Panel superior: H_2O clásica; panel central: D_2O cuántica; panel inferior: H_2O cuántica. Las curvas representan niveles isoenergéticos separados por $1 k_B T$. Las flechas indican los contornos correspondientes a la energía del punto de ensilladura: 4,85 (clásico); 4,58 (D_2O); 4,30 (H_2O).

donde $h^{(i)}$ es una función característica que es igual a 1 si el par de moléculas de agua, evaluado en el tiempo imaginario i -ésimo ($1 \leq i \leq P$), está unido por una unión de hidrógeno, y vale cero en otro caso. La distancia $R_{ij}^{\text{cnt}} = |\mathbf{r}_j^{\text{cnt}} - \mathbf{r}_i^{\text{cnt}}|$, y la coordenada angular $\theta_{ijk}^{\text{cnt}}$:

$$\cos \theta_{ijk}^{\text{cnt}} = \frac{\mathbf{r}_{ij}^{\text{cnt}} \cdot \mathbf{r}_{kj}^{\text{cnt}}}{|\mathbf{r}_{ij}^{\text{cnt}}| |\mathbf{r}_{kj}^{\text{cnt}}|}, \quad (4.5)$$

están definidas en términos de coordenadas de centroides. En la Ec. 4.3, $\tilde{H}(R, \cos \theta)$ representa la fracción de sitios en los polímeros que permanecen conectados, en pares de moléculas de agua cuya distancia O-O' y orientación H-O...O' (definidas en términos de sus respectivos centroides) está fija en R y θ , respectivamente.

Gráficos de contorno de $\tilde{H}(R, \cos \theta)$ para H_2O se muestran en la Fig. 4.3. Como se puede apreciar, existe una clara diferencia entre el comportamiento a lo largo de variables radiales y angulares: a $\cos \theta$ fijo, la fracción de polímero conectado permanece prácticamente constante, antes de presentar un marcado decaimiento en un intervalo de distancias O-O' corto ($\sim 0,1 \text{ \AA}$) en las cercanías de la distancia de corte. Esta característica se puede interpretar invocando argumentos geométricos simples debido a que las fluctuaciones a lo largo de la coordenada radial R solo involucran a las coordenadas de los átomos pesados de oxígeno: en efecto, debido a que la dispersión cuántica en el oxígeno, caracterizada por el tamaño característico de su polímero \mathcal{R} , es del orden o menor que

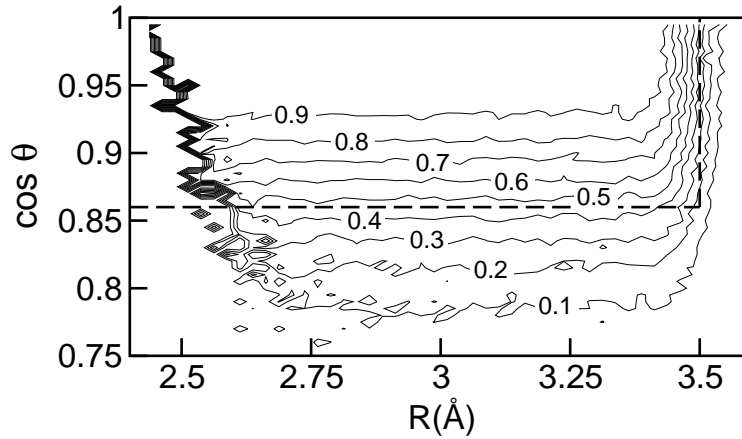


Figura 4.3: Gráfico de contorno de \tilde{H} , la fracción de sitios en los polímeros que permanecen conectados, a diferentes distancias y orientaciones de los centroides. La línea discontinua corresponde a los parámetros de corte utilizados para la definición de la unión hidrógeno.

la correspondiente longitud de onda térmica ($\sim 0,05 \text{ \AA}$), la descripción de la estructura de uniones hidrógeno basada en coordenadas del centroide o de las pseudopartículas debería coincidir, salvo para un intervalo pequeño de longitud \mathcal{R} , en las cercanías de la distancia de corte. Por el contrario, a R fijo, la fracción de configuraciones de polímero no-unido presenta un incremento gradual a lo largo de la variable angular. En este caso, el parámetro θ está controlado por coordenadas del protón, el que, al tener menor masa, presenta mayor dispersión cuántica. Curiosamente, la dispersión en direcciones perpendiculares al enlace O-H coinciden con la variable angular, lo que implica que los efectos cuánticos serán más evidentes. Estas características llevarían a un incremento gradual en el número de pseudopartículas no-unidas a medida que la orientación de los centroides se desplaza de la posición colinear. Es interesante remarcar que, incluso para configuraciones de centroides que claramente indicarían la ausencia de unión hidrógeno – tal como, por ejemplo, valores de $\theta_{\text{HOO}}^{\text{cnt}}$ cercanos a $\sim 40^\circ$ ($\cos \theta \sim 0,77$) – hay una fracción considerable de polímeros que todavía permanece unida. La imagen que surge del análisis realizado sugiere que la inclusión de fluctuaciones cuánticas nucleares produce un debilitamiento en la arquitectura de uniones hidrógeno, lo que se ve reflejado en la disminución de las energías características de $W(R, \cos \theta)$.

4.3. Dinámica de Uniones Hidrógeno

Una pregunta interesante que surge del análisis anterior es saber si los efectos cuánticos en la estructura de las uniones hidrógeno se ven reflejados en la dinámica de formación y ruptura de los mismos. Para estudiar la dinámica de uniones hidrógeno, uno podría basarse en estudios clásicos previos que se centraron en el análisis de la siguiente función de correlación temporal [56, 57]:

$$C_{\text{HB}}^{\text{class}}(t) = \frac{\langle h(0) \cdot h(t) \rangle}{\langle h \rangle} ; \quad (4.6)$$

donde $h(t)$ es la función característica descrita en la sección anterior, evaluada a tiempo t . Como tal, la Ec. 4.6 representa la probabilidad condicional de que un par de moléculas de agua estén unidas a tiempo t , sabiendo que están unidas a tiempo $t = 0$. En tal sentido, uno podría estar tentado en la extensión directa que resulta de remplazar la variable clásica h por la variable cuántica H definida en la Ec. 4.4. Sin embargo, dicha extensión introduce cierta ambigüedad en la definición de uniones hidrógeno que hace que la Ec. 4.6 no sea apropiada. La razón de esto puede relacionarse con el hecho de que, en el caso clásico, la variable binaria h es igual a 0 o 1, y consecuentemente,

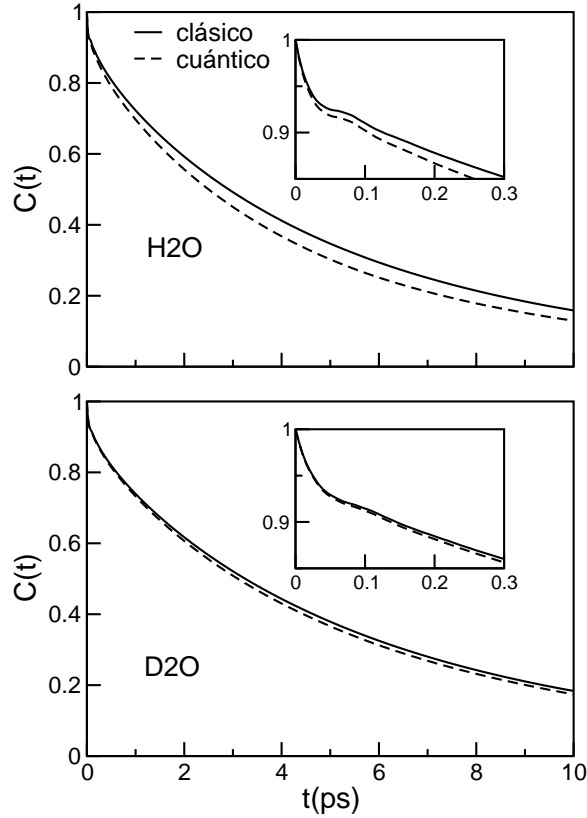


Figura 4.4: Resultados para $C_{\text{HB}}(t)$, utilizando la definición intermitente de unión hidrógeno, para H_2O (panel superior) y D_2O (panel inferior).

$\langle h^2 \rangle_{\text{class}} = \langle h \rangle_{\text{class}}$. Esta característica conlleva a que $C_{\text{HB}}^{\text{class}}(t = 0) = 1$, en acuerdo con la interpretación física de la correlación en términos de probabilidades condicionales. Dentro de la perspectiva cuántica, la variable H puede, en principio, tomar cualquier valor entre 0 y 1 (4.3). De hecho, algunas pruebas realizadas muestran que

$$C_{\text{HB}}^{\text{qntm}}(t = 0) = \frac{\langle \tilde{H}^2 \rangle}{\langle \tilde{H} \rangle} \sim 0,95 \quad (4.7)$$

para H_2O en condiciones ambientales, volviendo inapropiada la interpretación probabilística previa. Para evitar esta ambigüedad, es más conveniente describir la dinámica de uniones hidrógeno en términos de la función de correlación temporal siguiente:

$$C_{\text{HB}}^{\text{qntm}}(t) = \frac{\langle h(\{\mathbf{r}_N^{\text{cnt}}(t)\}) \cdot h(\{\mathbf{r}_N^{\text{cnt}}(0)\}) \rangle}{\langle h_{\text{cnt}} \rangle} ; \quad (4.8)$$

donde los criterios de unión previamente descriptos son aplicados teniendo en cuenta las coordenadas de los centroides participantes en la unión. A partir de la Fig. 4.3 se puede apreciar que el contorno de valor 0,5 es el más cercano al valor de corte clásico, lo que significa que el centroide representa la elección más adecuada para definir una unión hidrógeno a partir de una definición “clásica” de $h(t)$, preservando, sin embargo, efectos de fluctuaciones cuánticas.

Un último tema a considerar concierne el uso de definiciones de enlace *intermitentes* y *continuas* [56, 57, 173]. Debido a los movimientos libracionales del agua, la dinámica de uniones hidrógeno involucra un elevado número de rupturas y reformación de enlaces con el mismo par aceptor, antes de producirse un eventual cambio en la identidad de la molécula aceptor. En este sentido, la función $h(t)$ puede evaluarse de manera rigurosa a partir de la definición de $h(t)$ (aproximación intermitente)

Tabla 4.1: Tiempos de correlación de uniones hidrógeno (expresados en ps), obtenidos a partir de integrales temporales de $C_{HB}(t)$.

	H ₂ O		D ₂ O	
τ_{HB}^{class}	5.1 ^a	0.63 ^b	5.6 ^a	0.79 ^b
τ_{HB}^{qntm}	4.5 ^a	0.57 ^b	5.4 ^a	0.76 ^b
$\tau_{HB}^{class} / \tau_{HB}^{qntm}$	1.13 ^a	1.11 ^b	1.04 ^a	1.04 ^b

^a Aproximación intermitente. ^b Aproximación continua.

o dentro de la llamada definición continua, que establece que $h(t)$ difiere de cero solo si el par de moléculas permanece continuamente unido a todo lo largo del intervalo temporal $[0, t]$. Debido a que ambas definiciones son usadas comúnmente en la literatura, en lo que sigue analizaremos los efectos cuánticos nucleares utilizando ambos criterios.

En la Fig. 4.4 se presentan resultados para la función de correlación temporal, utilizando la definición intermitente de uniones hidrógeno, para agua pesada y liviana a temperatura ambiente. Hay varios puntos que resultan interesante resaltar: (i) los perfiles cuánticos presentan un decaimiento más rápido que los correspondientes perfiles clásicos. Este hecho puede interpretarse invocando argumentos concernientes al debilitamiento de las uniones intermoleculares, debido a la deslocalización de la carga; (ii) como es de esperarse, los efectos cuánticos son menos marcados para el D₂O que para el H₂O, lo que es consistente con la menor energía de punto cero y menores efectos de “tuneleo” que presentan los núcleos más pesados.

Desde una perspectiva cualitativa, la inspección de las funciones de correlación temporal presentadas en la Fig. 4.4 revelan que la incorporación de efectos cuánticos nucleares producen decaimientos más marcados. Sin embargo, resulta importante contar con una medida cuantitativa de estos efectos. Desafortunadamente, no existe en la literatura uniformidad de criterios para extraer tiempos característicos τ_{HB} a partir de las funciones de correlación temporal. En efecto, se han ideado diferentes metodologías, incluyendo desde análisis de la distribución de tiempos característicos y ajustes exponenciales hasta diferentes esquemas de integración [173]. Esta última alternativa luce apropiada para ser usada en este contexto debido a que la metodología de RPMD provee aproximaciones a transformadas de Kubo, $K(t)$, cuyas integrales temporales coinciden con las obtenidas a partir de correlaciones temporales $C(t)$, es decir:

$$\tau_{HB} \sim \int_0^{\infty} C(t) dt = \int_0^{\infty} K(t) dt \quad . \quad (4.9)$$

En la Tabla 4.1 se incluyen los resultados obtenidos para τ_{HB} , a partir de las curvas en la Fig. 4.4. Se puede apreciar que, efectivamente, el tratamiento cuántico nuclear introduce una reducción de $\sim 5\%$ en τ_{HB} para D₂O, mientras que para el isótopo más liviano, la reducción disminuye en un $\sim 10\%$ adicional. Estos efectos son comparables a los reportados en el capítulo anterior para la dinámica de solvatación acuosa, confirmando que la inclusión de fluctuaciones cuánticas nucleares torna la dinámica del agua más rápida.

El escenario no cambia si las funciones de correlación temporal son evaluadas asumiendo la definición continua de unión hidrógeno, aunque todas las escalas temporales se ven reducidas debido a la ausencia de contribuciones dadas por la reformación de las uniones rotas momentáneamente. En la Fig. 4.5 se presentan las correspondientes curvas $C_{HB}(t)$. Comparados con los resultados hallados utilizando la definición intermitente, los valores de τ_{HB}^{qntm} se ven reducidos por un factor $\sim 0,25$ (ver Tabla 4.1) que es menor, aunque comparable, al valor clásico. Sin embargo, la reducción en los tiempos característicos es del mismo orden que la hallada para la descripción intermitente, es decir, $\sim 10\%$ ($\sim 5\%$) en τ_{HB} para H₂O (D₂O).

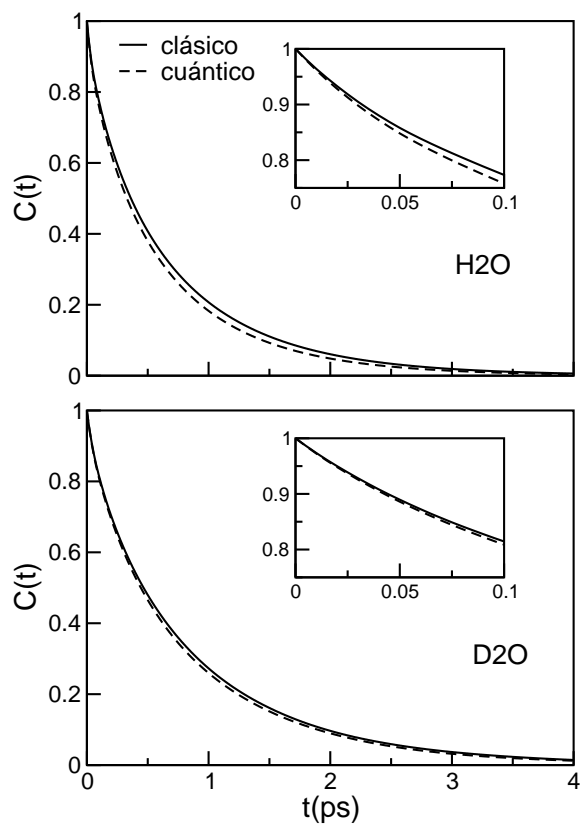


Figura 4.5: Resultados para $C_{\text{HB}}(t)$, utilizando la definición continua de uniones hidrógeno, para H_2O (panel superior) y D_2O (panel inferior).

Capítulo 5

Estructura y Dinámica de $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a Bajas Temperaturas

En este capítulo centraremos la atención en la influencia de efectos cuánticos nucleares en las características estructurales y dinámicas de la estructura S_4 del octámero de agua $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a bajas temperaturas. Comenzaremos por analizar cómo se modifican las propiedades estructurales del nanoagregado, tanto en términos de las correlaciones espaciales como de la distribución de carga, teniendo en cuenta la conectividad intermolecular de uniones hidrógeno. Por otro lado, investigaremos los efectos cuánticos sobre el espectro infrarrojo (IR) y las características de los modos vibracionales del nanoagregado.

5.1. Detalles de las Simulaciones

El sistema en estudio consistió en el octámero de agua en su estructura S_4 , donde se pueden diferenciar cuatro moléculas de agua que actúan como doble-donoras-simple-aceptoras (DDSA), y otras cuatro que actúan como simple-donoras-doble-aceptoras (SDDA) y presentan un hidrógeno “libre” o *dangling* H_{dng} (Fig. 5.1). Pruebas realizadas sobre el confórmero D_{2d} demuestran que no hay diferencias significativas en los resultados hallados en las dos estructuras.

Para describir las interacciones inter- e intramoleculares del agua se empleó el modelo flexible q-TIP4P/F. Para nanoagregados pequeños es de esperar que dicho modelo sólo provea descripciones cualitativas debido a las sutilezas de los efectos de polarización en la determinación de la superficie de energía potencial para dichos sistemas. Sin embargo, en este caso, debido a que el principal interés fue explorar la relación entre diferentes ambientes de unión hidrógeno y fluctuaciones cuánticas nucleares para el octámero de agua “localizado” en un pozo de potencial bien definido a bajas temperaturas, el uso del modelo q-TIP4P/F resulta adecuado. Si uno quisiera analizar de manera cuantitativa rangos de temperatura mayores, en donde el sistema explora otras diferentes configuraciones en el espacio de las fases, la utilización de nuestro modelo simplificado sería debatible y haría necesaria la implementación de potenciales más refinados y computacionalmente más complejos, como, por ejemplo, los modelos WHBB [174], HBB2-pol [175, 176], o MB-pol [177–179].

Las trayectorias se generaron implementando una transformación de coordenadas cartesianas a modos normales [163], acoplada a un algoritmo del tipo “multiple-time-step” [164]. Se implementaron dos procedimientos para obtener estadística relevante del sistema. Para evaluar propiedades independientes del tiempo, se simularon trayectorias canónicas de 20 ns de duración, en las que cada coordenada de cada modo normal se acopló a una cadena de tres termostatos de Nosé-Hoover de temperatura $T = 50$ K.

Por otro lado, propiedades dependientes del tiempo fueron evaluadas a partir de promedios que se obtuvieron de 100 trayectorias microcanónicas de 100 ps de duración. Las condiciones iniciales para dichas trayectorias microcanónicas se tomaron a partir de configuraciones correspondientes a

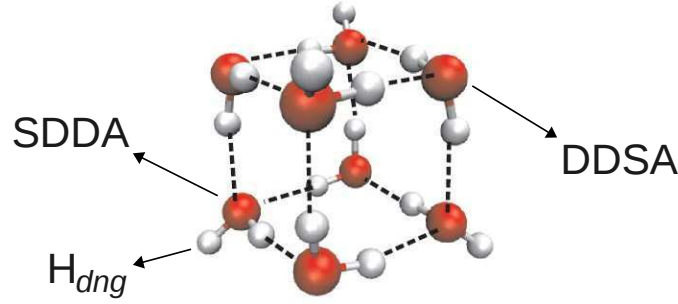


Figura 5.1: Estructura S_4 de $[\text{H}_2\text{O}]_8$. Se muestra una de las cuatro moléculas doble-donora-simple-aceptora (DDSA), y una de las cuatro moléculas simple-donora-doble-aceptora (SDDA), con su hidrógeno *dangling* H_{dng} .

la corrida canónica, con velocidades iniciales asignadas a partir de la distribución de Boltzmann [180]. En todos los casos, $P = 100$ pseudopartículas fueron suficientes para converger los resultados cuánticos. Por otro lado, también se computaron los resultados clásicos, es decir, utilizando $P = 1$.

5.2. Correlaciones Espaciales

Comenzaremos por analizar las modificaciones derivadas de la inclusión de efectos cuánticos nucleares en la estructura del octámero de agua a bajas temperaturas. Para ello, analizaremos varias correlaciones espaciales relevantes. Los cuatro paneles de la Fig. 5.2 contienen resultados de las distribuciones de distancias inter- e intramoleculares del tipo:

$$P_{\alpha}(r) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \left[\frac{1}{4\pi r^2} \langle \delta(r_{\alpha}^{(k)} - r) \rangle \right] , \quad (5.1)$$

donde

$$r_{\alpha}^{(k)} = |\mathbf{r}_o^{(k)} - \mathbf{r}_\alpha^{(k)}| . \quad (5.2)$$

En la ecuación previa, $\mathbf{r}_\alpha^{(k)}$ representan la posición del sitio α ($\alpha = \text{O}, \text{H}$), evaluada en el tiempo imaginario k .

En lo que respecta a las distancias intermoleculares, es interesante fijar la atención en las distancias O-O a lo largo de los doce bordes del octámero, discriminando entre los ocho bordes en los que las moléculas DDSA actúan como donoras de puente hidrógeno, de los cuatro restantes, en las cuales las aguas donoras son SDDA. Los gráficos en el panel (a) y el análisis de los valores medios incluidos en la columna 2 de la Tabla 5.1 revelan que los bordes del octámero no son equivalentes, siendo aquellos en los cuales las aguas DDSA actúan como donoras $\sim 0,1 \text{ \AA}$ más largos que el resto. Estas diferencias ya han sido reportadas previamente [89] y se deben al hecho de que las moléculas DDSA no pueden mantener las linealidades de las uniones simultáneamente. Por otro lado, es importante remarcar que los valores presentados en la Tabla 5.1 concuerdan con estimaciones previas para estas distancias obtenidas a partir de cálculos electrónicos para estructuras correspondientes a los mínimos energéticos del octámero de agua y agregados similares [78].

