Biblioteca Digital
F C E N - U B A

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

Tesis Doctoral

Residuos hidrofóbicos en clusters polares. Deflexión eléctrica de cresol (NH3)n(H2O)m

Mobbili, Marcos

2014-11-17

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:
Mobbili, Marcos. (2014-11-17). Residuos hidrofóbicos en clusters polares. Deflexión eléctrica de cresol (NH3)n(H2O)m. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Mobbili, Marcos. "Residuos hidrofóbicos en clusters polares. Deflexión eléctrica de cresol (NH3)n(H2O)m". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2014-11-17.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

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

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

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

Residuos hidrofóbicos en clusters polares. Deflexión eléctrica de cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$

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

Marcos Mobbili

Director de Tesis:
Dr. Ernesto Marceca

Consejero de Estudios:
Dr. Horacio Corti

Lugar de Trabajo:
DQIAyQF/INQUIMAE

-2014-

Fecha de defensa:

a Agus y Flor, inmerecidos depositarios de mis frecuentes malhumores durante todos estos años

a Alejo, que hizo el final un poco más agitado, pero mucho más luminoso

a mis viejos y hermano, por el apoyo incondicional

Resumen

Residuos Hidrofóbicos en Clusters Polares. Deflexión Eléctrica de cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$

El objetivo de esta tesis es estudiar, a escala molecular, la interacción de una molécula modelo con un número pequeño y controlado de moléculas de solvente capaces de formar uniones H. Se ha elegido como prueba a la molécula de cresol, ya que es capaz de participar en la red de uniones H, y al mismo tiempo posee una región hidrofóbica (anillo aromático y grupo metilo) cuya interacción se desea investigar. Los sistemas elegidos para tal fin son clusters binarios formados por una molécula de *p*-cresol u *o*-cresol embebida en un número pequeño (entre 1 y 8) de moléculas de agua y/o amoníaco.

También se evalúa la existencia de procesos reactivos, como la tranferencia de carga del soluto al solvente a escala molecular, en función de la cantidad de moléculas de solvente presentes en el cluster.

La técnica experimental utilizada fue la deflexión eléctrica en haces moleculares, asistida por diversas herramientas de cálculo como: métodos basados en el cálculo de estructura electrónica, simulaciones clásicas de dinámicas en campos eléctricos, dinámicas en campos de fuerza clásicos y dinámicas cuánticas.

Los experimentos fueron realizados en diferentes condiciones, de manera de poder caracterizar a los clusters cuando son rígidos y cuando son flexibles. En esta última condición, se obtuvieron valores de susceptibilidad eléctrica de las diferentes familias de clusters en función de la cantidad de moléculas de solvente que forman el mismo. A partir de esas medidas se determinó el momento dipolar de dichas partículas. Estas propiedades nos permitieron revelar características estructurales y dinámicas del entorno de solvatación del cresol.

Palabras claves: solvatación, clusters moleculares, momento dipolar, polaridad, redes de uniones de hidrógeno, espectrometría de masa de tiempo de vuelo, deflexión eléctrica, susceptibilidad eléctrica.

Abstract

Hydrophobic Moieties in Polar Clusters. Electric Deflection of cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$

The goal of this thesis is to study, at a molecular level, the interaction of a model molecule with a small and controlled number of solvent molecules capables of forming H bonds. The test molecule is cresol, since it can share H bonds, and at the same time has a hydrophobic region (aromatic ring and methyl group), whose interaction we wish to investigate. The system chosen to perform the experiments are binary clusters, composed by a molecule of *p*-cresol or *o*-cresol immersed in a small number (1 to 8) of water or ammonia molecules.

We also study the existence of reactive processes, like the charge transfer to solvent at the molecular scale, as a function of the amount of solvent molecules present in the cluster.

The experimental technique used is the electric deflection in molecular beams, together with several computational calculations, such as: methods based in the calculation of electronic structure, molecular mechanics in electric fields, molecular mechanics in classic force fileds and quantum dynamics.

The experiments were performed in several different conditions, as a mean to characterize the clusters when they are rigid and when they are flexibles. In this latter case, we obtained electric susceptibility values for the different clusters families as a function of the solvent molecules. From these measurements, we determined the dipole moment of the particles. These properties allowed us to reveal structural and dynamical characteristics for the solvation environment of the cresol.

Keywords: solvation, molecular clusters, polarity, dipole moment, molecular beams, H bonding network, time of flight mass spectrometry, electric deflection, electric susceptibility.

Índice general

Resumen v

Abstract vii

1. Introducción 1

1.1. Interacciones intermoleculares en clusters . . . 1
1.2. Redes de uniones de hidrógeno en clusters . . . 3
1.2.1. Cooperación de uniones H . . . 3
1.2.2. Clusters de agua . . . 4
1.2.3. Clusters de amoníaco . . . 6
1.3. Uniones H en líquidos . . . 8
1.4. Dipolos en clusters . . . 9
1.5. Solutos como pruebas hidrofóbicas . . . 11
1.6. GSPT en clusters fenol-amoníaco . . . 12
1.7. Deflexión eléctrica . . . 13
1.7.1. Partículas polarizables en campos homogéneos . . . 13
1.7.2. Partículas polarizables en campos inhomogéneos . . . 16
1.7.3. Deflexión eléctrica de clusters rígidos . . . 17
1.7.4. Deflexión eléctrica de clusters no rígidos . . . 20
1.8. Mojado de grupos hidrofóbicos en clusters . . . 22
1.9. Preguntas formuladas - Objetivos . . . 23

2. Método Experimental 25

2.1. Haces moleculares . . . 26
2.2. Generación del sistema . . . 27
2.2.1. Descripción general . . . 27
2.2.2. Nucleación y crecimiento de los clusters . . . 29
2.2.3. Proceso de enfriamiento de los clusters . . . 30
2.3. Deflexión eléctrica de haces moleculares . . . 31

2.3.1. Fundamentos de la técnica 31
2.3.2. Partículas polares rígidas 34
2.3.3. Partículas flexibles 43
2.4. Selección por masa y detección 45

3. Descripción del equipo **49**
3.1. Aparato de haces moleculares 49
3.2. Cámara A: Fuente del haz molecular 50
3.3. Cámara B: Colimación, medida de la velocidad y deflexión del haz 52
3.3.1. Colimación del haz de partículas 52
3.3.2. Medida de la velocidad de propagación 53
3.3.3. Unidad de deflexión 57
3.4. Cámara C: Fotoionización, selección y detección 59
3.4.1. Fotoionización por láser 60
3.4.2. Sistema de posicionamiento del punto de ionización 63
3.4.3. Selección por masa y detección 64
3.4.4. Detección de iones y registro de la señal 65
3.4.5. Sincronización de eventos en un experimento de DE 66
3.5. Controles generales 67

4. Métodos Computacionales **69**
4.1. Simulación de perfiles 70
4.2. Dinámica Molecular 73
4.3. Cálculos cuánticos 75
4.3.1. Optimización de geometrías 75
4.3.2. Barreras de transferencia de H 76
4.3.3. Simulaciones de dinámica con resolución electrónica 77

5. Resultados **81**
5.1. Caracterización del pulso molecular 82
5.1.1. Abundancia de clusters en el haz 82
5.1.2. Efecto de las condiciones de expansión en la temperatura 86
5.2. DE de clusters rígidos 93
5.2.1. Clusters rígidos *p*-cresol$(sv)_1$ 94
5.2.2. Clusters rígidos *o*-cresol$(sv)_1$ 97
5.3. DE de clusters cuasi-líquidos 98
5.3.1. Clusters flexibles *p*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ 99
5.3.2. Clusters flexibles *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ 103

5.4. Propiedades estructurales y eléctricas por MM 105
5.4.1. Clusters *p*-cresol$(H_2O)_m$ y *p*-cresol$(NH_3)_n$ 106
5.4.2. Clusters *o*-cresol$(H_2O)_m$ y *o*-cresol$(NH_3)_n$ 109
5.4.3. Propiedades calculadas para cresol$(H_2O)_m$ y cresol$(NH_3)_n$ 112
5.4.4. Función de partición vibracional de cresol$(H_2O)_m$ y cresol$(NH_3)_n$ . . . 112
5.5. Transferencia de protón en el estado fundamental 114

6. Discusión **119**
6.1. Preparación de clusters de distinta *agregación* 119
6.2. Alcances de la DE para caracterizar estructuras sólidas 122
6.3. Estructura y polaridad de los clusters flexibles 123
6.3.1. Polaridad relativa de clusters *p*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ 124
6.3.2. Polaridad de *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ 130
6.3.3. Alcance de la teoría de respuesta lineal a partículas flexibles 135
6.3.4. Efecto del residuo hidrofóbico 136
6.4. ¿Existe una estructura zwitteriónica en el estado fundamental? 137
6.5. Conclusiones 137

Apéndice A **141**

Apéndice B **143**

Bibliografía **159**

Agradecimientos **164**

Índice de Figuras

1.1. Estructura de clusters pequeños de H_2O 4
1.2. Estructura de clusters pequeños de NH_3 7
1.3. Líneas de campo 14
1.4. Líneas de campo con dipolo 16
1.5. Cambios en los perfiles de intensidad de $\phi(z)$ por efecto del campo 18

2.1. Expansión supersónica de un jet molecular 28
2.2. Deflexión eléctrica de una partícula 33
2.3. Deflexión eléctrica de un haz de partículas 34
2.4. Perfiles de intensidad de *o*-cresol en presencia y ausencia de campo. 39
2.5. Esquema del efecto del campo sobre los estados rotacionales 42
2.6. Compensación espacial en un espectrómetro de masa TOF 47

3.1. Aparato de haces moleculares 50
3.2. Esquema de la fuente pulsada del haz de clusters 52
3.3. Esquema del *stopper* del haz molecular 54
3.4. Secuencia de pulsos electrónicos 55
3.5. Medida de la velocidad del tren de partículas 56
3.6. Esquema de la sección del deflector y detalle de construcción 57
3.7. Características del campo eléctrico 58
3.8. Esquema del láser de colorantes 61
3.9. Espectro de absorción de la molécula de *p*-cresol 62
3.10. Corte del arreglo de electrodos de extracción 65

4.1. Histograma de valores de $\langle \mu_z \rangle$. 71

5.1. Espectro de masa TOF de clusters de *o*-cresol, H_2O y NH_3 83
5.2. Intensidad estadística de clusters 85
5.3. Deflexión eléctrica de *p*-cresol 87
5.4. Simulación del perfil de *p*-cresol en función de T_{rot} 88

5.5. Deflexión eléctrica de *o*-cresol 89
5.6. Simulación de los perfiles de *cis*- y *trans*-*o*-cresol en función de T_{rot} 90
5.7. DE de *o*-cresol$(NH_3)_1$ al frente y hacia el interior del tren molecular 91
5.8. Corrimiento del perfil de *o*-cresol$(NH_3)_1$ en función de V^2 93
5.9. Perfil de deflexión de *p*-cresol$(NH_3)_1$ rígido 94
5.10. Simulación del perfil de deflexión del cluster rígido *p*-cresol$(NH_3)_1$ 95
5.11. Simulación del perfil de deflexión del cluster rígido *p*-cresol$(H_2O)_1$ 96
5.12. Perfiles experimentales de *o*-cresol$(NH_3)_1$ y *o*-cresol$(H_2O)_1$ rígidos 97
5.13. Perfiles experimentales y simulados de *cis* y *trans*-*o*-cresol$(sv)_1$ rígidos . . . 98
5.14. DE de *p*-cresol$(NH_3)_1$ en estado flexible 99
5.15. DE de *p*-cresol$(NH_3)_4(H_2O)_2$ en estado flexible 100
5.16. χ de *p*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ flexibles *vs* $(n+m)$ 101
5.17. χ de *p*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ flexibles *vs.* $(n+m)$ 102
5.18. DE de *o*-cresol$(NH_3)_3$ en estado flexible 103
5.19. DE de *o*-cresol$(NH_3)_2(H_2O)_2$ en estado flexible 104
5.20. χ de *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ flexibles *vs.* $(n+m)$ 105
5.21. χ de *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ flexibles *vs.* $(n+m)$ 106
5.22. Contribución a μ calculada por MM 107
5.23. Contribución a uniones H calculada por MM 109
5.24. Contribuciones a μ calculadas por MM 110
5.25. Contribución progresiva a uniones H por cálculo de MM 111
5.26. Logaritmo de la función de partición vibracional de cresol$(sv)_n$ 113
5.27. Cambio de μ en reacción ácido-base en p-cresol$(H_2O)_3$ 115
5.28. Curva de E_{pot} de la transferencia de H^+ en *p*-cresol$(H_2O)_3$ 116
5.29. E y μ *vs.* la distancia O–H del fenol en *p*-cresol$(sv)_n$ 117
5.30. E y μ *vs.* la distancia O–H del fenol en *p*-cresol$(sv)_n$ 118

6.1. μ de *p*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ *vs.* $n+m$ 125
6.2. μ de *p*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ *vs.* $n+m$ 126
6.3. Estructuras de una simulación AMBER de *p*-cresol$(H_2O)_m$ 126
6.4. Estructura del dímero $(NH_3)_2$ 127
6.5. μ calculados y experimentales de *p*-cresol$(sv)_n$ 128
6.6. μ derivado de la susceptibilidad eléctrica de *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ 131
6.7. μ derivado de la susceptibilidad eléctrica de *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ 132
6.8. Fotos de una simulación AMBER de *o*-cresol$(H_2O)_5$ y *o*-cresol$(NH_3)_5$ 132
6.9. Ángulo diedro H–OC$\cdots$C–CH_3 de *o*-cresol$(H_2O)_{4,6}$ por AMBER 133
6.10. μ calculados y experimental de *o*-cresol$(sv)_n$ 134
6.11. μ experimental de *orto* y *para* cresol$(NH_3)_n$ y cresol$(H_2O)_m$ 136

B-1. Configuraciones magnética y eléctrica de los electrodos de deflexión 144

Índice de Tablas

5.1. Parámetros de simulación de p-cresol$(NH_3)_1$ rígido 96
5.2. Parámetros de simulación de p-cresol$(H_2O)_1$ rígido 97
5.3. Propiedades geométricas y eléctricas de clusters p-cresol$(sv)_n$ 112
5.4. Propiedades geométricas y eléctricas de clusters o-cresol$(Sv)_n$ 113

6.1. Energías de unión H 120

Capítulo 1
Introducción

Caminante, son tus huellas el camino y nada más;
Caminante, no hay camino, se hace camino al andar.
Al andar se hace camino, y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca se ha de volver a pisar.
Caminante no hay camino, sino estelas en la mar.

Antonio Machado

1.1. Interacciones intermoleculares en clusters

Cuando se estudia un sistema de tamaño macroscópico convencional, la evidencia recogida es necesariamente el resultado de un promedio estadístico realizado sobre un ensamble de movimientos moleculares a través del tiempo que demora la medición. El resultado obtenido en este caso siempre se caracteriza por su robustez, siendo siempre la señal medida proporcional al número de moléculas perturbadas en el proceso. Sin embargo, el estudio de muestras macroscópicas presenta una serie de desventajas. Por ejemplo:

- lo que conocemos como cinética de reacción se asocia a la dinámica del promedio y no a la trayectoria individual de los reactantes,
- los efectos de largo y de corto alcance sobre la propiedad medida resultan difícilmente distinguibles entre sí, etc.

La situación es muy diferente si se consideran sistemas de tamaño molecular. En este caso, la información no se restringe a los valores promedio del ensamble. Consideremos por

ejemplo que se repite una misma experiencia sobre un número de sistemas microscópicos equivalentes. Observaremos que mientras en alguno de ellos las moléculas individuales reaccionan de cierta manera a la perturbación, en otros lo hacen de forma muy diferente. En promedio, el valor medido de la propiedad estudiada será idéntico al obtenido en un sistema macroscópico pero sin embargo, a escala molecular, cada trayectoria individual estaría dominada por fluctuaciones microscópicas estocásticas. También podría darse que la población sea multimodal: moléculas coexistiendo en distintos estados con propiedades diferentes, pero cuyos valores promedio coincidan con las medidas macroscópicas. La posibilidad de variar controladamente el tamaño de un sistema microscópico permite además discriminar los efectos de corto y largo alcance sobre las propiedades del mismo.

El estudio de sistemas con tamaño por debajo de unos pocos nanometros (clusters), aislados en fase gaseosa, se ha convertido en una herramienta única e indispensable para interpretar y comprender muchos fenómenos termodinámicos desde una perspectiva atómico/molecular. En particular, los clusters moleculares binarios, aquellos formados por dos tipos de moléculas diferentes, se emplean como sistemas modelo al momento de estudiar procesos fotónicos, catalíticos, reactivos, de transferencia de carga, de solvatación de especies [1], etc. Los sistemas estudiados en este trabajo nos permitirán abordar los dos últimos fenómenos mencionados.

Más allá de ello, en los últimos años, las peculiares propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas de los clusters de átomos y moléculas han despertado el interés de muchas ramas de la ciencia básica y aplicada [2]. Empleando una gran variedad de técnicas experimentales, principalmente espectroscopias infrarroja (IR) [1, 3], infrarroja de terahertz (THz) [4, 5], vibrónica [6], etc., conjuntamente con la técnica de haces moleculares [7] acoplada a la espectrometría de masa de tiempo de vuelo (conocida por su sigla en inglés: TOF) es posible estudiar la evolución de las propiedades físicas y químicas de los clusters a medida que se modifica gradualmente el tamaño de la partícula (átomo a átomo, o molécula a molécula). Dicho de otra manera, el tamaño del sistema pasa a ser una variable fundamental para comprender cómo los modos microscópicos van dejando de ser determinantes al acercarse al límite termodinámico. Por ejemplo, en los últimos años, se han formulado preguntas orientadas a develar: ¿cuántas moléculas de solvente son necesarias para que un aminoácido pueda estabilizarse como zwitterión [8]?, o ¿cuántas son necesarias para que una molécula de ácido se disocie [9–11]?, etc.

Finalmente, mencionaremos que las interacciones entre moléculas, como las dipolares y las uniones de hidrógeno, frecuentemente determinan la estructura de sistemas complejos, modulan la actividad de sitios de reacción, participan en procesos de transferencia de carga en especies solvatadas, etc. En particular, el efecto del solvente fue estudiado para una amplia variedad de solutos, que van desde iones simples [12, 13] hasta complejos biomoleculares

[14, 15].

1.2. Redes de uniones de hidrógeno en clusters

Las uniones de hidrógeno (que llamaremos uniones H) están presentes de manera muy generalizada en la naturaleza, y frecuentemente deben tomarse en cuenta para comprender aspectos estructurales y dinámicos de una amplia variedad de sistemas en química y biología [16–19]. Las uniones H resultan de una interacción atractiva entre un átomo de H unido a un átomo electronegativo (donor) y otro átomo electronegativo (aceptor), localizado en otra molécula o en un grupo adyacente; esta interacción da como resultado una unión simple o múltiple, con energías en el ámbito de 4-50 kJ.mol^{-1}.

La unión H posee un carácter único, tanto en sus propiedades físicas como químicas. Además de contribuir a estabilizar distinto tipo de complejos moleculares, biomoléculas, etc., también aparecen en sistemas como el agua o el amoníaco formando redes tridimensionales de uniones H sometidas a profundas fluctuaciones estructurales a lo largo de múltiples escalas temporales que interaccionan con las moléculas de soluto presentes. En estos últimos sistemas, las uniones H muestran un comportamiento cooperativo donde prevalecen las interacciones entre varios cuerpos.

La pequeña masa del átomo de hidrógeno le confiere a las uniones H una naturaleza inherentemente cuántica, que da origen a movimientos de tuneleo y de punto cero.

1.2.1. Cooperación de uniones H

Cuando una unión H se forma entre 2 moléculas se redistribuyen los electrones de tal manera que se altera la tendencia hacia la formación de una segunda unión H. Por un lado, la molécula que ha actuado como donora de H incrementa su densidad electrónica en el átomo electronegativo realzando su capacidad como aceptora. Al mismo tiempo, la molécula aceptora de H se hace más donora al reducirse la densidad electrónica sobre sus átomos de hidrógeno. Esto da lugar a:

- un efecto cooperativo, por medio del cual cuando una molécula acepta una unión H es estimulada a donar una segunda unión H, y
- un efecto anticooperativo, como corolario, que desalienta aceptar múltiples uniones H.

Este mecanismo cooperativo favorece la formación de cadenas (-donor-aceptor-)$_n$, que eventualmente en sistemas aislados pueden dar lugar a estructuras cíclicas. A $T = 0$ K estas estructuras se presentan en un gran número de isómeros que han sido estudiados teórica y experimentalmente. A temperaturas finitas, sin embargo, las cadenas de uniones H deben visualizarse en términos de un promedio temporal, siendo su estudio menos frecuente.

1.2.2. Clusters de agua

La dinámica estructural del agua líquida [20] y de clusters de agua [21,22], en particular los modos vibracionales colectivos, fue estudiada durante años usando espectroscopia de terahertz de IR lejano.

Es sabido a partir de medidas del momento dipolar [23,24] y de cálculos computacionales [25] que los miembros más pequeños de la serie de clusters de agua forman estructuras cíclicas, en las cuales cada molécula de agua se encuentra involucrada, en promedio, en 2 uniones H (en una como donora de H y en la otra como aceptora). Para que ello ocurra, cada molécula está ubicada de manera tal que uno de sus átomos de hidrógeno participa en una unión H mientras que el otro permanece libre (ver Figura 1.1). Recién cuando el número de moléculas de agua en el cluster iguala o supera las 6, comienza a evidenciarse la existencia de isómeros tridimensionales [22,23].

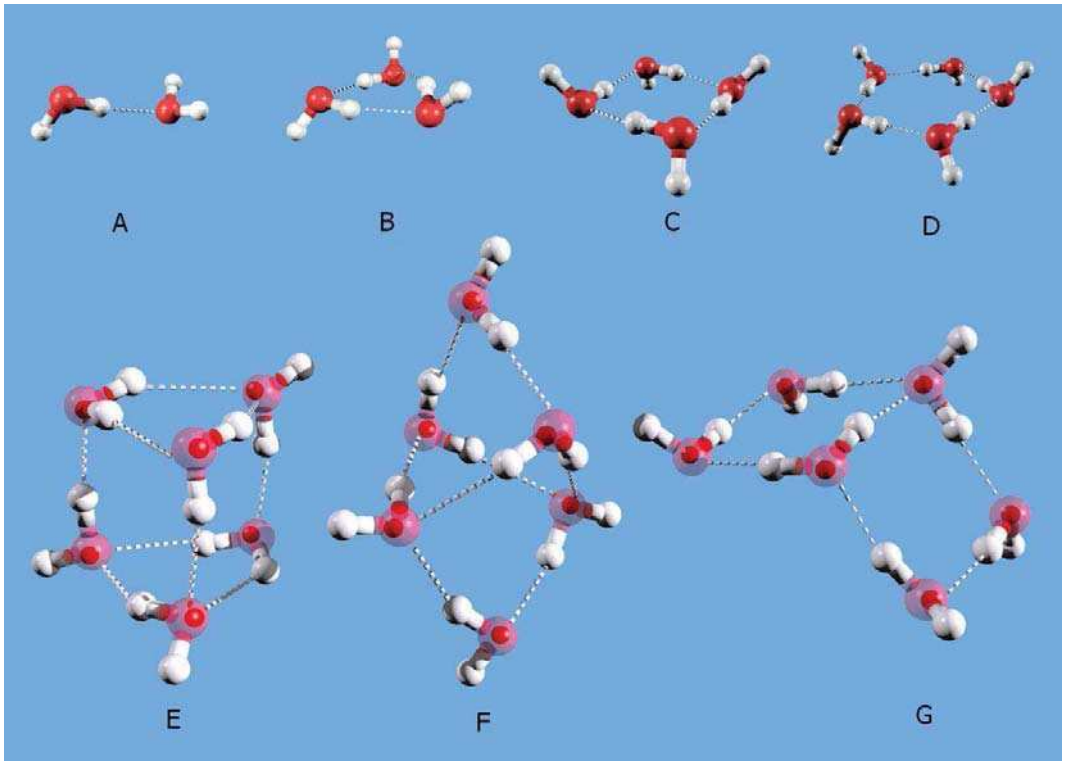


Figura 1.1. Estructuras más frecuentes de clusters pequeños de H_2O. Las diferentes estructuras del cluster formado por 6 moléculas tienen diferencias muy pequeñas de energía. A: $(H_2O)_2$, B: $(H_2O)_3$, C: $(H_2O)_4$, D: $(H_2O)_5$, E: $(H_2O)_6$ *Prisma*, F: $(H_2O)_6$ *Jaula*, G: $(H_2O)_6$ *Libro* [26]

La estructura arquetípica de una unión H en agua es el dímero $(H_2O)_2$ (A en la Figura 1.1). Su longitud (definida por la distancia O–O) es de 2,952 Å, y su fuerza (medida como

la energía de disociación del dímero) es de 12,92 kJ.mol^{-1}; este último valor corresponde a la energía de la unión H corregida por la energía del punto cero (D_e = 20,27 kJ.mol^{-1}). En cuanto a la dinámica vibracional de $(H_2O)_2$, 5 de las 6 vibraciones intermoleculares fundamentales (exceptuando la libración fuera del plano) han sido descriptas usando espectroscopía túnel de vibración-rotación (o VRT, su sigla en inglés) en el ámbito de los terahertz. También ha brindado información la técnica de IR lejano en nanogotas de helio [27]. En los espectros aparecen además frecuencias bajas (alrededor de los 157 cm^{-1}) debidas a cambios en el arreglo de las uniones H, originadas en el tuneleo de átomos de H.

La estructura del trímero de agua (B en la Figura 1.1) es mucho más rígida que la del dímero. Está caracterizada por tener 3 uniones H tensionadas dispuestas de forma trigonal, con distancias O–O de 2,85 Å. El hecho de que la longitud de la unión H en $(H_2O)_3$ sea significativamente más corta que en el dímero se debe al fortalecimiento de la misma causado por efecto cooperativo. Los niveles de energía de torsión, combinados con niveles altos de energías traslacionales y vibraciones libracionales, se encuentran en este caso por debajo de 100 cm^{-1}. La orientación de las moléculas en el ciclo $(H_2O)_3$ puede darse de dos maneras, disponiéndose las uniones O–H donoras en el sentido horario, o en el antihorario. También en este cluster existen procesos túnel que reordenan la red de uniones H. Las mediciones de VRT señalan la existencia de cuatro bandas intermoleculares completas para $(H_2O)_3$. Los modos torsionales de baja frecuencia correspondientes a los H libres (<100 cm^{-1}) ya han sido bien descriptos, y se cuenta además con bandas en las regiones correspondientes a las translaciones (alrededor de 150 cm^{-1}) y a las libraciones (alrededor de 520 cm^{-1}). Todos los modos que aparecen en los espectros VRT de $(H_2O)_3$ también aparecen en agua líquida en la región característica de vibraciones intermoleculares ($\lambda > 10$ μm).

El tetrámero de agua (C en la Figura 1.1) tiene características similares a las del trímero, pero con una distancia promedio O–O reducida a 2,79 Å. Cada monómero actúa también como donor y aceptor, dejando un átomo de H libre por molécula. A pesar de ser más simétrico, el espectro del cluster $(H_2O)_4$ ha sido más difícil de asignar. Se identificó una única vibración intermolecular por debajo de 100 cm^{-1}, correspondiente a una deformación en el plano, y se prevé la existencia de complicados movimientos de tuneleo de H, fuertemente concertados.

El pentámero de agua (D en la Figura 1.1) continúa con la evolución estructural y dinámica de los clusters más pequeños de la serie. Se observan modos de torsión y movimientos de tuneleo, estos últimos en una escala de tiempo menor que en el trímero. Las uniones H en $(H_2O)_5$ son casi lineales y la distancia O–O (2,76 Å, promediada por vibración) es cercana al valor encontrado en agua líquida y en hielo. Esto se debe a que en este cluster el patrón de disposición de uniones H se corresponde con el arreglo tetraédrico característico de las fases líquida y sólida. Este patrón es dominante en la topología del agua líquida (de acuerdo con

simulaciones de dinámica molecular [28]), forma parte de la estructura de hidratos de tipo clatratos, y está presente en la estructura de solvatación de solutos hidrofóbicos en agua.

Como se observa en la figura 1.1, la red de uniones H deja de ser preferencialmente cíclica y bidimensional en el hexámero de agua (representado por E, F y G), siendo las estructuras tridimensionales las de mayor estabilidad cuando el número de moléculas es mayor que 6. En el hexámero, cuatro de los monómeros participan de tres uniones H cada uno, mientras que los otros dos permanecen doblemente unidos como ápices de una estructura de jaula, similar a un octaedro distorsionado. Las dos moléculas en los ápices participan en un mecanismo de reordenamiento cooperativo de uniones H.

Varios isómeros han sido caracterizados para el hexámero $(H_2O)_6$. Mientras en fase gaseosa el más estable se corresponde con la estructura de la unidad básica del hielo VI, en gotas de helio líquido adopta una estructura cíclica similar a la de los análogos más pequeños [29].

De momento no se dispone aún de experimentos de alta resolución para clusters acuosos $(H_2O)_n$ con $n \geq 7$. Sin embargo, muchos de ellos han sido estudiados usando experimentos de baja resolución, como espectroscopía IR de fragmentación, etc., y comparando las frecuencias vibracionales medidas con las provenientes de cálculos *ab initio*. Este análisis sugiere para el octámero la existencia de dos estructuras que corresponden a 2 tetrámeros cíclicos apilados. Asimismo, se proponen dos estructuras para el heptámero, que se derivan al remover un monómero del octámero; una para el nonámero, que proviene de expandir la estructura cúbica del octámero de manera que queda una unidad tetramérica por encima de una pentamérica; una estructura para el decámero, insertando 2 moléculas adicionales de agua en extremos opuestos del octámero, etc.

1.2.3. Clusters de amoníaco

Junto con el agua y el fluoruro de hidrógeno, el amoníaco es una de las 3 sustancias tomadas como modelo para estudiar las uniones intermoleculares de H. A pesar de que frecuentemente se asume que los dímeros en fase gaseosa $(HF)_2$, $(H_2O)_2$ y $(NH_3)_2$ poseen la misma geometría lineal para la unión H y una rigidez similar (comparada con la de los complejos de van der Waals), a mediados de los años '80 un estudio espectroscópico de microondas de alta resolución reveló que el dímero de amoníaco era diferente [30, 31]. Por medio de experimentos de VRT fue demostrado [32, 33] que, de todos los complejos formados por uniones H, el cluster $(NH_3)_2$ es uno de los menos rígidos. Esto es debido a la naturaleza compleja de la dinámica túnel, cuyas transiciones características medidas entre 78,5 y 91,9 cm^{-1} revelan movimientos de tuneleo de gran amplitud [5, 34]. La barrera de activación del intercambio donor/aceptor por efecto de tuneleo posee el valor más bajo encontrado hasta el momento, siendo su valor calculado de sólo 7 cm^{-1} [35].

La extraordinaria flexibilidad observada en la unión H del dímero de amoníaco hace que

cualquier propiedad medida para el cluster siempre esté sujeta a un *promedio vibracional*, concepto que será desarrollado en detalle más adelante. Existe coincidencia en todos los cálculos teóricos de alto nivel realizados hasta el momento que la superficie de energía potencial de $(NH_3)_2$ es extremadamente chata, lo cual cierra el debate mantenido por años acerca de la naturaleza lineal/angular de esta unión H.

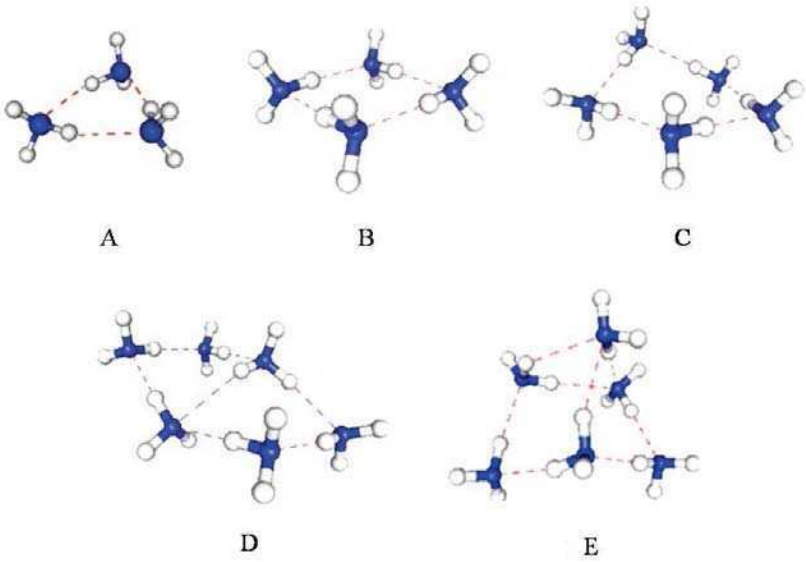


Figura 1.2. Estructuras más frecuentes calculadas para clusters pequeños de NH_3. Las diferentes estructuras del cluster formado por 6 moléculas tienen diferencias muy pequeñas de energía. A: $(NH_3)_3$, B: $(NH_3)_4$, C: $(NH_3)_5$, D: $(NH_3)_6$ *Anillo*, E: $(NH_3)_6$ *Jaula*. [36]

Clusters de mayor tamaño, $(NH_3)_{2-5}$, fueron estudiados por espectroscopía IR aislados en gotas de He [37], en matrices criogénicas de gases nobles [38], o empleando técnicas de doble resonancia IR-IR [39]. Si bien la información experimental es menos precisa que en el caso de clusters de agua, varios modos fueron asignados (en particular los intermoleculares por unión H) y existe una aceptable concordancia entre la medición del origen de las bandas de estiramiento NH y las frecuencias anarmónicas calculadas. La pérdida del movimiento de inversión en los clusters de amoníaco se refleja en menores corrimientos hacia el rojo en los espectros debidos a la anarmonicidad. Estos experimentos se han empleado para parametrizar modelos que permitieron proponer en base a cómputos ab-initio [36] y también mediante cálculos de estructura electrónica al nivel Møller-Plesset (MP2) [37, 40] algunas estructuras probables para los clusters $(NH_3)_n$. En la Figura 1.2 se muestran los polímeros más pequeños $(NH_3)_n$, $n \leq 6$, donde se observa que al igual que para los clusters de agua también en el caso de amoníaco predominan las estructuras cíclicas, tal como fue observado

en experimentos de doble resonancia IR-IR [39].