Dentro de este contexto, el análisis de las distancias intramoleculares O-H es también interesante. Para estos casos, se realizó una distinción entre dos categorías: (i) $r_{\text{OH}_{dng}}$, las distancias intramoleculares O-H que involucran hidrógenos *dangling* y (ii) $r_{\text{OH}_{con}}$, distancias intramoleculares involucrando hidrógenos conectivos. Los gráficos en el panel (b) y los datos reportados en la columna 3 y 4 de la Tabla 5.1 muestran que las moléculas SDDA presentan, simultáneamente, las distancias intramoleculares más cortas y más largas. Esta última característica puede ser anticipada si uno

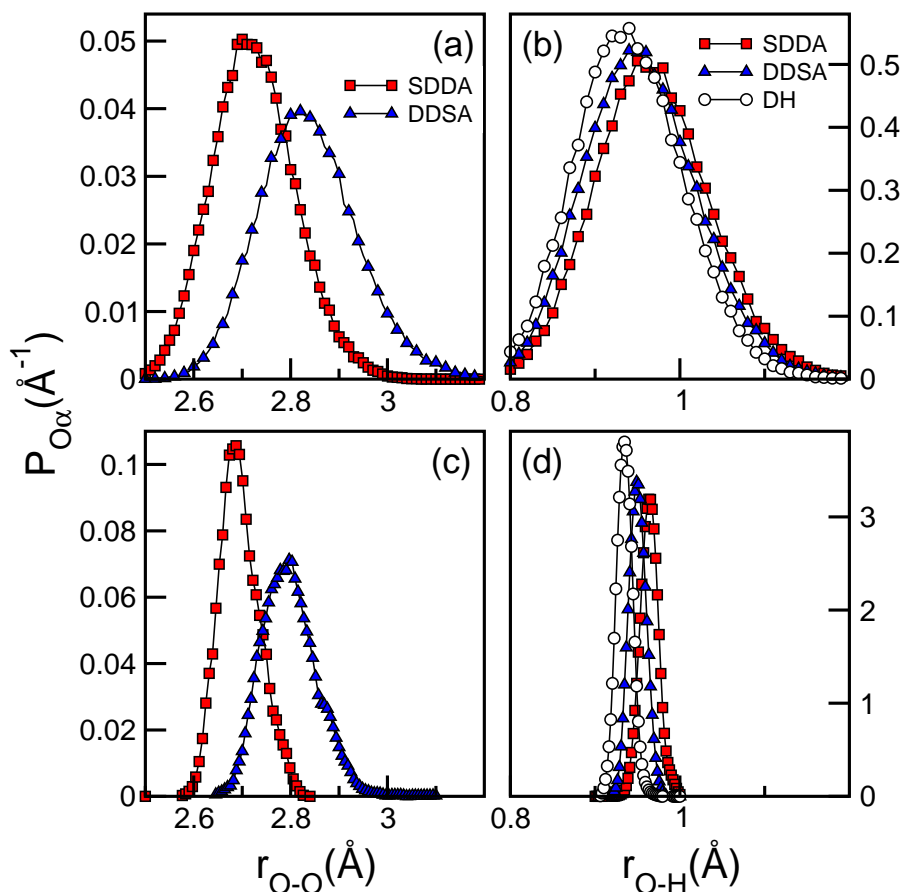


Figura 5.2: Funciones de correlación radiales intermoleculares (paneles izquierdos) e intramoleculares (paneles derechos) para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K. Paneles superiores: resultados cuánticos; paneles inferiores: resultados clásicos.

considera el fuerte carácter energético de la unión hidrógeno, que produce elongaciones de la distancia intramolecular O-H en moléculas donoras. Como referencia, consignamos que la distancia O-H en agua *bulk* (también incluida en la Tabla 5.1) es prácticamente idéntica a las reportadas para $r_{\text{OH}_{con}}$ en moléculas SDDA.

Los efectos cuánticos nucleares en las correlaciones espaciales son claramente evidentes si uno examina los perfiles que aparecen en los paneles inferiores de la Fig. 5.2, donde se presentan resultados clásicos (paneles (c)-(d)). En todos los casos, la incorporación de fluctuaciones cuánticas elonga las distancias O-O en $0,1 - 0,2$ Å (ver Tabla 5.1); estos cambios son mucho menos pronunciados para las distancias O-H, donde las modificaciones involucran solo pequeños corrimientos del orden de $\sim 0,02 - 0,04$ Å hacia mayores distancias. Las modificaciones más evidentes se observan en los anchos de las distribuciones, siendo los perfiles cuánticos de $P_{\text{OH}}(r) \sim 5$ veces más anchos que los perfiles clásicos correspondientes.

Las observaciones previas pueden complementarse con el análisis de las características de las deslocalizaciones espaciales de los protones, expresada en términos de $\mathcal{R}_i(k)$ ($i = con, dng$), (Ec. 2.43). Los gráficos correspondientes a \mathcal{R}_i^2 se muestran en la Fig. 5.3. Como referencia, se incluyen los resultados correspondientes a un protón libre, (Ec. 2.44).

Los resultados para H_{con} contrastan con los correspondientes a H_{dng} y revelan una mayor localización espacial en la primera categoría. Es interesante destacar que para H_{con} ambos gráficos rápidamente llegan a un *plateau* en el intervalo $0,2 \lesssim k/P \lesssim 0,8$, una característica típica de los sistemas espacialmente localizados; por el otro lado, la dependencia de la curva correspondiente a H_{dng} con k se asemeja más a la de una partícula libre y revela menor localización espacial [141].

Tabla 5.1: Parámetros estructurales para $[\text{H}_2\text{O}]_8$.

H	$\langle r_{\text{OO}} \rangle$	$\langle r_{\text{OH}_{con}} \rangle$	$\langle r_{\text{OH}_{dng}} \rangle$	\mathcal{R}_{con}	\mathcal{R}_{dng}	$\langle \mu \rangle$
a. Resultados cuánticos						
SDDA	2.73	0.978	0.950	0.34	0.47	2.314
DDSA	2.84	0.964		0.36		2.334
Bulk	2.75 ^a	0.978 ^a				2.348 ^a
b. Resultados clásicos						
SDDA	2.63	0.964	0.935			2.281
DDSA	2.70	0.950				2.302
Bulk		0.963 ^a				2.311 ^a

^a Tomado de Ref. [61]. Distancias en Angstroms; momentos dipolares en Debye.

En perspectiva, los efectos combinados de las interacciones intra- e intermoleculares conllevan a que los tamaños de los polímeros isomórficos – expresados en términos de $\mathcal{R}_i = \mathcal{R}_i(k/P = 0,5)$ – disminuyan en un $\sim 40\%$ respecto del valor libre, a $\mathcal{R}_{con} = 0,34$ y $0,36 \text{ \AA}$ para moléculas SDDA y DDSA respectivamente. Por otro lado, la correlación espacial para H_{dng} está caracterizada por una mayor deslocalización espacial, siendo el tamaño del polímero un poco mayor que la mitad del valor de referencia de partícula libre: $\mathcal{R}_{dng} = 0,47 \text{ \AA}$.

Dentro de este contexto, es interesante analizar las desviaciones de la estructura esférica del polímero-protón. Asumiendo una geometría elipsoidal, dicha desviación puede expresarse en términos de un parámetro de orden simple basado en la excentricidad ϵ_i , definida en términos de:

$$\epsilon_i = \left(1 - \frac{\mathcal{R}_{i,\parallel}^2}{\mathcal{R}_{i,\perp}^2} \right)^{1/2} . \quad (5.3)$$

En la ecuación previa,

$$\mathcal{R}_{i,\parallel}^2 = \frac{1}{P} \left\langle \sum_{k=1}^P \left[\frac{(\mathbf{r}_{\text{H}_i}^{(k+\frac{P}{2})} - \mathbf{r}_{\text{H}_i}^{(k)}) \cdot (\mathbf{r}_{\text{O}}^c - \mathbf{r}_{\text{H}_i}^c)}{|\mathbf{r}_{\text{O}}^c - \mathbf{r}_{\text{H}_i}^c|} \right]^2 \right\rangle , \quad (5.4)$$

y

$$\mathcal{R}_{i,\perp}^2 = \frac{1}{2} [\mathcal{R}_i^2 - \mathcal{R}_{i,\parallel}^2] , \quad (5.5)$$

mientras que \mathbf{r}_{H_i} representa la coordenada del sitio H seleccionado ($i = con, dng$), y \mathbf{r}_{α}^c representa el centroide del sitio α ($\alpha = \text{O}, \text{H}_i$). De esta manera ϵ_i es cercano a 0 para polímeros de forma esférica mientras que tiende a 1 para geometrías del tipo prolato, a lo largo de direcciones paralelas y perpendiculares al enlace O-H. Para los hidrógenos conectivos, el efecto combinado de las interacciones intra- e intermoleculares se traduce en excentricidades de magnitudes similares: $\epsilon_{con} = 0,55$ (0,57) para moléculas DDSA (SDDA). Por otro lado, la anisotropía local del potencial confinante actuando sobre los hidrógenos *dangling* es más marcada, dando lugar a excentricidades $\sim 20\%$ más grandes que las encontradas para el caso anterior, $\epsilon_{dng} = 0,67$.

Para concluir, analizaremos las magnitudes de los momentos dipolares moleculares individuales, que proporcionan una idea de los efectos derivados de la interacción compleja entre la polarización local y las fluctuaciones cuánticas en la distribución de carga de cada molécula de agua. Resultados cuánticos y clásicos para $\langle \mu \rangle$ se incluyen en la última columna de la Tabla 5.1. Es importante resaltar dos características interesantes que surgen de los resultados hallados: (i) en comparación con los resultados clásicos, los resultados predicen un incremento cuántico del $\sim 1\%$ en todos los momentos

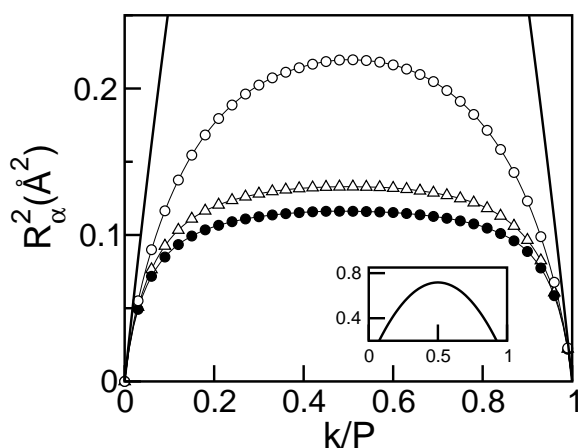


Figura 5.3: Desplazamiento cuadrático medio en tiempo imaginario para diferentes hidrógenos en $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K. Hidrógenos *dangling*: círculos blancos; hidrógenos conectivos en moléculas DDSA: triángulos; hidrógenos conectivos en moléculas SDDA: círculos negros. También se presentan resultados para un protón libre: línea sólida.

dipolares; (ii) las fluctuaciones de polarización local son más marcadas en moléculas DDSA que en SDDA. La mayor distorsión de la distribución de carga en las moléculas DDSA es una consecuencia directa de la participación de dichas moléculas como donoras de dos puentes hidrógeno. Sin embargo, la magnitud de las fluctuaciones de polarización que prevalecen en el octámero en este ámbito térmico son menores que las reportadas para el agua *bulk* en condiciones ambientales, donde el momento dipolar cuántico es $\langle \mu \rangle_{\text{bulk}} = 2,348$ D [61].

5.3. Espectroscopía IR

Los efectos derivados de fluctuaciones cuánticas nucleares en el octámero de agua se manifiestan también en las características del espectro de absorción infrarrojo (IR). En este sentido, la magnitud de interés es la transformada de Fourier de la función de correlación temporal de la derivada segunda del momento dipolar total (Ec. 2.65).

En la Fig. 5.4 se presentan los resultados RPMD obtenidos para el espectro IR del $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K, en el dominio de frecuencias que involucra modos intramoleculares. El espectro total puede ser descrito en términos de (i) una banda de torsión o *bending* a $\omega \sim 1600$ cm^{-1} y (ii) una banda de estiramientos o *stretching*, a lo largo del intervalo $\sim 3400 - 3700$ cm^{-1} . El espectro no muestra evidencia alguna de señales contaminantes producidas por frecuencias espúreas pertenecientes a los modos armónicos del polímero [182]; como guía, las frecuencias de dichos modos se muestran como círculos blancos en la Fig. 5.4

Comparado con el espectro clásico, el espectro cuántico exhibe un importante corrimiento hacia el rojo (menores frecuencias) y un considerable ensanchamiento de las bandas. A primera vista, estos efectos parecen más marcados en las cuatro señales correspondientes al *stretching* aunque, la banda del *bending* también pierde la estructura. Es interesante notar que la implementación de la metodología “Partially Adiabatic Centroid Molecular Dynamics” (PA-CMD) [183], de acuerdo al esquema descrito en la Ref. [163], conlleva a la recuperación del doble pico en la banda del *bending*; como contrapartida, sin embargo, la banda del *stretching* pierde completamente su estructura debido al ensanchamiento de los picos y el desplazamiento hacia menores frecuencias (ver Fig. 5.4) [182].

Antes de presentar los resultados del espectro y su interpretación física, nos detendremos en el análisis de la consistencia de las predicciones dinámicas del esquema RPMD utilizado. Este tipo de análisis se basa en la posibilidad de llevar a cabo una continuación analítica del tiempo real

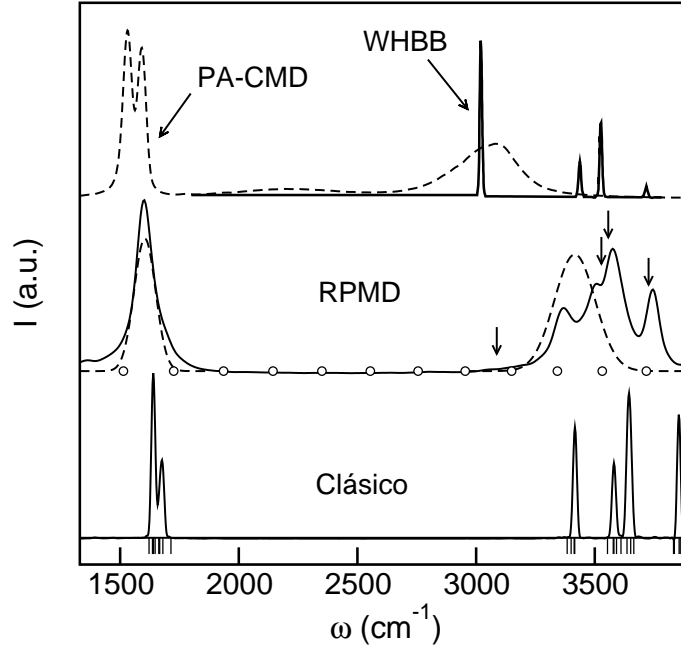


Figura 5.4: Espectros de absorción RPMD (línea sólida panel central), PA-CMD (línea discontinua panel superior) y clásicos (línea sólida panel inferior) para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K. También se muestran el espectro RPMD para agua *bulk* en condiciones ambientales (línea discontinua panel central) tomado de la Ref. [61] y resultados para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ usando el potencial WHBB (línea sólida panel superior) tomado de la Ref. [181]. Las flechas indican las posiciones de los picos experimentales, tomados de la Ref. [91]. Las líneas verticales en la parte inferior de la Figura corresponden a las frecuencias obtenidas de un análisis clásico de MNI de la estructura correspondiente al mínimo de energía. Los círculos blancos indican las frecuencias de los modos normales de un polímero libre de un protón.

al tiempo imaginario en las funciones de correlación temporales [180, 184–186]; presentaremos aquí los resultados principales, dejando para el Apéndice la derivación formal. Es bien sabida la estrecha relación que existe entre la transformada de Fourier de la correlación temporal $C_{\text{RPMD}}(t) = \langle \dot{\boldsymbol{\mu}}(0) \cdot \dot{\boldsymbol{\mu}}(t) \rangle$ y la correlación en tiempo imaginario de la derivada temporal del dipolo $G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(\tau)$ [180, 184–186], definida como:

$$G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(\tau) = \frac{1}{Q} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{-\tau \hat{H}/\hbar} \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{\tau \hat{H}/\hbar} \right] . \quad (5.6)$$

En efecto, en el Apéndice se demuestra que:

$$G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(\tau) = \frac{\beta \hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega e^{-\beta \hbar \omega/2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \hat{C}_{\text{RPMD}}(\omega) \cosh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \omega \tau \right) . \quad (5.7)$$

Del mismo modo, una expresión equivalente puede obtenerse que relaciona $\hat{C}_{\text{RPMD}}(\omega)$ y $R_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^2(\tau)$, el desplazamiento cuadrático medio en tiempo imaginario del dipolo total del sistema, es decir:

$$R_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^2(\tau) = \frac{2\beta \hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{e^{-\beta \hbar \omega/2}}{\omega(1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \hat{C}_{\text{RPMD}}(\omega) \left[\cosh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - \cosh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \omega \tau \right) \right] , \quad (5.8)$$

donde

$$R_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^2(\tau) = \langle |\hat{\boldsymbol{\mu}}(i\tau) - \hat{\boldsymbol{\mu}}(0)|^2 \rangle = \frac{2}{Q} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \left(\hat{\boldsymbol{\mu}}^2 - \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{-\tau \hat{H}} \hat{\boldsymbol{\mu}} e^{\tau \hat{H}} \right) \right] . \quad (5.9)$$

Lo interesante de estas dos relaciones es que el cómputo de las funciones de correlación en tiempo imaginario $G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(\tau)$ y $R_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^2(\tau)$ puede llevarse a cabo de manera prácticamente exacta, independientemente

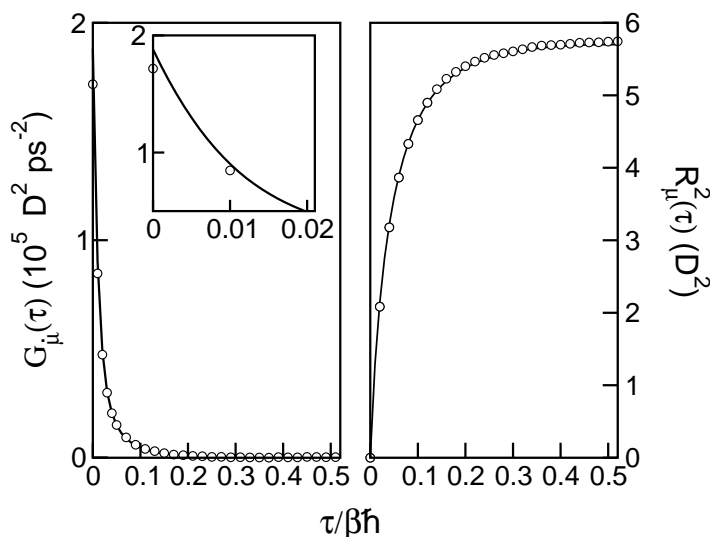


Figura 5.5: Funciones de correlación en tiempo imaginario para la derivada temporal del momento dipolar del octámero (panel izquierdo) y para el desplazamiento cuadrático medio del momento dipolar total (panel derecho). Las líneas sólidas corresponden a las integrales de la transformada de Fourier de las funciones de correlación temporales RPMD multiplicadas por prefactores apropiados. Los círculos corresponden a un muestreo directo de las funciones a partir de técnicas de Integrales de Camino.

de la aproximación RPMD, aplicando técnicas directas de Integrales de Camino (los estimadores correspondientes se derivan en el Apéndice). De esta manera, la comparación de los resultados obtenidos en las Ecs. 5.6 y 5.9 por un lado, con los obtenidos a partir de las Ecs. 5.7 y 5.8 por otro, provee una medida de la consistencia del método RPMD.

En la Fig. 5.5 se presentan resultados para $R_\mu^2(\tau)$ y $G_\mu(\tau)$ obtenidos a partir de un muestreo directo y de las integrales mostradas en el lado derecho de las Ecs. 5.7 y 5.8. Como se puede apreciar, el acuerdo entre ambos conjuntos de resultados es extremadamente bueno, un hecho que provee soporte a la calidad de la descripción dinámica de RPMD en el presente sistema.

Retomando la discusión del espectro IR, un análisis del espectro de modos normales realizado en la estructura correspondiente al mínimo de energía global del isómero S_4 clásico (también incluido en la Fig. 5.4) revela que [91] (i) los dos picos centrales en la banda del *stretching* corresponden a los cuatro modos simétricos y asimétricos que involucran exclusivamente a las moléculas DDSA, mientras que los dos picos a mayores y menores energías corresponden a los mismo modos en moléculas SDDA; (ii) por otro lado, todos los modos de *bending* exhiben un carácter colectivo más marcado. Un análisis más cuidadoso muestra que los modos de alta (baja) frecuencia corresponden a conjuntos de desplazamientos intramoleculares en los cuales grupos de moléculas SDDA (DDSA) se mueven en un modo fuera de fase (en fase).

Dentro de este contexto, el análisis de los modos normales instantáneos (MNI) aporta elementos de juicio adicionales. En el panel superior de la Fig. 5.6 se presentan resultados del espectro de MNI clásico y cuántico, definidos como:

$$D(\omega) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \left[\sum_{i=1}^{9N_w} \langle \delta(\omega - \omega_i^{(k)}) \rangle \right] \quad (5.10)$$

donde $\omega_i^{(k)}$ representa las raíces cuadradas de los autovalores de la matriz de $9N_w \times 9N_w$:

$$V_{\alpha\gamma}^{(k)} = (M_i M_j)^{-\frac{1}{2}} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_i \partial \gamma_j} \right|_{\alpha_i^{(k)} \gamma_j^{(k)}} \quad (5.11)$$

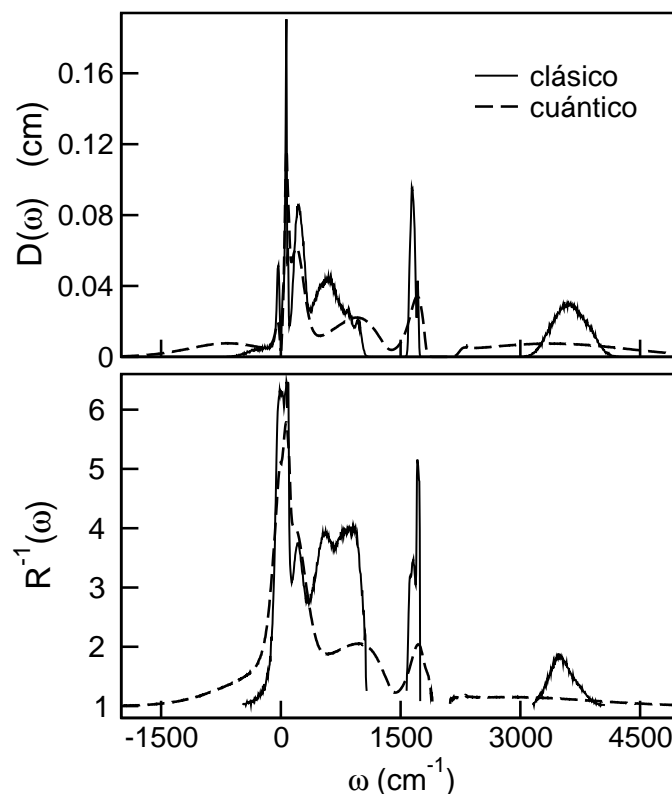


Figura 5.6: Panel superior: espectro de MNI para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K. Los modos inestables (frecuencias imaginarias) aparecen en el eje x negativo. Panel inferior: Espectro de la “fracción de participación” para $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K.

En la ecuación anterior, los subíndices griegos representan las diferentes coordenadas cartesianas de los sitios.

La comparación entre los gráficos clásicos y cuánticos muestran dos características distintivas interesantes: (i) en primer lugar, un incremento en la fracción de frecuencias inestables desde 0,07 hasta 0,14 en el tratamiento cuántico, a expensas del número de modos de baja frecuencia traslacionales y rotacionales. Basados en una descripción de los procesos difusivos, en la que la dinámica de las moléculas se expresa en términos de oscilaciones armónicas individuales interrumpidas por saltos entre estados de transición que destruyen la coherencia de la dinámica armónica [187], el incremento en el número de frecuencias inestables prediría el descenso en la temperatura de fusión del octámero detectado en estudios previos [95, 96]; (ii) en segundo lugar, se observa un ensanchamiento sensible de los rangos de frecuencia que describen a los diferentes modos: nótese que el intervalo energético sin señal a $\omega \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ que, en el caso clásico, separa las bandas de baja frecuencia traslacionales y rotacionales de las bandas de *bending*, desaparece y es reemplazado por un nuevo conjunto de frecuencias cuánticas. Más importantes son los cambios que afectan el rango de frecuencias involucradas en los movimientos de estiramientos, que ahora se expande a lo largo de un intervalo mucho mayor ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1} - 5000 \text{ cm}^{-1}$).

Para cuantificar la deslocalización de los diferentes modos dinámicos, se puede analizar la “fracción de participación” definida como:

$$R(\omega) = \frac{1}{D(\omega)} \left[\frac{1}{P} \sum_{k=1}^P R^{(k)}(\omega) \right], \quad (5.12)$$

donde

$$R^{(k)}(\omega) = \left\langle \sum_i^{9N_w} \left[\sum_{j=1}^{N_w} \left(\sum_{\delta \in j} (e_{i,\delta}^{(k)})^2 \right)^2 \right] \delta(\omega - \omega_i^{(k)}) \right\rangle . \quad (5.13)$$

En la Ec. 5.13, la suma sobre el índice δ incluye las coordenadas cartesianas de los tres sitios correspondientes a la molécula j -ésima y $e_{i,\delta}^{(k)}$ denota las correspondientes componentes del i -ésimo autovector de la matriz $V_{\alpha\gamma}^{(k)}$ (ver Ec. 5.11). El recíproco de $R(\omega)$ provee una idea del número promedio de moléculas que contribuyen a los diferentes modos dinámicos.

Resultados para $R^{-1}(\omega)$ se muestran en el panel inferior de la Fig. 5.6. Uno puede apreciar que los modos RPMD exhiben una sensible reducción en el carácter colectivo. Dentro del tratamiento cuántico, prácticamente todos los modos de *stretching* consisten en movimientos de una única molécula, mientras que los modos de *bending*, originalmente deslocalizados a lo largo de dos conjuntos de moléculas SDDA y DDSA, no involucran ahora más de ~ 2 moléculas de agua. Estas observaciones proveen nueva evidencia de las consecuencias del debilitamiento del acoplamiento coulombico entre partículas que, a su vez, simplificarían la descripción de la dinámica llevándola a una basada en sumas de desplazamientos individuales, no correlacionados.

Para concluir con el análisis, es interesante comparar las predicciones del espectro RPMD con información experimental directa. En la Fig. 5.4 se han incluido las posiciones de las sub-bandas del *stretching* para el octámero de agua S_4 reportado por Buck *et al.* [91] (ver flechas). Claramente, la introducción de fluctuaciones cuánticas nucleares hace que los picos correspondientes a las tres frecuencias más altas concuerden mejor con los experimentos que las correspondientes señales clásicas. De hecho, para estos tres picos, la diferencia entre el espectro simulado y el experimental no excede los $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$. Por el contrario, la posición del pico cuántico de menor frecuencia, reportado por Buck *et al.* a $\omega = 3065 \text{ cm}^{-1}$, se encuentra a $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ desplazado a mayores frecuencias. Este desacuerdo no es del todo inesperado. De hecho, incluso cálculos cuánticos sofisticados han obtenido discrepancias similares [78, 188] que, en ciertos casos, han requerido procesos de escalamientos *ad hoc* para hacer coincidir el resultado teórico con el reportado experimentalmente [188]. Desafortunadamente, en este caso en particular, ni el análisis de modos normales de las moléculas aisladas, ni las características del espectro de agua pura *bulk* (también incluido en la Fig. 5.4) proveen pistas para identificar causas de dicha discrepancia.

Dentro de este contexto, también es interesante comparar los resultados obtenidos con aquellos presentados recientemente por Wang *et al.* [181] para las bandas del *stretching* del octámero de agua, usando una superficie de energía potencial y de momento dipolar *ab initio* mucho más sofisticada de dimensionalidad completa, conocida como modelo WHBB (ver la curva superior en la Fig. 5.4) Uno puede observar que mientras que el pico de baja frecuencia a $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ es mejor reproducido por el potencial WHBB, el acuerdo en las sub-bandas de alta frecuencia es comparable a las predicciones obtenidas con RPMD. En este sentido, las discrepancias encontradas entre los presentes resultados y el espectro experimental es sólo una consecuencia de la limitación del potencial q-TIP4P/F para reproducir todas las características de la banda del *stretching* del octámero de agua, aunque la búsqueda de un potencial que cumpla con estas características todavía es motivo de debate [189, 190].

Apéndice 5.A Continuación Analítica

En este Apéndice derivaremos las ecuaciones utilizadas en el capítulo 5 para analizar la consistencia de las predicciones obtenidas a partir del esquema de RPMD. Las ecuaciones se basan en la continuación analítica que uno puede hacer entre el tiempo real y el tiempo imaginario en las expresiones de las funciones de correlación temporal.

Generalidades

La derivación se centrará en funciones de autocorrelación temporales del tipo:

$$C_A(t) = \frac{1}{Q} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \hat{A} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right] , \quad (5.14)$$

y en sus respectivas transformadas de Fourier (TF) dadas por:

$$\hat{C}_A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} C_A(t) dt . \quad (5.15)$$

Dentro de este contexto uno puede definir la función de autocorrelación en tiempo imaginario τ siguiente:

$$G_A(\tau) \equiv C_A(i\tau) = \frac{1}{Q} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \hat{A} e^{-\tau \hat{H}/\hbar} \hat{B} e^{\tau \hat{H}/\hbar} \right] . \quad (5.16)$$

A partir de tomar la anti-(TF) de la Ec. 5.15 se obtiene que:

$$G_A(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\tau\omega} \hat{C}_A(\omega) d\omega . \quad (5.17)$$

En este punto resulta útil utilizar la relación de “balance detallado” satisfecha por la función $\hat{C}_A(\omega)$, es decir:

$$\hat{C}_A(-\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} \hat{C}_A(\omega) . \quad (5.18)$$

Utilizando la simetría de la ecuación anterior uno puede reescribir la Ec. 5.17 como:

$$\begin{aligned} G_A(\tau) &= \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^0 d\omega e^{-\tau\omega} \hat{C}_A(\omega) + \int_0^{\infty} d\omega e^{-\tau\omega} \hat{C}_A(\omega) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\int_0^{\infty} d\omega e^{-(\beta\hbar-\tau)\omega} \hat{C}_A(\omega) + \int_0^{\infty} d\omega e^{-\tau\omega} \hat{C}_A(\omega) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega \hat{C}_A(\omega) [e^{-(\beta\hbar-\tau)\omega} + e^{-\tau\omega}] \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega e^{-\beta\hbar\omega/2} \hat{C}_A(\omega) \cosh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \omega\tau \right) . \end{aligned} \quad (5.19)$$

La expresión en la ecuación anterior relaciona la función en tiempo imaginario con la TF de $C_A(t)$; sin embargo resulta más útil reexpresar la ecuación en función de la TF de la transformada de Kubo $K_A(t)$. Para ello se puede hacer uso de la relación:

$$\hat{C}_A(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \hat{K}_A(\omega) \quad (5.20)$$

para obtener la expresión

$$G_A(\tau) = \frac{\beta\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \cosh \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \omega\tau \right) \tilde{K}_A(\omega) . \quad (5.21)$$

La ecuación anterior representa la relación más general entre la TF de la transformada de Kubo $K_A(t)$ y la función de autocorrelación en tiempo imaginario $G_A(\tau)$. En lo que sigue mostraremos los casos particulares utilizados en el capítulo 5, así como los estimadores usados para el cálculo de las funciones en tiempo imaginario.

Derivada Temporal del Dipolo

La Ec. 5.7 resulta directa de obtener si uno utiliza que $A = \dot{\boldsymbol{\mu}}$ en la Ec. 5.21, y si se considera que bajo la aproximación de RPMD $C_{RPMD} \approx K(t)$.

Estimadores para el cómputo de $G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(k)$ pueden obtenerse a partir de las expresiones derivadas en las Refs. [186], [191] y [192]. En particular, la evaluación de $G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(k)$ involucra una suma de términos del tipo:

$$\frac{z_i z_j}{M_i M_j} \langle \mathbf{p}_i^{(n)} \mathbf{p}_j^{(n+k)} \rangle = z_i z_j \left[\frac{3\delta_{ij}\delta_{k0}}{\beta_P M_i} - \omega_P^2 \langle (\mathbf{r}_i^{(n)} - \mathbf{r}_i^{(n+1)}) \cdot (\mathbf{r}_j^{(n+k)} - \mathbf{r}_j^{(n+k+1)}) \rangle \right] ; \quad (5.22)$$

con n arbitrario. Uno puede recurrir a la generalización del estimador del virial [193] para obtener una expresión tratable de la ecuación anterior. En particular,

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j^{(n+k)}} \rangle &\propto -\frac{1}{\beta_P} \int \cdots \int \prod_{l=1}^{3N_w} d\mathbf{r}_l^{(k)} e^{-\beta U(\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i)} \frac{\partial e^{-\beta_P V}}{\partial \mathbf{r}_j^{(n+k)}} \\ &\propto \frac{1}{\beta_P} \int \cdots \int \prod_{l=1}^{3N_w} d\mathbf{r}_l^{(k)} e^{-\beta V} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j^{(n+k)}} \left[(\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i) e^{-\beta_P U} \right] \\ &= \frac{3\delta_{ij}}{\beta_P} \left(\delta_{k0} - \frac{1}{P} \right) - M_j \omega_P^2 \langle (\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \cdot (2\mathbf{r}_j^{(n+k)} - \mathbf{r}_j^{(n+k+1)} - \mathbf{r}_j^{(n+k-1)}) \rangle . \end{aligned} \quad (5.23)$$

Combinando las Ecs. 5.22 y 5.23, la expresión para $G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(k)$ es:

$$G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(k) = \sum_{i=1}^{3N_w} \frac{z_i^2}{M_i} \left[\frac{3}{\beta} + \frac{1}{P} \sum_{n=1}^P \langle (\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i^{(n+k)}} \rangle \right] + \sum_{i=1}^{3N_w} \sum_{j \neq i}^{3N_w} \frac{z_i z_j}{M_j} \frac{1}{P} \sum_{n=1}^P \langle (\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j^{(n+k)}} \rangle . \quad (5.24)$$

Teniendo en cuenta la equivalencia entre las pseudopartículas que componen un polímero, la expresión anterior puede reexpresarse de una manera más simétrica, involucrando la suma de términos no-cruzados y cruzados:

$$G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}(k) = G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^{self}(k) + G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^{crss}(k) ; \quad (5.25)$$

donde

$$G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^{self}(k) = \sum_{i=1}^{3N_w} \frac{z_i^2}{M_i} \left[\frac{3}{\beta} + \frac{1}{2P} \sum_{n=1}^P \langle (\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i^{(n+k)}} \rangle + \langle (\mathbf{r}_i^{(n+k)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i^{(n)}} \rangle \right] ; \quad (5.26)$$

y

$$\begin{aligned} G_{\dot{\boldsymbol{\mu}}}^{crss}(k) &= \sum_{i=1}^{3N_w} \sum_{j>i}^{3N_w} \frac{z_i z_j}{2P} \sum_{n=1}^P \frac{1}{M_j} \left[\langle (\mathbf{r}_i^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j^{(n+k)}} \rangle + \langle (\mathbf{r}_i^{(n+k)} - \bar{\mathbf{r}}_i) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j^{(n)}} \rangle \right] + \\ &+ \frac{1}{M_i} \left[\langle (\mathbf{r}_j^{(n)} - \bar{\mathbf{r}}_j) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i^{(n+k)}} \rangle + \langle (\mathbf{r}_j^{(n+k)} - \bar{\mathbf{r}}_j) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i^{(n)}} \rangle \right] . \end{aligned} \quad (5.27)$$

Desplazamiento Cuadrático Medio del Dipolo

Otra función temporal que resulta útil para evaluar la “bondad” del método RPMD viene dada por el desplazamiento cuadrático medio del dipolo, es decir:

$$\begin{aligned} R_{\boldsymbol{\mu}}^2(t) &= \langle |\boldsymbol{\mu}(t) - \boldsymbol{\mu}(0)|^2 \rangle \\ &= 2[C_{\boldsymbol{\mu}}(0) - C_{\boldsymbol{\mu}}(t)] . \end{aligned} \quad (5.28)$$

A partir de la expresión anterior, y si se tiene en cuenta la Ec. 5.21, uno puede encontrar la siguiente relación:

$$\begin{aligned} R_\mu^2(\tau) &= 2[C_\mu(0) - C_\mu(i\tau)] \\ &= \frac{2\beta\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \tilde{K}_\mu(\omega) \left[\cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - \cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \omega\tau\right) \right] , \end{aligned} \quad (5.29)$$

o, equivalentemente utilizando la propiedad de Fourier $\tilde{K}_{\hat{\mu}} = \omega^2 \tilde{K}_\mu$,

$$G_\mu(\tau) = \frac{2\beta\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \frac{\tilde{K}_{\hat{\mu}}(\omega)}{\omega} \left[\cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) - \cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} - \omega\tau\right) \right] . \quad (5.30)$$

La Ec. 5.8 corresponde a utilizar la aproximación de RPMD para calcular $\tilde{K}_{\hat{\mu}}(\omega)$.

El cálculo de $R_\mu^2(\tau) = \langle |\boldsymbol{\mu}(i\tau) - \boldsymbol{\mu}(0)|^2 \rangle$ es directo bajo el formalismo de Integrales de Camino. En efecto, debido a que $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es una propiedad que es función únicamente de la posición, el estimador correspondiente viene dado por:

$$R_\mu^2(k) = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P \langle |\boldsymbol{\mu}^{(i+k)} - \boldsymbol{\mu}^{(i)}|^2 \rangle , \quad (5.31)$$

donde

$$\boldsymbol{\mu}^{(i)} = \sum_{j=1}^{3N_w} z_j e \mathbf{r}_j^{(i)} . \quad (5.32)$$

Capítulo 6

Segregación Isotópica Superficial en Nanoagregados Acuoso

En este capítulo analizaremos resultados concernientes a la estabilidad relativa termodinámica de átomos de H y D en nanoagregados acuosos localizados en sitios que exhiben diferentes conectividad.

6.1. Detalles de las Simulaciones

Se examinaron características de equilibrio y dinámicas de nanoagregados mixtos que combinan H_2O como el componente mayoritario y HOD en concentraciones menores. Teniendo en cuenta las magnitudes de la constante de equilibrio para el proceso $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HOD}$ en condiciones ambientes, $K_{eq} \sim 3,5 - 3,8$ [194], la presencia de D_2O puede ser despreciada bajo estas condiciones diluidas.

Se analizaron dos tamaños diferentes de agregados: el octámero de agua, $[\text{H}_2\text{O}]_8$, y un agregado más grande con $N_w = 50$ moléculas de agua. Las interacciones entre las partículas fueron modeladas utilizando el potencial flexible q-TIP4P/F. Estudios previos han demostrado la importancia de incorporar interacciones intramoleculares no armónicas con el fin obtener un mejor acuerdo entre los valores experimentales y teóricos de las constantes de equilibrio de partición isotópica liquido/vapor [112]. En este sentido, el Hamiltoniano q-TIP4P/F contiene pues las características esenciales para llevar a cabo un análisis semi-cuantitativo de efectos isotópicos en nanoagregados acuosos.

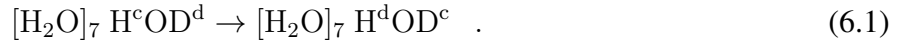
El intervalo térmico estudiado abarcó desde $T = 50$ K hasta $T \sim 175$ K, sin observarse ningún episodio de evaporación. El número de pseudopartículas utilizado fue $P = 128$, independientemente de la temperatura simulada. Las trayectorias se generaron implementando una transformación de coordenadas cartesianas a modos normales [163], acoplada a un algoritmo del tipo “multiple-time-step” [164].

Se implementaron dos procedimientos *ad hoc* diferentes para obtener información de los sistemas: Para evaluar propiedades termodinámicas, se llevaron a cabo trayectorias canónicas de 20 ns de duración, en las cuales cada componente de cada modo normal se acopló a una cadena de tres termostatos de Nosé-Hoover. Para obtener un muestreo apropiado de las diferentes configuraciones del agregado de $N_w = 50$, se llevaron a cabo simulaciones preliminares involucrando un procedimiento de tipo “replica-exchange” [195–198]. Para ello, se consideró un conjunto de 15 replicas no interactuantes entre sí, correspondientes a agregados clásicos, es decir, con $P = 1$, termalizadas a temperaturas intermedias entre 50 K y 250 K, durante 10 ns. A intervalos regulares, se llevaron a cabo intentos de intercambio entre configuraciones correspondientes a trayectorias con diferentes temperaturas, utilizando el algoritmo de Metropolis como criterio de aceptación [199]. Luego de una apropiada termalización, se eligieron 10 configuraciones independientes a la temperatura más baja para generar las condiciones iniciales para las simulaciones canónicas cuánticas. Los valores reportados corresponden a promedios tomados sobre este conjunto de trayectorias.

Por otro lado, funciones de correlación temporales fueron calculadas a partir de 15 trayectorias microcanónicas diferentes, de ~ 100 ps de duración, cuyas condiciones iniciales fueron tomadas de las corridas canónicas previas, mientras que las velocidades iniciales fueron generadas a partir de las distribuciones de Boltzmann apropiadas [180].

6.2. Segregación Isotópica Superficial

En primer lugar, consideraremos el octámero de agua mixto $[\text{HOD}][\text{H}_2\text{O}]_7$, en el cual la molécula de HOD se encuentra localizada en uno de los vértices simple-donor-doble-aceptor (SDDA), de tal manera que el átomo de deuterio se encuentra en una posición *dangling* (D^d) y el átomo de hidrógeno en una posición conectiva (H^c). A partir de esta configuración inicial, analizaremos el siguiente proceso de interconversión (ver Fig. 6.1):



La diferencia de energía libre, ΔA , asociada a la transformación en la Ec. 6.1 se puede estimar recurriendo a un esquema de integración termodinámica [200]:

$$\Delta A = \int_0^1 \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \quad , \quad (6.2)$$

donde el parámetro λ controla la modificación reversible de las masas atómicas de la molécula de HOD.