La estructura del dímero $(NH_3)_2$ se muestra más adelante en la Figura 6.4, donde las moléculas no forman el arreglo convencional donor-aceptor de una unión H y se advierte que existe interconversión constante entre 2 mínimos estructurales.

Existe consenso en que la estructura más estable para el dímero corresponde a una simetría C_s. Con respecto a los clusters de mayor tamaño, mientras el trímero y el tetrámero exhiben estructuras perfectamente simétricas y son no polares, en concordancia con los experimentos, en algunos cálculos [36, 40, 41], el pentámero y el hexámero muestran pequeñas desviaciones de los isómeros cíclicos, con momentos dipolares distintos de cero de baja magnitud.

1.3. Uniones de hidrógeno en líquidos: H_2O vs NH_3

A partir de la información disponible en la literatura es sabido que, aunque las moléculas de amoníaco y agua son isoelectrónicas y ambas son capaces de formar uniones intermoleculares de hidrógeno, los agregados moleculares de ambas sustancias (y consecuentemente ambos líquidos) poseen estructuras diferentes [42].

Desde un punto de vista macroscópico, el comportamiento termodinámico de los solventes agua y amoníaco puros se refleja en los valores de los cambios entálpico y entrópico asociados al proceso que lleva a los solventes desde el estado tipo de gas ideal ($p^\circ = 1$ bar) hasta el líquido (p_{sat}), a 298 K. Los valores indican que, en módulo, la energía intermolecular en el agua es mucho mayor que en amoníaco ($\Delta H_{\text{gi}\to\text{H}_2\text{O}} = -44,01$ kJ.mol^{-1} *vs.* $\Delta H_{\text{gi}\to\text{NH}_3} = -21,03$ kJ.mol^{-1}), siendo además el agua el fluido más estructurado ($T\Delta S_{\text{gi}\to\text{H}_2\text{O}} = -35,44$ J.K^{-1}.mol^{-1} *vs.* $T\Delta S_{\text{gi}\to\text{NH}_3} = -26,46$ J.K^{-1}.mol^{-1}). A primera vista, estas diferencias pueden atribuirse a los distintos valores de energía que tienen las uniones H presentes en agua y en amoníaco. La mayor fortaleza de la unión H entre moléculas de agua puede evaluarse a partir de comparar las entalpías de formación de los dímeros en fase gaseosa, siendo $\Delta_{\text{dim}} H_{\text{H}_2\text{O}} = -20,84$ kJ.mol^{-1} [43] y $\Delta_{\text{dim}} H_{\text{NH}_3} \approx -12,7$ kJ.mol^{-1} [42, 44]. La mayor rigidez en la estructura del agua también puede verse notando que en amoníaco líquido (a 230 K) se encuentran en promedio unas 2,0 uniones H por cada molécula, [42] mientras que el agua participa en promedio de 3,8 uniones H en el líquido (a 298 K) [45].

Además, la presencia de un único par de electrones libres sobre el N en la molécula de amoníaco promueve en el líquido la formación de dominios de uniones H de tamaño restringido, mientras que en agua se establecen redes dinámicas tridimensionales de moléculas unidas por uniones H. Esta característica puede explicarse notando que en la molécula de H_2O el número de sitios donores y aceptores de uniones H están balanceados (2 sitios donores y 2 sitios aceptores), mientras que en la molécula de NH_3 esto no ocurre (un único sitio aceptor y

3 sitios donores). La existencia de un único sitio aceptor de uniones H en la molécula de NH_3 desfavorece la formación de redes tridimensionales de uniones intermoleculares extendidas en este fluido.

1.4. Momentos dipolares en clusters de H_2O y NH_3

Es sabido que la distribución de carga en una molécula, o grupo de moléculas, determina mayormente la estructura y la reactividad química del sistema. En particular, esto ocurre en complejos débilmente unidos, como por ejemplo aquellos formados por uniones H, ampliamente distribuidos en la naturaleza. La medida del dipolo eléctrico resulta un método eficiente para cuantificar la distribución de carga en un determinado sistema molecular, y ha sido empleado con éxito para estudiar propiedades moleculares a través de espectroscopías de microondas [46] y técnicas de deflexión de haces moleculares [47–50]. Más allá de los estudios sobre moléculas aisladas, las medidas de dipolo eléctrico proveen información precisa sobre la distribución de la carga en arreglos moleculares y en complejos supramoleculares [51, 52].

La baja simetría de las moléculas H_2O y NH_3 se refleja en valores elevados de momento dipolar permanente (μ) medidos en fase gaseosa: 1,854 D para agua y 1,777 D para amoníaco[I].

Estos valores, sumados al hecho que el monómero H_2O es de menor tamaño que NH_3, sugieren que el agua sería más efectiva al momento de apantallar electrostáticamente a un soluto polar del campo de solvente, a mayor alcance. Sin embargo, la tendencia de las moléculas a orientarse según su dipolo compite con la posibilidad de formar redes de uniones H, que privilegian una estructura diferente. La formación de redes también está más favorecida en agua, en base a la menor magnitud de la interacción NH_3–NH_3. Tanto en clusters acuosos como en clusters amoniacales resultará importante evaluar si en la estructura de solvatación prevalecen las interacciones dipolares o las de H.

En clusters de moléculas polares, aún en ausencia de un campo eléctrico externo, cada molécula se polariza espontáneamente en el campo efectivo de la interacción intermolecular (polarización inducida). Como consecuencia de ello, por ejemplo, el momento dipolar promedio de una molécula polar i, $\langle \mu_i \rangle$, puede ser en fase condensada hasta un 65 % mayor que el valor correspondiente a la misma molécula en fase gaseosa, de acuerdo a variadas estimaciones [23, 53].

Conjuntamente con la vasta información experimental disponible, la estructura de los distintos isómeros de clusters $(H_2O)_n$ y $(NH_3)_n$ a 0 K también ha sido investigada mediante cálculos teóricos de dinámica molecular y aquellos basados en la mecánica cuántica [36, 40, 41,

[I] Si bien la unidad para el momento dipolar en el Sistema Internacional es Coul.m, aún es muy usada la vieja unidad cgs denominada Debye (1 D = $3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ Coul.m) debido a que la magnitud de μ para moléculas pequeñas es del orden de 1 D. En esta tesis, usaremos la unidad D para el momento dipolar.

54–56], a partir de los cuales es simple extraer el valor del momento dipolar de la partícula. Los momentos dipolares globales, μ, calculados para los clusters $(H_2O)_n$ y $(NH_3)_n$ exhiben fuertes oscilaciones que van desde valores casi nulos, observados en aquellos isómeros en los cuales los dipolos individuales μ_i se compensan entre sí, hasta valores altos correspondientes a estructuras menos simétricas. Para los clusters más pequeños se observa que los valores de μ son menores que lo esperado para una orientación al azar de sus n dipolos moleculares, $\sqrt{n}\mu_i$, que corresponde al límite de alta temperatura cuando la agitación térmica predomina por sobre la fuerza eléctrica (cluster cuasi-líquido)[II].

Los valores calculados en la literatura para el momento dipolar de clusters pequeños de agua y amoníaco difieren en no más de 20-30 % entre sí, lo cual se atribuye al uso de distintos potenciales modelo en las simulaciones, o a formas de expresar las funciones de onda en los métodos cuánticos. En cambio, las determinaciones experimentales del momento dipolar de clusters son menos transparentes. Por ejemplo, mientras experimentos de re-enfoque en campos eléctricos cuadrupolares [24,57,58] indican que los clusters $(H_2O)_{n<18}$ y $(NH_3)_{n\leq 6}$ son no-polares (o a lo sumo muy poco polares), el empleo de otro procedimiento experimental como la espectroscopía de efecto Stark revela un momento dipolar μ= 1,9 D [23] para el hexámero de agua, y más recientemente, usando la técnica de deflexión eléctrica de haces moleculares en campos inhomogéneos [59], se da a conocer que los clusters de agua (n: 1→18) son polares[III]. No hay trabajos experimentales del mismo tipo que confirmen las predicciones teóricas que otorgan cierta polaridad a los clusters de amoníaco con $n \geq 5$.

Las notorias discrepancias que aparecen en los valores experimentales propuestos para el momento dipolar de clusters pueden explicarse en términos de la existencia de importantes efectos térmicos, que no son considerados adecuadamente al momento de interpretar las mediciones. Por un lado, si los clusters presentan cierta flexibilidad aparecen diversas configuraciones transitorias estables (más allá de las estructuras estables a 0 K) que pueden exhibir polaridades muy diferentes [60]. Como fue mencionado en las Secciones 1.2.2 y 1.2.3, estas configuraciones están separadas unas de otras por barreras energéticas relativamente bajas, las cuales pueden superarse a expensas del movimiento térmico de las moléculas en el cluster. Como resultado de ello, los momentos dipolares observados en los experimentos son un promedio entre las distintas estructuras (tanto polares como no-polares) en equilibrio dinámico. Por lo tanto, los estados accesibles dependerán del procedimiento experimental aplicado; por ejemplo, mientras las técnicas espectroscópicas se aplican a sistemas ultrafríos generados por violentas expansiones adiabáticas, la deflexión eléctrica (DE) de haces moleculares es más versátil: ésta puede aplicarse a clusters con temperaturas más elevadas que

[II] De acuerdo a la teoría de probabilidad el valor medio de la norma al cuadrado de una suma de n vectores aleatorios unitarios es igual a n.

[III] Una variación de la última técnica mencionada es la que se emplea en este trabajo de tesis y será descripta en detalle más adelante.

abarcan no sólo partículas rígidas [61–64] sino también se ha aplicado a sistemas en estado cuasi-líquido [65, 66].

En la técnica de DE, las partículas se someten a intensos campos eléctricos que pueden producir polarización orientacional en el cluster, es decir, la re-orientación de los dipolos moleculares individuales μ_i. Este efecto suele omitirse al momento de interpretar un experimento de DE, por lo cual en muchos casos se cae en una interpretación errónea de los resultados.

En este trabajo de tesis se emplea la técnica de deflexión eléctrica, aunque se le ha dado un enfoque diferente al tradicional. Aquí, no se la utiliza solamente para determinar momentos dipolares, sino que se la emplea además para inferir la flexibilidad de los clusters y su relación con las características estructurales (ver Sección 2.3).

1.5. *orto* y *para* cresol como pruebas hidrofóbicas en clusters de H_2O y NH_3

En esta tesis se investigará el efecto de un grupo hidrofóbico, formado por un anillo aromático y un grupo metilo, en un cluster de moléculas polares que interactúan formando una red de uniones H [67]. Se han elegido como pruebas a las moléculas *o*-cresol y *p*-cresol, ya que éstas poseen un grupo OH capaz de participar en la red de uniones H del cluster, y al mismo tiempo una región hidrofóbica cuya interacción se desea investigar. Además, existe una razón práctica para elegir a los cresoles como moléculas de interés, ya que estas sustancias son buenos cromóforos en la región ultravioleta (UV) del espectro, lo que facilita la implementación de los experimentos.

Se ha publicado una gran cantidad de trabajos teóricos y experimentales para describir en detalle la unión H que se establece en complejos bimoleculares soluto-solvente compuestos por una molécula de alcohol aromático (mayormente fenol) junto con una molécula de agua [68–70] o de amoníaco [71], como también en clusters que contienen un número pequeño de moléculas de solvente [70, 72], habiendo sin embargo mucha menos información sobre la estructura de solvente en estos clusters [73].

La espectroscopía vibracional llevada a cabo en la región espectral correspondiente al estiramiento OH, muestra que los clusters fenol$(H_2O)_n$ serían análogos estructurales de los clusters de agua pura $(H_2O)_{n+1}$. Esto es debido a que los grupos hidroxilo de la molécula de fenol y de las de agua juegan un papel comparable en el cluster, participando de forma equivalente en la formación de uniones H. Estos estudios de doble resonancia IR-UV (selectivos al tamaño) [73–79] han contribuido sustancialmente al conocimiento actual de estas estructuras, en las cuales el anillo hidrofóbico queda excluido de la red de uniones H, aunque

interactúa con ella por medio de una unión H que se establece entre el cluster de moléculas de solvente y la nube π del anillo aromático [1,80,81]. Algo similar se ha observado en clusters fenol$(NH_3)_n$ [72] que son compatibles con la formación de estructuras cíclicas y abiertas, siempre permaneciendo el ciclo aromático por fuera de la red de uniones H, e interactuando el grupo –OH con las moléculas de amoníaco.

Si bien se espera que la solvatación del *p*-cresol transcurra de manera similar a la del fenol, se desconoce el efecto que produce sobre la estructura de solvatación del *o*-cresol la cercanía de los grupos $-CH_3$ y –OH. En este trabajo de tesis nos detendremos a discutir esta interacción. Sin embargo, debe advertirse que la molécula *o*-cresol puede exhibir isomería *cis-trans*, esperándose que ambas conformaciones afecten de manera diferente la estructura de solvente en el cluster. Con respecto al cluster *o*-cresol$(NH_3)_1$, cabe mencionar que la configuración *cis* no ha sido observada en investigaciones anteriores [82]. Se desconoce si los isómeros *cis-o*-cresol$(NH_3)_n$, para $n \geq 2$, están presentes en el haz molecular en condiciones de rutina.

La existencia de isomería *cis-trans* en fenoles sustituidos en las posiciones orto y meta fue predicha en los años treinta por Pauling [83]. Hoy en día, la isomería *cis-trans* es revelada experimentalmente en espectros de moléculas frías en fase gaseosa. En el caso particular del *o*-cresol, si bien podría esperarse que exista una interacción intramolecular entre los grupos –OH y $-CH_3$ en la configuración *cis*, los isómeros *cis* y *trans* muestran esencialmente la misma frecuencia de estiramiento OH de 3655 cm^{-1}. Esto indica que la perturbación introducida por el grupo metilo en el campo de fuerzas del grupo –OH es despreciable, siendo la unión intramolecular $-OH\cdots CH_3$ muy débil, o inexistente [84]. Por otro lado, la sustitución de fenoles en posición *para* no dan lugar a isomería $cis - trans$ por razones de simetría, observándose una frecuencia de estiramiento OH de 3658 cm^{-1}.

1.6. ¿Transferencia de protón en el estado fundamental de clusters fenol$(NH_3)_n$?

Se conoce desde hace tiempo que las moléculas que absorben luz (cromóforos) son más ácidas en su estado electrónico excitado que en el fundamental, y por lo tanto donan más fácilmente un protón al entorno de moléculas de solvente tras la excitación óptica [85]. La transferencia de protón en el estado excitado (que se indica ESPT, según la sigla en inglés) ha sido sujeto de innumerables estudios en fase condensada y en clusters. En particular, los fenoles son conocidos por su capacidad de actuar como fotoácidos en clusters de solventes polares [1,86,87].

Durante muchos años se ha propuesto que aún en el estado fundamental los fenoles

deberían ser capaces de transferir un protón (indicado como GSPT, según su sigla en inglés) en clusters fenol$(NH_3)_n$, si el número de moléculas de amoníaco era lo suficientemente grande [88, 89]. Muy recientemente [90], usando espectroscopia IR selectiva al tamaño del cluster, se ha mostrado evidencia que apoyaría la existencia de GSPT en clusters fenol$(NH_3)_n$ para $n \geq 6$, monitoreando la aparición de una absorción característica del fenolato en la región espectral de las vibraciones del esqueleto del anillo aromático y la desaparición de una frecuencia de torsión C–O–H característica del fenol. En esta tesis, aportamos evidencias que ponen en duda la existencia de una GSPT en clusters cresol$(NH_3)_{n\geq 6}$.

1.7. Deflexión eléctrica

Los primeros trabajos que aparecieron en el campo de la deflexión eléctrica de haces moleculares se remontan a 1921 [91], habiéndose empleado esta técnica para separar partículas con estados cuánticos diferentes a partir de los trabajos de Stern en 1922 [92] y luego implementado más eficientemente por Wrede en 1927 [93].

Usando la técnica de deflexión eléctrica es posible derivar, por ejemplo, el momento eléctrico de las partículas que conforman el haz molecular y otras propiedades estructurales y eléctricas. Para ello, debe determinarse el cambio que sufre (como resultado de la interacción) la distribución de partículas en el plano transversal al eje de propagación. En particular, a lo largo de la dirección en la que se ha aplicado el gradiente del campo eléctrico, la coordenada z (ver Figura 2.3). Antes de aplicar la interacción, dicha distribución de partículas –perfil de intensidad, $\phi(z)$– posee forma cuasi-gaussiana. Al aplicarse la interacción eléctrica, y dependiendo del tipo de partículas presentes en el haz, el perfil se altera de distintas maneras que veremos en detalle más adelante. Los cambios registrados en la forma del perfil del haz molecular son finalmente interpretados mediante el uso de un modelo teórico adecuado, ajustándose los parámetros moleculares del modelo hasta que las simulaciones reproduzcan el perfil experimental.

Antes de entrar en las características principales de la técnica, describiremos brevemente el comportamiento de un sistema molecular en presencia de un campo eléctrico.

1.7.1. Partículas polarizables en campos homogéneos

Cuando una partícula polarizable se introduce en un campo eléctrico estático y homogéneo se induce en ella un dipolo eléctrico debido a la separación de cargas producida. Si la partícula es más polarizable que el medio que la rodea (cosa que siempre ocurre si se trata de clusters en fase gaseosa) las líneas de campo penetran y emergen de la superficie del sistema sin que se evidencie fuerza neta alguna. En la Figura 1.3 se muestra esquemáticamente

el fenómeno descripto.

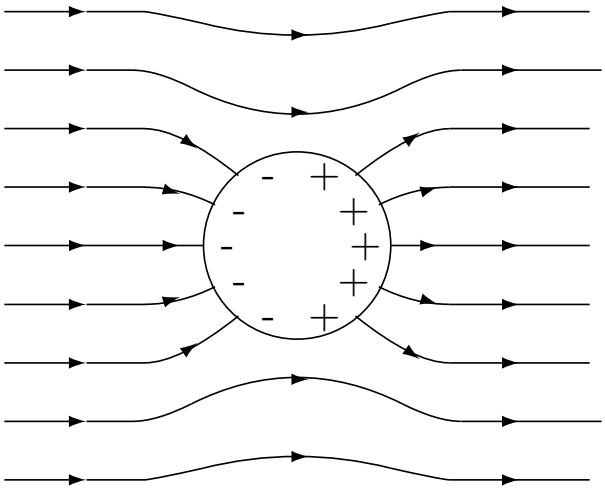


Figura 1.3. Partícula polarizable en un campo eléctrico estático y homogéneo. Las líneas de campo penetran y emergen de la superficie de la partícula sin que se evidencie fuerza neta alguna.

En cualquier caso, la separación de cargas en la partícula siempre tendrá un componente electrónico, siendo la magnitud del momento dipolar inducido proporcional a su polarizabilidad electrónica[IV] α_{el}, es decir: $\mu_{\text{ind}} = \alpha_{\text{el}} F$, donde F representa la intensidad del campo aplicado. La polarizabilidad electrónica de un sistema molecular rige la magnitud del desplazamiento de la densidad electrónica respecto del arreglo de núcleos positivos al aplicarse un campo eléctrico externo. Los dipolos inducidos se generan en menos de 10^{-14} s (10 fs).

Más allá de haber sufrido polarización electrónica, si la magnitud del campo eléctrico es suficientemente intensa, un sistema molecular también puede polarizarse por distorsión del arreglo nuclear que lo conforma. Este proceso posee un tiempo de respuesta mucho menor, del orden de 10^{-11} s (10.000 fs). Las polarizaciones electrónica y nuclear se denominan en conjunto polarización *de desplazamiento* y ambas son susceptibles a excitaciones ópticas (campos eléctricos oscilantes a frecuencias ópticas). En presencia de ambas, el momento dipolar inducido se escribe: $\mu_{\text{ind}} = (\alpha_{\text{el}} + \alpha_{\text{nu}})F$.

Bajo campos eléctricos de gran magnitud (alrededor de 100 veces más intensos que los empleados en los experimentos de DE), se ha observado en ciertos sistemas ligados por uniones H que la polarizabilidad nuclear es de hasta 2 órdenes mayor que la polarizabilidad electrónica promedio (pesada sobre los modos vibracionales poblados) [94,95]. Estos autores han investigado en detalle no sólo sistemas de tipo AH–B sino también cadenas de uniones H, como las formadas en complejos de Zundel, fosfatos ácidos poliamínicos, moléculas con grupos

[IV] La unidad habitual para la polarizabilidad es Å^3, que debe multiplicarse por $4\pi\epsilon_0 \times 10^{-30}$ $\text{m}^3.\text{Å}^{-3} = 1{,}11{\cdot}10^{-40}$ $\text{Coul}^2.\text{N}^{-1}.\text{m}.\text{Å}^{-3}$ para ser usada en conjunto con magnitudes expresadas en el Sistema Internacional. En esta tesis, usaremos la unidad Å^3 para la polarizabilidad.

carboxílicos y fenólicos, etc. Todos ellos se caracterizan por una elevada polarizabilidad de protón, que puede esquematizarse mediante el siguiente proceso: AH–B→A–HB, cuya evolución se encuentra acoplada con el campo aplicado. No es de esperar polarización nuclear de protón para la intensidad de los campos empleados en esta tesis.

Con tiempos de respuesta mucho menores (correspondientes al ámbito de las microondas), ya fuera del rango óptico, las moléculas polares constituyentes de un gas o un líquido experimentan otro tipo de polarización, llamada *orientacional*. La polarización orientacional resulta de la tendencia que sufren los dipolos moleculares a alinearse con el campo externo. El tratamiento más simple para un sistema de este tipo fue dado por P. Langevin [96] al describir un gas de dipolos permanentes (ver Sección 2.3.2), donde cada dipolo individual puede adoptar libremente cualquier orientación con respecto a los demás. Mientras la polarización electrónica y nuclear son casi independientes de la temperatura, la polarización orientacional depende fuertemente de ella y, en condiciones habituales, la tendencia a que los dipolos se alineen con el campo eléctrico es contrarrestada fuertemente por la agitación térmica.

Para alcanzar la alineación total de los dipolos y la consecuente generación de un orden paraeléctrico (llamado así por analogía con el magnetismo) la energía térmica debe ser despreciable frente a la interacción entre el dipolo y el campo eléctrico. Por otro lado, si consideramos que el movimiento dipolar no es libre y que existen fuerzas intermoleculares que restringen su movimiento, éstas también deberán ser despreciables para alcanzar el orden paraeléctrico. La condición de paraelectricidad es entonces difícil de observar para los campos eléctricos accesibles en un laboratorio.

Pasemos ahora al caso de sistemas de tamaño restringido. Supongamos que un cluster está compuesto por un número pequeño n de moléculas polares, cada una de ellas con un momento dipolar μ_i, tal como en el caso de clusters $(H_2O)_n$. A primer orden se puede suponer que un campo eléctrico de laboratorio no logra deformar la estructura del cluster, siendo su momento dipolar *global* muy inferior a $n\mu_i$, que correspondería al límite de paraelectricidad. La red de uniones H se mantiene mayormente intacta frente al efecto del campo [97–99] y sólo se producen deformaciones *colectivas* muy pequeñas, presumiblemente a través de modos de torsión intra/intermoleculares y movimientos de tuneleo de átomos de H de baja frecuencia (en el ámbito de los THz), activados aún a temperaturas por debajo de los 100 K. Uno de los objetivos de esta tesis es ver si en los clusters cresol-agua o cresol-amoníaco se evidencia una polarización de este tipo, que involucra un cambio estructural. Si esto ocurre, se inducirá en el cluster un pequeño dipolo adicional en la dirección del campo.

Tomando en cuenta que las frecuencias características de los modos colectivos de baja energía de una red de uniones H están en el límite de una excitación óptica (IR de THz), podría pensarse a primera vista que el acoplamiento con el campo eléctrico estático impuesto

sobre el sistema está desfavorecido. Sin embargo, visto desde en el marco de coordenadas del cluster, el campo rota a frecuencias del mismo orden de magnitud.

1.7.2. Partículas polarizables en campos inhomogéneos

Cuando el campo eléctrico aplicado sobre la partícula polarizable es inhomogéneo, el comportamiento observado difiere de aquel mostrado en la Figura 1.3, debido a que en este caso aparece una fuerza neta. El dipolo inducido en la partícula es atraído por uno de los electrodos (el de mayor congestión de líneas de campo), siendo la fuerza colineal y su magnitud proporcional al gradiente del campo eléctrico: $\mathbf{f} = (\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{ind}} \cdot \boldsymbol{\nabla})\mathbf{F}$, donde $\mathbf{f}$ representa el vector fuerza, $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{ind}}$ el vector momento dipolar inducido y $\mathbf{F}$ al vector campo eléctrico aplicado. Este efecto se esquematiza en la Figura 1.4.

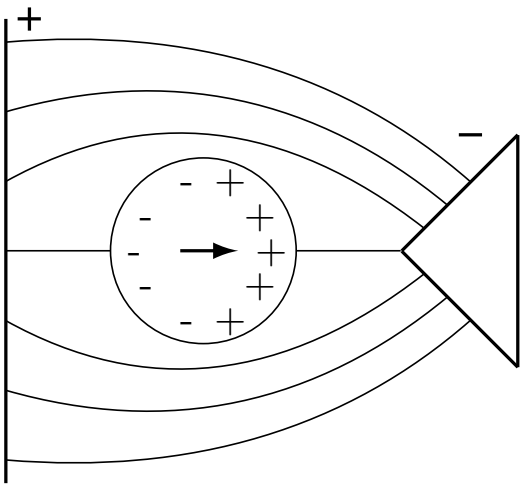


Figura 1.4. Partícula polarizable en un campo eléctrico estático e inhomogéneo. El dipolo inducido en la partícula es atraído por el electrodo con mayor congestión de líneas de campo.

El deflector dieléctrico de partículas neutras esquematizado en la Figura 1.4 puede considerarse como el análogo del deflector eléctrico de dos placas planas para partículas cargadas. De manera esquemática, en la figura se muestra la forma más simple de generar un campo eléctrico inhomogéneo que consiste en aplicar una diferencia de potencial entre un par de electrodos con superficies que presentan concavidades bien diferentes, por ejemplo, una plana y la otra en forma de cuña. Veremos más adelante que existen arreglos de electrodos más sofisticados en los cuales la región inter-electrodo muestra un gradiente de campo constante y proporcional al campo aplicado. Si la perturbación eléctrica se establece en el eje z, la fuerza eléctrica f_z resulta entonces proporcional al cuadrado del campo eléctrico F_z, ya que las proyecciones sobre z de $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{ind}}$ y de $(\nabla\mathbf{F})$ son proporcionales a F_z.

En términos generales, si de alguna manera se conociera la magnitud de la fuerza f_z que actúa sobre la partícula (por ejemplo, midiendo el ángulo de deflexión de la misma) se podría tener acceso al valor de μ_{ind}, y con esto a las propiedades eléctricas del sistema. La deflexión de partículas polarizables en campos eléctricos inhomogéneos se conoce con el nombre de efecto dielectroforético, y es la base de los métodos de deflexión eléctrica que se utilizarán en este trabajo de tesis. Desde hace décadas se han venido implementando técnicas de deflexión eléctrica en las cuales se emplean haces moleculares fuertemente colimados sometidos a deflectores electrostáticos. Como resultado de dichas observaciones ha sido posible acceder a información estructural y electrónica de sistemas simples compuestos por una o por pocas moléculas. En esos experimentos, el gradiente de campo eléctrico se aplica perpendicularmente al eje de propagación del haz molecular, de manera tal de perturbar la trayectoria emergente de las partículas, que luego es visualizada a partir del depósito del material, usando detectores móviles, detectores sensibles a la posición, etc.

1.7.3. Deflexión eléctrica de clusters rígidos

Si la energía térmica del cluster es lo suficientemente baja como para descartar los movimientos vibracionales, el sistema puede describirse bajo la aproximación del rotor rígido. En ese caso, el Hamiltoniano del sistema es la suma de un término rotacional y otro que representa la interacción con el campo eléctrico (término Stark). En los experimentos convencionales de DE, la energía de interacción Stark es siempre mucho menor que la térmica. Veremos más adelante en el Capítulo 2 que en estas circunstancias la fuerza eléctrica que sufren las partículas viene dada por la orientación instantánea del dipolo de la partícula con respecto al campo eléctrico, estando este último fijo en las coordenadas del laboratorio. El dipolo instantáneo de la partícula no solo corresponde a la contribución por inducción mencionada en la Sección 1.7.1 (electrónica, nuclear y orientacional), sino que también puede tener una término permanente μ_0, de manera que $\mu = \mu_{\text{ind}} + \mu_0$.

La aproximación del rotor rígido ha sido empleada exitosamente para describir el comportamiento de partículas generadas mediante expansiones adiabáticas supersónicas [100] como también aquellas termalizadas a temperatura ambiente después de la expansión [52, 63, 101].

Se han empleado distintos métodos para simular el perfil del haz molecular considerando a las partículas como rotores esféricos [102] (las 3 constantes rotacionales son iguales), lineales [103–105], tromposimétricos [101, 106] (2 constantes rotacionales iguales), y para rotores asimétricos (las 3 constantes rotacionales son distintas), y se han aplicado con éxito métodos cuánticos [63, 100] y clásicos [107].

Como adelantamos, la interacción con el campo modifica los perfiles $\phi(z)$ de distinta manera, dependiendo de la estructura de las partículas. A temperatura ambiente, se han reportado ensanchamientos simétricos para sistemas polares ($\mu_0 \neq 0$) tromposimétricos co-

mo TiC_{60} [106] o también trompocuasisimétricos como el ácido p-amino benzoico [101] o p-aminobenzonitrilo [63, 64]. La explicación clásica que puede darse es que el ensanchamiento ocurre debido a que la trayectoria rotacional de estas partículas es estable y fija la orientación del dipolo permanente μ_0 en el campo externo. Se produce entonces un ensanchamiento simétrico de $\phi(z)$ al considerarse la distribución completa de condiciones iniciales para las trayectorias rotacionales. Este tipo de observaciones corresponden al esquema A de la Figura 1.5.

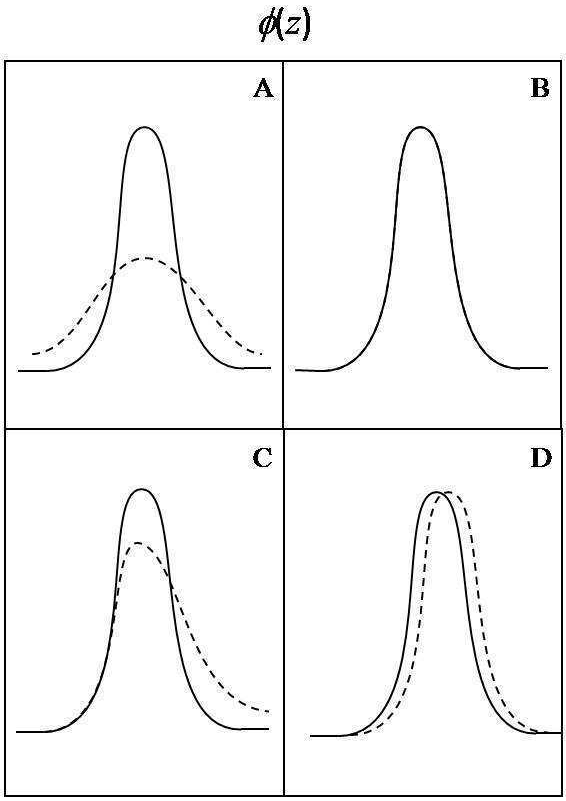


Figura 1.5. Cambios en los perfiles de intensidad del haz molecular $\phi(z)$ (líneas llenas) al aplicarse un campo eléctrico inhomogéneo (líneas de trazos). Conexión —comúnmente observada— entre el cambio en ϕ y el tipo de partícula con $\mu_0 \neq 0$: A (ensanchamiento simétrico), rotor simétrico; B (ausencia de cambio), rotor asimétrico; C (ensanchamiento hacia campos altos), rotor asimétrico a baja temperatura rotacional; D (corrimiento hacia campos altos), partícula no rígida.

Sin embargo, cuando se trata de un haz molecular de rotores polares trompo**a**simétricos, termalizados a una temperatura rotacional relativamente alta, los efectos son muy menores y los perfiles permanecen casi inalterados, como fue observado en moléculas como o-aminobenzonitrilo [63] o m-dimetilaminobenzonitrilo [64] (ver esquema B de la Figura 1.5).

La falta de ensanchamiento en sistemas asimétricos se ha explicado en base a que estos objetos suelen experimentar un complejo movimiento rotacional, y como consecuencia de ello, el valor promedio de la proyección del dipolo del sistema sobre el eje del campo se anula, al considerar la trayectoria de las partículas durante su paso por el deflector. Cualquier perturbación que afecte el movimiento rotacional de la partícula asimétrica producirá la pérdida de memoria respecto al estado rotacional previo, y esto deja prácticamente inalterado al perfil $\phi(z)$. Las perturbaciones que habitualmente pueden alterar el movimiento rotacional de partículas asimétricas son: i) el acoplamiento de la rotación con modos vibracionales, ii) la presencia de inhomogeneidades en el campo eléctrico, y iii) la interacción con otras partículas del gas residual. Las características caóticas de la rotación de objetos asimétricos (la casi totalidad de los sistemas que presentan interés en química) hace que la medida del momento dipolar sea difícilmente accesible a través de estudios convencionales de DE.