Para llevar a cabo la evaluación de la integral de la Ec. 6.2 es necesario encontrar una expresión para el integrando. Para ello, en primer lugar es necesario escribir la expresión para la energía libre para un sistema que contiene isótopos de masas $\{m_i(\lambda)\}$:

$$A(\lambda) = -\frac{1}{\beta} \ln Q_P(\lambda) \quad , \quad (6.3)$$

donde

$$Q_P(\lambda) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3PN}} \int \cdots \int \prod_{k=1}^P \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i^{(k)} d\mathbf{p}_i^{(k)} e^{\beta H_P(\lambda)} \quad (6.4)$$

y

$$H_P(\lambda) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^P \left[\frac{(\mathbf{p}_i^{(k)})^2}{2m_i(\lambda)} + \frac{m_i(\lambda)\omega_P^2}{2} (\mathbf{r}_i^{(k)} - \mathbf{r}_i^{(k+1)})^2 \right] + \sum_{k=1}^P V(\mathbf{r}_1^{(k)}, \mathbf{r}_2^{(k)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(k)}) \quad . \quad (6.5)$$

A partir de las expresiones anteriores, resulta sencillo llevar a cabo la derivada parcial respecto a λ , obteniéndose:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} &= \sum_i \frac{\partial A}{\partial m_i} \frac{\partial m_i(\lambda)}{\partial \lambda} \\ &= - \sum_i \frac{\langle T_i \rangle_\lambda}{m_i(\lambda)} \frac{\partial m_i(\lambda)}{\partial \lambda} \quad , \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde T_i representa la energía cinética cuántica de la partícula i -ésima y $\langle \cdots \rangle_\lambda$ representa un promedio canónico llevado a cabo con masas atómicas fijas $\{m_i(\lambda)\}$. Finalmente, utilizando el

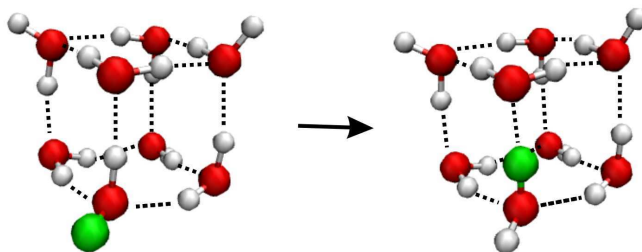


Figura 6.1: Intercambio $H \leftrightarrow D$ mostrado en la Ec. 6.1. Para mayor claridad, el átomo de D en la molécula SDDA se muestra en verde.

estimador del virial para la energía cinética cuántica (Ec. 2.34), el integrando de la Ec. 6.2 se puede evaluar como:

$$\frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} = - \sum_i \frac{1}{m_i(\lambda)} \frac{\partial m_i(\lambda)}{\partial \lambda} \left[\frac{3}{2\beta} + \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{j=1}^P (\mathbf{r}_i^{(j)} - \mathbf{r}_i^C) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i^{(j)}} V \right\rangle_{\lambda} \right]. \quad (6.7)$$

En este caso en particular, la integral de la Ec. 6.2 se evaluó a lo largo de un camino en el cual la transformación de las masas es lineal, es decir:

$$\begin{aligned} m_H(\lambda) &= m_p(1 + \lambda) \\ m_D(\lambda) &= m_p(2 - \lambda) \end{aligned} \quad (6.8)$$

donde m_p representa la masa del protón. Combinando las Ecs. 6.6 y 6.8, la expresión final para el integrando resulta:

$$\left\langle \frac{\partial A(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} = \frac{\langle T_D \rangle_{\lambda}}{2 - \lambda} - \frac{\langle T_H \rangle_{\lambda}}{1 + \lambda}. \quad (6.9)$$

En la Fig. 6.2, se presentan resultados para las integrales acumulativas del tipo:

$$\Delta A(\lambda) = \int_0^{\lambda} \frac{\partial A(\lambda')}{\partial \lambda'} d\lambda', \quad (6.10)$$

para diferentes temperaturas.

En primer lugar, resulta interesante resaltar que los gráficos mostrados difieren significativamente del perfil simétrico que se obtendría si se asumiese válida una descripción clásica. Por otro lado, los valores límites en el eje vertical derecho, que se muestran para mayor claridad en la Fig. 6.3, revelan una mayor estabilización de la conectividad intermolecular H^dOD^c que la correspondiente a H^cOD^d . Como es de esperar, los efectos isotópicos se vuelven más marcados a menores temperaturas, obteniéndose valores de $\Delta A \sim -2 k_B T$ a $T = 50$ K. A modo de comparación, esta diferencia de energía libre es mucho mayor que la encontrada en condiciones ambientes en un sistema relacionado: nos estamos refiriendo a la presencia de H *danglings* y conectados en la interfaz agua/aire, donde se ha reportado valores de ΔA del orden de sólo $-0,02 k_B T$ [113].

Para entender los resultados obtenidos se pueden invocar varios argumentos físicos. Por ejemplo, para sistemas del tipo armónico se tiene que $\langle T_i \rangle \propto m_i^{-1/2}$ [201]. Asumiendo esta hipótesis como válida en el presente contexto, la integral de la Ec. 6.2 puede ser aproximada por [113]:

$$\Delta A \sim 2 \left[1 - (m_H/m_D)^{1/2} \right] (\langle T_{H^d} \rangle - \langle T_{H^c} \rangle). \quad (6.11)$$

A partir de la expresión anterior se puede apreciar claramente que el valor de ΔA sólo depende de la diferencia de energía cinética del isótopo liviano en las posiciones *dangling* y conectivas.

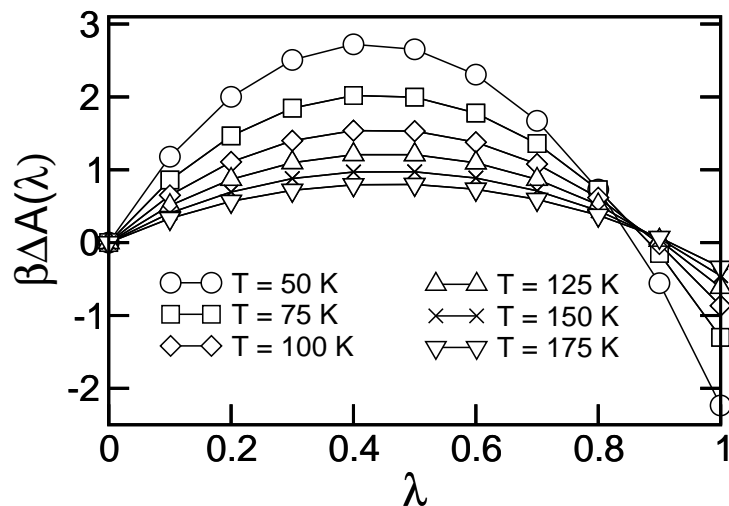


Figura 6.2: Integrales acumulativas para la energía libre asociada con el intercambio isotópico mostrado en la Ec. 6.1 para diferentes temperaturas

Estimaciones para ΔA a tres diferentes temperaturas obtenidas a partir de la aproximación de la Ec. 6.11 se muestran en la Fig. 6.3 con círculos coloreados. Se puede apreciar que la calidad de la aproximación armónica es realmente buena. Por otro lado, argumentos básicos de mecánica cuántica establecen que la energía cinética promedio se relaciona con la localización espacial de las partículas. En este sentido, resulta útil recordar que en el capítulo anterior se encontró que los átomos H^d exhiben una deslocalización espacial más marcada que los átomos H^c . En efecto, a $T \sim 50$ K los tamaños de los polímeros asociados con sitios *dangling* y conectivos en moléculas SDDA difieren en un factor $\mathcal{R}_{H^d}/\mathcal{R}_{H^c} \sim 1,5$. Por lo tanto, se puede concluir que el efecto combinado de las interacciones intra- e intermoleculares no sólo controla la magnitud de los tamaños de los polímeros resultantes, o equivalentemente sus dispersiones cuánticas, sino que, tomando en cuenta la aproximación Ec. 6.11, también es el responsable de la estabilización del isótopo más liviano en las posiciones *dangling*.

El análisis de agregados más grandes, es decir, con $N_w = 50$, también permite obtener conclusiones interesantes. Como se mencionó en la Sección 6.1, las condiciones iniciales para las simulaciones de RPMD fueron obtenidas implementando un esquema de tipo “replica-exchange” [195, 196, 202]. Con este procedimiento, la mayoría de las configuraciones obtenidas pueden ser descritas en términos de agregados razonablemente esféricos y exhibiendo $\sim 10 - 15$ átomos *dangling*, distribuidos al azar en sus superficies.

Para estos sistemas, tres procesos de intercambio isotópico fueron analizados. El primero corresponde al intercambio simultáneo de H y D en todas las moléculas SDDA localizadas en la superficie del agregado. Los resultados hallados para ΔA normalizado, incluidos en la Fig. 6.3 (cuadrados blancos), son prácticamente idénticos a los obtenidos para el proceso del octámero de agua mostrado en la Ec. 6.1. El segundo experimento consistió en intercambios individuales H-D llevados a cabo en moléculas de HOD elegidas al azar, que tuvieran un sitio *dangling*. A todos los efectos prácticos, estos resultados (triángulos negros) coinciden con los hallados previamente, sugiriendo que la diferencia de energía libre total resulta notablemente aditiva. Por último, para concluir el análisis termodinámico, se examinó la siguiente transformación modelo a $T = 150$ K:



donde el superíndice *blk* indica una molécula localizada en la zona central del agregado. Para este caso, la diferencia de energía libre asociada resultó $\beta\Delta A = -0,43 \pm 0,03$, un valor que se compara favorablemente con la energía libre asociada a la Ec. 6.1. De esta manera, los valores de ΔA no parecen ser afectados por la diversidad de los ambientes de solvatación examinados en este capítulo,

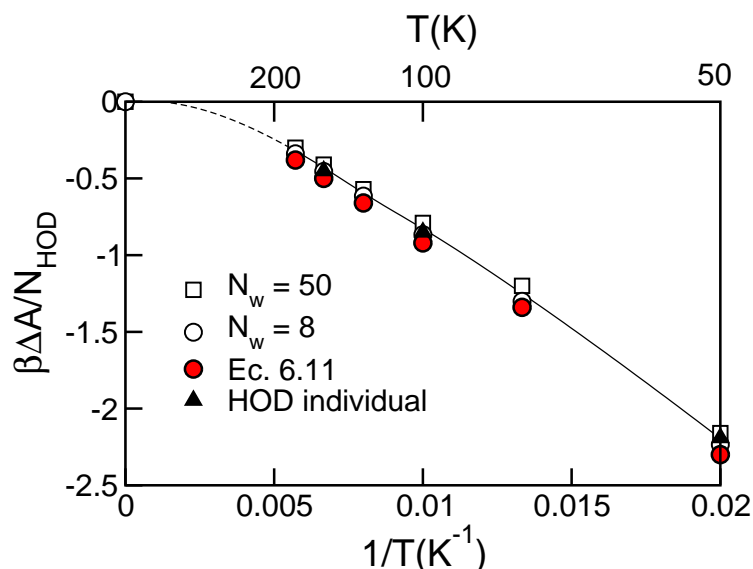


Figura 6.3: Dependencia con la temperatura de la diferencia de energía libre asociada al intercambio isotópico en nanoagregados acuosos. Los resultados se normalizaron por el número de moléculas HOD. Las líneas punteadas son guías para el ojo indicando la extrapolación al límite clásico de alta temperatura.

un hecho que da soporte a la conclusión de que los resultados obtenidos deberían ser válidos para un amplio rango de temperaturas, tamaños de agregado y concentraciones relativas.

La conclusión general que surge de los resultados obtenidos sugiere que el intercambio de isótopos *dangling* ↔ conectivo no debería depender de la ubicación de la especie conectiva. Suponiendo que las concentraciones locales de H₂O y HOD en la región central y en la superficie del agregado no difieren sustancialmente, la estabilización isotópica de la especie liviana en posiciones *dangling* puede ser interpretada en términos de un proceso atómico simplificado del tipo:



donde el superíndice *c* implica átomos conectivos, independientemente de su ubicación.

6.3. Espectroscopía IR

Una pregunta relevante en este contexto consiste en saber si la magnitud de la estabilización isotópica encontrada puede ser detectada experimentalmente y, en particular, mediante modificaciones en las señales espectroscópicas del espectro IR. En la Fig. 6.4 se presentan resultados de la transformada de Fourier de la función de correlación temporal de la derivada del momento dipolar total del agregado (Ec. 2.65).

En el panel superior se muestran los resultados para la banda del *stretching* de cuatro octámeros de agua diferentes a $T = 50$ K. El perfil correspondiente a H₂O pura representa una referencia apropiada (línea sólida) y es similar a la analizada en el capítulo anterior. La misma puede ser descrita por cuatro señales [91, 203]: las dos centrales corresponden a los modos simétricos y asimétricos de las moléculas DDSA y los dos picos laterales involucran movimientos de estiramiento localizados en moléculas SDDA. El reemplazo de H₂O por HDO en una molécula DDSA introduce una nueva señal desacoplada a frecuencias menores, $\omega \sim 2600$ cm⁻¹, asociada con el modo de estiramiento O-D, y una reducción del pico de alta frecuencia de la banda central original a $\omega \sim 3580$ cm⁻¹ (línea punteada). Por otro lado, si la sustitución H₂O → HOD se lleva a cabo en una molécula SDDA, el

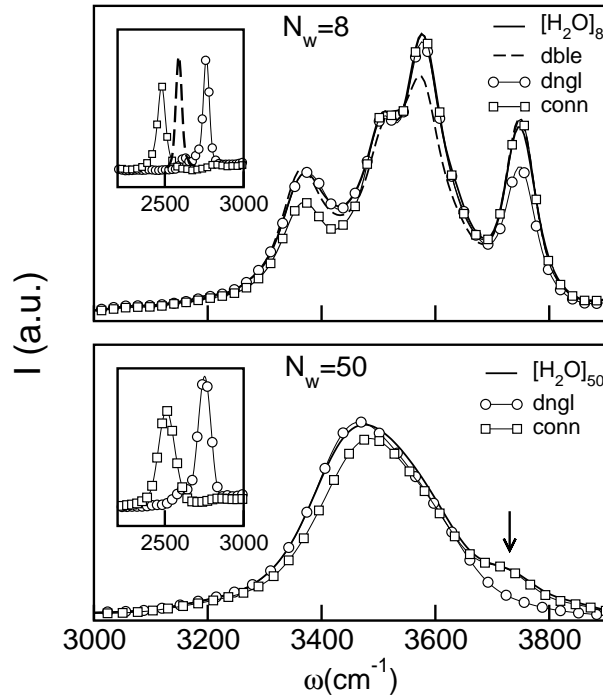


Figura 6.4: Panel superior: Espectros IR del octámero de agua pura y con diferentes sustituciones de HOD (ver texto) a $T = 50$ K. Panel inferior: Igual que arriba para nanoagregados de $N_w = 50$. La flecha indica el hombro de alta frecuencia que corresponde a átomos H^d . Agua liviana pura (línea sólida); H^cOD^c (línea punteada); D^dOH^c (círculos blancos); D^cOH^d (cuadrados blancos).

pico a baja frecuencia exhibe un corrimiento y las modificaciones en las bandas correspondientes al protón se mueven hacia las sub-bandas laterales. Resulta claro que la presencia de una conformación H^cOD^d (H^dOD^d) promueve un corrimiento hacia el azul (rojo) de la señal O-D y una reducción en la intensidad de la señal correspondiente al sitio *dangling* (conectivo) en $\omega \sim 3750$ cm^{-1} ($\omega \sim 3370$ cm^{-1}). Un análisis más cuidadoso de las modificaciones en la intensidad de los diferentes picos coincide con los predichos mediante la consideración directa en la reducción de 4 a 3 en el número de moléculas de H_2O ubicadas en las posiciones SDDA o DDSA.

Los perfiles en el panel inferior de la Fig. 6.4 corresponden a los espectros IR del agregado de $N_w = 50$ a $T = 50$ K. La banda del *stretching* para el agregado de H_2O pura luce más ensanchada y prácticamente sin estructura, excepto por un hombro de alta frecuencia ubicado a $\omega \sim 3730$ cm^{-1} ; este último se debe a modos de estiramiento asociados con los átomos H^d (línea sólida). A modo de comparación, se incluyen resultados para dos casos límites en los cuales todos los sitios *dangling* se encuentran ocupados por átomos D^d o H^d de moléculas de HOD. Como es de esperar, estas sustituciones dan lugar a señales desacopladas O-D a baja frecuencia mientras que la presencia de átomos D^d conlleva a la desaparición del hombro de alta frecuencia previamente mencionado. Por otro lado, la presencia de D^c no produce prácticamente ningún efecto sobre el perfil general de la banda.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que la intensidad del hombro de alta frecuencia es indicativo de la concentración de átomos H^d que, de acuerdo con el análisis termodinámico previo, dependerá no sólo de la concentración global estequiométrica de la mezcla isotópica considerada sino también de la temperatura del nanoagregado. En efecto, si $x_{H,D}$ representa la fracción de H y D en el *bulk*, y $s_{H,D}$ la fracción de H y D en la superficie, a partir de la Ec. 6.13 es simple demostrar que:

$$s_H = \frac{x_H}{x_H + K^{-1}(1 - x_H)} \quad , \quad (6.14)$$

donde $K = e^{-\beta\Delta A}$ y se ha considerado que $x_H + x_D = s_H + s_D = 1$. De esta manera, el aumento en la intensidad del pico $I(x_H, T) \propto s_H$, producido por la segregación superficial cuántica, puede ser expresada mediante:

$$\frac{I(x_H, T)}{x_H I(x_H = 1, T)} = \frac{1}{x_H + e^{\beta\Delta A}(1 - x_H)} \quad (6.15)$$

donde el producto $x_H I(x_H = 1, T)$ representa la intensidad del pico esperado basado simplemente en la estequiometría global de la mezcla, es decir, no asumiendo estabilización superficial. Estimaciones numéricas de la magnitud de los cambios esperados, para una mezcla con $x_H = 0,8$, son del orden de $\sim 20\%$ ($\sim 10\%$) a $T = 50\text{ K}$ ($T = 150\text{ K}$). De esta manera, podemos concluir que las características de los espectros IR hacen posible monitorizar la magnitud de la segregación isotópica superficial.

Capítulo 7

Solvatación Preferencial Isotópica de Iones

En este capítulo analizaremos la solvatación preferencial isotópica de diferentes iones en sistemas que contienen moléculas de HDO. Comenzaremos analizando nanoagregados acuosos a bajas temperaturas, explorando las modificaciones en la estabilidad relativa de H y D en la primera esfera de solvatación del ion a medida que aumenta el número de moléculas de agua que constituye el nanoagregado. Por otro lado, analizaremos si los mismos efectos se pueden apreciar en fases condensadas a temperatura ambiente. En todos los casos, investigaremos las repercusiones de los efectos isotópicos en los espectros infrarrojos (IR) de los sistemas estudiados.

7.1. Detalles de las Simulaciones

Se examinaron las características de equilibrio y dinámicas de nanoagregados acuosos que combinan HOD y H₂O y contienen, además, un anión simple X⁻ (X = I, Br). Para las interacciones agua-agua se adoptó el modelo q-TIP4P/F. Las interacciones soluto-solvente, que consisten en interacciones de tipo Lennard-Jones y coulombicas, se tomaron de los parámetros reportados en la Ref. [204] para el modelo rígido TIP4P, sin modificaciones, asumiendo la media geométrica y aritmética usual para calcular los parámetros de longitud y energía.

Las trayectorias se generaron implementando una transformación de coordenadas cartesianas a modos normales [163], acoplada a un algoritmo del tipo “multiple-time-step” [164]. El muestreo canónico se llevó a cabo utilizando un termostato de Langevin. Información dependiente del tiempo se obtuvo a partir de un ensamble de 50 corridas microcanónicas de ~ 100 ps, con condiciones iniciales estadísticamente independientes tomadas de la corrida canónica previa. En todos los casos, se usaron $P = 300$.

Por otro lado, se simularon sistemas en fase condensada, utilizando $N_w = 215$ moléculas de agua y un soluto X⁻ (X = I, Br, Cl, F), confinados en una caja cúbica replicada periódicamente, de longitud $L = 18,68$ Å. Para modelar al agua se utilizó el potencial flexible q-TIP4P/F, mientras que los parámetros para los iones fueron tomados de la Ref. [204]. Las simulaciones se llevaron a cabo a $T = 298$ K utilizando el mismo esquema que para los nanoagregados. En este caso, el número de pseudopartículas utilizado fue de $P = 32$.