Sin embargo, a temperaturas menores se ha observado que los rotores asimétricos exhiben cierto ensanchamiento hacia campos altos, como los del esquema C de la Figura 1.5. Esta característica se explica en base al incremento de la población de los modos rotacionales más bajos, los cuales tienen mayor participación en la deflexión del perfil. Recientemente, nuevamente a muy bajas temperaturas tales como las que resultan en expansiones supersónicas, estudios realizados sobre una molécula trompoasimétrica arquetípica como la de agua [100] mostraron el mismo comportamiento.

Evidentemente, el efecto de la temperatura sobre cómo cambia el perfil de un haz de partículas al someterse a un campo eléctrico inhomogéneo será menos significativo en sistemas cuyas constantes rotacionales sean de menor magnitud, o cuando éstos posean dipolos permanentes más débiles. En estos casos, se requerirá que la expansión produzca una temperatura lo suficientemente baja como para que los cambios en el perfil de deflexión sean notorios. Estudios de este tipo se han llevado a cabo en el laboratorio [61]. Próximamente, en la Sección 2.3.2 daremos una explicación más acabada sobre el origen del ensanchamiento hacia campos altos, el cual también puede aparecer en haces de partículas simétricas bajo ciertas condiciones.

Cuando la partícula que se estudia no es rígida, los cambios inducidos por el campo eléctrico sobre el perfil del haz se distinguen totalmente de aquellos observados para objetos sólidos. En estos casos, se da un corrimiento del centro del perfil del haz manteniéndose intacta la forma del mismo (no hay ensanchamiento)[v]. Este comportamiento, indicado con D en la Figura 1.5, puede ser usado como criterio para caracterizar la magnitud de los movimientos internos [52, 65]. Al considerarse la dinámica del sistema (modos vibracionales activos), la orientación del dipolo global del cluster en las coordenadas del laboratorio (que

[v] En cualquier caso, también cuando la partícula es rígida, o inclusive no polar, *siempre* se produce cierto corrimiento hacia la zona de campos altos (de muy baja magnitud) debido a la polarización de desplazamiento vista en la Sección 1.7.1.

definen el eje sobre el cual se aplica el gradiente de campo eléctrico) se hace dependiente del movimiento interno y no solo del estado rotacional.

Seguidamente, se dará especial atención al caso de agregados moleculares aislados y flexibles, ya que es un punto central en esta tesis. Veremos que cuando existen vibraciones excitadas intra-cluster el momento dipolar global es el resultado de un promedio vibracional. Por otro lado, también debe tenerse en cuenta que los modos colectivos de baja energía del cluster podrían acoplarse con la interacción eléctrica produciéndose polarización con cambio estructural, según ya adelantamos en la Sección 1.7.1.

1.7.4. Deflexión eléctrica de clusters no rígidos

Dipolo inducido por vibración

Según vimos en la Sección 1.2.3 al tratar el cluster $(NH_3)_2$, cualquier medida experimental (no ultrarrápida, como es el caso de la técnica de DE) realizada sobre un sistema no-rígido da como resultado un valor promedio que está pesado por el movimiento vibracional. Una consecuencia del promedio vibracional es que, por ejemplo, el dipolo permanente se modifica con el estado vibracional del sistema.

¿Cómo se comportaría un sistema excitado vibracionalmente ante una medida de DE? ¿Es la única consecuencia esperada que las medidas estén sujetas al promedio vibracional? Para contestar estas preguntas, tomemos por ejemplo el dímero del ácido *p*-aminobenzoico (PABA), un complejo bimolecular que se mantiene ligado por 2 uniones H. Si bien la molécula PABA posee un fuerte momento dipolar permanente de 3,9 D, la estructura simétrica del dímero en su estado fundamental hace que ambos dipolos moleculares se cancelen. Sin embargo, vimos que una característica propia de los complejos moleculares débilmente ligados por uniones H es que éstos pueden deformarse considerablemente al vibrar, principalmente usando la flexión y el torcimiento de las uniones H intermoleculares (ver Sección 1.2). Para el dímero $PABA_2$, los valores calculados para las energías de dichos modos [65] corresponden a frecuencias tan bajas como 18 y 42 cm^{-1}, respectivamente, lo que indica que éstos se encuentran poblados aún en experimentos de haces moleculares a temperaturas del orden de 100 K. Debido a esto, el momento dipolar del dímero $PABA_2$ adquiere valores finitos que oscilan en el tiempo a una frecuencia en el ámbito de los THz. A pesar de ello, como en promedio $\langle\mu\rangle_{PABA_2} = 0$, podría esperarse que la DE no causaría efecto alguno sobre estas partículas.

Sin embargo, se ha observado que los clusters $PABA_2$ son sensibles a los experimentos de DE [65], registrándose un notorio corrimiento del perfil $\phi(z)$ hacia campos altos, de modo similar al esquema D de la Figura 1.5. Como dicho corrimiento es mucho mayor que el atribuible a la polarizabilidad electrónica/nuclear (que siempre esta presente), debe existir

una contribución adicional a la polarizabilidad total del sistema que evite que el promedio vibracional haga que $\langle\mu\rangle_{\mathrm{PABA}_2}$ se anule.

Polarización orientacional

Para explicar lo sucedido con la DE de PABA_2 debe considerarse que existe una polarización de tipo orientacional (mencionada en la Sección 1.7.1). En este caso, sin embargo, no se trata de la tendencia a orientarse con el campo de un gas de dipolos individuales, sino al re-posicionamiento de una *única* partícula que emplea su propia energía interna como baño térmico. Es decir, en el caso del cluster PABA_2, la rotación y la flexión intermolecular se alteran de manera tal que el vector $\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{PABA}_2}$ (inducido al vibrar) pase más tiempo alineado con el campo que en otra dirección.

Asimismo, la técnica de DE también fue empleada recientemente [59] para determinar la polaridad de clusters $(\mathrm{H_2O})_{n:3\to18}$. Al igual que el dímero de PABA, los clusters de agua también se comportan globalmente como partículas polarizables, observándose corrimientos netos en los perfiles (del tipo D en la Figura 1.5). Nuevamente, la flexibilidad del cluster de uniones H es responsable de que la estructura del cluster evolucione a través de fluctuaciones internas que interconvierten una conformación estable en otra [60], con mayor preponderancia de aquellas cuyo momento dipolar se encuentre orientado favorablemente con el campo.

Una vez alcanzado el límite estadístico (durante el tiempo de vuelo a lo largo del deflector) se espera que la probabilidad de muestrear una configuración particular esté dada por una distribución canónica a la temperatura interna del cluster. En ese caso, el cálculo del momento dipolar efectivo es análogo al planteo de la teoría de Langevin-Debye sobre la polarización orientacional de un gas de dipolos individuales, pero esta vez cambiando la temperatura T del gas por la temperatura interna del cluster (ver Sección 2.3.2).

Conviene aclarar que la polarización orientacional discutida en los ejemplos anteriores no responde necesariamente a cambios estructurales ocurridos en los clusters como consecuencia del campo eléctrico (la geometría más estable del cluster se conserva), sino que ocurre a través del acoplamiento del Hamiltoniano roto-vibracional (y no de $\hat{H}_0$) con el de interacción eléctrica. Dicho en otras palabras, la superficie de energía potencial del sistema se ve alterada por la acción del campo eléctrico, aunque el efecto es muy menor en la región de los mínimos.

El experimento de $(\mathrm{H_2O})_n$ se ha explicado [98] (creemos que erróneamente) sin considerar que los clusters son flexibles, atribuyendo el corrimiento observado a la orientación global del cluster, tratándolo como un cuerpo rígido. Sin embargo, en estas condiciones la forma del perfil medido sería diferente, apareciendo una cola característica hacia campos altos (C en la Figura 1.5).

Polarización que involucra un cambio estructural

No puede descartarse que la polarización adicional observada en el experimento del dímero de PABA o de los clusters de agua incluya una muy pequeña deformación estructural causada por el campo, y que ésta sea responsable de una parte de la inducción del dipolo en la dirección de la perturbación. Aunque la magnitud de este μ_{ind} adicional no sea muy grande con respecto al momento dipolar total del sistema de interés, esta contribución puede tener un efecto importante en una medida de DE. Por ejemplo, la inducción de un pequeño dipolo adicional de tan solo 0,01 D aplicado permanentemente en la dirección de un campo eléctrico de rutina corresponde a un corrimiento del perfil en el ámbito de 10-40 μm para un cluster de tamaño medio, lo cual tendría un efecto apreciable en la medición[VI]. Es de esperar que los cambios estructurales por efecto del campo eléctrico se favorezcan en clusters flexibles con la posibilidad de generar reordenamientos moleculares colectivos.

En este trabajo de tesis emplearemos la técnica de DE para ver si existe polarización por cambio estructural en el cluster, y con esto, estudiar el grado de movilidad de la red de uniones H. En particular, analizaremos el efecto que introduce incorporar un grupo hidrofóbico en la red de uniones H en clusters de agua y de amoníaco.

1.8. Mojado de grupos hidrofóbicos en clusters

La interacción que se establece al poner en contacto una sustancia orgánica con un grupo de moléculas de agua es de extrema importancia en diversas áreas de la química (biológica, física, geológica, etc.). El sistema arquetípico empleado para estudiar las características físicas esenciales de dicha interacción, y su relación con el comportamiento hidrofóbico observado en interfaces macroscópicas, son los clusters formados por agua y benceno [108, 109] con un número variable de moléculas de agua en su estructura.

Debido a que las interacciones hidrofóbicas se ven favorecidas al incrementarse la temperatura, generalmente se considera que éstas son de origen entrópico. Desde un punto de vista molecular, se cree que una partícula hidrofóbica induce un ordenamiento en la estructura del solvente que la rodea, reduciendo el volumen del espacio de configuraciones accesible para que se desarrolle la red de uniones H. Sin embargo, este argumento está basado en la existencia de estructuras de solvatación rígidas del tipo de la de los clatratos, tales como las que se encuentran alrededor de partículas hidrofóbicas pequeñas hidratadas en fase gaseosa. En el caso de superficies hidrofóbicas extensas resulta más difícil sustentar la visión que considera la existencia de un líquido cuasi-cristalino en contacto con el soluto.

[VI] Considerar por ejemplo que en las mismas condiciones los corrimientos observados para el cluster *p*-cresol$(NH_3)_4(H_2O)_2$ van desde 60 a 120 μm (ver Figura 5.15).

Experimentos recientes de dinámica vibracional muestran que la relajación orientacional de la red de uniones H es más lenta cerca de interfaces hidrofóbicas macroscópicas que en el seno del líquido [110–114]. Estas observaciones son compatibles con el corrimiento hacia el azul registrado para las vibraciones intermoleculares en clusters, en regiones cercanas al grupo hidrofóbico (red de uniones H más rígida), que actúan inhibiendo la reorganización estructural, retardando así los procesos dinámicos en esa zona [115].

Además del interés que despierta el sistema modelo benceno–agua para estudiar el fenómeno de hidrofobicidad, también se ha investigado la hidratación de solutos anfifílicos en clusters, particularmente fenoles disueltos en agua [116–118]. De estos trabajos surge que el centro de masa de las moléculas de agua en el cluster se localiza de tal manera de favorecer su interacción con el grupo –OH del fenol, dejando al anillo fenólico en la superficie del mismo. Se ha visto que en mayor grado la estructura y la dinámica de los clusters fenol-agua quedan determinadas a partir de dos interacciones que compiten entre sí: la unión H establecida entre el grupo –OH del fenol y el agua, y la interacción hidrofóbica entre el anillo fenólico y el anillo de moléculas de agua. Estudios similares de pruebas hidrofóbicas con clusters de amoníaco casi no se encuentran en la literatura.

En este trabajo nos hemos propuesto aplicar la técnica de deflexión eléctrica para estudiar la rigidez/flexibilidad de un sistema compuesto por un grupo hidrofóbico aromático (cresol) inmerso en un cluster de moléculas polares (agua o amoníaco), con la posibilidad de controlar el número de moléculas de solvente. La propuesta de emplear esta técnica para relevar la movilidad en un cluster de moléculas es novedosa y no ha sido empleada anteriormente. Se espera que el grupo –OH del cresol se incorpore a las estructuras cíclicas que adoptan las moléculas de agua o amoníaco en clusters pequeños ($n < 5$), o forme parte de estructuras tridimensionales en clusters de mayor tamaño.

1.9. Preguntas formuladas - Objetivos

El objetivo general del trabajo es estudiar, a escala molecular, la interacción de una molécula anfifílica modelo con un número pequeño y controlado de moléculas de solvente capaces de formar uniones H. Los sistemas elegidos para tal fin son clusters binarios formados por una molécula de los cresoles *o*-CH_3ArOH o *p*-CH_3ArOH embebida en un número n de moléculas de agua o amoníaco (sv). También se han estudiado clusters conteniendo una mezcla de ambos solventes, del tipo $CH_3ArOH(NH_3)_n(H_2O)_m$.

Los estudios se realizaron usando experimentos de deflexión eléctrica selectivos a la masa, los que permiten derivar información estructural y de distribución de cargas en el cluster a partir de la medición de la susceptibilidad eléctrica de estas partículas. Brevemente, un haz colimado de clusters del tipo cresol-$(sv)_n$ se somete a la interacción con un campo eléctrico

inhomogéneo, lo que perturba la trayectoria de las partículas. La medición de la deflexión producida se lleva a cabo selectivamente al tamaño del cluster usando un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo no convencional, capaz de muestrear controladamente el haz molecular a lo largo de la dirección del campo deflector. Los valores medidos proporcionan información sobre la polaridad de los clusters y la rigidez de la red de uniones H establecida entre las moléculas que lo forman. El último efecto es regularmente omitido o considerado de manera confusa [59, 98] al momento de interpretar los resultados que emergen de esta técnica. En el marco de este trabajo, las medidas de DE se han usado por primera vez para aportar información que da cuenta de la flexibilidad de los clusters y su relación con el ordenamiento de moléculas de solvente en las regiones polar e hidrofóbica del cresol, y por tanto con el fenómeno de mojado a nivel molecular. Se considerará especialmente el efecto de la proximidad del grupo metilo al subagregado de moléculas de solvente, siendo éste una extensión del grupo hidrofóbico aromático.

Aunque las características del trabajo son mayormente de índole experimental, también se efectuaron cálculos teóricos que complementaron y facilitaron la interpretación de los resultados provenientes de los experimentos.

Se analizarán preguntas tales como:

- ¿Puede emplearse una medida de DE para establecer el *estado de agregación* de un cluster?
- ¿Cuales son los alcances de la técnica de DE para caracterizar estructuralmente a un cluster sólido? ¿Puede usarse la medida de momento dipolar para distinguir isómeros en los complejos cresol-sv?
- ¿Cómo cambia la polaridad de los clusters cresol-agua y cresol-amoníaco en función del número de moléculas de solvente presentes? ¿Hay alguna correlación entre la magnitud del momento dipolar del cluster y su estructura?
- ¿Cuál es el efecto de incorporar moléculas de amoníaco en clusters acuosos de cresol, o moléculas de agua en clusters amoniacales de cresol?
- ¿Presenta diferencias la estructura de solvatación de *p*-cresol y *o*-cresol? ¿Se comportan de la misma manera las moléculas de agua y de amoníaco en las cercanías de un grupo hidrofóbico como el $-CH_3$? ¿Disminuye la movilidad de las moléculas de solvente en contacto con la región hidrofóbica?
- ¿Se observa transferencia de H^+ en clusters amoniacales de cresol en su estado fundamental?

Capítulo 2
Método Experimental

La mera idea de vacío es completamente imposible. Los experimentos del Sr. Torriccelli no prueban nada, y se deben tan solo al fraude, al engaño y a la manipulación de las inteligencias simples. El horror al vacío es uno de los comportamientos mejor establecidos de la naturaleza.

Encyclopedia of Spurious Science, 1693

En este capítulo se detallan los principios físicos que rigen la técnica de deflexión eléctrica de haces moleculares. El sistema molecular que se desea estudiar se genera a partir de la expansión adiabática de una mezcla gaseosa en vacío. La complejidad del proceso de agregación molecular ocurrido como consecuencia de la expansión requiere del control exhaustivo de las condiciones termodinámicas, debido a que éstas determinan las características de la distribución de partículas que forman el haz molecular. Los aspectos teóricos y prácticos que sustentan el proceso de formación de los agregados moleculares son tratados en las Secciones 2.1 y 2.2.

Asimismo, en la Sección 2.3 se dan las ecuaciones que describen la desviación de la trayectoria de las partículas ocurrida al aplicarse el intenso campo eléctrico de deflexión sobre el haz molecular. El cambio que esto introduce en el perfil de intensidad de partículas a lo largo de la coordenada z, que corresponde a la dirección del campo deflector (perpendicular a la propagación del haz molecular), debe medirse con precisión para luego poder determinar las propiedades eléctricas y estructurales de las partículas.

En la Sección 2.4 se detalla brevemente la característica principal de los experimentos de

esta tesis, que es su selectividad al tamaño.

Los detalles prácticos del instrumental empleado, sus partes fundamentales, y los desarrollos y mejoras implementadas a lo largo de esta tesis, serán tratados más adelante en el Capítulo 3.

2.1. Haces moleculares

La técnica de haces moleculares es una de las formas más habituales de estudiar el comportamiento de sistemas atómicos y moleculares aislados en fase gaseosa. Si bien en sus comienzos se utilizó para estudiar átomos y moléculas en estados bien definidos, también es posible actualmente aplicarla a clusters.

En términos generales el objetivo de esta tesis radica en el estudio a nivel molecular de la interacción entre soluto (st) y solvente (sv). Es por ello, que se optimizaron las condiciones como para generar agregados mixtos, formados por una molécula del soluto de interés rodeada por cantidades variables de moléculas del solvente. Veremos que es posible optimizar las condiciones del haz molecular para maximizar la concentración de un dado tipo y tamaño[I] de agregado, aunque siempre se está en presencia de una distribución de tamaños y composiciones. Esto no siempre constituye una desventaja ya que, si los experimentos se realizan usando una técnica selectiva a la masa (Sección 2.4), se hace posible estudiar series del tipo $st(sv)_n$ y observar el cambio en algún observable en función del grado de solvatación de la molécula st.

Un experimento de DE, en su expresión más general, consiste de tres etapas:

1. Generación del sistema: Una fuente introduce una pequeña cantidad de la/las sustancias de interés diluidas en un gas portador en una primera cámara de alto vacío. Se produce entonces una expansión adiabática y, como consecuencia de ello, se agregan las moléculas entre sí formando clusters. La energía de cohesión entre moléculas es removida a través de un gran número de colisiones con el gas portador. Las condiciones de la expansión son tales que rápidamente dejan de existir colisiones entre partículas, y los clusters formados viajan en linea recta, a velocidad supersónica, hacia las cámaras subsiguientes que componen el equipo.

2. Perturbación del sistema: Según cuál sea la medida experimental que se quiera implementar, se hace interactuar el haz de partículas de manera controlada con, por ejemplo, radiación electromagnética, otro haz de moléculas o, como en este caso, un campo eléctrico estático, cuantificándose la respuesta obtenida.

[I] Número de moléculas en el agregado.

3. Selección por masa y detección: Para que la determinación sea selectiva al tamaño de las partículas, la señal medida en el experimento debe registrarse en función de la masa de cada uno de ellos. Es por ello que el aparato de haces moleculares debe acoplarse a un espectrómetro de masa. En nuestro caso, el aparato de haces moleculares se encuentra acoplado a un espectrómetro de masa por tiempo de vuelo.

2.2. Generación del sistema

2.2.1. Descripción general

Un método comprobadamente eficiente para generar un haz de clusters moleculares en fase gaseosa consiste en expandir contra vacío una mezcla gaseosa compuesta por una pequeña proporción de la sustancia que se desea estudiar diluida en un gas portador (o gas de siembra), que actúa como baño térmico durante el proceso.

La inyección del gas en el vacío se realiza isoentrópicamente a través de una tobera. En pocos microsegundos, las variables termodinámicas que rigen el comportamiento del gas cambian abruptamente, disminuyendo la temperatura y la densidad conforme transcurre la expansión. Al ir enfriándose el baño térmico, los grados de libertad de las partículas en formación van perdiendo energía, promoviéndose la agregación de las moléculas de soluto y de solvente entre sí. Como resultado final, el haz molecular se puebla de una distribución de congeries que poseen distintas composiciones *st-sv* y tamaños.

El proceso de formación de clusters moleculares se lleva a cabo a través de cuatro etapas consecutivas. La primera etapa es la vaporización del material que formará parte del agregado, la cual puede estar ausente en el caso de trabajar con sustancias de alta presión de vapor. Las tres etapas siguientes son: la formación de núcleos compuestos por unas pocas moléculas, el crecimiento de los mismos, y la termalización y relajación de las estructuras formadas. Estas etapas ocurren, o bien dentro de la tobera de expansión, o bien unos pocos milímetros después de abandonarla, cuando la densidad de partículas es aún suficiente como para mantener una estructura de jet molecular.

En nuestro caso, la mezcla gaseosa conteniendo un isómero dado de cresol y la sustancia elegida como solvente se prepara fácilmente debido a que las presiones de vapor de ambos componentes son lo suficientemente elevadas (*a esa temperatura*). Las moléculas de solvente (agua o amoníaco) se incorporan al gas de siembra en una proporción conocida (ver Sección 3.2) y la mezcla gaseosa resultante se hace pasar por un pequeño horno conteniendo el cresol. La proporción de cresol que se suma a la mezcla se ajusta regulando la temperatura del horno (ver Sección 3.2). En todos los casos, el gas de siembra utilizado en los experimentos fue He.

La Figura 2.1 muestra un esquema del jet molecular formado al producirse la expansión de la mezcla gaseosa contra alto vacío. La estructura del jet está confinada entre barreras de choque de mayor densidad de partículas, indicadas en la figura. A la izquierda de la tobera, la cual es esencialmente un angostamiento del canal de inyección, la mezcla gaseosa se encuentra a una temperatura T_0 y presión p_0. Al abandonar la tobera, la propagación del gas se direcciona fuertemente y gran parte de la energía interna del gas se convierte en energía cinética en la dirección de propagación. La velocidad del gas se incrementa (al tiempo que disminuye su temperatura) y pasa a ser supersónica. Como el gas en expansión es mayoritariamente He, la velocidad de propagación alcanzada por los clusters siempre es cercana a la velocidad terminal del He, que es de 1760 m.s^{-1} a 298 K.

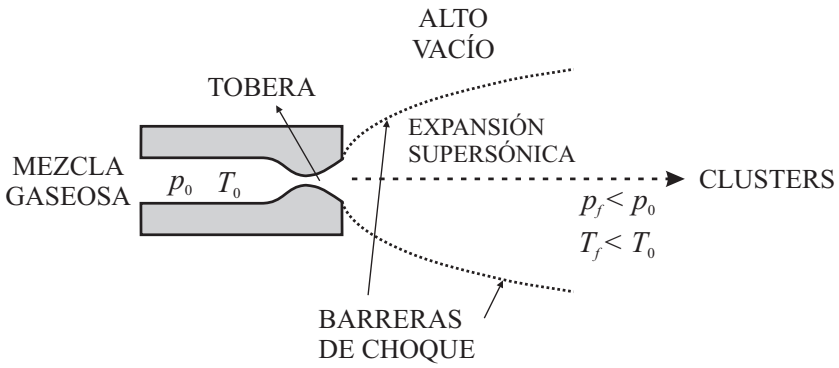


Figura 2.1. Esquema de un jet molecular formado en una expansión supersónica contra alto vacío.

La geometría de la tobera influye fuertemente en la manera como va disminuyendo el número de colisiones al entrar el material en la zona de alto vacío, resultando una expansión más abrupta en toberas cilíndricas y más gradual cuando la sección interna es cónica.

Como se dijo, a medida que el gas se propaga a lo largo del jet, la temperatura y la densidad van descendiendo de manera abrupta. El enfriamiento colisional producido no sólo promueve la cohesión de moléculas entre sí, sino que remueve la mayor parte de la energía vibracional y rotacional remanente en las partículas formadas. En un determinado punto de la expansión, la densidad de partículas es tan baja que la estructura de jet de la Figura 2.1 se desvanece y cesan las colisiones con las barreras. A partir de ese punto, las partículas que pueblan el haz prosiguen su trayectoria en condiciones de vuelo libre. La divergencia del haz molecular depende de las condiciones de expansión, siendo ésta de unos pocos grados en haces supersónicos.

2.2.2. Nucleación y crecimiento de los clusters

Si bien la expansión supersónica puede darse en ausencia del gas de siembra (la mezcla gaseosa está compuesta solamente por los componentes *st* y *sv*), la incorporación de He promueve la formación de agregados ya que al incrementarse el número de colisiones la energía en exceso que queda en el agregado debida a la formación de las uniones es más fácilmente removida. En muchos casos esto resulta una condición esencial para que el proceso de nucleación/crecimiento ocurra apreciablemente. El gas de siembra suele estar en exceso respecto de las sustancias *st* y *sv* y no debe presentar tendencia a formar uniones químicas con los componentes del cluster. Esta es la razón principal para usar He como gas portador.

Un modelo que puede usarse para comprender la formación incipiente de agregados moleculares es el propuesto por Knuth [119] para dímeros[II],

$$\mathrm{A} + \mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{A}_2^* \tag{2.A}$$
$$\mathrm{A} + \mathrm{A}_2^* \rightleftharpoons \mathrm{A}_2 + \mathrm{A}^* \tag{2.B}$$

que propone la necesidad de que exista una colisión con un tercer cuerpo que retire la energía excedente que resulta al formarse la unión (energía de formación del dímero).

Seguidamente, la cinética de crecimiento del agregado puede describirse a partir de una serie de leyes de escalado propuesta hace varios años por O. Hagena [120, 121]. Dichas leyes relacionan las condiciones de la fuente, dadas esencialmente por p_0 y T_0, con la composición del haz molecular y la distribución de tamaños de los clusters.

Las siguientes reacciones fueron propuestas por Hagena para describir el crecimiento y la disociación de los agregados. El crecimiento de los clusters fue planteado como una serie de reacciones bimoleculares entre monómeros y agregados de mayor tamaño,

$$\mathrm{A}_n + \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{A}_{n+1}^* \tag{2.C}$$
$$\mathrm{A} + \mathrm{A}_{n+1}^* \rightarrow \mathrm{A}_{n+1} + \mathrm{A}^* \tag{2.D}$$

donde la primera reacción representa el crecimiento de los clusters y la segunda el intercambio de energía. La relajación del cluster A_{n+1}^* puede darse al colisionar con una molécula A (como en la reacción 2.D) o bien con los átomos de He del gas portador.

Al mismo tiempo que ocurre el crecimiento de los clusters, se produce la disociación de los mismos, que está dada por la reacción unimolecular de evaporación,

$$\mathrm{A}_n^* \rightarrow \mathrm{A}_{n-1} + \mathrm{A} \tag{2.E}$$

Los clusters podrán estabilizarse por colisiones (reacción 2.D) o por evaporación (reacción 2.E). En el primer caso, puede pensarse que los clusters están en contacto con un baño térmico

[II] Las especies que poseen energía en exceso se indican con asteríscos en las reacciones.

(formado mayoritariamente por átomos de He), cuya temperatura disminuye a lo largo de la expansión (como también lo hace la densidad) hasta que las especies quedan aisladas. En el segundo caso, el cluster debe relajar su energía emitiendo partículas ya que éste se encuentra aislado.

En términos prácticos, si se fija la temperatura de la fuente del haz molecular (quedando esta elección muchas veces sujeta a la volatilidad que presenta la sustancia o a la velocidad que se desea imprimir al haz) un incremento en la densidad (presión) del vapor que se expande promueve la formación de agregados de mayor tamaño.

2.2.3. Proceso de enfriamiento de los clusters

Los grados de libertad translacionales se enfrían muy eficientemente durante la expansión supersónica, razón por la cual los haces moleculares no se dispersan transversalmente al eje de propagación de manera apreciable. Por otro lado, una cantidad de energía algo mayor permanece en los grados de libertad rotacionales de moléculas [61, 122] y clusters [123], aunque las temperaturas rotacionales alcanzadas son aún de unos pocos Kelvin.

Sin embargo, en relación con los objetivos de estudio de esta tesis, es la energía remanente en los modos vibracionales la que determina la *temperatura* del agregado y, a partir de ello, la dinámica conformacional del cluster. Para las condiciones habituales de expansión, el enfriamiento de los modos vibracionales alcanza temperaturas de 100-200 K, de forma tal que se verifica [124] que $T_{\text{fuente}} > T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} > T_{\text{trans}}$.

Hemos mencionado que el enfriamiento colisional de los diferentes grados de libertad de los clusters se produce en la fuente, simultáneamente con el proceso de agregación [7], y que además la temperatura también puede disminuir como consecuencia de la evaporación de fragmentos. Este último proceso continúa hasta mucho tiempo después de que haya cesado el enfriamiento colisional. El mecanismo de enfriamiento por evaporación es particularmente importante en agregados con baja energía de cohesión, como son los agregados de Van der Waals, e inclusive aquellos que forman redes de uniones H como los estudiados en esta tesis. Este mecanismo de enfriamiento es independientemente de las condiciones de expansión.

Como en esta tesis se desean estudiar los movimientos internos de la red de uniones H, la mejor asignación para la temperatura T de un cluster es su temperatura vibracional. La misma puede estimarse a partir de un modelo [125, 126] que da cuenta del enfriamiento producido en el proceso evaporativo, en el cual se propone que la velocidad de evaporación de monómeros es igual a la inversa de la escala del tiempo característico de la medida experimental. Insertando los valores experimentales de las energías de cohesión de las moléculas de agua o amoníaco en el modelo, pueden estimarse los valores de temperatura esperados para clusters acuosos [59] ($T \approx 200$ K) y amoniacales ($T \approx 160$ K). Estos valores ya han sido empleados para estimar la temperatura de clusters de agua [127] y amoníaco [128] con-

teniendo un átomo de sodio. Un valor similar para la temperatura de clusters de hielo en un haz molecular ($T = 180 \pm 20$ K) fue estimada [129] a partir de medidas de difracción.

2.3. Deflexión eléctrica de haces moleculares

2.3.1. Fundamentos de la técnica

La deflexión eléctrica de haces moleculares es una técnica que se ha usado desde hace años para estudiar la distribución de cargas exhibida por moléculas aisladas. El método ha probado ser muy útil para determinar la polarizabilidad y el momento dipolar de átomos y moléculas. En los últimos años, estos experimentos se han aplicado a sistemas más complejos como clusters atómicos (principalmente metales), iónicos, moleculares (especies orgánicas e inorgánicas), de biomoléculas (polipéptidos y polinucleótidos), etc.

La DE es la versión electrostática del conocido experimento de Stern-Gerlach [130], con el cual se midió el momento magnético de los átomos de plata en los tiempos de la fundamentación de la mecánica cuántica. En aquel caso, la deflexión magnética del haz de átomos de plata permitió confirmar experimentalmente la existencia de dos estados de spin para el electrón. Brevemente, la aplicación de un campo magnético inhomogéneo en la coordenada z sobre un haz de átomos de plata que se propagaba en la dirección y producía un desdoblamiento en la trayectoria de los átomos que dependía del estado de spin.

Al igual que en una experiencia de Stern-Gerlach, en una DE debe determinarse el ángulo de deflexión de las partículas para obtener medidas cuantitativas. La medición del ángulo con que emergen las partículas del campo deflector surge de analizar el cambio ocurrido en el perfil de intensidad del haz molecular cuando se aplica la fuerza eléctrica.

El arreglo experimental es muy similar a su análogo magnético, reemplazándose los polos magnéticos por un par de electrodos (deflector) sobre los que se aplica una diferencia de potencial que establece un campo eléctrico inhomogéneo intenso.

La fuerza que siente una partícula neutra sometida al campo deflector viene dada por la siguiente expresión vectorial:

$$\mathbf{f} = (\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\nabla})\, \mathbf{F} \tag{2.1}$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ representa el vector dipolo eléctrico de la partícula en presencia del campo eléctrico $\mathbf{F}$. El dipolo de la partícula está dado, a su vez, por el vector:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu_0} + \boldsymbol{\mu_{\mathrm{ind}}} = \boldsymbol{\mu_0} + \overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \mathbf{F} + \cdots \tag{2.2}$$

donde $\boldsymbol{\mu_0}$ representa el vector momento dipolar permanente, $\boldsymbol{\mu_{\mathrm{ind}}}$ el vector momento dipolar inducido y $\overleftrightarrow{\boldsymbol{\alpha}}$ el tensor de polarizabilidad. En este último término se encuentra incluida tanto

la polarizabilidad electrónica, como la nuclear y la de orientación. La intensidad del campo eléctrico y el gradiente empleado en los experimentos de deflexión eléctrica son lo suficientemente bajos como para poder despreciar los términos de orden superior que aparecen en la expansión multipolar de la ecuación 2.2.

Excepto en el caso de los objetos totalmente simétricos, la gran mayoría de las moléculas y de los clusters moleculares poseen un momento dipolar permanente μ_0 distinto de cero. Aún en el caso de objetos con bajos momentos dipolares, la fuerza eléctrica sobre una partícula rígida está casi prácticamente determinada por la magnitud de μ_0, siendo comparativamente pequeña la influencia de la polarizabilidad electrónica/nuclear, para los valores de campo eléctrico utilizados en el laboratorio[III]. Cuando α incluye inducción por modos de orientación colectivos, veremos que su contribución a la fuerza eléctrica deja de ser despreciable.

En un experimento habitual de DE, tanto el campo como su gradiente se aplican en la dirección z. Resulta conveniente entonces representar solo la magnitud de la componente z de la fuerza eléctrica. Bajo esta restricción, la ecuación 2.1 puede reescribirse de la siguiente manera,

$$f_z = \mu_z \frac{\partial F_z}{\partial z} \tag{2.3}$$

Sin embargo, un punto a tener en cuenta es el hecho que, debido al movimiento rotacional de las partículas en las coordenadas del laboratorio, la orientación del vector momento dipolar puede cambiar en el tiempo. Es por ello que la magnitud efectiva del momento dipolar, aquella que está asociada a la fuerza que experimenta la partícula en un experimento de DE, debe surgir de un promedio para todas las orientaciones. Más aún, según hemos visto, también pueden darse cambios en los momentos eléctricos de la partícula como consecuencia de ciertos movimientos vibracionales internos. Es por ello que la ecuación 2.3 puede reescribirse en función de una fuerza media,

$$\langle f_z \rangle = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial F_z}{\partial z} \tag{2.4}$$

donde z es la dirección en la que está orientada la perturbación eléctrica.

En un experimento de DE, la fuerza media sobre la partícula dada por la ecuación 2.4 se mide de manera indirecta a partir del cambio de trayectoria introducido por el deflector eléctrico (ver Figura 2.2).

Si consideramos que la dirección de propagación de la partícula es y, y que ésta atraviesa electrodos de longitud l, la desviación d medida a una distancia L del deflector está dada

[III]Por ejemplo, para la molécula de agua: $\mu_0^{\text{agua}} = 1{,}8$ D ($\equiv 6{,}2 \times 10^{-30}$ Coul.m) y $\alpha_{\text{el}}^{\text{agua}} = 1{,}48$ Å^3. Para efectuar la comparación, este último valor debe multiplicarse por $4\pi\epsilon_0 \times 10^{-30}$ m.Å^{-1}, lo que corresponde a $1{,}64 \times 10^{-40}$ Coul.m^2.V^{-1}. Multiplicando este valor por la magnitud de un campo de DE, de típicamente 10^7 V.m^{-1}, se llega a un valor para el momento inducido de $1{,}64 \times 10^{-33}$ Coul.m, que es 3 órdenes de magnitud menor que el valor de μ_0.

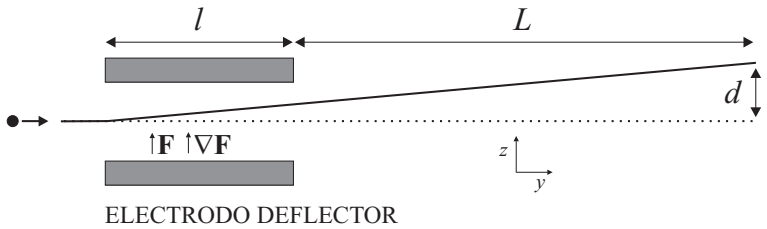


Figura 2.2. Desviación d de una partícula en un campo eléctrico inhomogéneo generado por un electrodo de longitud l, medida a una distancia L del deflector.

por:

$$d = \langle f_z \rangle \frac{K}{mv_y^2} = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial F_z}{\partial z} \frac{K}{mv_y^2} \tag{2.5}$$

donde m es la masa de la partícula, v_y es su velocidad de traslación y $K = l(l + 2L)/2$ es una constante geométrica que depende de las dimensiones del arreglo experimental [131]. La expresión 2.5 también puede escribirse en términos de la susceptibilidad eléctrica del sistema $\chi = \langle \mu_z \rangle / F_z$, que corresponde al dipolo promedio generado por unidad de campo:

$$d = \chi F_z \frac{\partial F_z}{\partial z} \frac{K}{mv_y^2} \tag{2.6}$$

Al igual que el dipolo, la susceptibilidad eléctrica χ posee un término asociado al momento dipolar permanente de la partícula y otro al momento dipolar inducido, siendo este último generado a partir de la polarizabilidad global α (ver ecuación 2.2).

Si se logra medir la distancia d con suficiente precisión[IV] puede determinarse la fuerza media a la que fue sometida la partícula, y a partir de ello acceder al momento dipolar de la partícula usando la ecuación 2.5. Sin embargo las propiedades eléctricas microscópicas: μ_0 y α, aquellas referidas al sistema de coordenadas de la partícula, no están relacionadas de manera simple con la magnitud medida $\langle \mu_z \rangle$. Para poder vincularlas se hace necesario aplicar un modelo estadístico rotovibracional que permita realizar el promedio (ver secciones siguientes). Esto puede verse más claramente si se considera que la medición se realiza sobre un ensamble de partículas iguales no interactuantes, que pueden deflectarse de manera distinta dependiendo de su estado rotovibracional. Consecuentemente, en un experimento de DE no se determina realmente un cambio de trayectoria en una partícula, sino el cambio ocurrido en un conjunto de ellas con distintas características rotovibracionales. Como consecuencia de ello, la DE actúa esencialmente alterando el perfil de intensidad $\phi(z)$ para un tipo de partícula presente en el haz molecular. En la Figura 2.3 se muestra un ejemplo en el cual el perfil de partículas que ingresa al campo deflector cambia su trayectoria y además se

[IV] Debe tenerse en cuenta que para un sistema como el que se estudia en este trabajo L es del orden de 1 m y d de unos cientos de μm.

dispersa como resultado de la interacción.

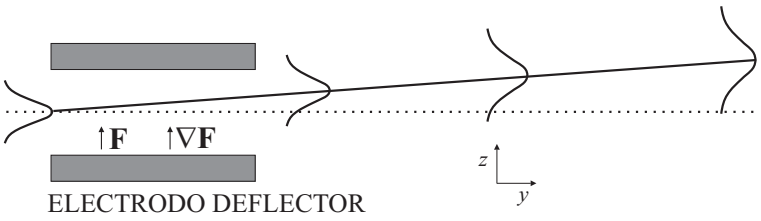


Figura 2.3. Deflexión de un haz de partículas en un campo eléctrico inhomogéneo. El perfil de partículas $\phi(z)$ que ingresa al campo deflector cambia su trayectoria y además su forma como resultado de la interacción.

A continuación analizaremos cómo a partir de un experimento de DE pueden obtenerse los momentos eléctricos μ_0 y α vinculados al marco de coordenadas de la partícula. Veremos que el empleo de esta técnica permite también, en algunos casos, obtener información sobre la rigidez y la estructura de la misma.

Hemos visto que la energía de una partícula sometida a un campo eléctrico externo es función de la magnitud y orientación de su momento dipolar en las coordenadas del laboratorio. Debido a ello, los movimientos de rotación y vibración están acoplados con la interacción eléctrica. Se distinguen dos casos: i) objetos polares rígidos, donde sólo el Hamiltoniano rotacional (y no el vibracional) se acopla con la interacción eléctrica, y ii) objetos polares flexibles, fluxionales o cuasilíquidos, en los cuales la interacción eléctrica se acopla con los modos de vibración. En las secciones siguientes consideraremos en detalle cómo debe hacerse el tratamiento de los datos experimentales para cada caso.

2.3.2. Partículas polares rígidas

Cuando un objeto rígido se perturba mediante una interacción eléctrica, el Hamiltoniano del sistema puede aproximarse por la suma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{Stark}} \tag{2.7}$$

donde el primer término representa el movimiento de rotación y el segundo la interacción con el campo eléctrico externo. El Hamiltoniano de un rotor rígido viene dado por: $\hat{H}_{\text{rot}} = AL_a^2 + BL_b^2 + CL_c^2$, donde L_a, L_b y L_c son los momentos angulares en los ejes principales de inercia (a, b, c) del rotor, y donde A, B y C representan las contantes rotacionales del mismo (siendo $A > B > C$ cuando el objeto es asimétrico). Asimismo, el Hamiltoniano de interacción $\hat{H}_{\text{Stark}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} = -F_z \sum_{g=a,b,c} \mu_g \cos_g \theta$, donde $\{\mu_g\}$ son las componentes del momento dipolar en los ejes principales de inercia y $\{\cos_g \theta\}$ la proyección de los ejes del

objeto en la dirección del campo.

En un experimento de deflexión eléctrica, el corrimiento observado del perfil d es el resultado de un promedio pesado de todas las deflexiones d_n de los estados cuánticos poblados de la partícula en las condiciones del haz molecular. A partir de la ecuación 2.5 puede derivarse fácilmente una ecuación para d_n donde surge su dependencia con el factor $(\partial E_n/\partial F_z)$ que da cuenta del efecto Stark lineal del campo sobre el estado particular de energía E_n:

$$d_n = -\frac{K}{mv_y^2}\frac{\partial F_z}{\partial z}\frac{\partial E_n}{\partial F_z} \tag{2.8}$$

Para acceder entonces a las propiedades eléctricas μ_0 y α, no sólo deben medirse los cambios registrados en los perfiles experimentales sino también conocer la distribución térmica de la energía E_n para los rotores polares en presencia de F_z. Esto último puede estimarse a partir de modelos clásicos o cuánticos, una vez conocida la temperatura T_{rot} que caracteriza el movimiento rotacional de la partícula.

Efecto de la temperatura sobre la polarización - Ecuación de Langevin-Debye

El efecto de la temperatura sobre la polarización fue calculado por primera vez por Paul Langevin en 1900 [96, 132], quien proporcionó una ecuación que describe el valor promedio del momento dipolar en la dirección del campo eléctrico usando estadística clásica. La ley fue derivada para un ensamble canónico de moléculas polares termalizado a la temperatura T dentro de un campo eléctrico[v].

Según Langevin, cada partícula del ensamble contribuye al momento dipolar macroscópico con la cantidad $\mu_0 \cos\theta$ y a la energía total del sistema con $-\mu_0 F_z \cos\theta$, siendo θ el ángulo entre el vector $\boldsymbol{\mu}_0$ y el eje z. Usando la estadística de Boltzmann, puede escribirse la probabilidad $\mathcal{P}$ de que una molécula adquiera un ángulo θ con el campo como:

$$\mathcal{P} = \frac{\exp\left[\mu_0 F_z \cos\theta/(k_B T)\right]}{\int_0^\pi \exp\left[\mu_0 F_z \cos\theta/(k_B T)\right]\sin\theta d\theta} \tag{2.9}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Como la integral en el denominador normaliza la probabilidad para todas las posibles orientaciones, el momento dipolar promedio en la dirección del campo queda determinado por:

$$\langle \mu_z \rangle = \int_0^\pi \mu_0 \mathcal{P} \cos\theta \sin\theta d\theta \tag{2.10}$$

que puede resolverse para dar:

[v] Como veremos en la sección siguiente, éstas no son las condiciones que rigen precisamente un experimento de DE.

$$\langle \mu_z \rangle / \mu_0 = \coth\left[\mu_0 F_z/(k_B T)\right] - k_B T/(\mu_0 F_z) \tag{2.11}$$

Cuando predomina la energía térmica por sobre la interacción eléctrica, es decir, $\mu F_z << k_B T$, la expresión 2.11 toma la forma de la conocida ecuación de Langevin-Debye:

$$\langle \mu_z \rangle \approx \frac{1}{3}\frac{\mu_0^2 F_z}{k_B T} \tag{2.12}$$

que relaciona el promedio de la proyección en z del momento dipolar (dipolo efectivo) en función del momento dipolar permanente (μ_0) de cada componente del ensamble. A partir de esta ecuación se advierte que la polarización efectiva puede ser enmascarada por efectos térmicos cuando la temperatura del baño térmico es alta.

Ya en las primeras etapas de la mecánica cuántica se demostró que la ley clásica de Langevin–Debye para un gas de dipolos también se recupera en buena aproximación si se parte de modelos que consideran la cuantización de los estados rotacionales de las moléculas del gas (aquí, la temperatura sería T_{rot}) [133]. En particular, en el límite de campos bajos, se ha visto que la respuesta sigue siendo proporcional a $\mu_0^2 F_z/(k_B T)$ pero el coeficiente numérico 1/3 deja de ser universal y adopta distintos valores según el caso (ver secciones siguientes).

Ingreso adiabático de partículas al deflector

Un punto importante a tener en cuenta en una experiencia de DE es que las moléculas o clusters no necesariamente se encuentran en equilibrio térmico durante su paso por el deflector. Dicho de otra manera, estos sistemas nanoscópicos no se comportan de la misma manera que los objetos macroscópicos vistos en la Sección 1.7.2. Para entenderlo debemos recordar que las moléculas o los clusters quedan aislados térmicamente al abandonar la fuente, estando sujetos únicamente a su propio baño térmico interno de modos rotacionales (y eventualmente vibracionales). Si consideramos que no hay mecanismos de relajación [134], el ingreso de una partícula a la zona donde se aplica el campo eléctrico se lleva a cabo de manera adiabática, es decir, el nivel en el que se encuentra la partícula evoluciona adiabáticamente desde $F_z = 0$ hasta $F_z > 0$. Esto significa que la población de los niveles rotacionales (relevantes para determinar la orientación promedio del dipolo) no cambia, y permanece inalterada respecto a aquella que había inicialmente en la fuente a T_{rot}. Bajo este régimen se ha demostrado [135] que el valor de $\langle \mu_z \rangle$ siempre es menor que en un ensamble canónico de Langevin, equilibrado dentro del campo. La razón para que esto ocurra es que si el equilibrio se establece dentro del deflector, las partículas que presenten dipolos alineados con el campo tendrán menor energía y por lo tanto mayor peso estadístico, cosa que no ocurre si éstas ingresan adiabáticamente. Por ejemplo, veremos seguidamente que este efecto modifica el factor numérico (1/3) en la ecuación 2.12 tanto para rotores esféricos como para

tromposimétricos. Hasta el momento no existe solución analítica para $\langle \mu_z \rangle$ en el caso de rotores asimétricos bajo la condición de ingreso adiabático en el campo eléctrico.

En las secciones siguientes analizaremos algunos modelos de rotores rígidos polares que usaremos para conocer la distribución térmica de los mismos, y con ello sus propiedades eléctricas.

Sólidos polares esféricos

La forma más simple de interpretar los cambios observados en los perfiles de intensidad es a partir de un análisis perturbativo, que sólo será válido en el límite de campos eléctricos bajos o altas temperaturas rotacionales ($\mu F_z << k_B T_{\text{rot}}$). Consideraremos primeramente que las partículas son cuerpos rígidos esféricos, es decir, aquellos que poseen sus 3 momentos de inercia iguales[VI]. En este caso, el factor Stark a primer orden en la teoría de perturbaciones [136] viene dado por:

$$\frac{\partial E_n}{\partial F_z} = -\mu_0 \frac{KM}{J(J+1)} - \alpha F_z \tag{2.13}$$

donde los números cuánticos J, K y M siguen la nomenclatura usual. Bajo la aproximación de rotores esféricos, todos los estados cuánticos $n = |JKM\rangle$ están igualmente poblados para un dado número cuántico J, siendo la función de distribución térmica únicamente dependiente de la constante rotacional B y de la temperatura rotacional T_{rot}:

$$\rho_n = \rho(J) = \frac{\exp\left[-BJ(J+1)/(k_B T_{\text{rot}})\right]}{\sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{J} \sum_{M=-J}^{J} \exp\left[-BJ(J+1)/(k_B T_{\text{rot}})\right]} \tag{2.14}$$

Notar que la ecuación anterior esta evaluada a una temperatura $T = T_{\text{rot}}$ que es la adquirida por las partículas en la fuente, de acuerdo con un ingreso adiabático en el deflector.

A partir de las ecuaciones 2.8, 2.13 y 2.14 puede obtenerse [137] una expresión simple para el valor medio de la deflexión $d = \langle d_n \rangle$ de la siguiente manera:

$$d = \sum_n \rho_n d_n = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{J} \sum_{M=-J}^{J} \rho(J) d(JKM) = \left(\frac{K}{mv^2} \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \alpha F_z \tag{2.15}$$

y, similarmente, la varianza de la deflexión $b^2 = \langle (d_n - \langle d_n \rangle)^2 \rangle$ viene dada por:

$$b^2 = \sum_n \rho_n (d_n - \langle d_n \rangle)^2 = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^{J} \sum_{M=-J}^{J} \rho(J) (d(JKM) - \langle d_n \rangle)^2 = \left(\frac{K}{mv^2} \frac{\partial F_z}{\partial z} \right)^2 \frac{\mu_0^2}{9} \tag{2.16}$$

[VI] En la práctica, la aproximación de rotor esférico es buena en aquellos casos en los cuales los 3 momentos de inercia de la partícula no difieren sustancialmente entre sí.

En este modelo simplificado, las ecuaciones 2.15 y 2.16 señalan que el valor medio de la deflexión del perfil d está directamente conectado con la polarizabilidad de la partícula, mientras que la varianza b^2 lo hace con el momento dipolar permanente. Consecuentemente, el análisis de cómo cambia el perfil de intensidad en función de la intensidad de campo da acceso experimental a las propiedades α y μ_0 de la partícula, a este nivel de teoría y teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas. Es importante destacar que en el marco de este modelo para rotores esféricos las expresiones de d y de b^2 pierden la dependencia con T_{rot}, ya que se cancelan las sumas que involucran a los factores de Boltzmann. Esto resulta sumamente útil al momento de interpretar los experimentos de DE, ya que la temperatura es un parámetro difícil de evaluar en una experiencia de haces moleculares.

En la práctica, una forma de aplicar este modelo consiste en evaluar d a partir del corrimiento del máximo de intensidad de los perfiles en presencia y en ausencia de campo, y derivar b^2 a partir de la varianza de las p medidas de intensidad, $\{i(z)\}_p$, que en conjunto conforman a cada perfil. Usaremos los datos de una experiencia típica de DE, en este caso realizada con un haz de moléculas de *o*-cresol, para poner a prueba el modelo. En la Figura 2.4 se muestran los perfiles en presencia (cuadrados vacíos) y en ausencia (cuadrados llenos) de campo eléctrico, indicándose mediante puntos cada una de las medidas registradas para la intensidad i en función de la coordenada z. Claramente se observa en la figura que en presencia de campo el perfil es como el del esquema C de la Figura 1.5. Esto evidencia el hecho que la molécula elegida para probar el modelo claramente no es un rotor esférico, sino que es asimétrico. Sin embargo, es útil verificar la validez de este tratamiento debido a su gran simplicidad.

Mientras la varianza del perfil en ausencia de campo podría calcularse a partir de un ajuste con una función Gaussiana, la fuerte asimetría introducida en el perfil por el campo impide hacerlo de esa manera. El cambio de varianza b^2 se obtiene entonces a partir de la diferencia de los promedios pesados de las p medidas de intensidad, respectivamente para $F_z \neq 0$ y $F_z = 0$, de la siguiente manera:

$$b^2 = \left(\frac{\sum_p (z_p - d)^2 i_p}{\sum_p i_p} \right)_{F_z} - \left(\frac{\sum_p (z_p - d)^2 i_p}{\sum_p i_p} \right)_{F_{z=0}} \tag{2.17}$$

De esta forma, los valores determinados para el corrimiento ($d = 56\ \mu$m) y la raíz cuadrada de la varianza ($b = 490\ \mu$m) pueden insertarse respectivamente en las expresiones 2.15 y 2.16 del modelo y extraer los valores de α y μ_0 para la molécula de *o*-cresol. Si bien el momento dipolar permanente medido (1,13 D) posee una buena concordancia con el valor tabulado en la literatura (1,35 D), para la polarizabilidad se registra un valor de 190 Å^3, que no se condice con el valor de literatura de $\alpha_{\mathrm{el}} = 12$ Å^3. Es claro que la polarizabilidad aparente derivada del experimento de DE no corresponde exclusivamente al término electrónico sino

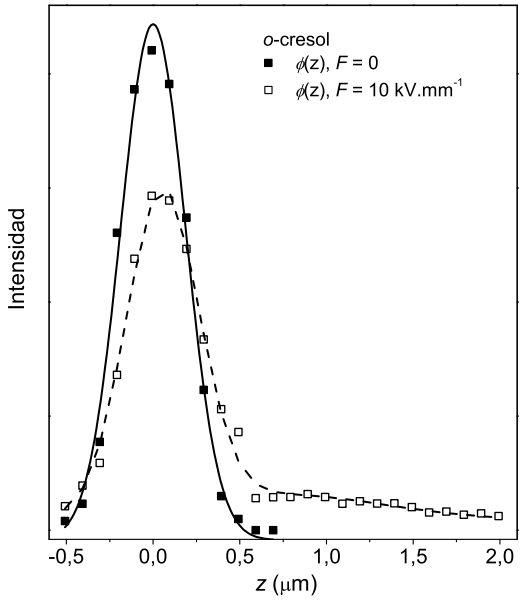


Figura 2.4. Perfiles de intensidad de *o*-cresol en función de la coordenada z en ausencia (cuadrados llenos) y en presencia (cuadrados vacíos) de campo eléctrico. Los perfiles están conformados por $p = 14$ datos experimentales en el primer caso y $p = 26$ en el segundo. El perfil presenta forma Gaussiana para $F_z = 0$ y para $F_z = 6{,}77\times10^6$ V.m^{-1} ($\partial F_z/\partial z = 1{,}67\times10^9$ V.m^{-2}) se advierte un fuerte ensanchamiento que modifica la varianza de los perfiles en $b = 490$ μm, y un corrimiento $d = 56$ μm.

que incluye una contribución adicional. En efecto, si se extiende a segundo orden la teoría de perturbaciones para rotores esféricos puede demostrarse que la polarizabilidad aparente d que surge de la medida de la deflexión sólo representa un límite superior de α_{el}, debido a que existe una significativa contribución adicional a la polarizabilidad que resulta de un mecanismo de polarización adiabática. Para rotores esféricos bajo la acción de campos bajos, fue probado tanto clásica [138] como cuánticamente [139] que la polarizabilidad total posee 2 términos: uno debido a la polarizabilidad electrónica (y eventualmente la nuclear) y otro como consecuencia de que el rotor lleva anclado a su estructura un dipolo permanente μ_0:

$$\alpha = \frac{2}{9}\frac{\mu_0^2}{k_B T_{\mathrm{rot}}} + \alpha_{\mathrm{el}} \tag{2.18}$$

La expresión 2.18 para rotores esféricos es muy similar a la ecuación clásica de Langevin-Debye (ver ecuación 2.12), aunque en esta última la polarización de los dipolos se da en equilibrio térmico y no de manera adiabática.

La contribución a la polarizabilidad aparente es muy significativa, y depende fuertemente de la magnitud del dipolo y de la temperatura rotacional. Claramente, la polarización adiabática es elevada cuando la energía térmica disponible ($k_B T_{\mathrm{rot}}$) es muy baja, como es el

caso de sistemas que han sido enfriados en una expansión adiabática. Bajo esta situación, la perturbación que ejerce la interacción dipolo-campo sobre el movimiento de rotación crece y suele ser dominante en un experimento de DE de partículas sólidas polares.

Usando los valores experimentales de α y μ_0 obtenidos a partir de la DE de *o*-cresol, y asumiendo una temperatura rotacional de unos 11 K, el empleo de la ecuación 2.18 rinde el valor correcto para α_{el} de la molécula. Este valor para la temperatura rotacional resulta totalmente razonable en sistemas que han sido enfriados mediante colisiones con el gas de siembra.

En resumen, el modelo de sólidos polares esféricos puede usarse para estimar momentos dipolares permanentes a partir de experimentos de DE, sin que esto requiera conocer el valor de T_{rot}. Asimismo, este modelo sólo aporta valores de polarizabilidades aparentes, debiéndose usar la corrección dada en la ecuación 2.18 (o eventualmente la ecuación 2.19 para rotores simétricos) para extraer el valor de α_{el} del sistema.

Sólidos polares tromposimétricos

Consideremos ahora que las partículas son tromposimétricas, es decir que poseen dos momentos de inercia iguales entre sí y el tercero distinto. Cuando el momento de inercia distinto es el de mayor valor, el rotor tromposimétrico recibe el nombre de *oblato*; por otro lado, se denomina *prolato* a aquel rotor tromposimétrico cuyo momento de inercia distinto es el de menor valor. En ausencia de otras fuerzas, el movimiento rotacional de estos cuerpos puede describirse en términos de la precesión del momento angular en torno al eje de simetría del cuerpo. En presencia de un momento de fuerza externo, el momento angular adquiere además un movimiento de nutación. Una característica importante que presenta el movimiento de los rotores tromposimétricos, a diferencia de los asimétricos, es que las rotaciones en torno a cualquiera de sus tres ejes principales son estables. Esto resulta importante al momento de tratar teóricamente la perturbación introducida por el campo eléctrico durante un experimento de DE.

En este tipo de sistemas, y para campos bajos (condiciones habituales en un experimento de DE), el efecto del campo eléctrico no cambia sustancialmente el movimiento rotacional de la partícula. Es decir, una pequeña perturbación de su trayectoria rotacional da lugar a un movimiento rotacional cercano a la trayectoria original. Si se considera que, como en todo sólido, el dipolo permanente está anclado a la estructura, y se toma en cuenta que la dirección del eje de rotación se conserva durante el experimento, puede verse que en un cuerpo rígido tromposimétrico $\langle \mu_z \rangle$ será constante. Eso significa que para un conjunto de estas partículas el perfil $\phi(z)$ se modifica simétricamente respecto del eje del haz molecular, produciendo un ensanchamiento del tipo A en la Figura 1.5. Dicho de otra manera, la interacción del campo eléctrico con las distintas orientaciones estables del momento dipolar desvía la trayectoria

de las partículas hacia $z > 0$ ó hacia $z < 0$, dependiendo del valor que adopte $\langle \mu_z \rangle$ en cada caso.

A diferencia de lo que ocurre para rotores esféricos, el tratamiento cuántico de rotores tromposimétricos no conduce a expresiones independientes de T_{rot} para la deflexión o la varianza de la deflexión. Se emplean entonces modelos clásicos o cuánticos para calcular la energía y la orientación de estos rotores, que son evaluados a la temperatura rotacional de la fuente usando factores de Boltzmann.

Tal como se hizo para rotores esféricos, si se considera un ingreso adiabático a la región del campo la expresión 2.18 fue generalizada para el caso de rotores tromposimétricos [140] para dar:

$$\alpha \approx \frac{2}{9}\left(1 - \frac{1}{5}k + \dots\right)\frac{\mu_0^2}{k_B T_{\text{rot}}} \tag{2.19}$$

donde $k < 0$ para prolatos y > 0 para oblatos. La expresión 2.19 para rotores simétricos con ingreso adiabático mantiene nuevamente la proporcionalidad con el factor $(\mu_0^2 F_z / k_B T_{\text{rot}})$ de la ecuación clásica 2.12.

Sólidos polares trompoasimétricos

Los rotores asimétricos son aquellos que presentan sus tres momentos de inercia diferentes. A este grupo pertenecen la mayor parte de las moléculas y agregados moleculares. Comúnmente, el grado de asimetría de una partícula se define utilizando el parámetro κ de Ray [141].

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \tag{2.20}$$

donde A, B y C son las constantes rotacionales de la partícula ($A > B > C$). Este parámetro adopta valores entre -1 y 1, resultando igual a -1 para rotores simétricos prolatos y 1 en el caso de oblatos. A medida que la simetría de la partícula disminuye, se obtienen valores de κ más alejados de estos valores extremos.

Ya hemos mencionado que para estas partículas las rotaciones en torno al eje principal intermedio resultan inestables, es decir que, una pequeña perturbación aplicada a una rotación pura sobre este eje produce un gran cambio en la trayectoria rotacional del cuerpo [142]. En consecuencia, el movimiento rotacional se torna errático y evoluciona en el tiempo de manera no uniforme [143]. Esto provoca que prácticamente todas las trayectorias rotacionales tengan asociado un valor de $\langle \mu_z \rangle \approx 0$, y es por ello que no se advierten diferencias entre $\phi_z(F_z \neq 0)$ y $\phi_z(F_z = 0)$ (esquema B, Figura 1.5).

Cuando la partícula se genera por expansión supersónica, el fuerte enfriamiento colisional puede causar que la temperatura rotacional sea de unos pocos Kelvin y deje de valer la

aproximación de campo débil. Particularmente si las partículas son asimétricas, el sistema se vuelve entonces más interactivo y los perfiles exhiben una cola hacia campos altos (esquema C, Figura 1.5). Para explicarlo usaremos la Figura 2.5, en la cual se muestra una representación esquemática (muy ampliada) de unos muy pocos estados rotacionales afectados por un campo F_z. De acuerdo con la ecuación 2.8, cada estado (indicado con letras en la figura) experimenta una desviación proporcional a la pendiente $(\partial E_n/\partial F_z)$ de las curvas, evaluadas en el valor de campo correspondiente.

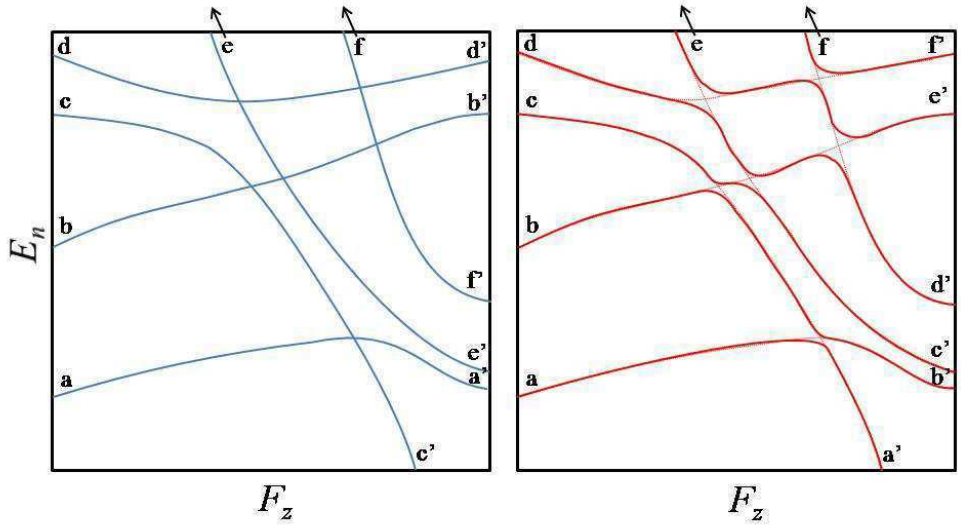


Figura 2.5. Representación esquemática del efecto del campo eléctrico sobre los estados rotacionales. Panel izquierdo, cruces entre estados permitidos; panel derecho, cruces no permitidos (característico de rotores asimétricos). La población de un estado (o) se translada adiabáticamente hasta (o') al incrementarse el campo eléctrico F_z.

El signo de la pendiente de un dado estado E_n define si la deflexión es hacia campos bajos (signo positivo) o hacia campos altos (signo negativo).

En el panel izquierdo los niveles no se encuentran acoplados entre sí, por lo cual los cruces entre niveles están permitidos. Por otro lado, los estados rotacionales de los rotores asimétricos se comportan más frecuentemente como en el panel derecho en donde se evidencia acoplamiento entre niveles [63] y la consecuente aparición de cruces no permitidos entre estados (en inglés: avoiding crossings).

Si observamos los paneles de la Figura 2.5 se advierte que las energías rotacionales para $F_z = 0$ fueron identificadas con letras a-f (cuando éstas caen fuera del diagrama se han usado flechas) y para $F_z \neq 0$ con letras a'-f'. Tal como se discutió antes, la población de cada nivel se transfiere adiabáticamente (conforme aumenta el campo) desde x $\rightarrow$ x$'$, siendo x la letra que identifica a dicho nivel.

Como puede observarse, en ausencia de repulsión entre estados la población en el deflector tiende a distribuirse homogéneamente, intercalándose los estados de alta y baja energía (desde abajo para arriba: c'-a'-e'-f'-b'-d'), y repartiéndose los signos de las pendientes ($\partial E_n/\partial F_z$) entre los estados más poblados (b' y d': pendiente positiva $\equiv$ deflexión a campos bajos; a' y c': pendiente negativa $\equiv$ deflexión a campos altos). Este comportamiento, una vez extendido a la totalidad de niveles/subniveles rotacionales poblados, es representativo de un ensanchamiento simétrico como en A de la Figura 1.5.

Por otro lado, si existe repulsión entre niveles y hay cruces no permitidos, tal como en el panel derecho de la Figura 2.5 se ve que los estados más poblados a $F_z = 0$ conducen su población hacia energías menores y pendiente negativa (a', b', c' y d': ($\partial E_n/\partial F_z < 0$) $\equiv$ deflexión a campos altos). Este comportamiento es representativo de un perfil con cola hacia campos altos (C en la Figura 1.5), característico de partículas sólidas polares asimétricas.

En resumen, hemos visto que la técnica de DE no brinda una medida directa de las propiedades eléctricas α y μ_0 en el caso de partículas asimétricas. La interpretación de los cambios observados en ϕ no es sencilla, debido a que las ecuaciones de movimiento quedan estrechamente vinculadas a la magnitud de la perturbación y a la simetría de las partículas. Por esa razón, se emplean comúnmente modelos clásicos [106, 107] o cuánticos [63, 105, 135] para obtener el conjunto de valores de $\langle \mu_z \rangle$ que adoptan las partículas como consecuencia de su interacción con el campo.

Con respecto al método cuántico, se ha visto que los autovalores del Hamiltoniano $\hat{H}$ para el rotor rígido asimétrico no pueden calcularse analíticamente como en el caso de partículas simétricas y esféricas. Éstos deben obtenerse a partir de una diagonalización de una matriz escrita en la base de los autovectores de rotores simétricos (prolato) [63]. Los perfiles de deflexión se calculan numéricamente a partir de las derivadas de los autovalores de la energía en función del campo eléctrico, asumiendo que las partículas ingresan adiabáticamente en el deflector. El método cuántico se ha empleado para validar los métodos clásicos [106, 107] que han dado buenos resultados al momento de estudiar diversas moléculas asimétricas.