7.2. Análisis de los Potenciales para Nanoagregados

Antes de comenzar con el análisis de la estabilidad isotópica, nos detendremos en la evaluación de la calidad de las descripciones de las estructuras de mínima energía proporcionadas por el Hamiltoniano sencillo propuesto. En la Tabla 7.1 se presentan un conjunto de distancias de equilibrio y ángulos relevantes que corresponden al mínimo de energía global para los dímeros X⁻·[H₂O] (X = I, Br) utilizando el Hamiltoniano q-TIP4P/F así como resultados obtenidos a partir de cálculos

Tabla 7.1: Geometrías de Equilibrio para $X^- \cdot [H_2O]$.

parámetro	Br ⁻	I ⁻
r_{OH_d}	0.94 0.96 ^a	0.94 0.96 ^a
r_{OH_c}	0.97 0.99 ^a 0.98 ^b	0.96 0.98 ^a 0.97 ^b
r_{XH_c}	2.37 2.29 ^a 2.38 ^b	2.66 2.55 ^a 2.75 ^b
$\phi_{H_dOH_c}$	100.3 100.6 ^a 99.7 ^b	100.7 100.6 ^a 99.4 ^a
ϕ_{OH_cX}	158.0 167.5 ^a	152.3 165.4 ^a
$\chi_{H_dOH_cX}$	180.0 180.0 ^a	180.0 180.0 ^a

^aTomado de Ref. [134]. ^bTomado de Ref. [129]. Distancias en Angstroms; ángulos ϕ y χ en grados. Superíndices “c” y “d” se refieren a posiciones conectivas y *dangling*, respectivamente.

cuánticos reportados en las Refs. [129] y [134]. La geometría global de estas configuraciones es similar a la mostrada en la Fig. 7.1.a, donde se puede observar un H_c conectivo a lo largo de un puente hidrógeno aniónico y un segundo H_d, en una posición *dangling*. En lo que sigue, los superíndices “c” y “d” se referirán a estos patrones, respectivamente. A partir de los datos mostrados en la Tabla 7.1 se puede apreciar que las diferencias en las distancias interatómicas no sobrepasan el $\sim 2\%$, resultando comparables a las incertezas computacionales. Las mayores discrepancias aparecen en el ángulo de alineamiento del puente hidrógeno iónico, que se reflejan en las magnitudes de ϕ_{OH_bX} . Sin embargo, para ambos solutos, las diferencias son, como máximo, del $\sim 8 - 9\%$. El nivel de concordancia entre los datos justifica así el uso del Hamiltoniano simplificado para describir las interacciones y examinar tendencias de manera semi-cuantitativa.

7.3. El dímero de $I^- \cdot [HDO]$

Para comenzar, examinaremos la tendencia termodinámica de los dos isótopos a ubicarse en las posiciones conectivas y *dangling* en el dímero de $I^- \cdot [HDO]$. De manera similar a lo realizado en el capítulo anterior, el proceso de interconversión de interés puede ser descrito en términos de la reacción:



Las estabilidades relativas de los reactivos y los productos del equilibrio anterior pueden obtenerse a partir de los perfiles de energía libre asociados a un parámetro de orden ξ que permite discriminar entre productos y reactivos, es decir:

$$-\beta A(\xi^\dagger) \propto \ln \langle \delta(\xi - \xi^\dagger) \rangle \quad . \quad (7.2)$$

Para el sistema en estudio, resultó conveniente adoptar la siguiente definición para ξ :

$$\xi = \theta_H - \theta_D \quad , \quad (7.3)$$

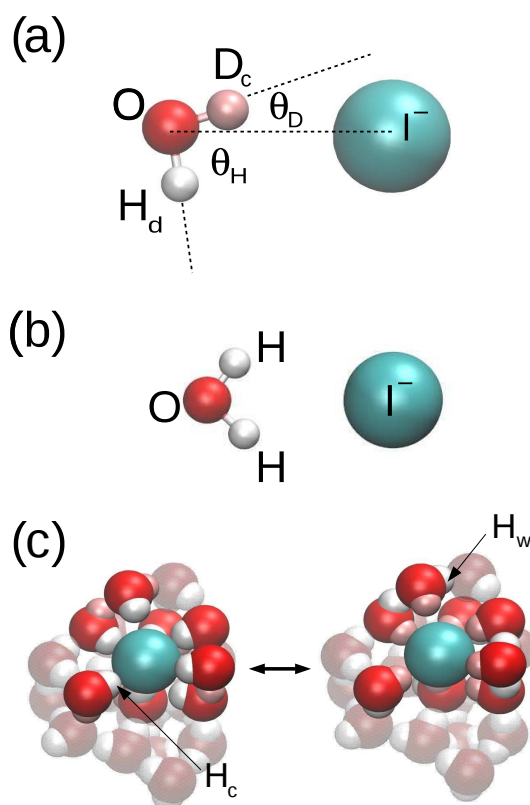


Figura 7.1: (a) Configuración de mínima energía para el dímero de $I^- \cdot [HDO]$, $\xi \sim 60^\circ$ (ver texto). (b) Configuración del estado de transición C_{2v} para el intercambio entre el hidrógeno conectivo y *dangling* en $I^- \cdot [H_2O]$. (c) Intercambio $H \leftrightarrow D$ mostrado en la Ec. 7.8. Para mayor claridad, el átomo D se muestra coloreado rosa.

donde

$$\cos \theta_i = \frac{\mathbf{r}_{OI}^{\text{cnt}} \cdot \mathbf{r}_{O_i}^{\text{cnt}}}{|\mathbf{r}_{OI}^{\text{cnt}}| |\mathbf{r}_{O_i}^{\text{cnt}}|} . \quad (7.4)$$

En la ecuación previa, $\mathbf{r}_{ij}^{\text{cnt}} = \mathbf{r}_j^{\text{cnt}} - \mathbf{r}_i^{\text{cnt}}$, y $\mathbf{r}_i^{\text{cnt}}$ representa las coordenadas del centroide del núcleo i -ésimo (ver Fig. 7.1.a). Claramente, se puede apreciar que valores negativos de ξ corresponden a configuraciones del tipo $I^- \cdot [H_cOD_d]$, mientras que valores positivos se identifican con configuraciones del tipo $I^- \cdot [D_cOH_d]$.

En la Fig. 7.2 se presentan los perfiles para $\beta A(\xi)$ para el intercambio $H \leftrightarrow D$ (círculos negros) a $T = 50$ K. Para obtener resultados estadísticamente representativos se implementó un procedimiento de muestreo sesgado conocido como “umbrella sampling” [205], controlado por la adición al Hamiltoniano original de un término armónico extra, $V_{\text{bias}}(\xi)$, del tipo:

$$V_{\text{bias}}(\xi) = \frac{k_{\text{bias}}}{2} (\xi - \xi_0)^2 ; \quad (7.5)$$

con $k_{\text{bias}} \sim 3 \times 10^{-4}$ kcal/mol deg $^{-2}$. Para expandir el intervalo del parámetro de orden $[-75^\circ, 75^\circ]$ se utilizaron cinco ventanas superpuestas, centradas en valores equidistantes de ξ_0 . Los gráficos para $A(\xi)$ presentan un mínimo global cerca de $\xi \sim 60^\circ$, que confirma la estabilidad del conformero que exhibe el H libre; por otro lado, el máximo de la curva que corresponde al estado de transición se encuentra en $\xi = 0$. La diferencia de energía libre entre los estados estables es del orden de $1,2 k_B T \sim 40$ cm $^{-1}$, un valor que concuerda con estimaciones reportadas a partir de diferencias en la energía de punto cero obtenidas en experimentos de espectroscopía IR y datos teóricos, $\Delta V_{\text{ZPE}} \sim 56$ cm $^{-1}$ [133].

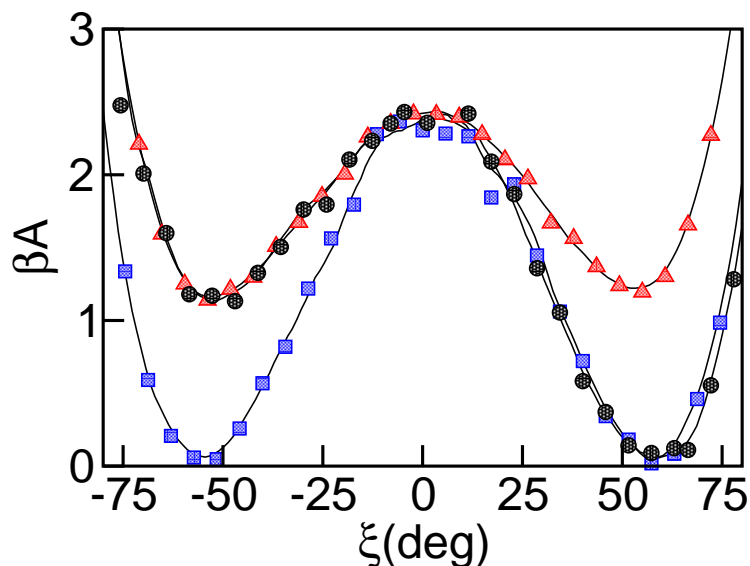


Figura 7.2: Perfiles de energía libre para la reacción esquematizada en la Ec. 7.1 (círculos negros) a $T = 50$ K. También se incluyen resultados para el intercambio de átomos de hidrógeno entre sitios conectivos y *dangling* en $I^- \cdot [H_2O]$ (triángulos rojos) y átomos de deuterio en $I^- \cdot [D_2O]$ (cuadrados azules).

Para completar el análisis, en la Fig. 7.2 también se incluyen perfiles simétricos para el intercambio entre posiciones conectada y *dangling* para átomos de hidrógeno en H_2O (triángulos rojos) y átomos de deuterio en D_2O (cuadrados azul). Estas traslocaciones involucran el pasaje sobre la estructura del estado de transición C_{2v} mostrada en la Fig. 7.1.b. Se puede apreciar que las magnitudes de las energías libres de las barreras calculadas para los reactivos y productos de la Ec. 7.1 son buenas estimaciones para las barreras correspondientes a los perfiles para H_2O y D_2O . Más importante aún, la reducción de $\sim 1,15 k_B T$ en la magnitud de la barrera de activación para el caso H_2O , en comparación con D_2O , demuestra las importantes modificaciones producidas por las diferentes magnitudes de las energías de punto cero y efectos de “tuneo” en agua liviana y pesada.

En la Ref. [133], se sugirió que la estabilización de H en las posiciones *dangling* estaba controlada por la magnitud de la frecuencia del modo de vibración intermolecular fuera del plano (“out-of-plane” o OP), que corresponde a rotaciones frustradas de la molécula de agua. A continuación se presentarán evidencias adicionales que soportan esta conclusión. Con este objetivo, consideremos nuevamente la aproximación armónica para ΔA [201]:

$$\Delta A \sim 2 \left[1 - (m_H/m_D)^{1/2} \right] (\langle T_{H_d} \rangle - \langle T_{H_c} \rangle) \quad , \quad (7.6)$$

donde $\langle T_{H_i} \rangle$ representa la energía cinética cuántica promedio del isótopo liviano en la posición i ($i = d, c$).

En la Tabla 7.2 se presentan resultados para $\langle T_{H_i} \rangle$ y $\langle T_{D_i} \rangle$ en el dímero de $I^- \cdot [HDO]$. Se puede apreciar que el acoplamiento coulombico con el I^- promueve un incremento de ~ 11 (~ 7) meV en la energía cinética total en el H(D) conectivo, en comparación con el átomo *dangling*, lo que, de acuerdo a la Ec. 7.6, confirma la estabilización de la última geometría.

Siguiendo análisis previos [112, 113], resulta útil descomponer la energía cinética en contribuciones proyectadas a lo largo de tres orientaciones ortogonales: (i) la primera, referida como $\langle T_i^{\parallel} \rangle$, corresponde a la dirección paralela al vector $\mathbf{r}_{OH}^{\text{cnt}}$; (ii) la segunda, $\langle T^{\text{IP}} \rangle$, corresponde a la dirección en el plano (“in-plane” o IP) perpendicular al vector OH; (iii) finalmente, la tercera corresponde a $\langle T^{\text{OP}} \rangle$, la dirección fuera del plano (OP) de la molécula de agua.

Tanto en la posición “c” como “d”, el incremento cuántico en la energía cinética media con

Tabla 7.2: Energía cinética promedio (meV) para átomos de H y D en nanoagregados acuosos conteniendo I^- , en diferentes posiciones conectivas.

$I^- \cdot [HOD]$			
	H_d	H_c	$H_d - H_c$
$\langle T_{H_i} \rangle$	139.1	149.8	-10.7
$\langle T_{H_i}^{\parallel} \rangle$	99.9	98.5	1.4
$\langle T_{H_i}^{IP} \rangle$	27.2	31.7	-4.5
$\langle T_{H_i}^{OP} \rangle$	11.9	19.5	-7.6
	D_d	D_c	$D_d - D_c$
$\langle T_{D_i} \rangle$	94.2	101.0	-6.8
$\langle T_{D_i}^{\parallel} \rangle$	72.2	68.9	3.3
$\langle T_{D_i}^{IP} \rangle$	15.5	18.9	-3.4
$\langle T_{D_i}^{OP} \rangle$	6.5	13.2	-6.7
$I^- \cdot [HOD]_n [H_2O]_{21-n}^a$			
	H_w	H_c	$H_w - H_c$
$\langle T_{H_i} \rangle / n$	153.2	151.1	2.1
$\langle T_{H_i}^{\parallel} \rangle / n$	98.6	99.8	-1.2
$\langle T_{H_i}^{IP} \rangle / n$	33.2	32.2	1.0
$\langle T_{H_i}^{OP} \rangle / n$	21.4	19.1	2.3
	D_w	D_c	$D_w - D_c$
$\langle T_{D_i} \rangle / n$	105.2	103.6	1.6
$\langle T_{D_i}^{\parallel} \rangle / n$	69.2	70.2	-1.0
$\langle T_{D_i}^{IP} \rangle / n$	21.2	20.4	0.8
$\langle T_{D_i}^{OP} \rangle / n$	14.8	13.0	1.8

^a Aquí, n se refiere al número de moléculas de agua en la primera esfera de solvatación del ion (ver texto).

respecto al resultado clásico, es decir $0,5\beta^{-1} \sim 2.15$ meV, se ve dominada por interacciones intramoleculares. En las posiciones conectivas, el potencial de estiramiento se ve “suavizado” por las atracciones coulombicas del ion, lo que promueve una pequeña disminución, $\sim 1\%$, de la correspondiente energía cinética. La diferencia entre $\langle T_{H_i}^{IP} \rangle$ reduce la tendencia paralela, pero es la diferencia entre las contribuciones OP la que domina la estabilización global del isótopo liviano en las posiciones *dangling* (ver datos en la cuarta columna). Utilizando los valores de energía cinética total para los átomo de H en la Ec. 7.6 se obtiene $\beta\Delta A \sim -1,4$, un valor que se compara favorablemente con las predicciones obtenidas a partir del muestreo no Boltzmaniano mencionado anteriormente.

Las consideraciones previas se ven claramente manifestadas en las características de los espectros infrarrojos. En la Fig. 7.3 se presentan resultados para las frecuencias relativas ω_{rel}^1 del espectro IR del dímero (Ec. 2.65). El panel superior contiene resultado para la banda del estiramiento. El gráfico de línea sólida corresponde a resultados de una trayectoria de 10 ns que incluye varios episodios de intercambio H-D entre posiciones *dangling* y conectivas. La forma del espectro puede

¹Las frecuencias se expresan relativas a la señal promedio entre el estiramiento simétrico y asimétricos del H_2O libre. Para el modelo q-TIP4P/F dicha frecuencia corresponde a $\bar{\omega}_{RPM D} = 3770$ cm^{-1} , mientras que la experimental es $\bar{\omega}_{exp} = 3707$ cm^{-1} .

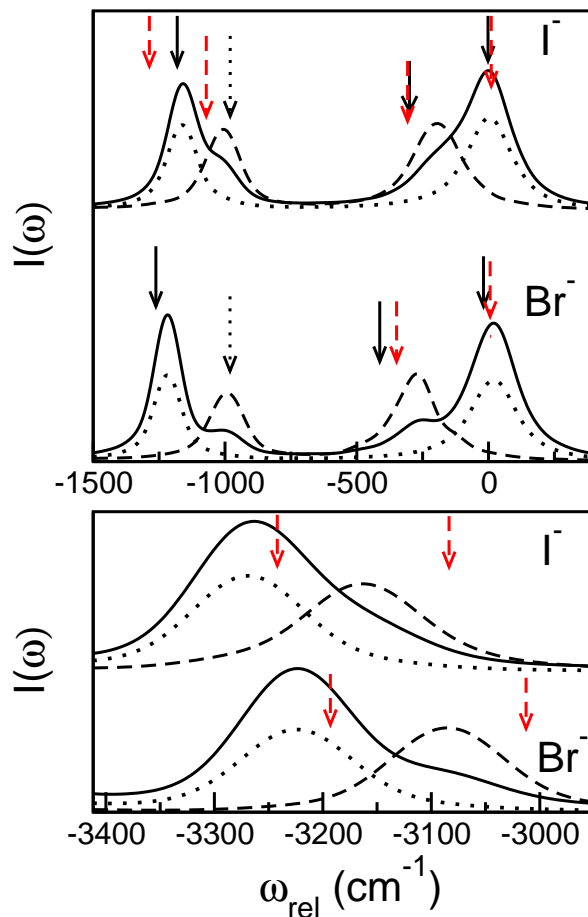


Figura 7.3: Panel superior: Frecuencias relativas calculadas de la banda del *stretching* para $X^- \cdot [HDO]$. Se muestran resultados correspondientes al espectro total: línea sólida; al conformero $X^- \cdot [H_cOD_d]$: líneas discontinua; y al conformero $X^- \cdot [D_cOH_d]$: líneas punteadas. Las flechas sólidas negras representan datos experimentales reportados en Ref. [134]. Las flechas discontinuas rojas son predicciones teóricas de Refs. [134] y [123]. La flecha punteada negra representa la frecuencia *dangling* experimental en $X^- \cdot [D_2O]$ de la Ref. [134]. Panel inferior: Igual que el panel superior para las frecuencias OP (ver texto). Todas las frecuencias se expresan relativas a la señal promedio entre el estiramiento simétrico y asimétrico del H_2O libre ($\bar{\omega}_{RPM D} = 3770 \text{ cm}^{-1}$; $\bar{\omega}_{exp} = 3707 \text{ cm}^{-1}$)

interpretarse en términos de dos bandas, a $\omega_{rel} \sim 0$ y -1200 cm^{-1} , que claramente corresponden a movimientos localizados de estiramiento OH y OD, respectivamente. Dentro de cada banda se pueden percibir, a su vez, dos sub-bandas que pueden atribuirse a movimientos que involucran átomos H_c y H_d o D_c y D_d . Esta correspondencia se manifiesta de manera más clara si uno divide la función de correlación temporal total en contribuciones a lo largo de intervalos temporales en los cuales los patrones de conectividad se preservan: La línea discontinua corresponde al espectro de la configuración $I^- \cdot [H_cOD_d]$ mientras que la línea punteada corresponde a $I^- \cdot [D_cOH_d]$.

Resulta interesante comparar las frecuencias relativas calculadas con los resultados experimentales. Excepto por la posición del pico conectivo de H, que se localiza $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ por encima del valor experimental, las otras señales concuerdan razonablemente bien, y son comparables a los resultados obtenidos a partir de cálculos cuánticos de alta sofisticación reportados en las Refs. [123] y [134]. Cabe destacar que el desacuerdo entre el pico conectivo de H y los datos experimentales se asemeja al observado en el capítulo 5 para el *stretching* de las moléculas simple-donoras-doble-aceptoras, lo que representa una clara limitación del modelo q-TIP4P/F.

En el panel inferior de la Fig. 7.3 se muestran los gráficos correspondientes a las bandas de los modos OP. Resulta claro que el gran corrimiento hacia el rojo observado en el gráfico de la línea punteada se debe a la formación de un puente hidrógeno entre el deuterio y el ion. Por otro lado, debido a que este modo está dominado principalmente por el desplazamiento del átomo conectivo [133], una estimación simple de la diferencia en los corrimientos para los dos isotómeros se puede obtener como:

$$\begin{aligned} \Delta(\omega_{\text{rel}}) &= \omega_{\text{rel}}^{\text{H}_c\text{OD}_a} - \omega_{\text{rel}}^{\text{H}_d\text{OD}_c} \\ &\sim \frac{4}{\hbar} (\langle T_{\text{H}_c}^{\text{OP}} \rangle - \langle T_{\text{D}_c}^{\text{OP}} \rangle) = 103,7 \text{ cm}^{-1} ; \end{aligned} \quad (7.7)$$

un valor que concuerda con el corrimiento observado en la Fig. 7.3, $\Delta(\omega_{\text{rel}}) = 101 \text{ cm}^{-1}$.

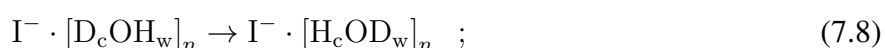
7.4. El nanoagregado de $\text{I}^- \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{21}$

En esta sección nos centraremos en el análisis de la solvatación isotópica preferencial de aniones en nanoagregados más grandes. Para ello, y como un caso típico, nos focalizaremos en el agregado $\text{I}^- \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{21}$. El objetivo principal es la caracterización de la competencia entre interacciones del tipo agua-agua y agua-ion, las cuales, a su vez, pueden controlar la estabilidad isotópica relativa en las posiciones donoras a lo largo de estos dos diferentes puentes hidrógenos.

La elección de este tamaño de agregado “intermedio” fue deliberada para evitar dos escenarios en los cuales uno podría anticipar que el campo de fuerzas aproximado podría resultar inapropiado: el primero consiste en pequeños agregados, en donde nuestro Hamiltoniano no bastaría para reproducir el sinnúmero de estados estables de baja energía presentes en la superficie de energía potencial que caracterizan *clusters* con menos de 10 moléculas de agua [123, 129]. Estas estructuras están controladas por sutilezas originadas de los efectos de muchos cuerpos que están ausentes en el presente tratamiento. En segundo lugar, el uso directo del presente campo de fuerza en el análisis de agregados mesoscópicos más grandes también sería debatible debido a la ausencia de efectos de polarización que se creen controlan la posición del ion, diferenciando estados de solvatación superficiales de internos [206–210].