En la Sección 4.1 describiremos en detalle el modelo clásico que aplicaremos para analizar los perfiles de intensidad experimentales de partículas sólidas asimétricas.

2.3.3. Partículas flexibles

Si la estructura de la partícula es flexible y exhibe modos vibracionales activos o características fluxionales (como en el caso de un cluster cuasi-líquido) el movimiento rotacional no puede describirse en términos de la aproximación del rotor rígido (deja de valer la ecuación 2.7) y es necesario contemplar el acoplamiento entre la rotación y los movimientos internos de la partícula. En estas condiciones, el sistema se interconvierte fácilmente entre las diferentes conformaciones con momentos dipolares caracterizados por tener diferentes magnitudes

y orientaciones.

Una descripción detallada del movimiento de un cuerpo que contemple este acoplamiento no resulta sencilla. El tratamiento es aún más difícil para estructuras complejas con muchos grados de libertad, como los clusters compuestos por varios átomos o moléculas.

De hecho, en términos prácticos, generalmente resulta imposible calcular el valor promedio de la proyección del dipolo de la partícula en el eje del campo. Es necesario entonces realizar aproximaciones adicionales para analizar el efecto del campo eléctrico sobre el ensamble de partículas flexibles. Por ejemplo, si se considera el caso en el cual la correlación del dipolo sobre el eje del campo eléctrico se promedia a cero durante el viaje de algunos μs de la partícula por el deflector, $\langle \mu_z(t=0)\mu_z(t)\rangle \overset{t\to\infty}{\longrightarrow} 0$ (es decir, se pierde la memoria de la orientación), y si se asume que las moléculas poseen una distribución canónica antes de entrar al deflector, el valor promedio del dipolo en el eje z es el mismo para todas las partículas y viene dado por la teoría de respuesta lineal [133]:

$$\langle \mu_z \rangle = \left(\frac{\langle \mu_z^2 \rangle_{F=0}}{3k_B T} + \alpha_{\text{el}} \right) F_z \tag{2.21}$$

que es muy similar a la ecuación 2.12, pero en este caso se incluye la contribución de la polarizabilidad estática electrónica/nuclear del sistema, y T deja de ser la temperatura rotacional del sistema para convertirse en la temperatura interna (o vibracional) de la partícula. La ecuación 2.21 indica que todas las partículas exploran un perfil de energía muy similar, con una probabilidad de muestrear una conformación particular dada por la distribución canónica. La ecuación 2.21 puede aplicarse entonces a una única partícula aislada si suponemos que es válido el teorema ergódico y que existe buen acoplamiento entre la rotación y la vibración, actuando los modos internos de la partícula como baño térmico. Existen varios ejemplos de DE de partículas flexibles en la literatura como es el caso de estudios conformacionales de péptidos aislados en fase gaseosa, [52,66] de bencenos disustituídos [144], clusters de moléculas de agua [59], metal-fullerenos [145], etc.

El hecho que bajo las condiciones de respuesta lineal, $\langle \mu_z \rangle$ sea el mismo para todas las partículas del haz, causa que el máximo del perfil se corra y que no haya ensanchamiento alguno [50]. La magnitud del corrimientos está dada por la ecuación 2.6 y la susceptibilidad eléctrica bajo el régimen de respuesta lineal es:

$$\chi = \frac{\langle \mu_z^2 \rangle_{F=0,T_{\text{vib}}}}{3k_B T_{\text{vib}}} + \alpha_{\text{el}} \tag{2.22}$$

donde puede notarse la similitud con la ecuación 2.18, correspondiendo además el primer término a la ecuación 2.12 de Langevin-Debye.

En particular, es esperable que los sistemas estudiados en esta tesis presenten este comportamiento cuando su temperatura interna supere aproximadamente los 250 K (límite su-

perior de temperaturas de fusión de clusters de agua, estimada a partir de simulaciones clásicas [97] usando varios potenciales de interacción), momento en el cual los clusters adquieren una estructura *cuasi-líquida*[VII].

Simulaciones clásicas de péptidos flexibles [66] muestran que el dipolo $\langle \mu_z \rangle$ es proporcional al campo externo F_z, de acuerdo con la ecuación 2.21, mientras la magnitud del mismo se mantenga por debajo de $2 \cdot 10^8$ V.m^{-1} a temperaturas de 270 K (condiciones en las cuales se cumple que $\mu_z F_z << k_B T$). Cabe mencionar que este límite de campos bajos también se cumple en los experimentos de esta tesis, en los cuales el campo eléctrico siempre se mantuvo por debajo de $2 \cdot 10^7$ V.m^{-1} y la temperatura estimada de los clusters en 200 K. Sin embargo, los clusters formados por uniones H pueden resultar más susceptibles a cambiar su conformación en el campo eléctrico, y en ese caso no cumplirían con la ecuación 2.21.

2.4. Selección por masa y detección

Como se mencionó, el método utilizado para generar el sistema de estudio no produce específicamente un único cluster, sino una distribución de ellos que poseen distintos tamaños. Si bien es posible adaptar las condiciones de la expansión adiabática para maximizar la concentración en el haz de un cluster dado, esto resulta innecesario si el detector de partículas que usamos es capaz de discriminar la señal de acuerdo con la masa de las mismas. Basados en el hecho que las partículas que forman parte del haz molecular quedan aisladas tras la expansión, es decir, que cada una de ellas no interacciona con el resto que integra la distribución, se puede llevar a cabo un estudio selectivo si se interpone un filtro de masa frente al detector. En la actualidad, la mayor parte de los estudios en haces moleculares son selectivos a la masa de las partículas, y emplean para ello un espectrómetro de tiempo de vuelo seguido de un detector de iones. Cabe mencionar en este punto que estos experimentos no permiten discriminar las propiedades de los distintos isómeros con igual masa que puedan coexistir en el haz molecular.

La espectrometría por tiempo de vuelo es un método electrostático que permite determinar la masa de una especie iónica aislada en vacío. Es por ello que una vez que los clusters emergen del deflector electrostático, éstos deben ser ionizados para ser discriminados por su masa antes de cuantificarlos. La ionización de los clusters puede llevarse a cabo por diferentes medios, siendo el más adecuado para una medida de DE la fotoionización por láser[VIII]

[VII] Al momento de describir sistemas de tamaño restringido, como los que se estudian en esta tesis, los conceptos *sólido* y *líquido* adoptan connotaciones diferentes que en fase macroscópica [146, 147].

[VIII] En una medida de DE, la ionización debe hacerse sin perturbar la trayectoria de las partículas, ya que de ello depende la calidad de la medida. La ionización por impacto electrónico no cumple con este requerimiento debido a que inevitablemente una fuente de emisión de electrones hace uso de campos eléctricos y magnéticos que modifican la trayectoria de los iones formados.

que veremos más adelante en la Sección 3.4.1. La fotoionización de los clusters se lleva a cabo unos milímetros antes de su ingreso al espectrómetro de masa, tal como se detalla mas adelante en la Sección 3.4.3.

El principio de funcionamiento de un espectrómetro de masa por tiempo de vuelo puede describirse brevemente de la siguiente manera: el ion se acelera mediante la aplicación de un campo eléctrico intenso hasta alcanzar una cierta energía cinética, midiéndose el tiempo que tarda en recorrer una distancia dada (TOF). Generalmente, la dirección de vuelo de los iones es perpendicular a la dirección de propagación del haz molecular. El ingreso de los iones al espectrómetro es a través de una abertura por donde se accede a los electrodos de aceleración (zona de extracción de iones).

Con el objeto de poder cuantificar separadamente a iones de distinta masa, se busca maximizar la resolución temporal en el TOF. Es intuitivo pensar que, debido a la sección finita del haz molecular, habrá iones de la misma masa que iniciarán su vuelo desde distintas posiciones iniciales y, consecuentemente, arribarán al detector a tiempos ligeramente distintos, provocando el ensanchamiento del pico y la consecuente pérdida de resolución. La forma de atenuar este efecto es utilizar un arreglo de voltajes de aceleración (usando al menos 3 electrodos) que permita minimizar el efecto de la posición inicial de los iones con su tiempo de vuelo. Estas consideraciones, llamadas de compensación espacial [148], siempre deben tomarse en cuenta al momento de utilizar un espectrómetro de masa TOF.

El funcionamiento de un espectrómetro de masa por tiempo de vuelo y la implementación de la técnica de compensación espacial pueden entenderse más fácilmente con la ayuda de la Figura 2.6.

En la parte superior de la Figura 2.6 se muestra el ingreso de los iones a la zona de extracción del espectrómetro (zona 1), provenientes del punto de ionización. Al aplicarse tensión sobre los 3 electrodos de extracción (indicadas con V_a, V_b y V_c en la figura) los iones son acelerados hacia la derecha por acción de los campos eléctricos $\mathbf{F_1}$ y $\mathbf{F_2}$. Su velocidad se incrementa hasta alcanzar un valor máximo al ingresar en una región libre de campo ($\mathbf{F_3} = 0$) denominada tubo de vuelo (zona 2 en la figura). La velocidad final será mayor para los iones mas livianos, los cuales requerirán de un menor tiempo de vuelo para arribar al detector (zona 3).

Si nos concentramos en el esquema A se observa como 2 iones de igual masa $m^{\bullet}$, que han ingresado a alturas z_0 diferentes, son reenfocados temporalmente en el plano del detector (zona 3). Es decir, que el ión más retrasado logra alcanzar al más adelantado y ambos impactan simultáneamente en el detector, asegurándose una buena resolución en tiempo de vuelo (y por lo tanto en masa). Para lograr el reenfoque temporal de iones debe ajustarse la magnitud de V_a, V_b y V_c, de acuerdo con la geometría de los electrodos y la longitud del tubo de vuelo. Para realizar el ajuste, primeramente se escriben las expresiones de los tiempos de

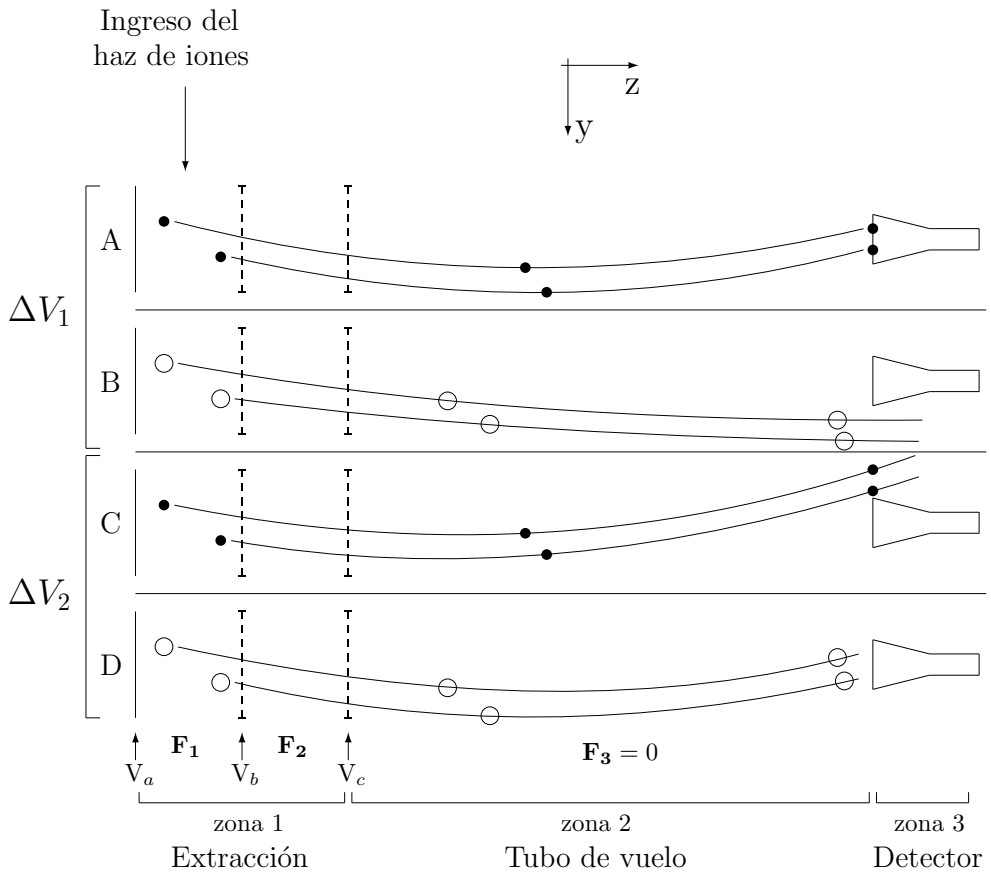


Figura 2.6. Compensación espacial en un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo. Trayectoria de dos pares de iones de distinta masa ($m^{\bullet} < m^{\circ}$) en tres instantes distintos, para 2 tensiones de corrección transversal ($\Delta V_1 < \Delta V_2$). Los iones se encuentran en posiciones diferentes al encenderse la extracción. Los más retrasados alcanzan a los más adelantados e impactan simultáneamente en el detector. Los iones más pesados requieren de mayor corrección transversal para ser detectados.

vuelo en cada zona haciendo uso de las ecuaciones de la cinemática básica y considerando las fuerzas eléctricas aplicadas en la extracción. Estas funciones dependen de las tensiones aplicadas en cada tramo, la relación masa/carga del ión y su posición inicial z_0.

Finalmente, para encontrar las condiciones de compensación espacial se busca la expresión de z_0^* que maximiza la función de tiempo de vuelo global [148]. Esta última expresión se evalúa conjuntamente con la geometría de los electrodos y se deducen las condiciones de compensación espacial para el espectrómetro.

En un dado espectrómetro de masa, el tiempo que transcurre desde que un ión recibe el primer impulso en la zona 1 hasta que es detectado en la zona 3 depende exclusivamente de su relación carga/masa. Es así como al compararse los paneles A y D de la Figura 2.6 se ve que los iones más pesados ($\circ$) alcanzan al detector un tiempo más tarde que los más livianos ($\bullet$). De esta manera, es posible definir un *canal de masa* para cada ión, asumiéndose que la

señal registrada es proporcional a la concentración de la partícula progenitora de dicho ión en el haz molecular.

Debido a que los iones ingresan al espectrómetro con una cierta velocidad según el eje y, sus trayectorias deberán corregirse para que éstos impacten con el detector. Para ello se emplean electrodos dispuestos a lo largo del tubo de vuelo, en los cuales se aplica un pequeño campo eléctrico que curva la trayectoria de los iones y contrarresta la componente y de su movimiento. Por ejemplo, a modo ilustrativo, se muestra en los paneles A y B de la Figura 2.6 que el voltaje de corrección transversal aplicado (ΔV_1) permite detectar al ión indicado con ($\bullet$) y resulta insuficiente con el ión ($\circ$). Asimismo, en los paneles C y D se ha aumentado el voltaje de corrección transversal (ΔV_2), lo que posibilita observar al ión más pesado.

Los voltajes de extracción y de corrección transversal se ajustan de acuerdo al ámbito de masas que se quiere estudiar.

En las cercanías del detector, los iones son acelerados nuevamente para que la colisión con la superficie activa del mismo produzca una señal eléctrica medible en forma de pulso. Algunos detalles técnicos sobre el espectrómetro de masa y el detector de iones se darán en la Sección 3.4.3.

Capítulo 3
Descripción del equipo

Pasa el tiempo y ahora creo que el vacío es un lugar normal.

Ella usó mi cabeza como un revolver
GUSTAVO CERATI

En este capítulo se describe el funcionamiento de las partes principales que componen el aparato de haces moleculares utilizado para realizar los experimentos de esta tesis. Se explica cuál es la función de cada una de ellas, y se detallan los agregados y las modificaciones implementadas en el mismo durante el desarrollo de este trabajo.

3.1. Aparato de haces moleculares

El esquema del aparato de haces moleculares utilizado puede verse en la Figura 3.1.

Consiste de una serie de cámaras de vacío dispuestas consecutivamente, que son evacuadas por bombas difusoras hasta alcanzar presiones por debajo de 10^{-6} mbar.

En estas condiciones, los clusters moleculares generados vuelan libremente a través del sistema de cámaras de vacío (alrededor de 4 metros) sin sufrir –en mayor medida– colisiones con las moléculas del gas residual. La conexión entre cada par de cámaras adyacentes se hace a través de un pequeño orificio de 3 mm de diámetro que se dispone en el ápice de una pieza cónica denominada *skimmer*, diseñada para minimizar los fenómenos de oclusión que ocurren frente a las aperturas (ver figura 3.2) a raíz de colisiones entre partículas. Los skimmers se ubican alineados a lo largo del eje longitudinal del aparato. El pequeño tamaño de la apertura de los skimmers permite mantener un régimen de bombeo diferencial a lo

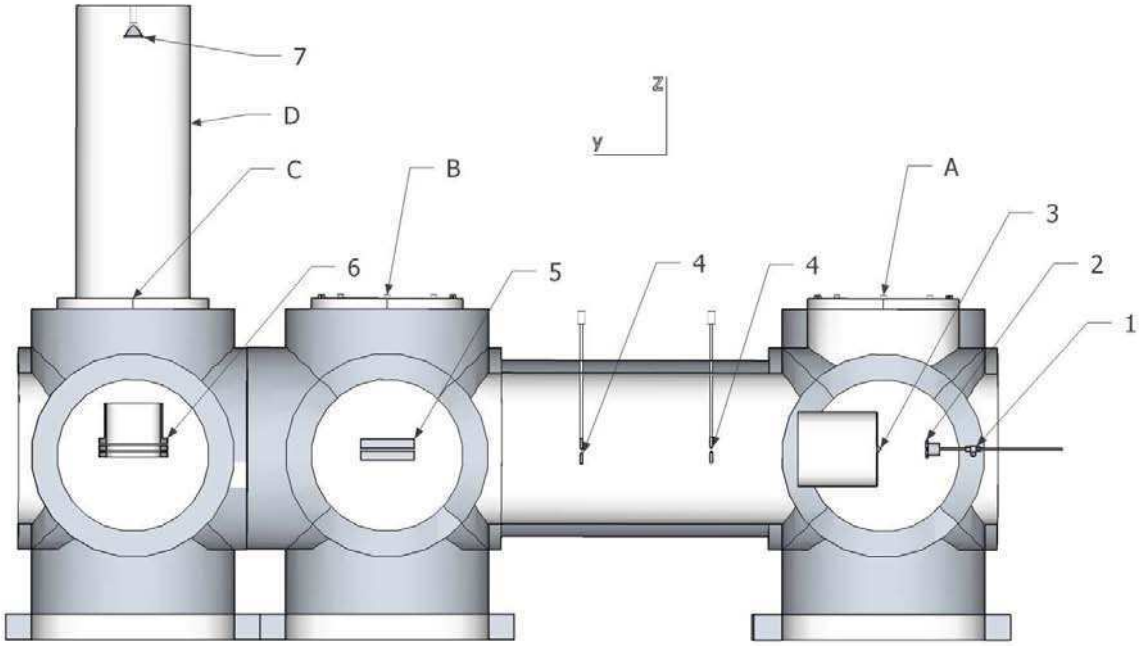


Figura 3.1. Aparato de haces moleculares. 1, horno para vaporizar la muestra; 2, fuente del haz molecular; 3, skimmer; 4, colimadores; 5, electrodos de deflexión; 6, fotoionización de los clusters; 7, detector de iones; A, cámara de formación de clusters; B, cámara de colimación y deflexión; C, cámara de extracción; D, espectrómetro de masa de tiempo de vuelo.

largo del sistema de cámaras. Esto significa que la introducción de gas en la cámara donde se aloja la fuente del haz molecular no afecta de manera apreciable la presión de las cámaras subsiguientes, garantizándose así las condiciones de vuelo libre.

La función de los distintos componentes del aparato de haces moleculares se explica en las secciones que siguen.

3.2. Cámara A: Fuente del haz molecular

En la primera cámara del equipo se encuentra la fuente del haz molecular. Consiste en una válvula solenoide que puede generar pulsos gaseosos de corta duración (de hasta algunas decenas de microsegundos) a través de un control electrónico. La apertura de la válvula se encuentra centrada en el eje axial del equipo, a lo largo del cual se establecerá el haz molecular. El pulso gaseoso es introducido de manera directa en la cámara, produciéndose una expansión adiabática contra vacío (ver Sección 2.2.2) que es responsable de la formación y el enfriamiento de los clusters moleculares. Cada vez que se acciona la fuente, la mayor parte del pulso gaseoso inyectado en la cámara es removido del sistema por la acción de

las bombas de vacío, dejando en su lugar un conjunto de moléculas y clusters moleculares *aislados*. El proceso se repite cada 100 ms (10 Hz), lo que define el ciclo de servicio del equipo de haces moleculares. Este *tren de partículas* independientes, de algunas decenas de centímetros de longitud, se propaga a lo largo del eje y del equipo con una distribución estrecha de velocidades, del orden de 1800 m.s^{-1} (unas 6 veces más que la velocidad del sonido en aire).

Rutinariamente, el gas que se expande es mayormente He conteniendo una pequeña proporción (del orden de 1 % en volumen) de la sustancia que se desea estudiar en su carácter de solvente formador de puentes de hidrógeno (agua o amoníaco). Esta mezcla gaseosa se prepara en un recipiente adecuado a una presión de $\approx$ 10 bar, y mediante un regulador de diafragma se reduce la presión de salida a un valor del orden de 1 bar antes de alimentar la válvula solenoide que conforma la fuente.

Tal como se muestra en la figura 3.2, la tubería que alimenta la válvula con la mezcla gaseosa pasa a través de un pequeño horno en donde se dispone una pequeña cantidad del compuesto usado como soluto (*p*-cresol u *o*-cresol). Las sustancias que conformarán los clusters (en carácter de soluto y de solvente) quedan así incorporadas a la mezcla gaseosa en una proporción muy minoritaria. Al accionarse la válvula solenoide, la expansión se puebla con clusters moleculares constituidos por distinto número de moléculas de soluto y de solvente, dependiendo de las condiciones.

La proporción de las moléculas de soluto en la mezcla gaseosa se ajusta modificando la temperatura del horno. Normalmente el horno se operará a temperaturas del orden de 55 °C , por lo cual tanto el *p*-cresol como el *o*-cresol estarán como líquidos, ya que su temperatura de fusión es de 30°C . En estas condiciones la presión de vapor de los cresoles es de 1,4 mbar para el isómero *para* y 3,1 mbar para el *orto*. La concentración de moléculas de solvente en el gas de siembra se fija al preparar la mezcla gaseosa de carga. Esto último se realiza empleando un sistema para manipular gases provisto de sensores de presión que abarcan un ámbito desde 0 a 10 bar.

La válvula solenoide (V, en la figura 3.2) es una válvula comercial de marca *Parker*, que se acciona mediante un controlador electrónico que permite variar el ancho y el retardo del pulso gaseoso con precisión de microsegundos. El ciclo de servicio de la válvula se selecciona en 10 Hz y dicha señal se emplea para sincronizar los demás elementos del aparato de haces moleculares y el espectrómetro de masas (ver Sección 3.4.5). La válvula está fija a un dispositivo mecánico que permite posicionarla en las direcciones x y z, y con ello establecer el eje de desplazamiento del haz molecular, como así también moverla en la dirección y, acercando o alejando el jet en expansión al skimmer S que define el orificio de acceso a la cámara B.

En la cámara A, la presión es bastante más alta que en las cámaras restantes (del orden de

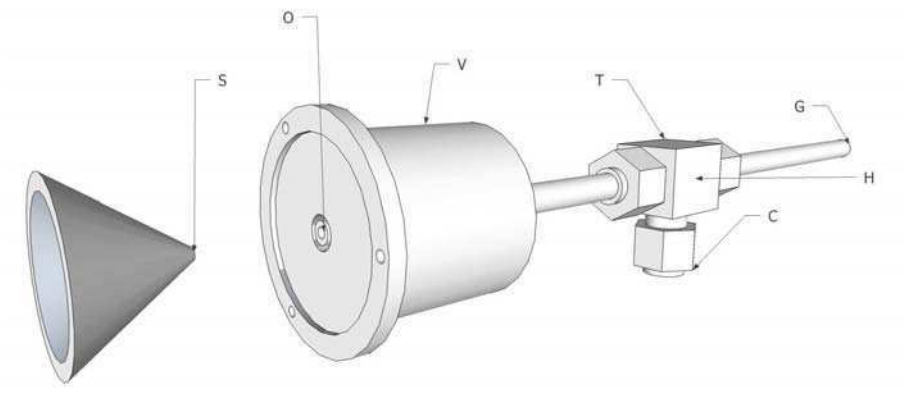


Figura 3.2. Esquema de la fuente pulsada. V, válvula solenoide; H, horno; S, skimmer; C, recipiente para alojar el soluto; T, punto de medida de la temperatura del horno; G, ingreso de la mezcla gaseosa de carga (He y $\approx 1\,\%$ de vapor del solvente); O, orificio de salida de la muestra.

10^{-4} mbar), debido a que el bombeo es insuficiente para evacuar la cantidad de materia que ingresa al sistema cada vez que se pulsa la válvula. De hecho, en los primeros milímetros de la expansión medidos desde la apertura de salida de la válvula, aún existe un gran número de colisiones con el gas de siembra que son responsables de los procesos de agregación y enfriamiento de las partículas.

La presión en la cámara B puede mantenerse por debajo de 2×10^{-6} mbar debido a la acción del skimmer, que limita la conducción de materia a la cámara B y funciona además como primera instancia de colimación del haz molecular.

La temperatura del horno conteniendo el cresol a vaporizar debe ser controlada y monitoreada externamente. En general se trabajó a temperaturas moderadas, entre 50 y 100°C, debido a la alta volatilidad de los cresoles empleados como solutos. Tanto el isómero *para* como el *orto* del cresol fueron recristalizados de tolueno, y los cristales obtenidos fueron utilizados directamente en el horno de la fuente.

3.3. Cámara B: Colimación, medida de la velocidad y deflexión del haz

3.3.1. Colimación del haz de partículas

La cámara B posee un sistema de succión independiente al de la cámara A, siendo que esta última recibe la mayor sobrecarga al momento de accionarse la fuente; esto garantiza que las condiciones de vacío en la cámara B sean adecuadas a pesar de las largas dimensiones que presenta la misma.

Posee adosado un tubo de vuelo de 1,20 metros de longitud (ver Figura 3.1) en donde se instalan 2 colimadores con 2 rendijas regulables; éstos permiten obtener un haz molecular de hasta 100 μm de altura (medido a lo largo de z), quedando el ancho del mismo limitado a unos pocos milímetros (medidos a lo largo de x) como consecuencia de la disposición de los 2 skimmers que interconectan las cámaras A-B y B-C. Las rendijas superior e inferior de cada colimador deben disponerse de manera equidistante al eje longitudinal del aparato, establecido por la línea que une los centros de los skimmers. El procedimiento de alineación de las mismas es primeramente óptico, empleando un láser de He/Ne como guía, y finalmente el ajuste fino se lleva a cabo a partir de la forma del perfil de intensidad del haz molecular $\phi(z)$ (ver Secciones 2.3.2 y 2.3.3). La alineación de los 2 colimadores es considerada satisfactoria cuando el ancho a media altura del perfil del haz molecular medido coincide con la separación física de las rendijas.

3.3.2. Medida de la velocidad de propagación

Además de los colimadores, la cámara B posee un dispositivo para medir la velocidad de propagación v_y de las partículas generadas en la fuente (ver Figura 3.3) y también un arreglo de dos electrodos (ver Figura 3.6), sobre los cuales se aplica externamente un campo eléctrico inhomogéneo que provoca la deflexión de la trayectoria de las partículas.

Como ya fue mencionado, en un experimento de DE los momentos eléctricos de las partículas se derivan a partir de la medida de dicho ángulo de deflexión. Para ello debe conocerse con precisión la velocidad con la que éstas se desplazan (ver ecuación 2.5). La determinación de la velocidad v_y se lleva a cabo midiendo el lapso de tiempo $(t_1 - t_0)$ que le toma a las partículas recorrer una distancia conocida $(d_1 - d_0)$, del orden de 1 metro. Para ello, en el instante t_0 se introduce una breve interrupción en el tren de partículas en la posición d_0 (20 cm antes de que las partículas ingresen al deflector). El tren de partículas es intersectado por el paso de una varilla metálica que gira a gran velocidad, que denominaremos *stopper*. Esto provoca una breve interrupción en el tren de partículas, lo cual establece un *motivo* que se reflejará luego como una aguda disminución en la intensidad en todos los canales de masa.

El motivo creado por la interrupción se propagará junto con el tren de partículas a lo largo de la coordenada y. Si la distribución de velocidades de desplazamiento es aguda, el motivo generado en la posición d_0 se mantendrá sin desdibujarse sensiblemente al alcanzar la posición de análisis d_1 (ubicada en el punto de ionización, indicado con 6 en la Figura 3.1).

Una vez conocida la distancia entre el stopper (d_0) y el punto de ionización del espectrómetro de masas (d_1), la determinación del valor de v_y surge de la medida de $(t_1 - t_0)$. Para ello, se mide la intensidad de partículas detectadas en función de un retardo impuesto

entre el paso del stopper y el pulso del láser de ionización. Cuando el retardo coincide con $(t_1 - t_0)$, el motivo de baja intensidad en el tren habrá alcanzado la zona de ionización, observándose una fuerte disminución en la cantidad de iones que arriban al detector.

A continuación daremos una breve descripción del dispositivo denominado stopper y luego detallaremos el procedimiento para medir v_y.

En la Figura 3.3 se esquematiza el stopper empleado para determinar la velocidad de propagación del haz molecular. Una pequeña varilla de acero inoxidable V de 1 mm de diámetro y 40 mm de longitud rota a gran velocidad (∼700 Hz) accionada por un motor que posee una unidad de control de velocidad muy precisa. Para obtener una alta resolución en la medida se requiere que la velocidad de giro del stopper sea la mayor posible.

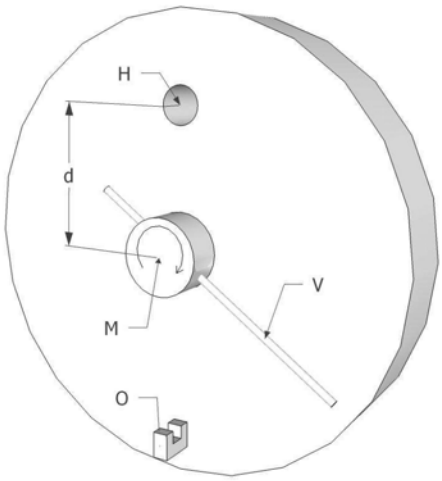


Figura 3.3. Esquema del *stopper* del haz molecular. V: varilla que provoca la interrupción; M: motor de alta velocidad; H: zona de interrupción del tren de partículas; O: fototransistor que sincroniza el movimiento del motor con los demás eventos del experimento, en particular con la instancia de ionización.

Cuando se realiza una medida de la velocidad de las partículas, el movimiento del stopper debe sincronizarse con las demas instancias del experimento, como ser el accionamiento de: i) la fuente, ii) el láser de ionización (lámpara de destello y Q-switch) y iii) las placas de extracción de iones en el espectrómetro de masas.

Para ello, la señal proveniente de un fototransistor, ubicado en el montaje del stopper, se utiliza como disparador de la secuencia de pulsos de la Figura 3.4 a través de un generador de retardos que posee una precisión de 0,1 μs y cuyo programa de control fue escrito en lenguaje LabView.

En este punto fue necesario construir un circuito electrónico que genera una señal de disparo en fase con la señal del fototransistor, pero con una frecuencia cercana a los 10 Hz. Esto es necesario al momento de sincronizar el funcionamiento del circuito Q-switch de

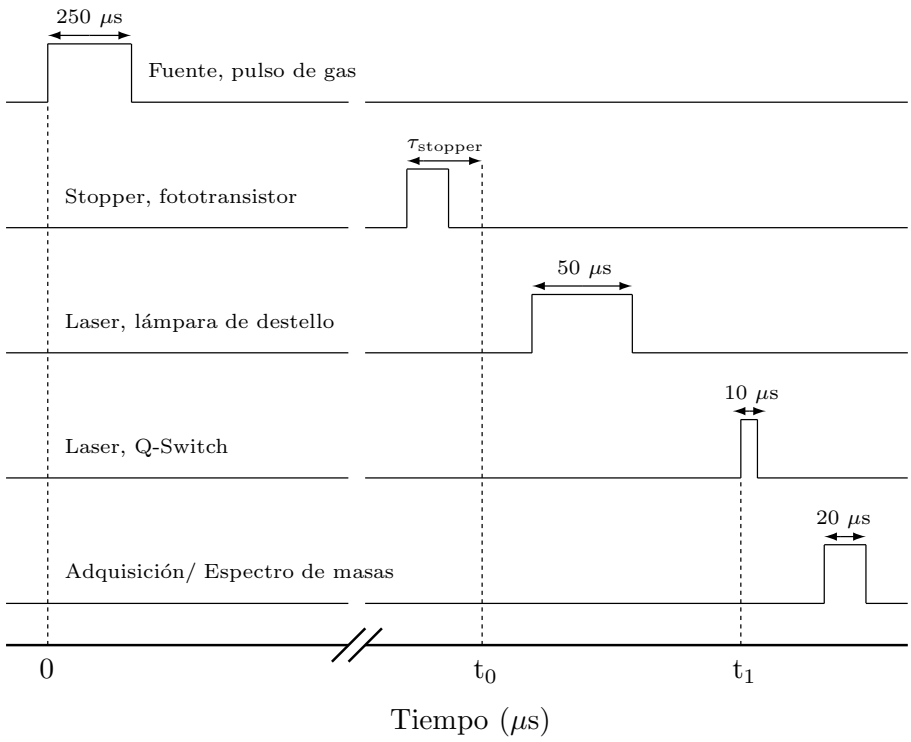


Figura 3.4. Secuencia de pulsos electrónicos utilizados para sincronizar los eventos necesarios para completar un ciclo del experimento diseñado para medir la velocidad de propagación del haz molecular. Se repiten con una frecuencia de 10 Hz.

nuestro láser de ionización (que opera a 10 Hz) y que por lo tanto fija la tasa de repetición del experimento[1]. Un pequeño retardo, indicado como $\tau_{stopper}$ en la Figura 3.4, es lo que le toma al stopper recorrer la distancia entre la posición del fototransistor (O en la Figura 3.3) y el punto de intersección con el haz (H, en la Figura 3.3), que tomaremos como tiempo t_0. Este retardo es de unos pocos μs y se calcula a partir de la frecuencia y el radio de giro del stopper (distancia d en la Figura 3.3).