El punto de partida involucra la obtención de una serie de condiciones iniciales para el *cluster* de $\text{I}^- \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{21}$ a $T = 50 \text{ K}$, mediante el empleo de un esquema de “replica exchange” [195, 196, 202, 211]. En este sentido, se realizaron simulaciones para un conjunto de 15 replicas no interactuantes, simuladas de manera clásica por espacio de 10 ns y termalizadas a temperaturas comprendidas en el intervalo 50 K a 250 K. A intervalos regulares del orden de 10 ps, se realizaron intentos de intercambio de configuraciones controlado por un algoritmo de tipo Metropolis [199]. Luego de una termalización apropiada, se utilizaron 10 configuraciones estadísticamente independientes correspondientes a la menor temperatura como condiciones iniciales para realizar las simulaciones cuánticas canónicas. En la Fig. 7.1.c se presenta una configuración representativa; la misma puede ser descrita en términos de un dominio irregular de agua que contiene un soluto iónico. Típicamente, la primera esfera de solvatación del ion luce incompleta y comprende de $n \sim 7 - 8$ moléculas de agua actuando como doble donoras de puente hidrógenos al I^- y a una molécula de agua vecina en la segunda esfera de solvatación. Desde un punto de vista dinámico, en este régimen térmico, el agregado exhibe características sólidas, con ausencia de movimientos difusivos.

A partir de estas configuraciones iniciales, se examinaron intercambios H-D simultáneos en el conjunto de n moléculas de agua pertenecientes a la primera esfera de solvatación del ion, es decir:



donde, en la Ec. 7.8, el superíndice “w” indica un átomo actuando como donador de puente hidrógeno a una molécula de agua en la segunda esfera de solvatación (ver Fig. 7.1.c). La energía libre asociada a

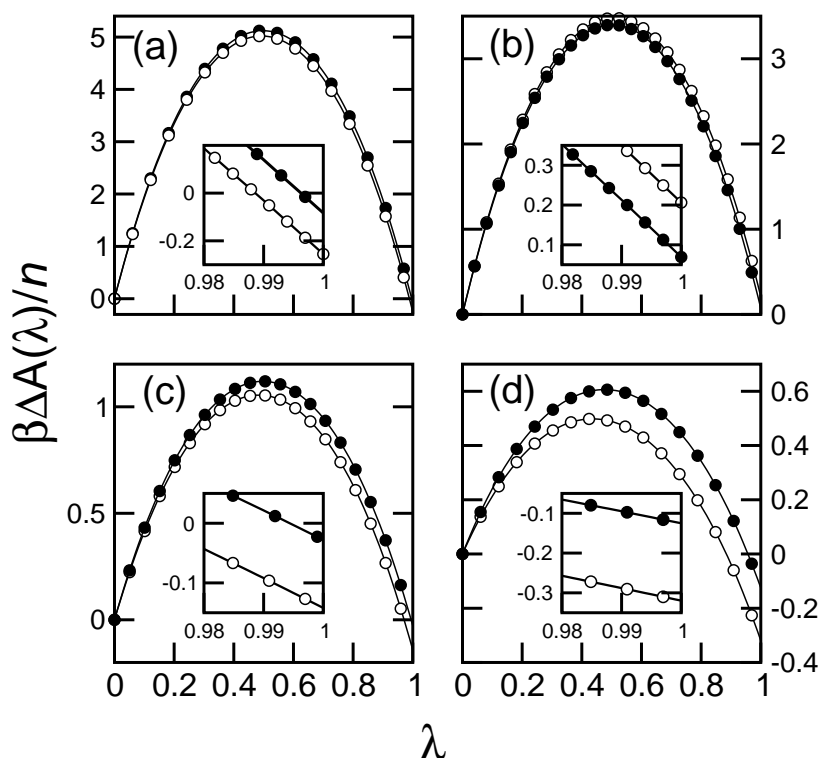


Figura 7.4: Integrales acumulativas para la diferencia de energía libre total y proyectada asociada al intercambio isotópico mostrado en la Ec. 7.8. (a): energía libre total; (b): proyección paralela; (c): proyección en el plano (IP); (d): proyección fuera del plano (OP) Círculos blancos: $I^- \cdot [H_2O]_n$; círculos negros: $Br^- \cdot [H_2O]_n$. En los gráficos insertados se muestran áreas cercanas de $\lambda = 1$.

la transformación previa se estimó de manera similar a la descrita en el capítulo anterior, utilizando un esquema de integración termodinámica [200].

En la Fig. 7.4 se presentan resultados para las integrales acumulativas del tipo:

$$\Delta A(\lambda) = \int_0^\lambda \frac{\partial A(\lambda')}{\partial \lambda'} d\lambda' . \quad (7.9)$$

En el panel (a) se incluyen resultados para la diferencia de energía total mientras que en los paneles (b) a (d) se presentan las correspondientes proyecciones. En todos los casos, en los gráficos insertados se puede ver con mayor claridad las regiones correspondientes a la transformación completa de la masa, es decir, $\Delta A(\lambda = 1)$. El análisis simultáneo de los datos en la Tabla 7.2 es instructivo: puede apreciarse que la diferencia positiva en $\langle T_{H_w} \rangle - \langle T_{H_c} \rangle$ anticipa la preferencia del isótopo liviano a ubicarse en posiciones adyacentes al soluto iónico. Sin embargo, la magnitud de la diferencia previa es significativamente menor que la observada para $\langle T_{H_d} \rangle - \langle T_{H_c} \rangle$, en donde se contrastan posiciones conectadas y *dangling*. Este hecho es esperable, dado que, en este caso, la comparación se establece entre átomos donores que participan en uniones hidrógeno de fuerza comparable. El gráfico en el panel (a) (círculos blancos) confirma esta tendencia y muestra una diferencia de energía libre por puente hidrógeno cinco veces menor, $\beta \Delta A/n \sim -0,25$.

La disección de ΔA y de la energía cinética en diferentes contribuciones proyectadas provee información adicional relevante: (i) la contribución de las proyecciones paralelas es de signo opuesto respecto a las otras dos, y revela que, a lo largo de esta dirección, las uniones hidrógeno agua-agua son mayores y, consecuentemente, la dispersión espacial debería ser mayor que aquella en la que el I^- actúa como donador; (ii) el modo dinámico OP nuevamente es el responsable de la estabilización global del isótopo liviano en puentes hidrógenos $I^- \cdots HO$.

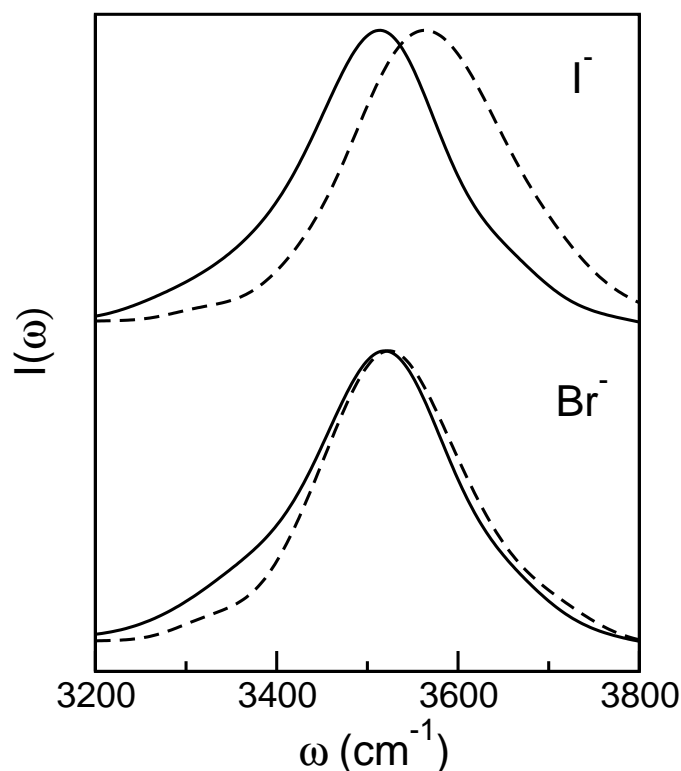


Figura 7.5: Espectros de absorción RPMD para $X^- \cdot [H_2O]_{21}$ a $T = 50$ K ($X = I, Br$). Sólo se muestran señales pertenecientes al estiramiento O-H para moléculas en la primera esfera de solvatación del soluto. Líneas sólida: conectividad $O \cdots HO$; línea discontinuo: conectividad $X^- \cdots HO$. Para facilitar la comparación, los espectros fueron normalizados para igualar la intensidad máxima.

Una característica adicional que confirma las tendencias anteriores se presenta en la Fig. 7.5. En el panel superior se muestran las bandas del estiramiento OH correspondientes a estas dos uniones hidrógenos diferentes. Para extraer señales más claras, los resultados mostrados en la Fig. 7.5 se basan en simulaciones en las cuales todos los hidrógenos fueron transformados en D, a excepción de aquellos localizados en los modos dinámicos de interés. Se puede apreciar que los picos correspondientes a $O \cdots HO$ (línea sólida) aparecen ~ 50 cm^{-1} corridos hacia el rojo con respecto al pico correspondiente a $I^- \cdots HO$ (línea discontinua). Curiosamente, los desplazamientos mencionados son similares a los reportados por Kropman *et al.* [135] para los estiramientos vibracionales $X^- \cdots HO$ en solución. Resulta interesante remarcar que esta última tendencia va en contra de los resultados experimentales reportados para *clusters* pequeños, tales como, por ejemplo, el trímero $I^- \cdot [H_2O]_2$. En este caso, las señales del estiramiento OH a lo largo del puente hidrógeno iónico presenta mayores corrimientos hacia rojo que aquellos localizados en uniones entre aguas [118]. De esta manera, puede concluirse que la presencia de un número mayor de moléculas de agua induce interacciones agua-agua más fuertes, a expensas de uniones iónicas débiles, muy probablemente como resultado de una competencia energética.

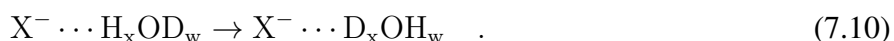
Antes de cerrar nuestro análisis en nanoagregados acuosos, comentaremos acerca de los cambios en la estabilización isotópica a medida que consideramos solutos iónicos más pequeños. En la Tabla 7.1 y en la Fig. 7.3 se presentan resultados cuánticos para los parámetros geométricos del mínimo global y las frecuencias relativas en el espectro IR del dímero $Br^- \cdot [H_2O]$. La calidad del acuerdo sigue siendo comparable al que se observa para el caso del $I^- \cdot [H_2O]$. Los gráficos en la Fig. 7.2 (círculos negros) muestran que, en el agregado de $Br^- \cdot [H_2O]_{21}$, la energía libre global y las proyecciones para la estabilización del H se ven reducidas en un factor de $\sim 2-3$, en comparación con el resultados

encontrado para $I^- \cdot [H_2O]_{21}$. Al mismo tiempo, el corrimiento en las señales del espectro IR RPMD mostradas en el panel inferior de la Fig. 7.5 se ve reducido a $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$, pero sigue siendo comparable a los resultados experimentales en agua *bulk* [135]. La interpretación física de estas tendencias es sencilla, si uno tiene en cuenta la mayor fuerza del enlace iónico $Br^- \cdots HO$, más comparable a la que prevalece en las interacciones agua-agua. Como tal, la estabilización del átomo liviano en las cercanías de solutos iónicos de menor tamaño debería ir disminuyendo progresivamente, una tendencia que coincide con la observada en medidas de celdas electroquímicas [212] y en fraccionamientos H/D en fases gaseosas y en solución [213].

7.5. Fases Condensadas

Para finalizar con el análisis de la solvatación isotópica preferencial, en esta sección analizaremos si los efectos isotópicos observados en los nanoagregados a bajas temperaturas, también se manifiestan en fases condensadas a temperatura ambiente. Para ello, analizaremos las características de la unión hidrógeno en las cercanías de haluros simples X^- [$X = F, Cl, Br, I$] y, en particular, centraremos la atención en la estabilidad termodinámica relativa de los patrones de coordinación $X^- \cdots HOD$ y $X^- \cdots DOH$.

Nuevamente comenzaremos el análisis examinando la diferencia de energía libre ΔA asociada a la reacción en solución:



En la ecuación previa, el subíndice $x(w)$ representa a los sitios que actúan como donores de puentes hidrógeno a la especie $X^- (W)$. En sistemas de fases condensada, la solvatación preferencial isotópica se suele expresar normalmente en términos del fraccionamiento $\alpha = e^{-\beta \Delta A}$. Recientemente, Chen *et al.* [214] han propuesto un esquema muy eficiente para evaluar α , basado en la consideración de un estimador dependiente de coordenadas escaladas:

$$\alpha = \frac{\langle \mathcal{Z}_{m_H, m_D}^{SC} \rangle_{X, m_H}}{\langle \mathcal{Z}_{m_H, m_D}^{SC} \rangle_{W, m_H}} \quad ; \quad (7.11)$$

donde

$$\mathcal{Z}_{m_H, m_D}^{SC} = \exp \left[-\frac{\beta}{P} \sum_{k=1}^P V(\tilde{\mathbf{r}}_1^{(k)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(k)}) - V(\mathbf{r}_1^{(k)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(k)}) \right] \quad . \quad (7.12)$$

En la ecuación previa, $V(\mathbf{r}_1^{(k)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(k)})$ representa la energía potencial del sistema en el tiempo imaginario k -ésimo, evaluada con las coordenadas cartesianas de las partículas fijas en $\{\mathbf{r}_N^{(k)}\}$. De manera similar, $V(\tilde{\mathbf{r}}_1^{(k)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(k)})$ representa la energía potencial evaluada con las mismas coordenadas, a excepción del sitio en el que se lleva a cabo la transformación de masa $m_H \rightarrow m_D$, arbitrariamente identificada aquí como la partícula 1. La posición de esta partícula se reescala según:

$$\tilde{\mathbf{r}}_1^{(k)} = \mathbf{r}_1^{\text{cnt}} + \sqrt{\frac{m_H}{m_D}} \left(\mathbf{r}_1^{(k)} - \mathbf{r}_1^{\text{cnt}} \right) \quad . \quad (7.13)$$

En la Ec. 7.13, $\mathbf{r}_1^{\text{cnt}}$ representa el centroide asociado a la partícula 1.

Los promedios canónicos que aparecen en el numerador y denominador de la Ec. 7.11 representan promedios condicionales del tipo:

$$\langle \cdots \rangle_{\mathcal{A}, m_H} = \frac{\langle \eta_{\mathcal{A}}(\{\mathbf{r}_N^{\text{cnt}}\}) \cdots \rangle_{m_H}}{\langle \eta_{\mathcal{A}}(\{bfq_N^{\text{cnt}}\}) \rangle_{m_H}} \quad (7.14)$$

que son obtenidos fijando las masas de las partículas livianas en m_H . De esta manera, los dos estimadores de la Ec. 7.11 pueden calcularse al mismo tiempo, a lo largo de una simulación en la

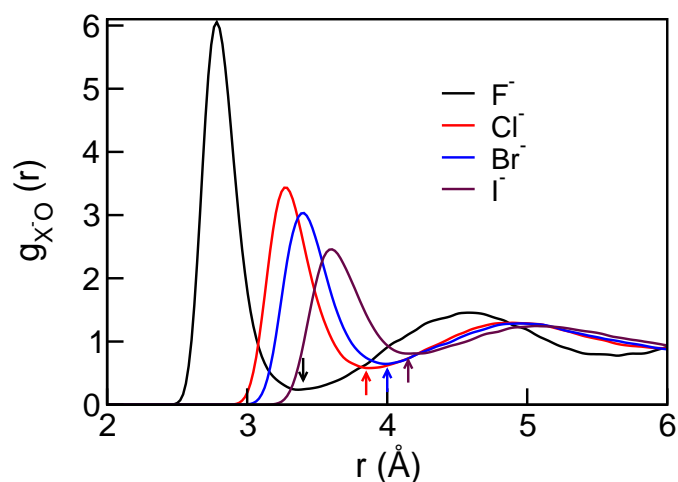


Figura 7.6: Función de distribución radial ion-oxígeno para soluciones acuosas a temperatura ambiente. Las flechas indican las distancias de corte O-X⁻ usadas en la definición de uniones hidrógeno iónicas (ver texto).

que todas las moléculas corresponden a H₂O. La función característica $\eta_{\mathcal{A}}(\{\mathbf{r}_N^{\text{cnt}}\})$ determina el subespacio de las fases asignado a especies del tipo \mathcal{A} . En este caso, $\eta_{\mathcal{A}}(\{\mathbf{r}_N^{\text{cnt}}\})$ vale uno si el átomo seleccionado actúa como donador de puente hidrógeno a una especie \mathcal{A} ($\mathcal{A} = \text{W}, \text{X}$) y cero en otro caso. Siguiendo trabajos previos [56, 215, 216], las uniones hidrógeno se definieron en términos de criterios geométricos. En particular, una molécula de agua se consideró unida a un dado soluto X⁻, si la distancia oxígeno-haluro se encontró dentro de la primera esfera de solvatación, es decir, $r_{\text{OX}^-} \leq r_{\text{min}}$, y si el ángulo H-O-X⁻ es $\theta_{\text{HOX}^-} \leq 30^\circ$. Un criterio similar se adoptó para determinar uniones hidrógeno agua-agua, pero en este caso la distancia de corte O-O fue de $r = 3,5 \text{ \AA}$. Los valores para r_{min} se obtuvieron a partir de las funciones de distribución radial, que se muestran en la Fig. 7.6.

En la segunda columna de la Tabla 7.3 se presentan los resultados obtenidos para el fraccionamiento en soluciones acuosas en condiciones ambientales. A primera vista, se puede apreciar que el resultado para F⁻ contrasta con el resto de los haluros y revela que la coordinación F⁻ ··· DOH es más estable que el patrón alternativo F⁻ ··· HOD. En el resto de la serie, la estabilidad relativa se revierte, y los haluros exhiben solvatación preferencial descrita en términos de la conformación X⁻ ··· HOD; por otro lado, este fenómeno se vuelve más marcado cuanto más grande es el tamaño del ion considerado.

En este punto resulta interesante llevar a cabo la comparación entre nuestras predicciones teóricas y los resultados experimentales para α , obtenidos a partir de equilibrios líquido-vapor [213, 217]. Éstos últimos corresponden al siguiente equilibrio entre especies conectadas y en el *bulk*:



donde los superíndices “con” y “blk” denotan sitios conectados al ion y al solvente *bulk*, respectivamente. Si uno desprecia las eventuales modificaciones entre las características de la unión agua-agua en las cercanías del soluto y en el *bulk*, el proceso mostrado en la Ec. 7.10 y 7.15 deberían ser equivalentes. La información experimental se presenta en la tercera columna de la Tabla 7.3; la dispersión en los datos reflejan modificaciones debidas a la presencia de contraiones, una característica que no exploramos en el presente estudio. Resulta interesante destacar que nuestras predicciones capturan no sólo el orden de magnitud correcto del efecto isotópico sino también reproducen las tendencias experimentales a lo largo de la serie de haluros. Desafortunadamente, no fue posible encontrar información experimental de α para el caso singular del F⁻. Sin embargo, y con

Tabla 7.3: Diferencia de energía libre para el intercambio isotópico mostrado en la Ec. 7.10.

Ion	$-10^3 \ln \alpha$		ΔA^a	
F ⁻	-46 ± 2		-1.18 ± 0.05^c	-1.46^d
Cl ⁻	6 ± 2	6 - 14 ^b	0.15 ± 0.05^c	0.18^d
Br ⁻	17 ± 2	13 - 16 ^b	0.44 ± 0.05^c	0.41^d
I ⁻	25 ± 1	18 - 19 ^b	0.64 ± 0.03^c	0.88^d

^a Las energías están expresadas en meV. ^b A partir de la Ref. [213], despreciando la contribución de las especies catiónicas. ^c A partir de la Ec. 7.11. ^d A partir de la aproximación armónica.

el objeto de confirmar el cambio cualitativo en la estabilidad isotópica encontrada en las simulaciones, uno puede considerar ilustrativas medidas experimentales de celda electroquímicas que muestran que NaF, KF y LiF exhiben una energía libre más alta en H₂O que en D₂O [212]. A pesar de que esta información termodinámica no se puede comparar con la obtenida en este trabajo de manera directa, corroboraría una ganancia en estabilidad al pasar de una coordinación del tipo F⁻ ··· HO a una del tipo F⁻ ··· DO.

Estimaciones para ΔA evaluadas a partir de la Ec. 7.11 y de la aproximación armónica (Ec. 7.6) se presentan en las dos últimas columnas de la Tabla 7.3. El acuerdo general entre ambas metodologías aparece como razonable, con excepción quizás de los dos casos límites. Como posibles explicaciones que den cuenta de estas discrepancias se pueden considerar, al menos, dos razones: (i) para el caso del F⁻, la naturaleza fuertemente no-armónica del campo de fuerza potencial efectivo que actúa sobre el protón donador, que difícilmente pueda ser descrito apropiadamente dentro de una aproximación armónica; (ii) la ausencia de efectos de polarización en el Hamiltoniano utilizado, para el caso del I⁻, que deben de ser tenidos en cuenta para una comparación cuantitativa. Sin embargo, la calidad del acuerdo encontrado entre las predicciones teóricas y los valores experimentales sugiere que el tratamiento aproximado utilizado para la descripción de las interacciones inter-partículas es suficiente para capturar los elementos físicos esenciales del fenómeno a lo largo de la serie completa de haluros.

Los resultados para $\langle T_{H_A} \rangle$ y las correspondientes proyecciones se presentan en la Tabla 7.4. La inspección de los datos de la tabla revela las siguientes características: (i) en primer lugar, los datos de la columna 2 muestran que la energía cinética global de los átomos de H que participan en uniones iónicas exhiben un gradual incremento a medida que el tamaño del haluro disminuye; (ii) por otro lado, las energías correspondientes a uniones W-W que conectan la primera y la segunda esfera de solvatación no presentan prácticamente ningún cambio (columnas 3, 5, 7 y 9), y son comparables a los valores reportados para el agua pura (última fila); (iii) en contraste, la tendencia en los valores de $\langle T_{H_X}^{\parallel} \rangle$ (columna 4) es la opuesta, mostrando una disminución a medida que la fuerza del enlace iónico aumenta; (iv) nuevamente, las diferencias entre $\langle T_{H_X} \rangle$ y $\langle T_{H_W} \rangle$ – y consecuentemente, el valor final de ΔA – están determinadas por las contribuciones debidas a las direcciones perpendiculares a la dirección O-H.

Las características presentadas en el párrafo anterior pueden interpretarse a partir de argumentos cuánticos básicos que relacionan la energía cinética promedio con la deslocalización espacial de la partícula descrita aquí en términos del tamaño del polímero isomórfico. En efecto, a medida que el tamaño del haluro disminuye, el acoplamiento coulombico soluto-solvente aumenta, lo que resulta en uniones hidrógeno más fuertes y en una reducción de la curvatura de la interacción intramolecular O-H en la dirección paralela. De esta manera, y tomando como referencia lo observado en moléculas aisladas, estas modificaciones en la interacción efectiva resultaría en una elongación del polímero en la dirección O-H, lo que, a su vez, disminuiría la contribución paralela a la energía cinética cuántica. La descripción a lo largo de las direcciones perpendiculares es la opuesta. En primer lugar, es interesante

Tabla 7.4: Energía cinética cuántica promedio y sus proyecciones para átomos de H participando en diferentes uniones.^a

Ion	$\langle T_{H_X} \rangle$	$\langle T_{H_W} \rangle$	$\langle T_{H_X}^{\parallel} \rangle$	$\langle T_{H_W}^{\parallel} \rangle$	$\langle T_{H_X}^{\text{IP}} \rangle$	$\langle T_{H_W}^{\text{IP}} \rangle$	$\langle T_{H_X}^{\text{OP}} \rangle$	$\langle T_{H_W}^{\text{OP}} \rangle$
F ⁻	156.6	154.1	95.1	99.0	36.2	33.6	25.3	21.5
Cl ⁻	153.7	154.0	99.2	98.9	33.3	33.5	21.2	21.6
Br ⁻	153.3	154.0	99.8	98.9	32.9	33.5	20.6	21.6
I ⁻	152.6	154.1	100.4	98.8	32.4	33.6	19.8	21.7
bulk ^b		154.1		98.8		33.7		21.6

^a Las energías se expresan en meV. ^b Datos correspondientes a agua pura *bulk*.

notar que los valores de $\langle T^{\text{IP}} \rangle$ y $\langle T^{\text{OP}} \rangle$ son entre tres y cuatro veces menores que los asociados a $\langle T^{\parallel} \rangle$, lo que implica que pueden ser relacionados con movimientos libracionales mucho más “suaves” (en términos de curvatura) de moléculas ubicadas en la esfera de solvatación del haluro. Bajo estas circunstancias, la presencia de acoplamiento coulombico soluto-solvente fuertes llevaría a un gradual incremento en la direccionalidad del enlace iónico, y a una reducción en la correspondiente extensión espacial del protón. De cualquier manera, los datos en la Tabla 7.4 indican que, a lo largo de la secuencia I⁻, Cl⁻, Br⁻, el grado de confinamiento a lo largo de direcciones perpendiculares sigue siendo menos marcado que el registrado a lo largo de un enlace O ··· HO típico en agua pura. Para la coordinación con F⁻, el escenario cambia y la contribución perpendicular sobrepasa la registrada en un enlace W-W. El escenario que emerge de este análisis indica que esta delicada competencia entre componentes paralelas y perpendiculares de la energía cinética resulta el elemento clave que controla la solvatación isotópica preferencial en especies iónicas.

Las características previas también pueden inferirse, al menos en parte, a través del análisis de las señales espectroscópicas IR [135, 137] y Raman [138]. Para establecer una conexión directa entre los resultados experimentales y simulados, hemos llevado a cabo simulaciones sobre un sistema “auxiliar”, que comprende un anión infinitamente diluido en un solvente compuesto exclusivamente de moléculas de HDO. En este sentido, las señales correspondientes a los modos de estiramiento de las moléculas participando en configuraciones X⁻ ··· DOH y X⁻ ··· HOD pueden ser claramente desacopladas. Esta simplificación, a su vez, evita la consideración de señales superpuestas derivadas de movimientos de estiramientos colectivos, que prevalecerían en simulaciones más realistas con solventes mixtos, que combinan como componentes mayoritarios H₂O o D₂O.

En el panel superior de la Fig. 7.7 se presentan resultados correspondientes a las bandas IR de alta frecuencia obtenidas a partir de un muestreo restringido a las moléculas de HOD pertenecientes a la primera esfera de solvatación (círculos). El espectro muestra dos sub-bandas anchas, localizadas en $\omega \sim 3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega \sim 2450-2600 \text{ cm}^{-1}$, que corresponden a los movimientos de estiramiento localizados en grupos O-H y O-D, respectivamente. Para el caso del F⁻, las posiciones de ambas sub-bandas están claramente desplazadas hacia el rojo con respecto a las correspondientes señales para el I⁻, lo que confirma la naturaleza más fuerte de la unión iónica en solutos más pequeños. La descomposición de la señal IR en contribuciones de moléculas con diferentes conectividades iónicas provee detalles adicionales: Para el caso del F⁻, la frecuencia más alta de la sub-banda del O-H localizada en $\omega \sim 3490 \text{ cm}^{-1}$ (línea punteada) incluye contribuciones de movimientos del H localizado principalmente a lo largo de enlaces O ··· HO, conectando la primera y la segunda esfera de solvatación. Es interesante resaltar que este rango de frecuencias prácticamente coincide con el observado en agua pura para el estiramiento O-H (línea continua) que, incidentalmente, aparece un poco, $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, desplazado hacia el azul con respecto al resultado experimental (flecha continua) [135]. Las contribuciones de los modos a lo largo de uniones iónicas son predominantes en la región

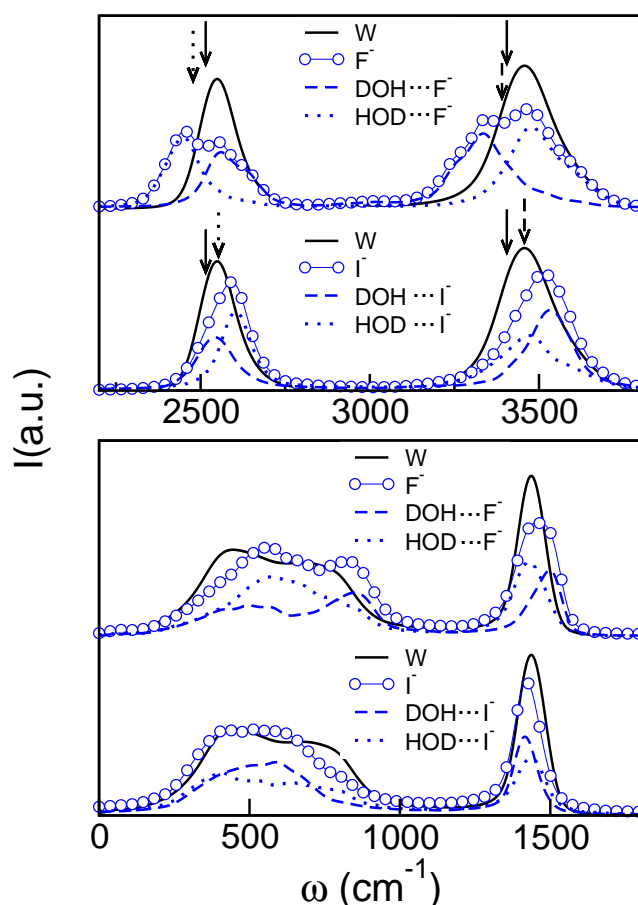


Figura 7.7: Panel superior: Bandas del estiramiento del espectro IR de HOD en la primera esfera de solvatación de F^- y I^- (círculos azules). También se muestran los resultados correspondientes a moléculas con diferentes conectividades iónicas (líneas discontinua y punteada). La línea continua corresponde a los resultados de agua pura. Las flechas indican las posiciones de las bandas experimentales: HDO: D_2O y HDO: H_2O (continua) [135, 137]; 6 M KF y NaI en HDO: D_2O (discontinua) [135]; ~ 4 M KF y KI en HDO: H_2O (punteada) [137]. Panel inferior: igual que el panel superior pero para la zona de baja frecuencia del espectro IR.

de baja frecuencia de las sub-bandas, localizada en $\omega \sim 3330 \text{ cm}^{-1}$ (línea discontinua). Para el caso del I^- , la posición de las dos señales se intercambia y la contribución de mayor frecuencia ahora corresponde a los modos localizados a lo largo de uniones $I^- \cdots HO$, que aparecen $\Delta\omega \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ desplazadas hacia el azul, con respecto a las señales del solvente puro. La inspección de las sub-bandas correspondientes al estiramiento O-D revelan resultados que son la imagen especular de aquellos encontrados en las sub-bandas del O-H. Resulta interesante resaltar que todas estas tendencias en los desplazamientos de los picos para ambas sub-bandas están de acuerdo con la información experimental reportada en las Refs. [135] y [137] (flechas discontinua y punteada).

El panel inferior de la Fig. 7.7 contiene resultados correspondientes a las bandas de baja frecuencia del espectro. La caracterización de estas sub-bandas no es tan clara como en el caso previo debido a que están involucrados una variedad de modos colectivos que involucran tanto modos libracionales como traslacionales [218]. De cualquier manera, uno todavía puede percibir claramente que las tendencias generales en los desplazamientos de las frecuencias son opuestas a las encontradas previamente para los modos de estiramiento. De esta manera, este nivel crudo de interpretación basado en la correspondencia directa entre (i) por un lado, modos de estiramiento y proyecciones paralelas de la energía cinética cuántica y (ii) por el otro, modos torsionales/libracionales y proyecciones

perpendiculares, parece ser suficiente para corroborar las conclusiones anteriores referidas a los orígenes de la solvatación isotópica preferencial de especies iónicas simples.

Capítulo 8

Conclusiones

En este capítulo presentaremos un resumen de los resultados y conclusiones principales de este trabajo.

8.1. Dinámica de Solvatación Acuosa

Se examinaron los efectos derivados de la incorporación explícita de fluctuaciones cuánticas nucleares en aspectos de equilibrio y dinámicos pertinentes a la solvatación de un soluto esférico a temperatura ambiente. Un análisis basado en las características de las correlaciones espaciales soluto-solvente reveló que dichos efectos producen modificaciones despreciables en la estructura de solvatación para los solutos neutros y cargados positivamente. Las modificaciones fueron más evidentes en el caso de aniones y se manifestaron claramente en las características del primer pico de $g_{s-H}(r)$, el cual se volvió más ancho y se desplazó hacia mayores distancias.

Para el modelo rígido de agua, los efectos cuánticos nucleares promovieron mayores decaimientos iniciales de los procesos de relajación, los cuales son operados por movimientos libracionales de alta frecuencia. Por otro lado, las oscilaciones subsecuentes en la función de correlación $S(t)$ presentaron pequeñas reducciones en las frecuencias características. Estas características fueron más evidentes en el caso de la solvatación catiónica, debido al carácter sobrearmortiguado observado en el régimen dinámico. A pesar del incremento del $\sim 50\%$ reportado para el efecto cuántico en el coeficiente de difusión de agua SPC/E pura [156], los presentes resultados no mostraron modificaciones significativas en las colas de la relajación, un hecho que puede ser atribuido a la prevalencia de movimientos locales de las moléculas involucradas en el proceso.

A partir de los tiempos característicos de solvatación, obtenidos como integrales temporales de las relajaciones, se puede concluir que los efectos cuánticos tienden a acelerar la respuesta del solvente, debido a la reducción en la rigidez de la arquitectura de uniones hidrógeno. Estas modificaciones dinámicas son más marcadas en el caso de las especies catiónicas. El análisis de la deslocalización espacial de los sitios H situados en la primera esfera de solvatación provee argumentos físicos que corroboran esta tendencia. En particular, la magnitud de la dispersión espacial para átomos de H en moléculas localizadas en enlaces $S^- \cdots H-O$ es $\sim 65\%$ menor que la que se encuentra para los sitios H pertenecientes a la esfera de solvatación más cercana a las especies S^+ . Esta menor dispersión cuántica, a su vez, reduciría el impacto de la cuantización en la dinámica de solvatación para especies S^- , haciendo que la misma sea más parecida a la encontrada en simulaciones con descripciones clásicas de los núcleos.

Por otra parte, la incorporación de flexibilidad en el Hamiltoniano del agua ralentiza la dinámica de solvatación. Este retardo puede atribuirse al mayor número de grados de libertad involucrados en el proceso de relajación. Para relajaciones del tipo \mathcal{C} , los cambios en los tiempos característicos de solvatación se correlacionan con modificaciones similares a las reportadas para la dinámica orientacional del solvente puro [156]. Por otro lado, en el modelo flexible existe una *competencia*

entre efectos opuestos que reducen el impacto de las fluctuaciones cuánticas nucleares sobre los tiempos característicos de solvatación. Este fenómeno no se observó en el modelo rígido debido a que en este último se restringe la cuanticidad en la dirección del enlace O-H mediante la aplicación de vínculos.

Por último, dentro de la perspectiva cuántica presente, se analizó también la calidad de las predicciones obtenidas a partir de teorías lineales. Los resultados cuánticos muestran que las funciones de correlación temporal de equilibrio para el *gap* energético del solvente resultan una pobre aproximación para relajaciones del tipo \mathcal{A} ; por el contrario, las mismas reproducen de manera más fidedigna las características principales de la curva $S(t)$ para procesos de tipo \mathcal{C} y proveen una estimación para τ_{slv} que difiere del valor exacto de no-equilibrio en no más del $\sim 25\%$.

8.2. Dinámica de Uniones Hidrógeno

Se llevó a cabo un análisis de los efectos derivados de la inclusión de las fluctuaciones cuánticas nucleares en la estructura y la dinámica de uniones hidrógeno en H_2O y D_2O . En lo que respecta a la arquitectura de uniones hidrógeno, se observó que la inclusión de cuanticidad nuclear conlleva una reducción en las energías características que describen la ruptura y formación de uniones hidrógeno. Como es de esperar, estos efectos son más marcados para H_2O , pero en D_2O también se observaron reducciones apreciables.

Por otro lado, la magnitud de la dispersión espacial del protón afecta considerablemente a las fracciones de polímeros unidos, manifestada por la marcada variación de la superficie de energía potencial bidimensional considerada, particularmente evidente a lo largo de la variable $\cos\theta$ y, en mucha menor escala, a lo largo de la distancia O-O.

En el ámbito temporal, el debilitamiento de la estructura de uniones hidrógeno se vio reflejado en una disminución en los tiempos característicos de formación/ruptura de uniones, definidos en términos de integrales temporales de funciones de correlación temporal. Los efectos cuánticos son algo más marcados para el caso del H_2O que para el D_2O , llegando al $\sim 10\%$ para el isótopo más liviano. Los resultados resultaron prácticamente independientes de la definición intermitente o continua de unión hidrógeno utilizada.

8.3. Estructura y Dinámica de $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a Bajas Temperaturas

Se analizaron las modificaciones derivadas de la inclusión de efectos cuánticos nucleares en la estructura S_4 del octámero de agua $[\text{H}_2\text{O}]_8$ a $T = 50$ K. Estos resultados proveen una estimación de la importancia de los efectos nucleares cuánticos en la descripción de características dinámicas y estructurales del octámero de agua a bajas temperaturas y, en particular, demuestran la fuerte correlación de las características de las fluctuaciones cuánticas del protón con el ambiente local de uniones hidrógeno. En un contexto general, se ha verificado que la incorporación explícita de dichas fluctuaciones promueven un debilitamiento global de las uniones hidrógeno del nanoagregado. Esto puede percibirse en las elongaciones de $\sim 0,1 - 0,2$ Å observadas en las aristas de la estructura cúbica, en comparación con los resultados clásicos. Por otra parte, desde una perspectiva cuantitativa, las características del enlace donador de cada molécula individual controlan la magnitud de dichas modificaciones. Debido a restricciones estéricas, las uniones a lo largo de moléculas doble-donoras-simple-aceptoras (DDSA) son más débiles que las correspondientes a moléculas simple-donoras-doble-aceptoras (SDDA). Como consecuencia, estas últimas exhiben tanto la distancia intramolecular más larga (a lo largo del hidrógeno conectivo) como la más corta (OH_{dngl}). Efectos combinados de las interacciones intramoleculares y las características locales del acoplamiento coulombico intermolecular conllevan a un incremento en la dispersión espacial de los hidrógenos *dangling*, los que, debido a su carácter “libre”, presentan mayores anisotropías en la distribución espacial. El

resultado neto de esta compleja competencia puede ser interpretado en términos de una pequeña pero distintiva modificación en los momentos dipolares individuales. Debido a su carácter doble donador, las moléculas DDSA exhiben los mayores efectos de polarización.

Las predicciones cuánticas para las posiciones de los picos de mediana y alta frecuencia de la banda del *stretching* del espectro IR de $[\text{H}_2\text{O}]_8$ resultaron bastante precisas comparadas a los resultados experimentales. Los chequeos de consistencia para validar la dinámica generada por la aproximación RPMD, llevada al ámbito de “tiempos imaginarios”, corroboran que este acuerdo no es fortuito. El acuerdo es menos satisfactorio para la sub-banda de baja frecuencia del *stretching*, posiblemente debido a limitaciones del modelo q-TIP4P/F utilizado, aunque problemas similares se han encontrado en otros tratamientos mucho más rigurosos del campo de fuerzas [78, 188]. El análisis complementario del espectro de modos normales instantáneos (MNI) revela un aumento en las frecuencias inestables cuando se cuantizan los núcleos, un hecho que podría abrir la posibilidad de nuevos caminos para la dinámica difusiva a bajas temperaturas comparadas con las encontradas en simulaciones clásicas; este resultado, a su vez, es consistente con el descenso de la temperatura de fusión predicha para los nanoagregados cuánticos. En lo que respecta a las características generales de los modos de *bending* y *stretching*, los efectos cuánticos nucleares promueven una pérdida sensible del carácter colectivo del movimiento atómico, el que se preserva sólo a nivel molecular.

8.4. Segregación Isotópica Superficial en Nanoagregados Acuoso

Se analizó la estabilidad termodinámica relativa de átomos de H y D en nanoagregados acuoso localizados en sitios que exhiben diferentes conectividad. Los resultados presentados demuestran la estabilidad termodinámica de los isótopos livianos en posiciones *dangling* localizados en la superficie de nanoagregados de agua mixtos que combinan H_2O y HOD como especies mayoritarias. Para temperaturas menores que 100 K, la energía libre hallada es comparable a las energías térmicas clásicas usuales. El análisis del octámero de agua reveló que el origen de la estabilización se debe a diferencias en la localización espacial de los protones, la cual, a su vez, está controlada por las características locales tanto de las interacciones intermoleculares como intramoleculares. Los resultados hallados para agregados más grandes demuestran que la magnitud de la diferencia de energía libre es notablemente aditiva e independiente de la ubicación de la especie conectiva, lo que sugiere que las conclusiones encontradas serían válidas para un amplio rango de temperaturas, tamaños de agregados y concentraciones relativas.

Por otro lado, la concentración relativa de átomos de H en sitios *dangling* puede ser detectada a partir de las modificaciones en las magnitudes de las señales de alta frecuencia de la banda del *stretching*. De esta manera, mediante experimentos de espectroscopía IR se podrían evaluar efectos cuánticos nucleares en nanoagregados acuoso. Esto último, a su vez, provee una ruta indirecta para evaluar las características térmicas de los nanoagregados, en particular en aquellos experimentos de haces moleculares donde la temperatura normalmente es un parámetro de difícil detección.

8.5. Solvatación Preferencial Isotópica de Iones

Se examinó la solvatación preferencial isotópica de diferentes iones en sistemas que contienen moléculas de HDO. Los resultados presentados proveen evidencias físicas sobre la solvatación preferencial de H y D en la primera esfera de solvatación de especies iónicas disueltas en nanoagregados acuoso y en fases condensadas. Para el caso particular del dímero de $\text{I}^- \cdot [\text{HDO}]$, el análisis termodinámico muestra una clara tendencia del isótopo liviano a estar localizado en la posición *dangling*. Desde una perspectiva cualitativa, a una temperatura cercana a los ~ 50 K, nuestras simulaciones predicen una proporción de 3:1 entre las poblaciones de equilibrio de los isómeros $\text{I}^- \cdot [\text{DOH}]$ y $\text{I}^- \cdot [\text{HOD}]$, lo cual concuerda con evidencias experimentales. Para identificar

los orígenes de dicha estabilización, se analizaron las diferentes proyecciones de la energía cinética nuclear de los átomos, que van de la mano con las características de la localización espacial. En particular, se encontró que la estabilización relativa está controlada por la dispersión cuántica a lo largo de direcciones perpendiculares al enlace O-H. Desde una perspectiva dinámica, estas direcciones han sido previamente identificadas con modos normales correspondientes a movimientos de baja frecuencia fuera del plano [133]. A pesar de la simplicidad del campo de fuerza utilizado, la calidad de las predicciones correspondientes a las frecuencias observadas en el espectro IR del dímero es muy satisfactoria y, en muchos casos, comparable a las reportadas a partir de cálculos cuánticos de gran sofisticación a 0 K.