En la Figura 3.5 se grafica la intensidad de un tren de partículas proveniente de la fuente en función del tiempo. Para construirlo, se monitorea la intensidad de partículas en función del retardo $\Delta t_{\text{stopper-QS}} = (t_1 - t_0 + \tau_{stopper})$ entre el momento en el cual el stopper acciona el fototransistor y el disparo del láser de ionización (Q-switch).

El eje vertical de la figura corresponde a la señal proveniente del espectrómetro de masas, tomando en conjunto los canales desde 108 a 252 unidades de masa, expresada en unidades arbitrarias. El flanco de subida de la curva corresponde al frente del tren de partículas

[1]Brevemente, si el stopper gira a una frecuencia de 700 Hz, el fototransistor genera una repetición de pulsos separados por 1,43 ms de los cuales, en todo caso, sólo uno de ellos da cuenta de la interrupción del haz de partículas. Por lo tanto, para que esta señal pueda usarse para sincronizar el funcionamiento del Q-switch del láser de ionización, deberán suprimirse varios pulsos hasta que la separación entre dos pulsos consecutivos sea de 100,00±1,43 ms.

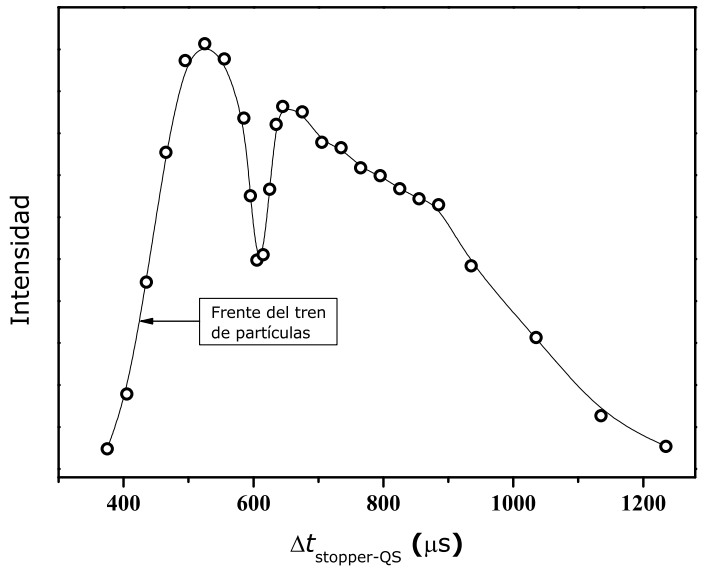


Figura 3.5. Medida de la velocidad del tren de partículas. Perfil de intensidad en función del tiempo. El ancho a mitad de altura del tren es de 550 μs. La caída de la intensidad a 610 μs corresponde al bloqueo del haz causado por el paso del stopper. En este caso, la frecuencia de giro del stopper fue de 550 Hz y la velocidad de propagación medida fue de 1526 m.s^{-1}.

generado cada vez que es pulsada la fuente. Las partículas que viajan en el frente del tren corresponden a las que han sufrido un mayor número de colisiones con He y, por lo tanto, se han enfriado más eficientemente y poseen una velocidad de propagación mayor.

La caída de la señal observada en $\Delta t_{\text{stopper-QS}} = 610$ μs se debe al bloqueo producido por el stopper. El semiancho temporal de este bloqueo está vinculado con la resolución de la medida de la velocidad y es, en este caso, de 20 μs.

La curva se obtuvo manteniendo en un valor constante el retardo entre el disparo de la fuente y la señal del fototransistor en el stopper, $\Delta t_{\text{fuente-stopper}}$. Esto asegura que la interrupción introducida conserve su posición relativa en el tren (en el caso de la figura, a unos 250 μs del frente del tren de partículas).

Una vez que se determinó el tiempo $(t_1 - t_0) = (\Delta t_{\text{stopper-QS}} - \tau_{stopper})$, la medida de la velocidad se obtiene a partir de $v_y = (d_1 - d_0)/(t_1 - t_0)$, donde $(d_1 - d_0) = 931$ mm. En el ejemplo que mostramos en la Figura 3.5, el valor de $\tau_{stopper}$ es de 26 μs, por lo cual la velocidad es de 1526 m.s^{-1}. Esta metodología nos permitió realizar mediciones de velocidades entre 400 y 1900 m.s^{-1}, con una resolución mejor al 2 %.

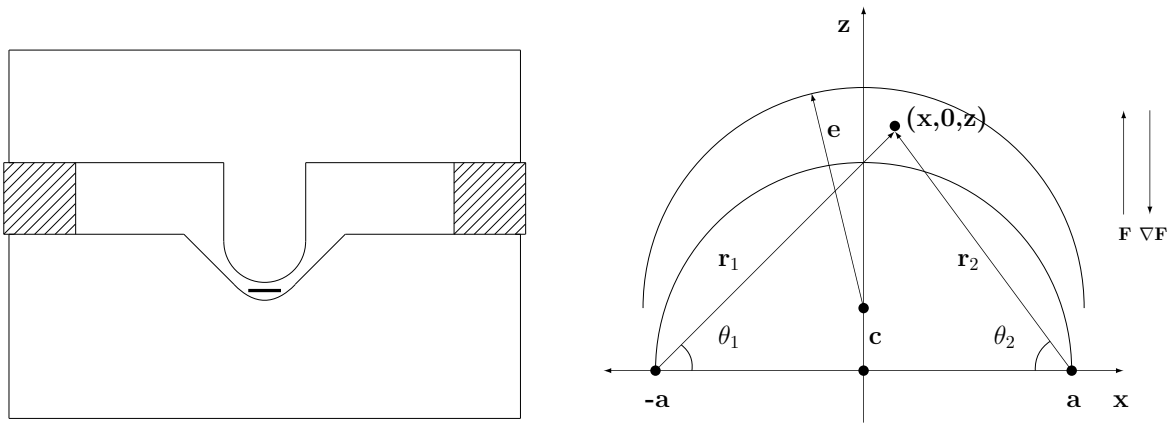
Como dijimos, la zona del tren de partículas que es bloqueada por el stopper está determinada por el retardo $\Delta t_{\text{fuente-stopper}}$. Cambiando ese retardo es posible medir la velocidad de propagación en distintas zonas del tren de partículas. Como veremos más adelante, la

concentración de clusters en el frente del tren es muy baja, incrementándose sustancialmente a tiempos mayores. Esto es debido a que la densidad de He es muy baja (y con ello el número de colisiones) en el frente del tren de partículas, incrementándose sustancialmente en el interior del pulso con un máximo localizado algunos cientos de μs más tarde, para luego volver a decrecer al extinguirse el pulso (a unos 1,2 ms en la Figura 3.5). Es por ello que generalmente en un experimento que involucra el estudio de clusters, la fotoionización se realiza alrededor de 100 μs aguas abajo del frente del haz. La elección de la región del perfil a estudiar está relacionada con la temperatura buscada para los clusters, estando éstos más fríos cuanto más próximos se encuentren al frente del haz molecular.

3.3.3. Unidad de deflexión

Antes de abandonar la cámara B, el haz de partículas atraviesa un sistema de dos electrodos sobre los cuales se aplican tensiones elevadas con el objeto de provocar sobre los clusters un cambio de trayectoria representativo de las propiedades eléctricas del mismo. A continuación se describen los electrodos empleados.

La Figura 3.6 representa el corte transversal de los electrodos que empleamos en los experimentos de DE. Las partículas que componen el haz molecular colimado interactúan con un campo eléctrico intenso que se genera aplicando alta tensión entre los electrodos representados en la figura.



(a) Corte de los electrodos.

(b) Zona de deflexión ampliada.

Figura 3.6. Esquema de la sección del deflector y detalle de construcción. Los electrodos poseen 240 mm de largo en la dirección de propagación (y)

Los electrodos están maquinados en acero inoxidable y aislados entre sí mediante separadores de cerámica situados a ambos lados de la zona de interacción (ver Figura 3.6). El electrodo superior se conecta a una fuente de alto voltaje positivo, de hasta 20 kV, y el

inferior a la masa eléctrica del equipo. El arreglo experimental usado en esta tesis posee las siguientes dimensiones: $a = 4$ mm, $e = 4{,}24$ mm y $c = 1{,}2$ mm.

La geometría de estos electrodos (configuración de *dos alambres* [131]) garantiza que se genere un campo eléctrico inhomogéneo en la dirección z, cuya magnitud se incrementa de manera aproximadamente lineal hacia el electrodo de mayor curvatura (arriba).

Los valores de campo eléctrico y gradiente de campo eléctrico que se obtienen al aplicar un potencial sobre esta geometría pueden calcularse analíticamente [149]. Dicho detalle se muestra en el Apéndice B.

En la Figura 3.7 se muestran los valores calculados de campo eléctrico (F_z), gradiente de campo eléctrico ($\partial F_z/\partial z$) y el producto de ambos, en función de la coordenada x, para distintos valores de z [149]. Se observa que para $z = 1,2a$ el producto $F_z(\partial F_z/\partial z)$, que tal como se mencionó anteriormente rige la deflexión eléctrica de partículas polarizables (ver ecuación 2.6), se mantiene aproximadamente constante entre $x = \pm a/2$.

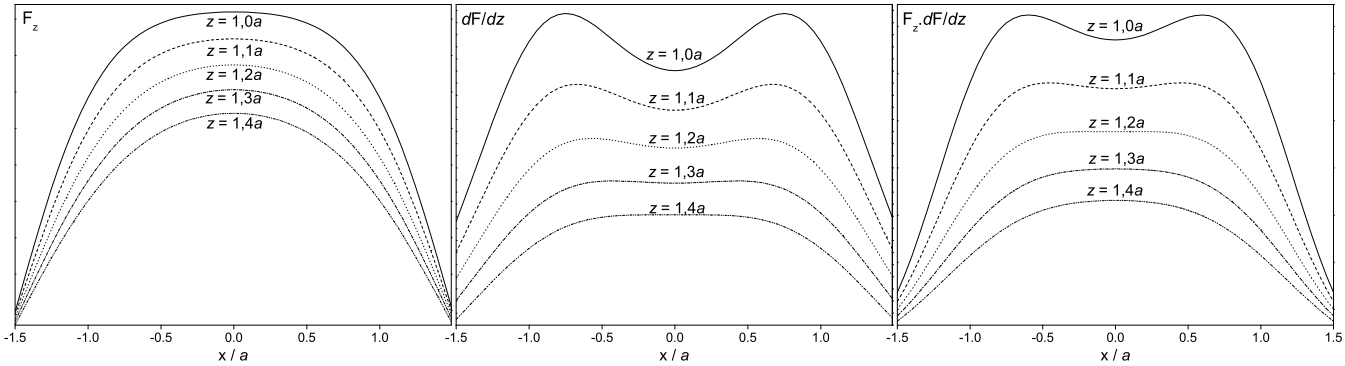


Figura 3.7. Valores calculados de F_z, $\partial F/\partial z$ y el producto de ambos, en función de las coordenadas x, y y z [149]. La pequeña región por la que pasan las partículas está centrada en $x = 0$ y $z = 1,2a$.

En los experimentos de esta tesis, el haz molecular se alineó de manera tal que éste atraviese los electrodos en las coordenadas $x = 0$ y $z = 1,2a$, donde a = 4 mm y corresponde al radio del electrodo superior. El rectángulo negro señalado en el panel izquierdo de la Figura 3.6 indica la región por donde pasa el haz de partículas. Las dimensiones típicas de la sección del haz molecular es de 400 μm (eje z) x 3000 μm (eje x). La altura del haz molecular queda determinada por la posición de los colimadores (Sección 3.3.1), mientras que su ancho es el resultado del alineamiento de las aberturas de los skimmers. A partir del gráfico de la derecha de la Figura 3.7 es posible calcular para $z = 1,2a$ la variación porcentual del producto $F_z(\partial F_z/\partial z)$ a lo largo de la sección transversal del haz molecular, siendo los valores obtenidos de 20 % en la dirección z y menor que el 0,5 % en la dirección x.

La constante geométrica K del aparato de haces moleculares, mencionada previamente en la ecuación 2.6 que cuantifica la deflexión eléctrica, fue calibrada usando moléculas de polarizabilidad conocida. El valor obtenido para dicha constante fue $K = 0{,}1368$ m^2, que no difiere sustancialmente del calculado a partir de las dimensiones del aparato.

3.4. Cámara C: Fotoionización, selección y detección

Tal como se observa en la Figura 3.1, en esta cámara se dispone verticalmente el espectrómetro de masa de tiempo de vuelo. Este instrumento permite cuantificar la intensidad de los clusters que están presentes en el haz molecular en función de su tamaño (número de moléculas de solvente). De acuerdo con lo mencionado en el Capítulo 2, la base del funcionamiento del espectrómetro de masa pone como condición que las partículas deben encontrarse en estado iónico antes de ser discriminadas en función de su masa. La ionización de los clusters que componen el haz molecular se efectúa justo antes del ingreso de estos al espectrómetro de masa, y la señal correspondiente al arribo de los iones al detector se registra en función del tiempo con un sistema de adquisición rápida multicanal, y también usando un osciloscopio digital. En la Figura 3.1 se indica el punto de ionización como 6 y el de detección como 7. En la Sección 3.4.2 veremos que nuestro espectrómetro de masa tiene la capacidad de desplazar el punto de ionización a lo largo de la coordenada z para poder así construir el perfil $\phi_i(z)$ para cada canal de masa i.

Para que la medida de DE sea selectiva a la masa de los clusters es necesario medir el patrón de deflexión de manera específica para cada canal de masa que presente interés. Empleando el equipamiento electrónico adecuado, es posible asociar cada canal de masa de interés con una ventana de tiempo de vuelo de algunas decenas de ns. Por ejemplo, si se desea monitorear la intensidad del agregado cresol$(H_2O)_1$ (masa molar relativa = 126), en nuestro equipo ésta será proporcional a la señal registrada por el detector en la ventana temporal $18,67 - 18,73$ μs, medida desde el momento en que se inyectan los iones en el tubo de vuelo del espectrómetro de masa.

La ionización de las partículas del haz molecular ocurre por interacción de los clusters con un láser UV, proceso que se describirá en detalle a continuación. Para lograr cuantificar la intensidad en función de la posición z, y obtener así los perfiles de intensidad $\phi_i(z)$ para cada agregado i, el láser de ionización debe desplazarse a lo largo de la coordenada z con precisión de μm.

3.4.1. Fotoionización por láser

La ionización de los clusters cresol-agua y cresol-amoníaco requiere la absorción de 2 fotones UV[II] provenientes de un haz de luz láser.

En el marco de esta tesis se construyó un láser de colorantes bombeado por la segunda armónica de un láser Nd:YAG (532 nm), con el cual se pudo sintonizar la radiación láser emitida entre 540-700 nm. Se construyó además un dispositivo para doblar la frecuencia del láser de colorantes, lo que permite efectuar la fotoionización en el ámbito de longitudes de onda UV de 270-350 nm. Este láser sintonizable se empleó para llevar a cabo la ionización bifotónica de los clusters de manera resonante. En este proceso, la radiación se sintoniza de manera tal de alcanzar un estado excitado mediante la absorción del primer fotón, para luego sobrepasar el umbral de ionización tras la absorción del segundo fotón. Ambos fotones son de la misma longitud de onda (color). Esta técnica de ionización, denominada RE2P1CI (sigla del inglés: resonance enhanced 2-photon 1-color ionization), posee una eficiencia mucho mayor que la ionización a longitudes de onda no resonantes. La absorción resonante hace que la energía remanente en el ion sea baja (dejando, en todo caso, solo la energía que conlleva la reorganización estructural), minimizándose la probabilidad de que ocurran fragmentaciones. En la práctica, puede alcanzarse la superficie de energía potencial del ion de manera vertical o, más probablemente, de manera adiabática.

Además, el laboratorio cuenta con radiación láser proveniente de la cuarta armónica del láser Nd:YAG (266 nm) que puede emplearse para fotoionizar partículas de manera no resonante.

En todos los casos, la frecuencia de disparo de los láseres de ionización (Q-switch) se ajusta al ciclo de servicio del equipo de haces moleculares (10 Hz).

En la Figura 3.8 se muestra un esquema del láser de colorantes. La cavidad del láser (oscilador), indicada mediante un recuadro punteado en la figura, tiene forma de V y está limitada por dos espejos de línea de 532 nm: M1 (reflexión 30 %) y M2 (reflexión total). En su interior se coloca una celda de flujo C a través de la cual circula la solución del colorante seleccionado y una red de difracción D.

Una pequeña fracción ($\approx 1\,\% \equiv 2$ mJ/pulso) de la segunda armónica del láser Nd:YAG (532 nm) se emplea para bombear el colorante contenido en la celda C (Figura 3.8); la desexcitación del colorante por fluorescencia se produce en un ámbito de longitudes de onda de algunas decenas de nm. La cavidad se alínea de forma tal que se amplifique por emisión estimulada el primer orden de la red de difracción. De esta manera, dado que las distintas longitudes de onda emergen de la red con distinto ángulo, la longitud de onda del láser que se amplifica en la cavidad depende de la orientación del espejo M2, la cual es controlada

[II] Los potenciales de ionización de los clusters cresol-agua y cresol-amoníaco caen alrededor de los 9 eV y fueron medidos por distintos autores [150].

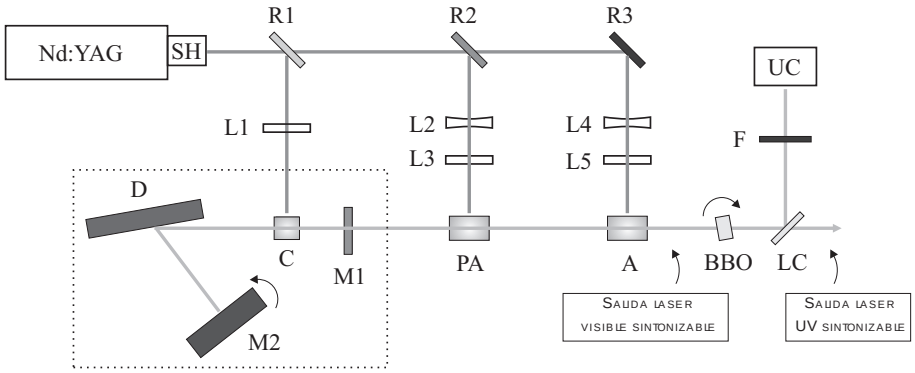


Figura 3.8. Esquema del láser de colorante. La cavidad, delimitada por un recuadro punteado, posee los siguientes elementos: C, celda de flujo con el colorante; M1, espejo de reflexión parcial; D, red de difracción; M2, espejo de reflexión total. PA y A, celdas de flujo para efectuar la amplificación de potencia; R1, R2 y R3, espejos con 3 %, 30 % y 100 % de reflectancia respectivamente; L1-L5 lentes; BBO, cristal para la generación de la segunda armónica; UC, unidad que controla el ángulo del cristal BBO; F, filtro; LC, lámina de cuarzo que divide el haz UV.

con precisión desde una computadora. Esta radiación posee un ancho de banda mejor que 0,03 nm.

La luz del láser que abandona el oscilador (540-700 nm) se amplifica en dos celdas de flujo idénticas PA y A (ver Figura 3.8) de 25 mm de longitud por las que circula el mismo colorante que en C, a una concentración menor. Ambas etapas de amplificación se bombean con la segunda armónica del láser Nd:YAG (PA: un 30 %, 70 mJ/pulso; A: la energía restante, 130 mJ/pulso). Se emplea una combinación de lentes divergentes y convergentes cilíndricas L1-L5 para enfocar la radiación en las celdas de flujo y provocar la excitación del colorante.

La generación de la segunda armónica del láser de colorante (270-350 nm) se realiza en un cristal BBO (β-BaB_2O_4), cuyo ángulo se ajusta automáticamente de manera tal de maximizar el proceso de doblado. En este proceso, 2 fotones visibles se combinan para dar lugar a 1 fotón UV. El ángulo del cristal BBO se ajusta mediante un tornillo micrométrico motorizado vinculado a una plataforma giratoria. La posición del tornillo micrométrico es controlada por una unidad UC (ver Figura 3.8) que maximiza la intensidad de una muestra de la luz UV en función del ángulo del cristal doblador BBO.

La muestra de luz UV se extrae usando una lámina de cuarzo LC y un filtro F (que absorbe la luz visible de 532 nm remanente) de manera tal que la unidad de control solo responda a la intensidad del láser UV. La intensidad de luz se mide con un par de fotodiodos rápidos dispuestos muy próximos entre sí, de forma tal que cuando el ángulo del cristal es óptimo para la generación de la segunda armónica, a una longitud de onda dada, ambos fotodiodos son iluminados por igual. Por fuera de esta situación, la intensidad de luz que arriba a los fotodiodos es diferente, debiéndose girar el ángulo del cristal en el sentido correcto

para restituir la condición óptima.

Un comparador electrónico recibe la señal de ambos fotodiodos y, en el caso en que la diferencia entre ambas supere un cierto valor umbral, la unidad de control UC mueve un motor de pasos para que avance (o retroceda, dependiendo de cuál de las dos señales sea mayor), y este movimiento es el que acciona el giro de la plataforma a través del tornillo micrométrico que lleva adosada.

La solución de colorante utilizada depende de la longitud de onda que se desea obtener, ajustándose en cada caso la concentración, para optimizar la potencia obtenida. Generalmente resulta conveniente emplear concentraciones diferentes en el oscilador y en los amplificadores; por lo tanto, se usan dos sistemas de circulación de colorante independientes. La circulación de la solución se logra en ambos casos mediante pequeñas bombas centrífugas construidas en plástico.

La Figura 3.9 muestra un espectro de absorción de la molécula de *p*-cresol, en el rango de longitudes de onda de 282,6 a 283,1 nm, obtenido con el láser de colorantes descripto anteriormente. El espectro se obtuvo registrando la producción de iones *p*-cresol$^+$ en función de la longitud de onda del láser. La ionización de la molécula se produce tras la absorción de dos fotones de un mismo color. El primer fotón promueve al sistema desde el estado fundamental S_0 al estado excitado S_1, si su energía $h\nu$ coincide con la que corresponde a la transición S_1-S_0. El segundo fotón transfiere a la molécula desde el estado excitado al estado iónico.

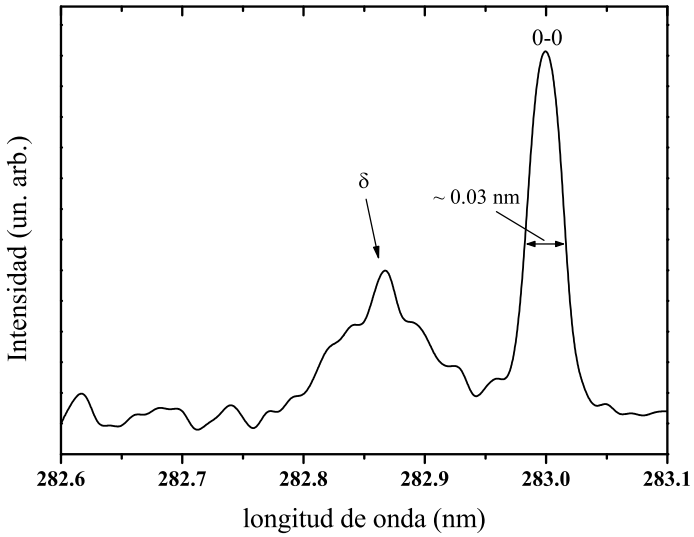


Figura 3.9. Espectro de absorción de la molécula de *p*-cresol obtenido con el láser de colorantes.

El pico de mayor intensidad de la Figura 3.9, que aparece a 283,0 nm, corresponde a la transición 0–0, es decir, a la transición desde el nivel vibracional fundamental del estado

electrónico fundamental ($v = 0$), hasta el nivel vibracional fundamental del primer estado electrónico excitado ($v'= 0$) de la molécula. La asignación del espectro fue hecha por comparación con datos existentes en bibliografía [70, 151], donde informan valores para esta transición entre 35331 y 35337 cm^{-1}, que corresponde al ámbito de longitudes de onda 282,99-283,04 nm. A partir del semiancho medido para esta resonancia, podemos estimar que la resolución del láser, en este rango de longitudes de onda es mejor que $\sim$ 0,03 nm. Además, el semiancho del pico mencionado es un indicio de que la temperatura vibracional de las partículas analizadas es baja. El pico de menor intensidad, identificado como δ en la figura, corresponde a un modo de rotación del grupo $-CH_3$ del *p*-cresol [70].

3.4.2. Sistema de posicionamiento del punto de ionización

Como se mencionó en el capítulo anterior al describir la técnica de DE, la determinación de los perfiles $\phi_i(z)$ se realiza registrando cada canal de masa que presente interés en función de la posición del punto de ionización del láser, a lo largo de la coordenada z. Para desplazar el punto de ionización se controla el movimiento de una lente cilíndrica de 30 cm de distancia focal, ubicada en una mesa óptica adyacente a la cámara de vacío C de la Figura 3.1. La lente está montada sobre un dispositivo mecánico de desplazamiento lineal de precisión submicrométrica, que se controla usando una computadora.

El software, diseñado y programado en lenguaje LabView, automatiza el registro de los perfiles de intensidad *vs.* z. Rutinariamente se explora 1 mm a ambos lados del eje del haz molecular, en algo más de una decena (k) de pasos. Como consecuencia de la colimación efectuada en la cámara B (ver Figura 3.1), el haz molecular es lo suficientemente estrecho en la coordenada z como para que los perfiles queden comprendidos totalmente en los 2 mm barridos. Una vez que el motor lleva a la lente a una posición z_k dada, se abre la comunicación con la electrónica de adquisición y se registra la intensidad de la señal para todos los canales de masa de interés. Luego, el motor desplaza la lente a la siguiente posición (z_{k+1}) y se repite el proceso de adquisición hasta terminar el barrido.

Con el objeto de minimizar la dispersión de los datos, varios perfiles son recogidos y sumados hasta alcanzar una relación señal/ruido adecuada. Si bien esta relación mejora al incrementarse la sección transversal irradiada del haz molecular (punto de ionización), esto disminuye la precisión con que queda determinada la coordenada z. Es por eso que se llega a una situación de compromiso enfocando la luz del láser de manera tal que la altura irradiada del haz molecular sea de unos 100 μm en la dirección z. Ello se logra ajustando el foco de la lente cilíndrica dispuesta en un banco óptico en el exterior de las cámaras de vacío. La disposición de la lente cilíndrica se ajusta de manera tal que la imagen en el foco sea colineal con el haz molecular (dirección y). Como resultado, la sección transversal de irradiación del haz molecular consiste en un rectángulo de 5 mm en la dirección y por 100 μm en la dirección

z. Finalmente, la sección irradiada se transporta a lo largo de la dirección z moviendo la lente por medio del dispositivo de desplazamiento lineal motorizado.

3.4.3. Selección por masa y detección

Debido a que los métodos de generación de clusters producen partículas que exhiben una amplia distribución de tamaños, desde la molécula individual hasta agregados compuestos por decenas de ellas, se hace necesario medir las propiedades de interés usando un método selectivo al número de moléculas de solvente presentes en el cluster. En todas las experiencias de esta tesis la selección por tamaño se realiza empleando un espectrómetro de masa de tiempo de vuelo. En nuestro caso, el tubo de vuelo del espectrómetro de masa se dispone en la dirección z, de manera tal que los iones vuelan perpendicularmente a la dirección de propagación del haz molecular (y).

Una vez que un cluster es fotoionizado (esto ocurre unos 3 mm antes del acceso al espectrómetro de masa: 6, en la Figura 3.1), el catión formado accede a través de una rendija al primer tramo de la extracción de iones. En ese lugar el ion es sometido a una fuerza eléctrica en la dirección z debido a la presencia de un primer campo de aceleración ($\mathbf{F_1}$ en la Figura 2.6) de unos 20 V.mm^{-1}. Luego el ion vuelve a acelerarse en presencia de un segundo campo ($\mathbf{F_2}$ en la misma figura) de unos 130 V.mm^{-1}. Esto da por concluido la denominada extracción de los iones, los cuales seguidamente ingresan al tubo de vuelo libre. El perfil temporal de los campos eléctricos de extracción $\mathbf{F_1}$ y $\mathbf{F_2}$ aplicados en los electrodos tiene forma de pulso cuadrado. El flanco de subida del alto voltaje aplicado deben ser de no más de 10 ns para mantener una resolución en masa del espectrómetro por debajo de 1/400. Esto se logra con transistores push-pull de alto voltaje que se sincronizan con la ionización. La tensión se mantiene constante (ancho del pulso) por aproximadamente unos 20 μs, siendo ese lapso suficiente para permitir que los iones atraviesen ambas regiones de aceleración.

La compensación espacial (ver Sección 2.4) se implementa a través de la optimización de los voltajes aplicados en cada uno de los 3 electrodos paralelos del arreglo de extracción (V_a, V_b y V_c en la Figura 3.10), y por medio del diseño adecuado de los mismos. Cada electrodo posee una apertura central de 80 mm de diámetro donde se dispone una grilla electrograbada que puede ser atravesada por los iones. En la figura se muestra la disposición de los electrodos y los valores de tensión empleados para garantizar la operación en modo de compensación espacial [148].

Como se mencionó anteriormente, el punto de ionización (intersección entre el haz del láser UV y el haz molecular) está localizado próximo a la entrada al espectrómetro de masa, por fuera del mismo. De esta manera, la ionización debe efectuarse unos 30 μs antes de que los iones sean extraídos. En otras palabras, se requiere de ese tiempo para que los iones se transladen hasta el centro del arreglo de extracción, momento en el cual se encienden

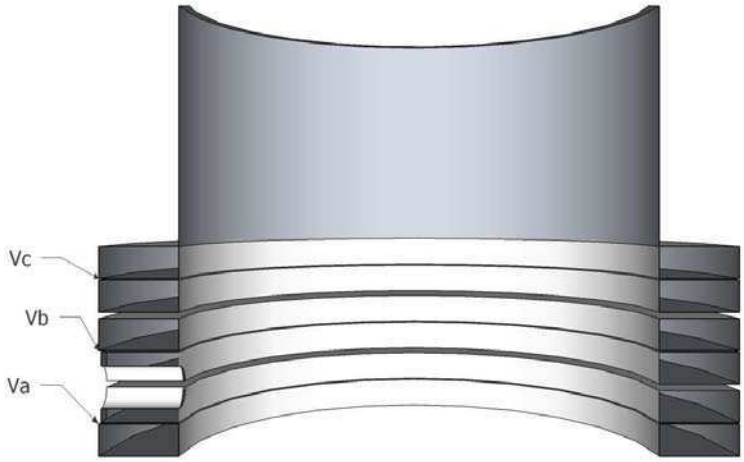


Figura 3.10. Corte del arreglo de electrodos de extracción. A la izquierda se observa la apertura por la que ingresan las partículas (eje y). En condiciones de compensación espacial [148]: $V_a = 3000\ V$, $V_b = 2625\ V$, $V_c = 0\ V$.

los campos $\mathbf{F_1}$ y $\mathbf{F_2}$. Esta técnica se denomina de pre-ionización, la cual permite suprimir casi totalmente la señal asociada a iones espúrios que no forman parte del haz molecular. El fundamento de la misma se describe a continuación. Los iones formados en el punto de ionización provienen no solamente del haz molecular sino también del gas residual remanente que existe en las cámaras. Para lograr que se aceleren exclusivamente los iones del haz se aprovecha el hecho que éstos son más veloces que los iones del gas residual (han sido co-expandidos con He) y que tienen además una trayectoria bien definida a lo largo del eje y. Se implementa entonces la extracción exclusiva de los iones del haz molecular subiendo la tensión en los electrodos con un retardo tal (medido desde la aplicación del pulso láser) que garantice que el tren de iones del haz molecular se encuentre en el interior del espectrómetro, pero que deje fuera a los iones del gas residual.

3.4.4. Detección de iones y registro de la señal

El detector de iones (7, en la Figura 3.1) se sitúa al final de la zona de vuelo libre. Consta de 2 placas multicanales (MCP, por su sigla en inglés) alineadas en conformación chevron dispuestas en las cercanías de un ánodo de acero inoxidable. El diseño del ánodo garantiza que los electrones que emergen de las placas MCP tras la colisión de un ión son recogidos con una impedancia de 50 ohms, produciendo un pulso de unos 2 mV de intensidad y 500 ps de duración.

La señal proveniente del detector se registra en función del tiempo, mediante una plaque-

ta de adquisición multi-stop. Al tiempo que ocurre la colisión de un ion contra el detector, se produce una señal en forma de pico agudo que es recogida por la electrónica de adquisición. El sistema electrónico de adquisición se configura de manera tal de *contar* el número de eventos detectados en función del tiempo, usando para ello 32000 cajas de memoria distribuidas a lo largo de 256 μs (cada caja corresponde a 8 ns de tiempo de vuelo). Se almacena la señal proveniente del detector en función del tiempo, sincronizando el comienzo de la adquisición (tiempo t_0) con el momento en el cuál se inicia la extracción/aceleración de iones. Un programa escrito en lenguaje LabVIEW recoge los datos de intensidad en función del tiempo a lo largo de varios μs, que es lo que demoran los iones más pesados en completar su tiempo de vuelo. El programa asocia el tiempo de vuelo medido para cada ion con su masa, y construye el espectro de masas en una ventana gráfica.

Como en todo sistema de conteo debe evitarse la saturación de la señal, lo cual ocurre al pretender registrar más de un evento en la misma caja de memoria. Esta limitación restringe el uso de nuestro sistema de detección a experimentos que exhiban menos de 10 cuentas por segundo, por cada caja de memoria. Es decir, teniendo en cuenta que un canal de masa en nuestro espectrofotómetro queda perfectamente delimitado por unos 40 ns de tiempo de vuelo (5 cajas de memoria), el número de cuentas en cada canal de masa debe ser inferior a 5 por cada pulso láser. De esa manera, la probabilidad de que estos 2 eventos caigan en la misma caja de memoria es baja.

3.4.5. Sincronización de eventos en un experimento de DE

En base a lo descripto en las secciones precedentes, un ciclo completo de un experimento de deflexión eléctrica, involucra la sincronización, control y registro de las siguientes instancias:

- Señal de disparo que acciona la fuente (válvula solenoide). En este instante se inicia la expansión adiabática; comienzan a formarse y a estabilizarse los clusters.

- Señal de disparo proveniente del fototransistor del stopper. Esta señal se emplea como reloj principal (dispara el resto de los eventos) cuando se está midiendo la velocidad de propagación del haz molecular. Cambiando el retardo entre esta señal y la que acciona la fuente, puede determinarse v_y en distintas regiones del tren de partículas.

- Señales de disparo que accionan la lámpara de destello y el Q-switch del láser. El disparo del sistema Q-switch es el que genera el pulso de luz del láser UV de ns, momento a partir del cual se produce la ionización de las partículas en el haz molecular. El lapso de tiempo entre ambas (en condiciones normales, 260 μs) permite controlar la potencia de luz emitida, y consecuentemente la intensidad de clusters ionizados.

- Señal de disparo que acciona los pulsadores de alto voltaje que entregan tensión a los electrodos de extracción del espectrómetro de masa. En este instante se inicia la aceleración de los iones a lo largo de z en dirección al detector. Este evento determina el tiempo t_0.
- Señal de disparo de la electrónica que registra las señales provenientes del detector del espectrómetro de masa. En condiciones normales, se dispara conjuntamente con los pulsadores de los electrodos de extracción.
- Señal de disparo que acciona el motor de pasos que ajusta la longitud de onda del láser de colorantes. Esta acción se lleva a cabo alternadamente con las instancias que conllevan a la adquisición de datos al momento de medir un espectro RE2PI.
- Señal de control del posicionador submicrométrico que posiciona al foco del láser de ionización en un dado punto z_k. Esta acción se lleva a cabo alternadamente con las instancias que conllevan a la adquisición de datos al momento de confeccionar un perfil de deflexión.

3.5. Controles generales

Debido a la gran cantidad de parámetros a controlar en las distintas piezas que forman al aparato de haces moleculares, se diseñó y construyó un sistema remoto de sensado y registro de temperatura y presión. Los valores que se controlaron en todos los experimentos fueron:

- Temperatura del horno de cresol
- Presión de la Cámara A
- Presión de la Cámara B
- Presión de la Cámara C
- Presión de la Bomba de Backing

En las cámaras B y C, la alarma se encendía con una presión por encima de los 1×10^{-6} mbar, aunque en general la presión de trabajo se ubicó alrededor de los 1×10^{-7} mbar. En la cámara A, por donde ingresa la muestra, la presión de trabajo habitualmente era 1 o 2 órdenes mayor que en las cámaras anteriormente mencionadas.

Capítulo 4
Métodos Computacionales

Yo me alejo con espanto y horror de la triste maldad de las funciones continuas que no tienen derivada.

Charles Hermite

Como las propiedades eléctricas medidas guardan una relación indirecta con los parámetros moleculares buscados, el análisis de los resultados de DE debe hacerse utilizando herramientas teóricas apropiadas y la interpretación de los mismos debe suplementarse muchas veces con información proveniente de cálculos y simulaciones computacionales.

Tomando en cuenta que el objetivo principal de la tesis es describir la estructura de solvatación de clusters moleculares en términos de su momento dipolar, la cantidad de uniones H presentes y la posibilidad de que exista separación de carga en los mismos, las técnicas de cálculo empleadas se eligieron de forma de poder estudiar también esas propiedades desde un punto de vista teórico.

En cuanto a las herramientas teóricas empleadas para el análisis veremos el tratamiento para considerar el efecto del movimiento de rotación sobre la deflexión eléctrica de clusters sólidos. Para ello, se simularon trayectorias de partículas rígidas polares sometidas a un campo eléctrico (Sección 4.1), lo que permitió construir perfiles de deflexión teóricos que luego fueron comparados con los obtenidos experimentalmente.

Con respecto a las herramientas para asistir en la interpretación de los resultados experimentales, se aplicaron métodos para determinar la estructura de los clusters y también su evolución en el tiempo. Los estudios dinámicos se hicieron mediante simulaciones de dos tipos: aquellas basadas en la mecánica clásica, en el marco del campo de fuerzas AMBER (Sección 4.2), y las fundamentadas en la mecánica cuántica, usando un programa que im-

plementa la teoría del funcional de la densidad (DFT) para determinar el campo de fuerzas, desarrollado en el Grupo de Modelado Molecular del DQIAyQF (Sección 4.3). El primer método brinda simulaciones de decenas de nanosegundos, a partir de las cuales pueden extraerse valores promedios del momento dipolar del cluster y del número de uniones H en el mismo, pero no es capaz de describir la reacción de transferencia de protón. Por otro lado, las dinámicas por DFT comprenden unos pocos picosegundos, y se aplicaron fundamentalmente a estudiar la posibilidad de que exista una reacción de transferencia de protón en el cluster.

Por último, también se hicieron cálculos auxiliares puntuales de mecánica cuántica implementados en GAUSSIAN98, y se llevaron a cabo cómputos de optimización de geometría del estado fundamental de clusters del tipo cresol$(\mathrm{sv})_n$ y cresol$^-(\mathrm{sv})_n\mathrm{H}^+$ (Sección 4.3.1).

Como ya se mencionó, el tamaño de los agregados, es decir la cantidad de moléculas de solvente que rodea a la especie central, es una variable de suma relevancia. Pondremos especial atención en estudiar la dependencia de las propiedades medidas y calculadas con el tamaño de los clusters.

4.1. Simulación de perfiles de clusters rígidos polares

Debido a la gran densidad de estados rotacionales que existen en las moléculas de gran tamaño y en clusters sólidos, y al hecho de que la expansión adiabática deja una cantidad no despreciable de energía térmica en el sistema, los perfiles de deflexión pueden simularse con éxito aplicando métodos clásicos. Se considera a los clusters como rotores asimétricos para los cuales se encuentran determinados los valores de las constantes rotacionales y la magnitud y orientación del momento dipolar. Los momentos principales de inercia y la proyección del momento dipolar en esos ejes fueron calculados para las especies de interés a partir de las geometrías optimizadas por GAUSSIAN (ver Sección 4.3.1).

Para simular un experimento de DE debe considerarse un ensamble de clusters polares que conformen una muestra estadística de orientaciones iniciales, con distintos momentos de rotación. El movimiento rotacional bajo la acción del campo eléctrico se simula a partir de 5.000 trayectorias con distintas condiciones de partida. Una vez fija la temperatura rotacional del ensamble, la energía rotacional inicial de cada cluster se determina aplicando factores de peso de Boltzmann. Para implementar la distribución de la energía rotacional se emplea el criterio de Metropolis, según el cual, una dada energía inicial E_0 es aceptada sólo si satisface la condición $\exp(-E_0/k_B T_{\mathrm{rot}}) > x$, donde x es un número aleatorio entre 0 y 1. Por otro lado, los componentes de la velocidad rotacional del cluster se asignan a partir de una distribución aleatoria de la energía inicial, E_0, y la orientación de partida de la partícula en las coordenadas del laboratorio (ubicación de sus ejes de inercia con respecto al campo eléctrico externo) también se elige al azar.

Para cada una de las trayectorias se registra la proyección promedio del momento dipolar del cluster en el eje del campo, y se elabora un histograma considerando el conjunto de todas las trayectorias calculadas. En la Figura 4.1 se muestra a modo de ejemplo el histograma de $\langle \mu_z \rangle$ obtenido para la molécula p-cresol.

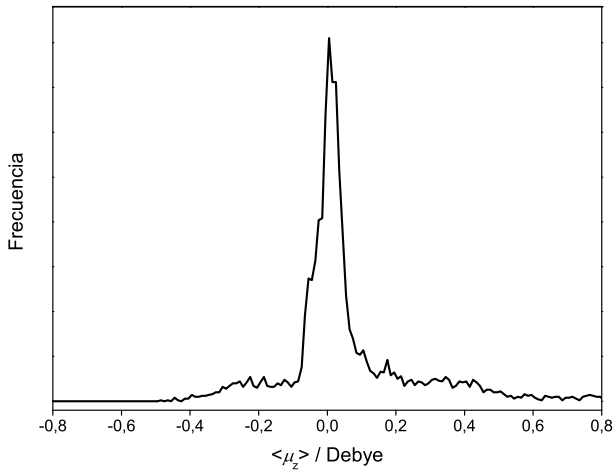


Figura 4.1. Histograma del promedio temporal de la proyección del momento dipolar de p-cresol en el eje z, $\langle \mu_z \rangle$. El cálculo se realizó sobre 5.000 trayectorias, para $T_{\mathrm{rot}} = 20$ K y $F_z = 6{,}77{\times}10^6$ V.m^{-1}.

Notar que, tal como lo hacen los perfiles experimentales, los histogramas de $\langle \mu_z \rangle$ presentan una cola hacia campos altos ($\mu_z > 0$) debida a la orientación preferencial que adopta el dipolo en el campo eléctrico.

A continuación, el histograma de $\langle \mu_z \rangle$ se convoluciona con una función que representa la forma del perfil en ausencia de campo. Esta función, que llamaremos ϕ^{OFF}, se obtiene a su vez ajustando el perfil experimental en ausencia de campo mediante una función que resulta de la convolución de: i) una función trapezoidal con una base menor igual a la apertura de las rendijas de colimación del haz de partículas (típicamente unos 200 μm) y una base mayor variable, y ii) una función gaussiana, de semiancho variable, que representa la proyección en el eje z de la sección del láser de ionización (típicamente unos 80 μm).

El paso siguiente para calcular la forma del perfil teórico en presencia de campo, $\phi^{\mathrm{ON}}(z)$, consiste en reescalar el eje de las abscisas del histograma recién convolucionado para convertir los valores de $\langle \mu_z \rangle$ en corrimientos d. Esta operación requiere de la ecuación 2.6. El perfil teórico de deflexión así construido está listo para ser comparado con los perfiles medidos. Para ello, se repite el procedimiento completo usando distintos valores de T_{rot} hasta lograr ajustar el perfil calculado con el experimental. Veremos que este procedimiento se ha usado con éxito para estimar el valor de T_{rot} de clusters rígidos.

Resolución de las ecuaciones de movimiento

El método descripto anteriormente, que da origen a la Figura 4.1, se basa en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento de un rotor rígido polar, no cargado, a medida que ingresa en un campo eléctrico externo. El Lagrangiano de este sistema está dado por:

$$L = \sum_{i=1}^{3} \frac{I_i}{2}\Omega_i^2 + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} \tag{4.1}$$

donde Ω_i $(i = x, y, z)$ representa la velocidad angular del cluster, I_i los momentos de inercia, y el producto escalar $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}$ entre el momento dipolar permanente y el campo eléctrico da cuenta de la interacción. Expresando todas las variables en las coordenadas internas de la partícula, este Lagrangiano da lugar a las ecuaciones de movimiento que describen la dinámica rotacional de la partícula. Las ecuaciones de movimiento y el método de cálculo empleado fueron utilizados en una tesis previa del grupo [152] y están detallados en el Apéndice A.

La simulación comienza con un valor de campo eléctrico nulo ($F_z = 0$ V.m^{-1}) el cual se va incrementando linealmente, de manera suave, por un tiempo t_F. Este procedimiento tiene como objetivo reproducir el ingreso de la partícula a la zona de los electrodos que generan el campo eléctrico. El promedio temporal de la proyección del momento dipolar en la dirección del campo externo, $\langle \mu_z \rangle$, recién comienza a registrarse cuando F_z alcanza su valor final.

Para cada paso de la dinámica, de duración Δt, se calcula entonces:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{t - t_F} \sum_{t_F}^{t} \mu_z \Delta t \tag{4.2}$$

y el valor de $\langle \mu_z \rangle$ se guarda en función de la variable temporal t. La dinámica se prolonga hasta alcanzar la convergencia de $\langle \mu_z \rangle$. Para los sistemas y las condiciones que hemos simulado en este trabajo, los tiempos de dinámica requeridos resultaron siempre inferiores a 400 ns.

Se realizaron simulaciones para distintos valores de campo eléctrico, en el orden de los 10^7 V.m^{-1}. Se observa que la energía total de una partícula puede aumentar o disminuir al incrementarse el campo, dependiendo si su momento dipolar está (en promedio) parcialmente anti-alineado o alineado con F_z, respectivamente. La convergencia observada de la propiedad $\langle \mu_z \rangle$ para $t > t_F$ es muy rápida y el promedio puede registrarse sin problemas.

4.2. Simulaciones de dinámica molecular

Describir con detalle electrónico un sistema químico es, muchas veces, imposible y/o innecesario. Existen un número muy grande de fenómenos que pueden simularse con modelos más crudos, en particular en procesos en los cuales la estructura electrónica no cambia considerablemente, por ejemplo en procesos en los cuales no se forman ni rompen enlaces covalentes. En estos modelos, las moléculas (o átomos) pueden ser representadas por masas puntuales, generalmente provistas de carga, que interactúan a través de campo de fuerza clásico.

Una manera de representar el sistema es a través de la reconstrucción de la evolución temporal de su dinámica, asumiendo que ha evolucionado un tiempo suficiente como para que se hayan podido explorar las distintas conformaciones disponibles. En una simulación de dinámica molecular, la reconstrucción de la evolución temporal de la dinámica de un sistema se realiza a través de la resolución de las ecuaciones de movimiento de Newton, es decir, la trayectoria se obtiene a través de la resolución de las ecuaciones diferenciales asociadas a:

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{f}_i \qquad i = 1, 2, ..., N \tag{4.3}$$

donde m_i y $\mathbf{r}_i$ representan la masa y el vector posición del átomo i-ésimo, y $\mathbf{f}_i$ la fuerza aplicada sobre dicha partícula.

La fuerza sobre cada una de las partículas cambia cuando la partícula modifica su posición, y es función del movimiento de todas las otras partículas. Esto hace que el problema sea no resoluble analíticamente, por lo que debe recurrirse a métodos numéricos. En esta tesis se utilizó el programa comercial AMBER, en el cual el método numérico utilizado se denomina Algoritmo de Verlet [153], basado en una estrategia que evalúa diferencias finitas. En éste, la integración se parte en pequeños pasos, separados por un intervalo de tiempo fijo δt. Se calcula la fuerza en cada partícula como la suma de las interacciones con el resto de las partículas, de la fuerza se puede calcular la aceleración, y con ella la nueva posición de las partículas en el siguiente paso. Durante el lapso δt, la fuerza es considerada constante. En el algoritmo de Verlet, se utilizan las posiciones y aceleraciones al tiempo $t\,[r(t)]$ y las posiciones al tiempo $t - \delta t$, $[r(t - \delta t)]$, para determinar las nuevas posiciones a $t + \delta t$. Utilizando la expansión en polinomios de Taylor y despreciando los términos de orden superior al cuadrático, se obtiene una expresión para calcular la posición al nuevo tiempo.

Debe tenerse especial cuidado en la elección del intervalo de tiempo δt, denominado time step. Cuanto menor sea el time step, mayor será la cantidad de pasos de simulación que se necesiten para realizar una simulación de una dada cantidad de tiempo, con lo que incrementaremos el costo computacional. Sin embargo, un intervalo de tiempo demasiado grande dará origen a inestabilidades en el algoritmo de integración. Por otra parte, debe

elegirse un time step que sea menor que las escalas de tiempo asociadas a los movimientos que se desean observar y que permita describir el movimiento de los átomos en el cluster. En nuestro caso, los movimientos más rápidos están asociados a los enlaces en los que uno de los átomos involucrados en la unión es un átomo de hidrógeno, que se encuentran en el orden de los fs. Por lo tanto, un intervalo de tiempo de 0,1 - 0,5 fs resulta apropiado.

Por otro lado, las fuerzas se calculan a partir del gradiente de la energía potencial $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ como:

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \tag{4.4}$$

Por lo tanto, debe definirse un campo de fuerzas que considere todas las interacciones posibles. Los componentes más utilizados para construir el campo de fuerza son:

- Potenciales Coulómbicos (de interacciones entre cargas, dipolos y, eventualmente, multipolos), para describir la interacción entre sitios cargados;
- Lennard-Jones para describir las interacciones dispersivas y repulsivas de corto alcance;
- Potenciales armónicos para describir los términos intramoleculares (distancia y ángulos de enlace);
- Potenciales torsionales no armónicos.

La expresión matemática detallada del potencial mencionado, consta de varios términos, donde se consideran dichas interacciones y puede escribirse de la siguiente manera

$$\begin{aligned} V(r^N) = \sum_{\text{enlaces}} \frac{k_b}{2}(l - l_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} \frac{k_a}{2}(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torsiones}} \frac{V_n}{2}[1 + \cos(n\omega - \gamma)] \\ + \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{i=j+1}^{N} \left\{ \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{0ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{0ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\} \end{aligned} \tag{4.5}$$

El primer término modela la interacción entre pares de átomos unidos, en este caso representado como una unión perfectamente armónica. El segundo término es la suma sobre todos los ángulos de valencia en la molécula, nuevamente modelado usando un potencial armónico. El tercer término de la ecuación 4.5 es un potencial torsional que modela cómo cambia la energía mientras el enlace rota. Por último, la cuarta contribución es el término de "no enlace". Se calcula sobre todos los pares de átomos (i y j) que están en diferentes moléculas o en la misma molécula, pero separados por más de 3 enlaces. En un campo de fuerzas simple este término usualmente es modelado usando un potencial Coulómbico para interacciones electrostáticas y un potencial Lennard-Jones para interacciones van der Waals.

Con el objetivo de obtener parámetros estructurales de los clusters tratados en esta tesis, se realizaron simulaciones clásicas de dinámica molecular (DM). Las corridas de DM se llevaron a cabo utilizando el programa comercial AMBER8 [154]. Para simular los solventes, su hizo uso del modelo H_2O TIP4P, ya parametrizado en el entorno del programa, y se implementó un modelo adecuado para NH_3 [155], que ya había sido utilizado y validado exitosamente en el marco de este campo de fuerzas recientemente en el Grupo [156].

Propiedades estudiadas

Con el objeto de determinar las propiedades estructurales y eléctricas de los clusters que surgen a partir de las simulaciones de DM, se escribieron programas simples en lenguaje FORTRAN. Se registraron las distancias de cada molécula de solvente al grupo –OH del cresol, se calculó el momento dipolar individual de cada molécula, se contó el número de uniones H en que está involucrada cada molécula por separado, y se discriminaron las propiedades anteriores de acuerdo con la cercanía al soluto. A continuación se da una lista breve de las propiedades estudiadas y del procedimiento usado para obtenerlas.

- Se analizó la cantidad total de uniones H en cada cluster y la cantidad de uniones H por cada molécula de solvente. La definición de unión H en el entorno de la simulación se estableció a partir de las siguientes condiciones: distancia O-H menor que 3,5 Å, y ángulo O–H$\cdots$O menor que 30°.

- Se analizó la distribución de uniones H en torno al átomo de oxígeno del cresol. Dicho de otra manera, se registró la aparición de uniones H en función de la cercanía de cada molécula de solvente al grupo –OH del cresol.

- Se analizó el aporte al momento dipolar total de las moléculas de solvente en función de su distancia al soluto, para evaluar su variación a medida que se completa la estructura de solvatación. El momento dipolar se obtuvo a partir del producto escalar de las cargas parciales en las moléculas y las posiciones de las mismas.

4.3. Cálculos cuánticos

4.3.1. Optimización de geometrías

La optimización de geometrías se efectuó por medio del programa comercial GAUSSIAN98 [157], utilizando la teoría de perturbaciones a segundo orden con la partición del Hamiltoniano de Möller-Pleset y el conjunto de funciones de base 6-31G(d,p).

Esta herramienta computacional es usada para generar las estructuras de partida que permiten simular los perfiles de deflexión de clusters rígidos polares (Sección 4.1) y también para calcular los perfiles energéticos requeridos para analizar la transferencia de H al solvente (Sección 4.3.2).

En el primer caso, se generan clusters con diversas estructuras iniciales, partiendo de la molécula de cresol, previamente optimizada, y diferente número de moléculas del solvente de interés. Se optimiza la geometría de cada una de estas situaciones iniciales y se seleccionan aquellas estructuras en las cuales las moléculas de solvente y el soluto presentaron al menos una unión por puente de hidrógeno entre si. De esta manera, se obtiene una serie de isómeros estructurales para cada tamaño de cluster. El segundo caso es descripto en la sección siguiente.

4.3.2. Barreras de transferencia de H

Se ha utilizado el programa GAUSSIAN para calcular la energía del sistema a medida que se fuerza un átomo de hidrógeno a transferirse desde su posición inicial en el grupo -OH del cresol hasta la situación de estar unido a una molécula de solvente del cluster. Se hicieron cálculos de optimización de geometría a lo largo de la coordenada de reacción con y sin restricciones en las distancias interatómicas que definen la reacción de transferencia.

La metodología consistió en dividir la coordenada de reacción en 10 segmentos, y optimizar la geometría del sistema para cada una de dichas posiciones del H. Esto fue realizado en tres condiciones distintas:

- Single point: utilizando una estructura optimizada del agregado en estudio, se hace un cálculo *single point* para cada valor de la coordenada de reacción, obteniéndose el valor de la energía del sistema para las posiciones instantáneas de los núcleos.

- Relajado sin restricciones: para cada valor de la coordenada de reacción, se realiza una optimización de geometría total para el sistema. Esto significa que todos los parámetros moleculares (distancias interatómicas, ángulos y ángulos diedros) se mueven libremente hasta obtener la posición que minimiza la energía del sistema.

- Relajado con restricciones: igual que el caso anterior, para cada valor de la coordenada de reacción se optimiza la geometría del sistema, pero se fuerza al programa a que mantenga fijas todas las restantes uniones H–O (es decir, las distancias de enlace de las moléculas de solvente). Estas restricciones impiden la recombinación de un átomo de hidrógeno proveniente de alguna molécula de solvente con el cresol, hecho que se había observado en las simulaciones con Umbrella Sampling.

De esta manera, se pudieron calcular las curvas de energía a la largo de la coordenada de reacción que corresponde al alargamiento del enlace O–H del cresol para los clusters formados por el soluto y cantidades variables (entre 1 y 6) moléculas de solvente.

4.3.3. Simulaciones de dinámica con resolución electrónica

A diferencia de la situación descripta en la sección 4.2, en esta sección se describen las herramientas utilizadas para estudiar la posible existencia de procesos reactivos en clusters con número creciente de moléculas de solvente.

Como fue mencionado, esta posibilidad solo puede evidenciarse mediante cálculos que tengan en cuenta la naturaleza cuántica del sistema. Se hizo uso de un programa desarrollado en el Grupo de Modelado Molecular [158] que implementa el algoritmo *Umbrella Sampling* en un método de estructura electrónica basado en la teoría del funcional de la densidad.

El programa permite calcular la evolución temporal de un sistema pequeño. Brevemente, el programa calcula el campo de fuerzas (superficie de Born-Openheimer) en cada paso de la simulación por medio de DFT y los núcleos se mueven clásicamente de acuerdo a las ecuaciones de Newton.

Al igual que en las dinámicas clásicas descriptas en la Sección 4.2, se utiliza el algoritmo de Verlet para la integración de las ecuaciones de movimiento, lo que también genera la necesidad de definir un *time step*. En este caso, el paso de tiempo es menor que el utilizado para las dinámicas clásicas, debido a que se busca una mejor resolución del sistema estudiado.

A continuación, se describen brevemente algunos conceptos utilizados en esta implementación:

DFT

La teoría de los funcionales de la densidad permite obtener propiedades de un sistema cuántico por medio del cálculo de la densidad electrónica. Establece que tanto la función de onda del sistema como su energía son función de dicha densidad electrónica $\rho(x, y, z)$. La densidad electrónica se define como la probabilidad de encontrar un electrón en una región del espacio, y su expresión en términos de la función de onda es:

$$\rho(r_1) = \int \Psi^*(r_1, r_2, ..., r_n)\Psi(r_1, r_2, ..., r_n)dr_2...dr_n \tag{4.6}$$

Conocida la densidad electrónica, se puede obtener el valor de cualquier observable, por su relación unívoca con $\Psi(r_1, r_2, ..., r_n)$. El término *funcional* hace referencia a que la energía del sistema es un funcional de la densidad:

$$E_0 = E_0[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] \tag{4.7}$$

donde el primer término es la energía cinética asociada con la densidad, el segundo es la interacción entre la densidad y los núcleos, el tercero es la repulsión Coulómbica de la densidad con si misma y el último es la energía de intercambio y correlación [159].

Establecido el vínculo entre la energía y la densidad electrónica, Kohn y Sham introdujeron una aproximación para la forma funcional de la energía cinética a través de la cual se hizo posible calcular la densidad y obtener la energía total. Este método, llamado de Kohn-Sham, es el que permitió el uso de DFT como una herramienta de cálculo eficiente de la estructura electrónica.

La porción global de intercambio y correlación es la más costosa en términos computacionales. La energía correspondiente se calcula por medio de la integral de la Energía de Intercambio y Correlación local como:

$$E_{XC} = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr \tag{4.8}$$

La aproximación consiste en evaluar de la manera más eficiente posible el término denominado Energía de Intercambio y Correlación. En el caso de esta tesis, se utilizó la aproximación de gradiente generalizado, GGA (de sus siglas en inglés), que considera que la contribución local a este término depende, además del valor de la densidad, de su gradiente.

Umbrella sampling

El perfil de energía libre a lo largo de una coordenada de reacción es una de las metas de la simulación en química. Este perfil contiene valiosa información acerca de la cinética, energética y mecanística de una reacción. Si se pretende muestrear todas estructuras de interés involucradas en el proceso a estudiar, el tiempo de simulación deberá ser tan largo como sea necesario. Pero esto genera un muestreo muy desbalanceado. Por eso debe hacerse el cálculo forzando al sistema a moverse a lo largo de todo el perfil, superponiedo a la superficie de energía potencial perturbaciones en forma de parábolas. Esta técnica es conocida como *Umbrella Sampling*.

Detalles y valores calculados

De las dinámicas obtenidas, se extrajeron los valores de momento dipolar, calculados a partir de la ecuación $\mu = \int \rho(r).r.d^3r$.

Los cálculos fueron realizados al nivel de la aproximación GGA, usando la combinación de funcionales de intercambio y correlación BP86. Se utilizaron bases Gaussianas con

polarización para la expansión de los orbitales (DZBP).

Se hicieron corridas con una duración de 4 ps (paso de simulación igual a 0,2 fs) a partir de configuraciones iniciales generadas tras una termalización de 1 ps, manteniéndose la temperatura constante durante la simulación en 150 K usando el termostato de Berendsen.

Capítulo 5
Resultados

Yes, there are two paths you can go by, but in the long run, there's still time to change the road you're on.

Stairway to Heaven
Led Zeppelin

En la primera sección de este capítulo se muestra la caracterización realizada del haz molecular, particularmente se investiga como cambia la distribución de clusters según: i) las condiciones de expansión y ii) la región muestreada del pulso de partículas. Además, se hizo un relevamiento de las temperaturas rotacionales/vibracionales alcanzadas en cada región del pulso de clusters en base a experimentos de DE de las moléculas de *o*-cresol y *p*-cresol aisladas, cuyas estructuras se conocen.

En la Sección 5.2 se presentan los resultados correspondientes al estudio de clusters compuestos por una única molécula de solvente, es decir, aquellos en los que una molécula de cresol se liga mediante una unión H con una molécula de solvente, para los cuales se sabe que el –OH fenólico es el grupo donor de H y la molécula de agua (o de amoníaco) el aceptor.

En la Sección 5.3 se muestran los experimentos hechos a mayor temperatura, en los cuales fue posible generar clusters cresol-H_2O y cresol-NH_3 de mayor tamaño. En estas condiciones, los clusters estudiados mostraron las características propias de partículas cuasi-líquidas, en las cuales el dipolo eléctrico no se encuentra fijo a su estructura. Esta sección colecciona los datos más relevantes de este trabajo de tesis, ya que las propiedades estructurales y eléctricas medidas y calculadas han podido interpretarse en términos de cómo se solvata una molécula de cresol en un cluster de uniones H. En particular se pone énfasis en las siguientes cuestiones: si se preserva una estructura cíclica de uniones H tal como ocurre en clusters de

agua o de amoníaco a $T = 0$ K, si la interacción dipolar entre las moléculas del solvente compite con la formación de la red de uniones H, y si el residuo hidrofóbico que introduce el cresol en el cluster interacciona de alguna manera con la región polar conformada por las moléculas del solvente y por el grupo –OH del cresol.

Por último, en la Sección 5.5 se resalta el hecho que los experimentos de DE no aportan evidencias a favor de la existencia de una transferencia de H^+ desde el grupo –OH del cresol hacia el entorno del solvente, en el estado fundamental del cluster. Para apoyar esta observación se presentan además cálculos y simulaciones cuánticas realizadas en clusters cresol-NH_3 y cresol-H_2O y se brindan cálculos auxiliares realizados para asistir la interpretación de los experimentos de DE en términos estructurales, como la determinación del número promedio de uniones H en el cluster, etc.

5.1. Caracterización del pulso molecular

5.1.1. Abundancia de clusters en el haz

La Figura 5.1 es un ejemplo típico de 2 espectros de masa de tiempo de vuelo realizados en las mismas condiciones de expansión del haz molecular, pero muestreando 2 regiones diferentes del tren de partículas. El espectro inferior fue tomado al frente del tren de partículas, mientras que el de arriba da la composición de clusters en el interior del pulso del haz molecular.

Las señales de los espectros corresponden a clusters del tipo o-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ y han sido indicadas con los números (n, m) que representan la composición. En este ejemplo, todos los clusters del espectro contienen 1 molécula de o-cresol y se agrupan de acuerdo al número $(n + m)$ que corresponde al número total de moléculas de solvente.

En esta tesis consideraremos que la intensidad de una señal en el espectro de masa da cuenta de la abundancia en el haz molecular de la especie neutra que la generó. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el proceso de ionización puede tener influencia en la altura de la señal, sin que ésta refleje necesariamente la estabilidad de la especie. Supondremos que ésto no ocurre apreciablemente para clusters de cresol solvatado ya que no es de esperar que el potencial de ionización cambie sustancialmente al adicionar moléculas de solvente al mismo, siendo de hecho muy similar al de la molécula de cresol aislada.

Los 2 clusters de menor tamaño en los espectros de masa de la Figura 5.1 contienen sólo 1 molécula de solvente (es decir, $n + m = 1$) y son: o-cresol$(NH_3)_1$ y o-cresol$(H_2O)_1$. Estas estructuras se indican respectivamente (1,0) y (0,1) y son observadas en ambos espectros. A mayor tiempo de vuelo, también para las 2 regiones muestreadas del tren, aparece un grupo de 3 señales que corresponde a clusters con 2 moléculas de solvente (es decir, $n+m =$

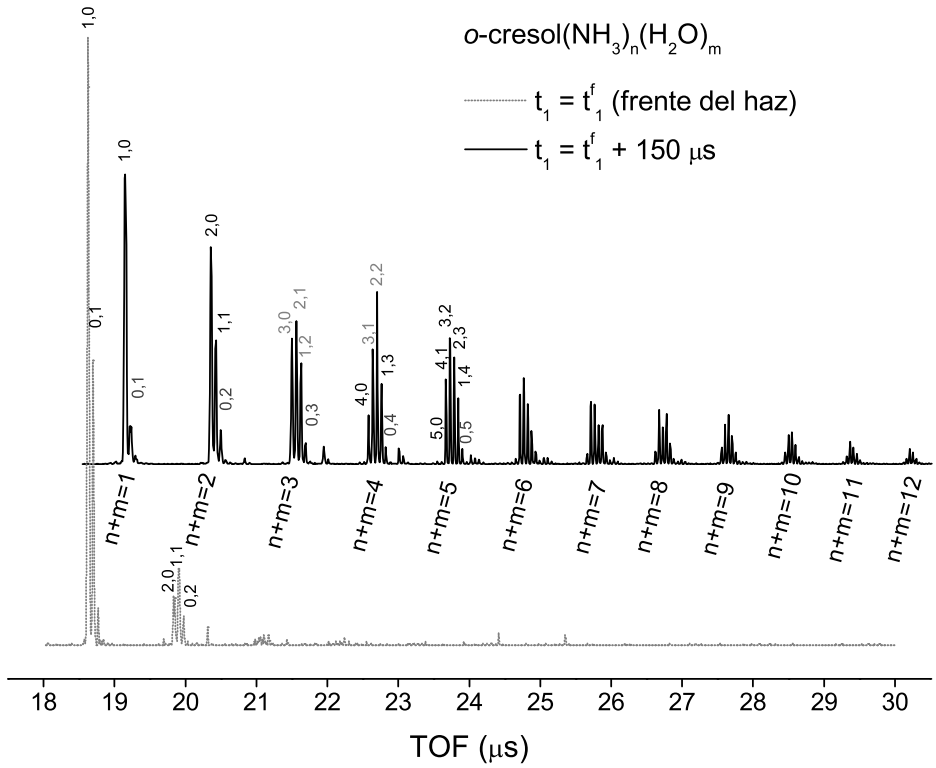


Figura 5.1. Espectro de masa TOF de clusters formados por *o*-cresol, agua y amoníaco, en distintas regiones del tren de partículas: al frente del mismo (abajo) y en una zona intermedia (arriba). Fotoionización a $\lambda = 266$ nm. Expansión: $T_{\text{horno}} = 55^o$C, $p_{\text{gas}} = 2$ bar, composición de la mezcla: $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,031$ bar (corresponde a p_{vap} a 25^oC), $p_{\text{NH}_3} = 0,040$ bar y $p_{\text{He}} = 1,929$ bar.[1]

2): *o*-cresol$(NH_3)_2$, *o*-cresol$(NH_3)_1(H_2O)_1$ y *o*-cresol$(H_2O)_2$. Las señales correspondientes se indican en la figura como (2,0), (1,1) y (0,2), respectivamente.