Por otro lado, se extendió el análisis a agregados más grandes del tipo $I^- \cdot [H_2O]_{21}$ para examinar las posibles modificaciones en el escenario previo derivadas de la presencia de un mayor número de moléculas de solvente. En este caso, se examinaron las características competitivas entre la estabilización isotópica en una posición donora en una unión ion-agua versus una unión agua-agua. En contraste con el caso del dímero, los resultados predicen una conectividad preferencial del tipo $I^- \cdots HOD$ en contraposición a la alternativa $I^- \cdots DOH$, aunque, desde un punto de vista cuantitativo, la magnitud de la estabilización resultante es cinco veces menor que la registrada para el caso del dímero. De cualquier manera, incluso en estos agregados más grandes, el elemento clave que controla la segregación de H sigue siendo la diferencia de localización en los modos fuera del plano. Dentro de este contexto, el estudio incluyó un breve análisis llevado a cabo a lo largo de uniones hidrógeno $Br^- \cdots HO$, que mostró una caída adicional en la estabilización de un factor $\sim 2 - 3$, un resultado que está de acuerdo con el mayor acoplamiento coulombico debido al menor tamaño del ion.

Por último, se estudió la estabilización termodinámica relativa de las coordinaciones $X^- \cdots HO$ y $X^- \cdots DO$ a lo largo de la serie de haluros simples, en soluciones acuosas a temperatura ambiente. Nuestras predicciones corroboran resultados experimentales que indican que, para iones grandes, la configuración $X^- \cdots HO$ es la más estable. Esta característica se revierte para el caso del F^- , donde la coordinación por una unión deuterada es termodinámicamente preferible. Nuevamente, estas tendencias son el resultado de una delicada relación entre la topología de la superficie de energía potencial que describe las interacciones efectivas del átomo liviano a lo largo de uniones ion-agua y agua-agua. Desde una perspectiva cuántica, estas características geométricas se reflejan en la descomposición de la energía cinética en proyecciones paralelas y perpendiculares, las cuales se correlacionan con los desplazamientos observados en las señales del espectro IR.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

Este trabajo dio lugar a las siguientes publicaciones:

- P. E. Videla, P. Rossky y D. Laría, *J. Chem. Phys.*, **139**, 164506 (2013)
- P. E. Videla, P. Rossky y D. Laría, *J. Chem. Phys.*, **139**, 174315 (2013)
- P. E. Videla, P. Rossky y D. Laría, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2375-2379 (2014)
- P. E. Videla, P. Rossky y D. Laría, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 11783–11790 (2015)

Este trabajo fue presentado en:

- XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 2013, Rosario, Argentina
- Gordon Research Conferences on Physics and Chemistry of Liquids, 2013, Holderness, New Hampshire, Estados Unidos
- Gordon Research Conferences on Water and Aqueous Solutions, 2014, Holderness, New Hampshire, Estados Unidos
- XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 2015, Buenos Aires, Argentina
- Gordon Research Conferences on Physics and Chemistry of Liquids, 2015, Holderness, New Hampshire, Estados Unidos

Bibliografía

- [1] Feynman, R. P.; Hibbs, A. R. *Quantum Mechanics and Path Integrals*; Dover Publications, 2005.
- [2] Kuharski, R. A.; Rossky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5164.
- [3] Wallqvist, A.; Berne, B. J. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 214.
- [4] Lobaugh, J.; Voth, G. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2400.
- [5] Guillot, B.; Guissani, Y. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 10162.
- [6] de la Peña, L. H.; Kusalik, P. G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5992.
- [7] de la Peña, L. H.; Kusalik, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5246.
- [8] Poulsen, J. A.; Nyman, G.; Rossky, P. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 6709.
- [9] Miller III, T. F.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154504.
- [10] Ver, por ejemplo, Bagchi, B.; Janaa, B. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, *39*, 1936–1954, y las referencias citadas.
- [11] Simon, J. D. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 128.
- [12] Ravichandran, S.; Baghi, B. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *14*, 271.
- [13] Baghi, B.; Chandra, A. *Adv. Chem. Phys.* **1991**, *80*, 1.
- [14] Bagchi, B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 115.
- [15] Jarzeba, W.; Walker, G. C.; Johnson, A. E.; Barbara, P. F. *Chem. Phys.* **1991**, *152*, 57.
- [16] Barbara, P. F.; Jarzeba, W. *Adv. Photochem.* **1990**, *15*, 1.
- [17] Maroncelli, M. *J. Mol. Liq.* **1993**, *57*, 1.
- [18] Fleming, G. R.; Cho, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 109.
- [19] Stratt, R. M.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981.
- [20] Maroncelli, M.; Kumar, P. V.; Papazyan, P.; Horng, M. L.; Rosenthal, S. J.; Fleming, G. R. In *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*; Rossky, P. J., Gauduel, Y., Eds.; AIP Conference Proceeding 298: AIP, New York, 1994.
- [21] Bader, J.; Chandler, D. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 501.
- [22] Kumar, P. V.; Tembe, B. L. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4356.

- [23] Maroncelli, M.; Kumar, P. V.; Papazyan, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13.
- [24] Rosicky, P. J.; Simon, J. D. *Nature* **1994**, *370*, 263.
- [25] Schwartz, B. J.; Rosicky, P. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *101*, 6917.
- [26] Re, M.; Laria, D. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10494.
- [27] Nandi, N.; Bhattacharyya, K.; Bagchi, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2013.
- [28] Brooksby, C.; Prezhdo, O. V.; Reid, P. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4563.
- [29] Bagchi, B.; Jana, B. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1936.
- [30] Jimenez, R.; Fleming, G. R.; Kumar, P. V.; Maroncelli, M. *Nature* **1994**, *369*, 471.
- [31] Zolotov, B.; Gan, A.; Fainberg, B. D.; Huppert, F. D. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 418.
- [32] Lang, M. J.; Jordanides, X. J.; Song, X.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5884.
- [33] Narten, A. H.; Levy, H. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2263.
- [34] Hura, G.; Sorenson, J. M.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9140.
- [35] Soper, A. K.; Phillips, M. G. *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 47.
- [36] Soper, A. K. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 121.
- [37] Wyss, H. R.; Falk, M. *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 607.
- [38] Senior, W. A.; Verrall, R. E. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 4242.
- [39] Falk, M.; Ford, T. A. *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 1699.
- [40] Hare, D. E.; Sorensen, C. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6954.
- [41] Scherer, J. R.; Go, M. K.; Kint, S. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1304.
- [42] Murphy, W. F.; Bernstein, H. J. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1147.
- [43] Walrafen, G. E. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 244.
- [44] Wang, Z.; Pakoulev, A.; Pang, Y.; Dlott, D. D. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9054.
- [45] Smith, J. D.; Cappa, C. D.; Wilson, K. R.; Cohen, R. C.; Geissler, P. L.; Saykally, R. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 14171.
- [46] Fecko, C. J.; Loparo, J. J.; Roberts, S. T.; Tokmakoff, A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054506.
- [47] Asbury, J. B.; Steinel, T.; Stromberg, C.; Corcelli, S. A.; Lawrence, C. P.; Skinner, J. L.; Fayer, M. D. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1107.
- [48] Woutersen, S.; Emmerichs, U.; Bakker, H. J. *Science* **1997**, *278*, 658.
- [49] Bakker, H. J.; Woutersen, S.; Nienhuys, H.-K. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 233.
- [50] Graener, H.; Seifert, G.; Laubereau, A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2092.
- [51] Stillinger, F. H. *Adv. Chem. Phys.* **1975**, *31*, 1.

- [52] Rapaport, D. C. *Mol. Phys.* **1983**, *50*, 1151.
- [53] Zichi, D. A.; Rossky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5676.
- [54] Marti, J.; Padro, J. A.; Guardia, E. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 639.
- [55] Marti, J. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 449.
- [56] Luzar, A.; Chandler, D. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 928.
- [57] Luzar, A.; Chandler, D. *Nature* **1996**, *397*, 55.
- [58] de la Peña, L. H.; Kusalik, P. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 54512.
- [59] Paesani, F.; Zhang, W.; Case, D. A.; Cheatham, T. E.; Voth, G. A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184507.
- [60] Paesani, F.; Iuchi, S.; Voth, A., G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 74506.
- [61] Habershon, S.; Markland, T. E.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024501.
- [62] Paesani, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19865–19875.
- [63] Paesani, F.; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5702–5719.
- [64] Paesani, F.; Yoo, S.; Bakker, H. J.; Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2316–2321.
- [65] Liu, K.; Cruzan, J. D.; Saykally, R. J. *Science* **1996**, *271*, 929.
- [66] Keutsch, F. N.; Saykally, R. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 10533.
- [67] Gruenloh, C. J.; Carney, C. A., J. R. Arrington; Zwier, T. S.; Fredericks, S. Y.; Jordan, K. D. *Science* **1997**, *276*, 1678.
- [68] Pérez, C.; Muckle, M. T.; Zaleski, D. P.; Seifert, N. A.; Temelso, B.; Shields, G. C.; Kisiel, Z.; Pate, B. H. *Science* **2012**, *336*, 897.
- [69] Buck, U.; Huisken, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3863.
- [70] Jordan, K. D.; Wang, F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 367–396.
- [71] Robertson, W. H.; Johnson, M. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 173–213.
- [72] Shin, J. W.; Hammer, N. I.; Diken, E. G.; Johnson, M. A.; Walters, R. S.; Jaeger, T. D.; Duncan, M. A.; Christie, R. A.; Jordan, K. D. *Science* **2004**, *304*, 1137–1140.
- [73] Guasco, T. L.; Elliott, B. M.; Johnson, M.; Ding, J.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2396–2401.
- [74] Young, R. M.; Neumark, D. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5553–5577.
- [75] González, B. S.; Noya, E. G.; Vega, C. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2484.
- [76] Zichi, D. A.; Rossky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2823–2826.
- [77] Miyake, T.; Aida, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 215.
- [78] Lee, H. M.; Suh, S. B.; Lee, J. Y.; Tarakeshwar, P.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9759.

- [79] Tharrington, A. N.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7380.
- [80] Wales, D. J.; Hodges, M. P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 65.
- [81] James, T.; Wales, D. J.; Hernández-Rojas, J. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 302.
- [82] Wales, D. J.; Ohmine, I. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7245.
- [83] Wales, D. J.; Ohmine, I. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7257.
- [84] Nguyen, Q. C.; Ong, Y. S.; So, H.; Kuo, J.-L. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6257.
- [85] Laria, D.; Rodriguez, J.; Dellago, C.; Chandler, D. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2646.
- [86] Masella, M.; Jean-Pierre, F. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5081.
- [87] Nigra, P.; Carignano, M. A.; Kais, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2621.
- [88] Tsai, C. J.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5208.
- [89] Knochenmuss, R.; Leutwyler, S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5233.
- [90] Belair, S. D.; Francisco, J. S. *Phys. Rev. A* **2003**, *67*, 63206.
- [91] Buck, U.; Ettischer, I.; Melzer, M.; Buch, V.; Sadlej, J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578.
- [92] Tsai, C. J.; Jordan, K. D. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3850.
- [93] Pedulla, J. M.; Jordan, K. D. *Chem. Phys.* **1998**, *239*, 593.
- [94] Gelma-Constantin, J.; Carignano, M. A.; Szleifer, I.; Marceca, E. J.; Corti, H. R. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 24506.
- [95] Asare, E.; Musah, A. R.; Curotto, E.; Freeman, D. L.; Doll, J. D. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184508.
- [96] Shin, S.; Son, W.-j.; Jang, S. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *673*, 109.
- [97] Dean, J. A., Ed. *Lange's Handbook of Chemistry*; McGrawHill, 1978.
- [98] Cook, R. L.; Delucia, F. C.; Helminge, P. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1974**, *53*, 62.
- [99] Soper, A. K.; Benmore, C. J. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 065502.
- [100] Richmond, G. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2693.
- [101] Gopalakrishnan, S.; Liu, D. F.; Allen, H. C.; Kuo, M.; Shultz, M. J. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1155.
- [102] Shen, Y. R.; Ostroverkhov, V. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1140.
- [103] McGuire, J.; Shen, Y. *Science* **2006**, *313*, 1945.
- [104] Du, Q.; Superfine, R.; Freysz, E.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313.
- [105] Gragson, D. E.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3847.
- [106] Shultz, M. J.; Baldelli, S.; Schnitzer, C.; Simonelli, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5313.

- [107] Sovago, M.; Campen, R. K.; Wurfel, G. W.; Muller, M.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 173901.
- [108] Raymond, E. A.; Tarbuck, T. L.; Brown, M. G.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 546.
- [109] Raymond, E. A.; Tarbuck, T. L.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2817.
- [110] Walker, D. S.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8321.
- [111] Wei, X.; Miranda, P. B.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1554.
- [112] Markland, T. E.; Berne, B. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 7988–7991.
- [113] Liu, J.; Andino, R. S.; Miller, C. M.; Chen, X.; Wilkins, D. M.; Ceriotti, M.; Manolopoulos, D. E. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2944–2951.
- [114] Ayotte, P.; Johnson, M. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 811.
- [115] Verlet, J. R.; Bragg, A. E.; Kammrath, A.; Cheshnovsky, O.; Neumark, D. M. *Science* **2005**, *307*, 93.
- [116] Kammrath, A.; Verlet, J. R.; Griffin, G. B.; Neumark, D. M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 076101.
- [117] Verlet, J. R.; Bragg, A. E.; Kammrath, A.; Cheshnovsky, O.; Neumark, D. M. *Science* **2005**, *310*, 1769.
- [118] Ayotte, P.; Nielsen, S. B.; Weddle, G. H.; Johnson, M. A.; Xanteas, S. S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10665–10669.
- [119] Ayotte, P.; Weddle, G. H.; Kim, J.; Johnson, M. A. *Chem. Phys.* **1998**, *239*, 485–491.
- [120] Roscioli, J. R.; Diken, E. G.; Johnson, M. A.; S., H.; McCoy, A. B. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4943–4952.
- [121] Sung, S. S.; Jordan, P. C. *J. Chem. Phys.* **1985**, *85*, 4045–4051.
- [122] Lin, S.; Jordan, P. C. *J. Chem. Phys.* **1985**, *89*, 7492–7501.
- [123] Lee, H. M.; Kim, J. S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4461–4471.
- [124] Perera, L.; Berkowitz, M. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *99*, 4222–4224.
- [125] Combariza, J. W.; Kestner, N. R.; Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2851–2864.
- [126] Perera, L.; Berkowitz, M. L. *J. Phys. Chem.* **1994**, *100*, 3085–3093.
- [127] Xantheas, S. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9703–9713.
- [128] Baik, J.; Kim, J.; Majumdar, D.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9116–9127.
- [129] Kim, J.; Lee, H. M.; Suh, S. B.; Majumdar, D.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5259–5272.
- [130] Thompson, W. H.; Hynes, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6278–6286.
- [131] McCunn, L. R.; Roscioli, J. R.; Johnson, M. A.; McCoy, A. B. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 321–327.

- [132] Vendrell, O.; Gatti, F.; Meyer, H.-D. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034308.
- [133] Diken, E. G.; Shin, J.-W.; Price, E. A.; Johnson, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *387*, 17–22.
- [134] Horvath, S.; McCoy, A. B.; Elliott, B. M.; Weddle, G. H.; Roscioli, J. R.; Johnson, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1556–1568.
- [135] Kropman, M. F.; Bakker, H. J. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 741–746.
- [136] Walrafen, G. E. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 094510.
- [137] Nickolov, Z. S.; Miller, J. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287*, 572–580.
- [138] Smith, J. D.; Saykally, R. J.; Geissler, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13847.
- [139] Trotter, H. F. *Proc. Amer. Math. Soc.* **1959**, *10*, 545.
- [140] Herman, M. F.; Bruskin, J.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5150–5155.
- [141] Nichols, A. L.; Chandler, D.; Singh, Y.; Richardson, D. M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5109.
- [142] Kubo, R. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1957**, *12*, 570.
- [143] Craig, I. R.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3368.
- [144] Bramms, B. J.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124105.
- [145] Miller III, T. F.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184503.
- [146] Miller, T. M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194502.
- [147] Menzeleev, A. R.; Miller, T. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 034106.
- [148] Collepardo-Guevara, R.; Suleimanov, Y. V.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 174713.
- [149] Suleimanov, Y. V.; Collepardo-Guevara, R.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 044131.
- [150] McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics.*; University Science Books. Sausalito, CA, 2000.
- [151] Martí, J.; Guàrdia, E.; Padró, J. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10883.
- [152] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- [153] Rao, M.; Berne, B. J. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1498.
- [154] Maroncelli, M.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5044.
- [155] Bursulaya, B. D.; Zichi, D. A.; Kim, H. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10069.
- [156] Miller III, T. F.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154505.
- [157] Andersen, J. C. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2384.
- [158] Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8577.
- [159] Ryckaert, J. P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327.

- [160] Ciccotti, G.; Ryckaert, J. P. *Comp. Phys. Rep.* **1986**, *4*, 346.
- [161] Nitzan, A. *Chemical Dynamics in Condensed Phases*; Oxford University Press. New York, 2006.
- [162] Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics.*; Chap. 8. Oxford University Press. New York, 1987.
- [163] Habershon, S.; Fanourgakis, G. S.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 74501.
- [164] Tuckerman, M.; Berne, B. J.; Martyna, G. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1990–2001.
- [165] Martyna, G. J.; Tuckerman, M. E.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 1117–1157.
- [166] Stillinger, F. H. *Science* **1980**, *209*, 451.
- [167] Stillinger, F. H.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1545.
- [168] Jorgensen, W. L. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 326.
- [169] Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926.
- [170] Laage, D.; Hynes, J. T. *Science* **2006**, *311*, 832.
- [171] Kumar, R.; Schmidt, J. R.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 204107.
- [172] Gallagher, K. R.; Sharp, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9853.
- [173] Luzar, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10663.
- [174] Wang, Y.; Huang, X.; Shepler, B. C.; Braams, B. J.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 094509.
- [175] Babin, V.; Medders, G. R.; Paesani, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3765.
- [176] Medders, G. R.; Babin, V.; Paesani, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1103.
- [177] Babin, V.; Leforestier, C.; Paesani, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 5395–5403.
- [178] Babin, V.; Medders, G. R.; Paesani, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1599–1607.
- [179] Babin, V.; Medders, G. R.; Paesani, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 2906–2910.
- [180] Pérez, A.; Tuckerman, M. E.; Müser, M. H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 184105.
- [181] Wang, Y.; Bowman, J. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1104.
- [182] Witt, A.; Ivanov, S. D.; Shiga, M.; Forbert, H.; Marx, D. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 194510.
- [183] Hone, T. D.; Rossky, P. J.; Voth, G. A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 154103.
- [184] Gallichio, G.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9909.
- [185] Gallichio, G.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7064.
- [186] Habershon, S.; Braams, B. J.; Manolopoulos, D. E. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 174108.
- [187] Zwanzig, R. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 4507.

- [188] Sadlej, J.; Buch, V.; Kazimirski, J. K.; Buck, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4933.
- [189] Bowman, J. M.; Wang, Y.; Liu, H.; Mancini, J. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 366–373.
- [190] Liu, H.; Wang, Y.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 194502.
- [191] Rabani, E.; Reichman, D. R. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6550.
- [192] Rabani, E.; Reichman, D. R.; Krilov, G.; Berne, B. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 1129.
- [193] Herman, M.; Bruskin, E. F.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1347.
- [194] Hewitt, A. J.; Doss, N.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2005**, *356*, 1123–1126.
- [195] Sugita, Y.; Okamoto, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 141–151.
- [196] Earl, D. J.; Deem, M. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3910–3916.
- [197] DeFusco, A.; Sommerfeld, T.; Jordan, K. D. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 135–138.
- [198] Babin, V.; Paesani, F. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *580*, 1–8.
- [199] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [200] Vanicek, J.; Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114309.
- [201] Ceriotti, M.; Markland, D. E. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 14112.
- [202] Zhang, W.; Wu, C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154105.
- [203] Videla, P. E.; Rossky, P. J.; Laria, D. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 174315.
- [204] Joung, S.; Cheatham III, T. E. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9020–9041.
- [205] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*; Academic Press, 2001; Chapter 7.
- [206] Tobias, D. J.; Jungwirth, P.; Parrinello, M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7036–7044.
- [207] Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6361–6373.
- [208] Jungwirth, P.; Tobias, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 379–383.
- [209] Yoo, S.; Lie, Y. A.; Zeng, X. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, 6083–6091.
- [210] Caleman, C.; Hub, J. S.; van Maaren, P. J.; van der Spoel, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 6838–6842.
- [211] Kone, A.; Kofke, D. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 206101.
- [212] Greyson, J. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2210–2213.
- [213] Kakiuchi, M. *Z. Naturforsch.* **1997**, *52a*, 811–820.
- [214] Cheng, B.; Ceriotti, M. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 255112.

-
- [215] Chandra, A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3899–3906.
- [216] Habershon, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9154.
- [217] Kakiuchi, M. *Z. Naturforsch.* **2007**, *62a*, 721–728.
- [218] Nakagawa, I.; Shimanouchi, T. *Spectrochimica Acta* **1964**, *2*, 429–439.