Los grupos de clusters con mayor número de moléculas de solvente ($n + m \geq 3$) se observan mayormente en el espectro de masa superior, tomado 150 μs más allá del frente del tren de partículas. De acuerdo con lo visto en las Secciones 2.2.2 y 3.3.2, la densidad del gas portador (y con ello el número de colisiones) es mucho mayor hacia el interior del tren del pulso gaseoso, lo cual favorece la formación de clusters.

Las señales que encabezan los grupos – (1,0), (2,0), (3,0), (4,0), etc. – corresponden a clusters en los cuales el cresol ha sido solvatado sólo por moléculas de NH_3. Estas señales están separadas por 17 unidades de masa (la M_r del amoníaco), mientras que la separación de las señales dentro de un dado grupo es 1 unidad de masa (la diferencia entre la M_r de agua

[1]Mediante un sistema de válvulas y manómetros se introduce NH_3 en un recipiente hasta que alcance el 2 % de p_{gas}, luego se introduce el agua como líquido, y posteriormente se lleva a p_{gas} con He.

y la M_r de amoníaco). Se puede observar que la intensidad de los clusters solvatados en NH_3 puro va disminuyendo regularmente a medida que crece el tamaño, y prácticamente éstos no se forman por arriba de $n = 6$. Asimismo, los clusters que cierran los grupos –(0,1), (0,2), (0,3), (0,4), etc.– corresponden a clusters en los cuales el cresol ha sido solvatado sólo por moléculas de H_2O. La concentración de estos clusters también decrece a medida que crece el tamaño y prácticamente dejan de observarse por encima de $m = 6$. Este comportamiento se debe a que si se expande una mezcla gaseosa que contienen ambos solventes (NH_3 y H_2O) en He, la probabilidad de que se encuentren clusters mixtos suele predominar. Si se pretende estudiar clusters binarios de mayor tamaño (aquellos compuestos por cresol y moléculas de solvente de un único tipo) la expansión debe realizarse en ausencia de agua, o de amoníaco, según el caso. Estos estudios no fueron realizados en el marco de esta tesis.

La distribución de intensidades de los clusters mixtos se puede analizar a partir de un modelo extremadamente simple que considera la concentración de las especies en la mezcla gaseosa y una estadística de agregación aleatoria. Bajo este régimen, la intensidad I esperable para el cluster cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ viene dada por:

$$I = C_n^{n+m} \times \left(\frac{p_{NH_3}}{p_{NH_3} + p_{H_2O}}\right)^n \times \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{NH_3} + p_{H_2O}}\right)^m \tag{5.1}$$

donde C_n^{n+m} es el número combinatorio $(n+m)!/n!\,m!$ y p_{sv} la presión parcial del solvente sv en la mezcla que se expande.

En la Figura 5.2 se aplica este modelo estadístico a las condiciones de expansión usadas en la experiencia anterior con *o*-cresol.

Si se compara la distribución de intensidades del modelo estadístico con la obtenida en el espectro de masa inferior de la Figura 5.1 se observa, para los grupos $n + m = 1$ y 2, que las alturas relativas coinciden con los resultados experimentales. En este espectro de masa se ha muestreado el frente del haz molecular, región donde priman las colisiones de las moléculas con el gas portador (y no de las moléculas entre sí) y por lo tanto está desfavorecido el crecimiento de los clusters. Es por ello que se advierte que los clusters son de pequeño tamaño y, según veremos más adelante, se encuentran muy fríos y se desplazan a velocidades comparables con la velocidad terminal del He [7]. En este escenario, el enfriamiento de los clusters se da progresivamente en el baño térmico del He en expansión (reacción 2.D de la página 29, donde $n = 0$ o 1, y A representa en este caso a los átomos de He). De no existir diferencias energéticas importantes es de esperar entonces que la concentración de los clusters formados responda mayormente a la abundancia estadística de las moléculas disponibles al momento de agregarse, tal como surge del experimento: se verifica que la intensidad del cluster *o*-cresol$(NH_3)_1$ es mayor que la de *o*-cresol$(H_2O)_1$, y que las intensidades de los clusters *o*-cresol$(NH_3)_2$, *o*-cresol$(NH_3)_1(H_2O)_1$ y *o*-cresol$(H_2O)_2$ sigue aproximadamente un

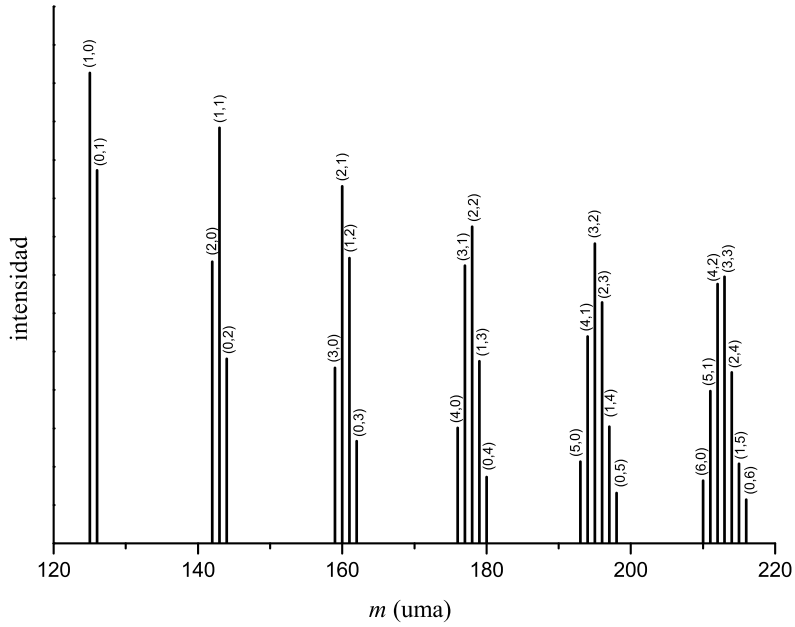


Figura 5.2. Intensidad esperada de clusters según el modelo estadístico que considera que las moléculas se agregan aleatoriamente. Las concentraciones de la mezcla que se expande son idénticas a las de la Figura 5.1.

patrón 2:3:1.

En cambio, si ahora se analiza el espectro de masa superior de la Figura 5.1 se advierte que el modelo estadístico no se condice con el patrón de intensidades medido para estos mismos clusters ($n + m = 1$ y 2). Se observa que los clusters ricos en amoníaco están presentes en mayor proporción que lo indicado por la distribución al azar, lo cual señala que en este caso se está en presencia de un mecanismo de enfriamiento distinto. Hemos mencionado que el espectro superior de la Figura 5.1 fue registrado muestreando el centro del pulso molecular, región en la cual el crecimiento de clusters se encuentra favorecido. Este proceso conduce ineludiblemente al calentamiento de los clusters que se van formando debido a que la energía depositada tras la agregación de las partículas (reacción 2.C de la página 29) no es removida del sistema. Al quedar aislados, los clusters calientes sólo pueden enfriarse tras una secuencia de evaporaciones de (principalmente) monómeros de solvente, requiriéndose en cada paso más tiempo que en el precedente. La temperatura final depende entonces de manera suave con el tiempo, y puede estimarse de manera práctica que ésta tiende a un valor final que, como dijimos, es de $T \approx 200$ K para clusters acuosos [59, 129] y $T \approx 160$ K para clusters amoniacales [128]. El predominio de clusters ricos en amoníaco por sobre el patrón estadístico para $n + m \leq 3$ sugiere que la velocidad de evaporación de moléculas

de agua sería mayor que la de amoníaco en clusters pequeños, lo cual dejaría de ocurrir en clusters más grandes. Esto fue observado en otros sistemas como clusters $H^+(NH_3)_n(H_2O)_m$ para $n + m < 6$ [160].

Las intensidades relativas de los clusters de mayor tamaño ($n + m \geq 4$) en el espectro de masa superior de la Figura 5.1 vuelven a estar bien representados por la distribución al azar. Volveremos a este punto en la Sección 6.1.

Veremos seguidamente que las medidas de DE nos han permitido establecer que más atrás que el frente del pulso molecular (en condiciones tales como la del panel superior de la Figura 5.1) los clusters conservan cierta grado de flexibilidad y pueden considerarse en estado cuasi-líquido, propagándose a velocidades menores que la velocidad terminal del He.

También se han realizado pruebas modificando la temperatura del horno de cresol. Se comprobó que la misma debe mantenerse por debajo de 55°C para evitar que aparezcan en los espectros de masa señales de clusters con más de 1 molécula de cresol.

5.1.2. Efecto de las condiciones de expansión en la temperatura

Las características estructurales de las partículas definen la magnitud y orientación de sus momentos eléctricos en el sistema de coordenadas asociado a la misma. Sin embargo ya hemos mencionado que la deflexión eléctrica es afectada fuertemente de acuerdo a cómo se encuentren poblados los estados rotovibracionales (cada estado interacciona de manera distinta con el campo), por lo cual debe ponerse especial cuidado en determinar el estado térmico del sistema. En efecto, partículas idénticas pueden deflectarse de manera distinta dependiendo de las condiciones en que fueron generadas o de la región del pulso molecular en donde se encuentren (ver página 57). La magnitud que introduce el mayor efecto es la temperatura que adquieren las partículas en la expansión.

El efecto de las condiciones de expansión sobre la DE puede estudiarse empleando partículas con propiedades estructurales y eléctricas conocidas. Las primeras medidas de DE se hicieron entonces con las moléculas aisladas de *p*- y *o*-cresol, que son los solutos de interés en esta tesis. Ambas moléculas poseen un momento dipolar casi idéntico ($\mu = 1,48$ D para la primera y $\mu = 1,45$ D para la segunda), por lo cual los resultados obtenidos pueden atribuirse principalmente a cómo se distribuye la población. En otras palabras, la DE de los cuerpos rígidos *p*- y *o*-cresol nos permitirá estimar la temperatura rotacional de cada molécula y con ello, caracterizar las condiciones de expansión.

Temperatura rotacional en el frente del pulso

Condiciones para alcanzar T_{rot} moderadas: En la Figura 5.3 se presenta el perfil de intensidad obtenido para un haz de *p*-cresol formado al expandir el vapor de dicha sustancia a ≈ 55°C

diluido en 1,5 bar de He. La expansión se realizó a través de una tobera (orificio de salida de la válvula solenoide V de la Figura 3.2) de 750 μm de diámetro y la ionización de las moléculas se hizo en condiciones resonantes a 283,02 nm. Debido a que el muestreo se realizó en el frente del pulso molecular, se observó una muy baja intensidad de clusters, predominando casi exclusivamente las moléculas de *p*-cresol. La velocidad de propagación medida para las moléculas fue $v_y = 1790$ m.s^{-1}, que corresponde aproximadamente a la velocidad terminal del He.

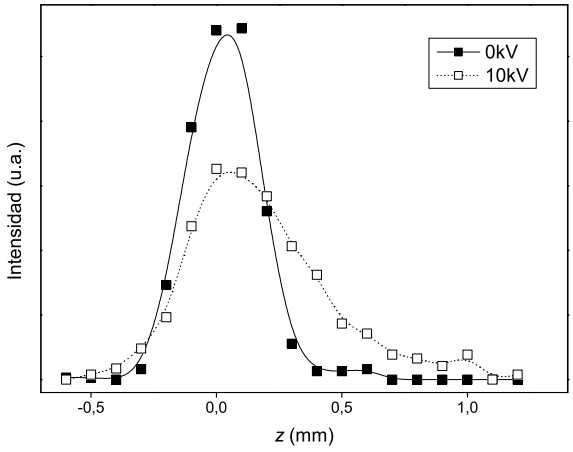


Figura 5.3. Deflexión eléctrica de *p*-cresol. Perfiles de intensidad *vs.* z en ausencia y en presencia de campo eléctrico. Puntos: medidas experimentales en el canal de masa de 108 uma (*p*-cresol). Perfil Gaussiano: $F_z = 0$. Perfil con ensanchamiento hacia campos altos: $F_z = 6{,}77\times10^6$ V.m^{-1} ($\partial F_z/\partial z = 1{,}67\times10^9$ V.m^{-2}). $T_{\rm rot}$ estimada 50K.

Se observa que el perfil $\phi(z)$ se ensancha asimétricamente en presencia de campo dejando una cola hacia valores de F_z altos, siendo este comportamiento característico de partículas rígidas, en particular, aquellas rotacionalmente asimétricas (los 3 momentos de inercia distintos entre sí). Los momentos inercia para *p*-cresol (expresados en unidades de ($10^{-45}\cdot$ kg.m^2) son $I_A = 1{,}550$, $I_B = 5{,}715$ y $I_C = 7{,}211$ [161], lo que resulta en un parámetro de asimetría ($\kappa = -0,47$) que da cuenta de que la molécula es un rotor asimétrico moderado (ver Sección 2.3.2).

También puede notarse en la figura la aparición de un pequeño corrimiento del máximo del perfil de algunos μm debido al efecto de la polarizabilidad electrónica de la molécula.

Para estimar la temperatura rotacional de las moléculas de *p*-cresol en el frente del pulso se simulan los perfiles de acuerdo con el método descripto en la Sección 4.1. Primeramente, se ajusta el perfil en ausencia de campo a una función que denominamos $\phi^{\rm OFF}(z)$ y finalmente se construye el perfil en presencia de campo eléctrico $\phi^{\rm ON}(z)$ a partir de la convolución de

$\phi^{\mathrm{OFF}}(z)$ con el histograma proveniente de la simulación clásica de trayectorias de partículas en campos eléctricos.

Como la temperatura rotacional es un parámetro en la simulación se realizan varias corridas distintas para estimarla. En la Figura 5.4 se comparan los perfiles simulados a varias temperaturas con la medida experimental. Las simulaciones indican claramente que los perfiles se ensanchan y exhiben colas hacia la zona de campos altos, lo cual se intensifica fuertemente a medida que disminuye T_{rot}. La forma de los perfiles simulados a temperaturas rotacionales por debajo de 50 K cambia notoriamente mientras que por encima de ese valor las diferencias son mínimas. A pesar de ello, la medida de DE permite establecer a 50 K como límite inferior de temperatura rotacional para *p*-cresol en estas condiciones. En ese estado el grupo $-CH_3$ del cresol rota libremente debido a su baja barrera de energía potencial.

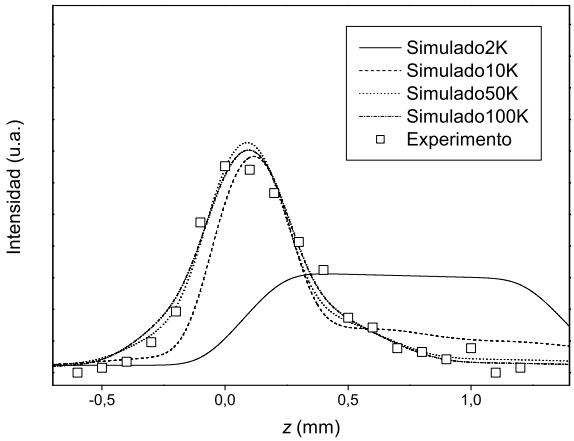


Figura 5.4. Simulación del perfil $\phi(z)$ de *p*-cresol en función de T_{rot}. Los valores para el campo y su gradiente son respectivamente: $6{,}77\times10^{6}$ V.m^{-1} y $1{,}66\times10^{9}$ V.m^{-2}.

En resumen, la expansión usada en el experimento de la Figura 5.3 logró congelar los grados de libertad vibracionales del *p*-cresol, observándose cambios en los perfiles característicos de partículas sólidas, aunque sólo se alcanzó un enfriamiento moderado de los grados de libertad rotacionales de la molécula.

Condiciones para alcanzar T_{rot} bajas: La forma más directa de favorecer el enfriamiento colisional y poder congelar aún más los modos rotacionales consiste en emplear una presión más elevada de He. Sin embargo, p_0 no debe excederse de un cierto valor crítico (unos 5-6 bar para nuestra capacidad de bombeo) ya que de otra manera disminuiría la intensidad del haz por colisiones no deseadas con el gas residual. Otra forma de intensificar el enfriamiento de las partículas en el haz es reducir el diámetro de la tobera de expansión, lo cual concentra

espacialmente el pulso de He incrementando la densidad a lo largo del eje de expansión.

En la Figura 5.5 se muestra por ejemplo el cambio ocurrido en el perfil de intensidad para *o*-cresol en presencia de campo. La temperatura del horno se fijó en este caso a $\approx 65°$C y el vapor del cresol fue diluido en 5 bar de He. Se empleó un diámetro de tobera de 450 μm y la ionización de las moléculas se hizo en condiciones resonantes. Se muestreó el frente del pulso molecular, observándose en el espectro de masa una gran abundancia de moléculas de *o*-cresol con una velocidad de propagación cercana a la terminal del He.

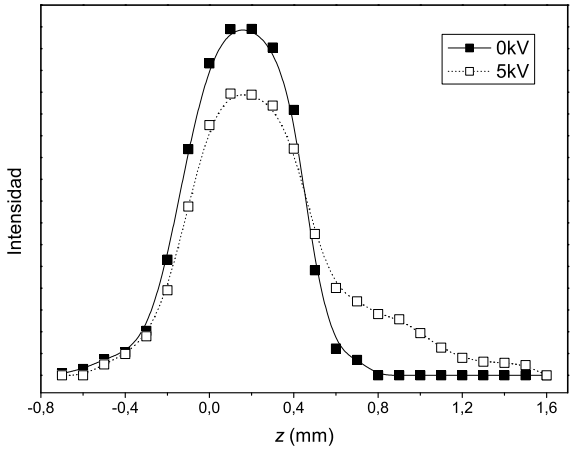
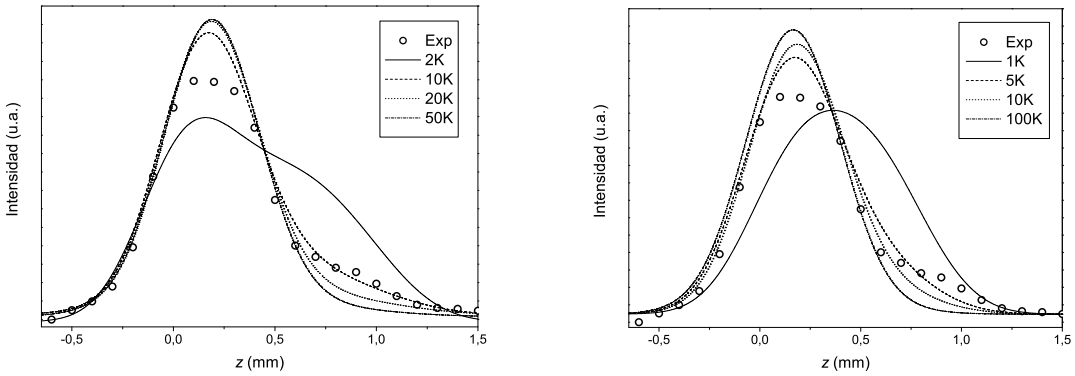


Figura 5.5. Deflexión eléctrica de *o*-cresol. Perfiles de intensidad *vs.* z en ausencia y en presencia de campo eléctrico. Puntos: medidas experimentales en el canal de masa de 108 uma (*o*-cresol). Perfil Gaussiano: $F_z = 0$. Perfil con ensanchamiento hacia campos altos: $F_z = 3{,}38\times10^6$ V.m^{-1} ($\partial F_z/\partial z = 0{,}83\times10^9$ V.m^{-2}). $T_{\rm rot}$ estimada 10K.

Se observa que el campo eléctrico causa un ensanchamiento del perfil con una cola hacia campos altos, característica de un cuerpo rígido asimétrico. Un detalle interesante que aparece en el caso del *o*-cresol es que, a diferencia de lo que ocurre con el isómero *para*, esta molécula posee 2 isómeros estructuralmente distintos que pueden coexistir en las condiciones del haz molecular: i) *cis*-*o*-cresol (el grupo –OH se orienta hacia el grupo –CH_3): $I_A = 2{,}585\times10^{-45}$ kg.m^2, $I_B = 3{,}805\times10^{-45}$ kg.m^2 y $I_C = 6{,}339\times10^{-45}$ kg.m^2, $\kappa = 0,35$ y $\mu = 1,769$ D; y ii) *trans*-*o*-cresol (grupos –OH y –CH_3 opuestos): $I_A = 2{,}545\times10^{-45}$ kg.m^2, $I_B = 3{,}826\times10^{-45}$ kg.m^2 y $I_C = 6{,}320\times10^{-45}$ kg.m^2, $\kappa = 0,32$ y $\mu = 1,222$ D. El parámetro de asimetría κ indica que ambos isómeros del *o*-cresol son considerablemente asimétricos.

Para estimar la temperatura rotacional se procede de la misma manera que antes, aunque en este caso las simulaciones de los perfiles se llevan a cabo por separado para los isómeros *cis* y *trans*. Los perfiles experimentales, conjuntamente con las simulaciones a distintas temperaturas rotacionales, se muestran en la Figura 5.6.



(a) *cis*-*o*-cresol (b) *trans*-*o*cresol

Figura 5.6. Simulación del perfil $\phi(z)$ de *cis*- y *trans*-*o*-cresol en función de T_{rot}. Los valores para el campo y su gradiente son respectivamente: 3,38×10^6 V.m^{-1} y 0,83×10^9 V.m^{-2}.

De la comparación de los datos experimentales con los perfiles simulados puede estimarse que la temperatura rotacional de las moléculas de *o*-cresol en estas condiciones es de $\approx$ 10 K. Un valor de T_{rot} similar obtuvimos aplicando el modelo de rotores esféricos a la molécula de *o*-cresol en una experiencia similar muestreada en el frente del haz molecular (ver página 40).

Si bien la forma simulada del perfil para el isómero *cis* se ajusta mejor a los datos experimentales, resulta difícil establecer con medidas de DE la abundancia relativa de estos isómeros en el haz. La similitud entre los perfiles simulados *cis* y *trans* se da a pesar de que sus dipolos son distintos, demostrando que el valor de los momentos de inercia y la orientación del dipolo en los ejes de la molécula también contribuyen en la forma de $\phi(z)$.

Se ve que la temperatura rotacional obtenida en las condiciones de la Figura 5.5 es sensiblemente menor que en el experimento de la Figura 5.3. Esto demuestra que una presión de He mayor y un diámetro de tobera menor contribuyen a enfriar los modos rotacionales de las partículas.

Temperatura vibracional en el interior del pulso

Hemos visto en la Figura 5.1 que si se explora el interior del pulso molecular aumenta la población de clusters en el haz, y mencionamos que en estas condiciones los clusters son flexibles y cuasi-líquidos. En la Figura 5.7, por ejemplo, se comparan los perfiles de deflexión del cluster *o*-cresol$(NH_3)_1$ registrados al frente (panel A) y hacia el interior del pulso de partículas (paneles B y C), para una expansión caracterizada por una temperatura del horno de $\approx$ 65°C, $p_0 = 5$ bar, y una tobera de 450 μm de diámetro.

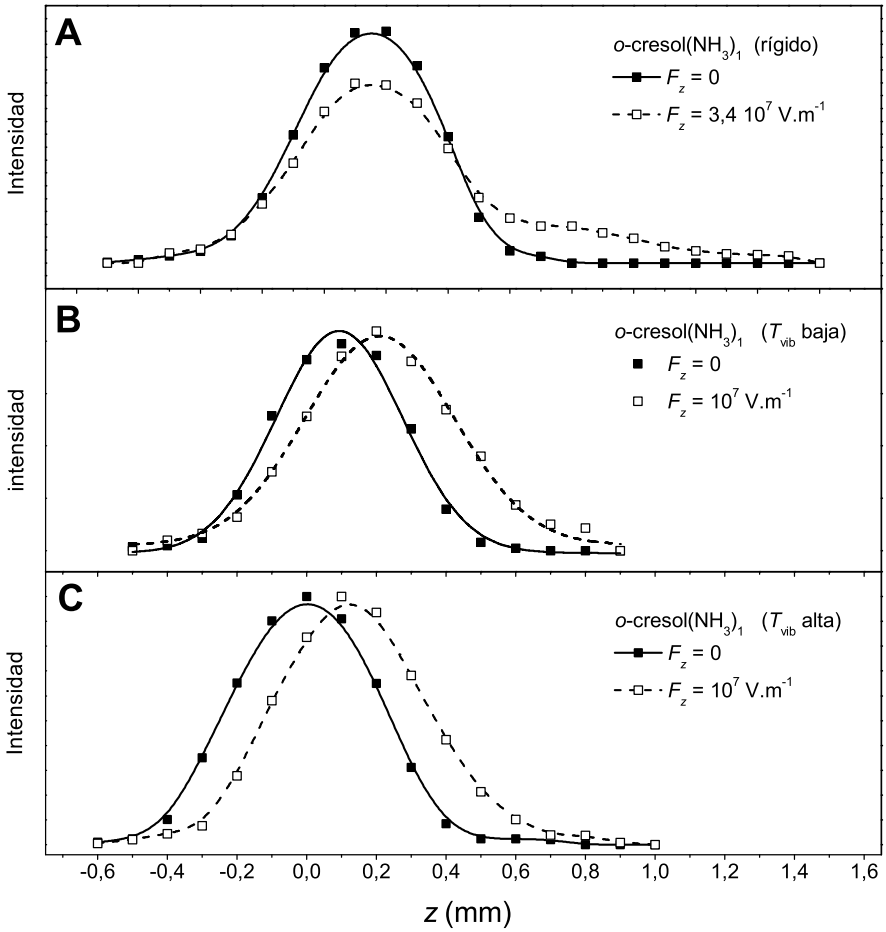


Figura 5.7. Deflexión eléctrica de *o*-cresol$(NH_3)_1$ al frente (panel A) y hacia el interior (paneles B y C) del tren molecular. Perfiles de intensidad en ausencia (■) y en presencia (□) de campo eléctrico registrados sobre el canal de masa de 125 uma. $F_z = 0$: perfiles Gaussianos. $F_z \neq 0$: ensanchamiento hacia campos altos (frente del pulso) y corrimientos (interior del pulso).

Lo que resalta en la figura es el muy distinto comportamiento obtenido al muestrear el frente del pulso molecular o el interior del mismo. En el frente (panel A) los clusters se comportan como partículas sólidas asimétricas, exhibiendo perfiles con colas hacia campos eléctricos altos. En los párrafos precedentes ya hemos estimado que para estas condiciones de expansión la temperatura rotacional de las partículas es muy baja, pudiendo alcanzar unos pocos Kelvin. Por lo tanto, cabe esperar que al frente del tren molecular las vibraciones no se encuentren activadas, quizás con la excepción de la rotación interna del grupo $-CH_3$ del cresol, cuya energía es de tan solo unas pocas decenas de números de onda expresados en cm^{-1}.

Por otro lado, hacia el interior del pulso del haz (paneles B y C), los clusters *o*-cresol$(NH_3)_1$

retienen mayor energía cinética tras la expansión y reflejan cierta flexibilidad, lo que se evidencia como francos corrimientos de los perfiles hacia campos altos sin la presencia de colas. La flexibilidad del cluster compromete fundamentalmente el modo de rotación interna de la unión intermolecular H, o algún modo de flexión asociado a dicha unión. Por más que el resto del cluster permanezca rígido, el movimiento relativo de la molécula de solvente respecto del cresol hace que el dipolo del cluster deje de estar anclado a su estructura y contribuya en algún grado con la polarización orientacional del cluster.

Sin embargo, si se pone atención en los 2 perfiles que exhiben corrimiento (paneles B y C), y tomando en cuenta que ambos fueron registrados a iguales valores de campo y de su gradiente[II], se observa que en el primero de ellos es visible un cierto grado de ensanchamiento sumado al corrimiento del perfil. Esto es una evidencia de que, en las condiciones del experimento B (muestreo muy cercano al frente del pulso molecular), la flexibilidad del cluster presenta aún limitaciones y, por lo tanto, la temperatura vibracional alcanzada es todavía baja y debe considerarse que los clusters se encuentran en estado semirígido. La alta velocidad de propagación medida en las condiciones de B, $v_y = 1800$ m.s^{-1}, es cercana a la velocidad terminal del He y es otro indicio de que los clusters poseen una baja T_{vib}. Por otro lado, el perfil C muestra exclusivamente corrimiento (sin ensanchamiento), señalando que el enfriamiento alcanzado es pobre, y por lo tanto los clusters pueden considerarse en estado cuasi-líquido. El experimento C fue muestreado 100 μs más atrás que el frente del haz, siendo en este caso v_y de solo 1530 m.s^{-1}.

Para estimar la temperatura vibracional de los clusters en el interior del tren, primeramente deben calcularse los valores de la susceptibilidad χ a partir de los corrimientos experimentales de los perfiles B y C. Para ello se grafican en cada caso los corrimientos d en función del cuadrado de la tensión V aplicada en los electrodos de deflexión. De manera rutinaria, los cambios en los perfiles se registran para más de 3 valores crecientes de campo eléctrico. A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 5.8 el gráfico de d *vs.* V^2 para las condiciones del experimento C.

Teniendo en cuenta que para la geometría de los electrodos de nuestro equipo tanto el campo aplicado como su gradiente son proporcionales al voltaje[III], el valor de χ surge a partir de la pendiente de la recta d *vs.* V^2 haciendo uso de la ecuación 2.6. Con este procedimiento se obtienen las susceptibilidades del cluster *o*-cresol$(NH_3)_1$ en las condiciones experimentales B y C de la Figura 5.7, siendo $\chi_{\text{B}} = 202$ Å^3 y $\chi_{\text{C}} = 116$ Å^3. Notar que el valor de χ resulta muy dependiente de T_{vib}, disminuyendo sensiblemente al incrementarse la temperatura del cluster. Empleando la expresión 2.22 y estimando[IV] $\alpha_{\text{el}} \approx 15$ Å^3 se deduce que la relación

[II] $F_z = 1{,}02\times10^7$ V.m^{-1} y $(\partial F_z/\partial z) = 2{,}50\times10^9$ V.m^{-2}

[III] El campo $F_z = -21,74 + 676,85$ V (en V.m^{-1}) y $\partial F_z/\partial z = -1,27 \times 10^5 + 1,66 \times 10^5$ V (en V.m^{-2}).

[IV] Si bien es difícil predecir el valor promedio de la polarizabilidad electrónica del cluster a temperaturas finitas, resulta razonable aproximar $\alpha_{\text{el}}[o\text{-cresol}(NH_3)_1]$ por la suma de $\alpha_{\text{el}}^{o-\text{cresol}}$ y $\alpha_{\text{el}}^{NH_3}$.

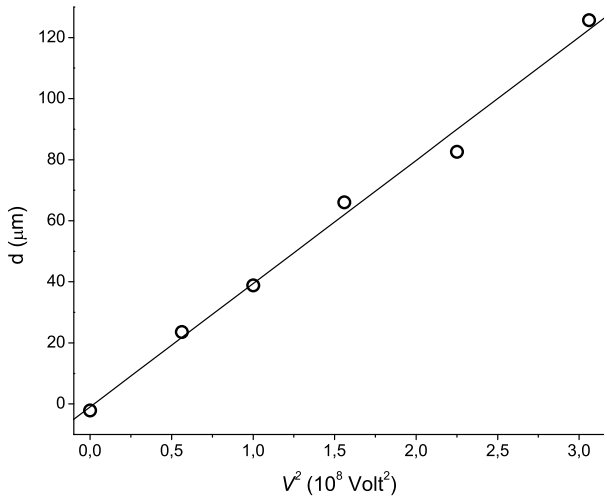


Figura 5.8. Corrimiento del perfil de *o*-cresol$(NH_3)_1$ en función del cuadrado de la tensión aplicada para las condiciones C del experimento de la Figura 5.7. La susceptibilidad eléctrica χ puede derivarse a partir de la pendiente de la recta usando la ecuación 2.6 (ver texto).

$T_{\text{vib}}(\text{C})/T_{\text{vib}}(\text{B}) \approx 2$. Si a continuación consideramos que el enfriamiento en C es del tipo evaporativo [125] y asignamos $T_{\text{vib}}(\text{C}) = 200$ K[v], surge que $T_{\text{vib}}(\text{B}) = 100$ K, lo cual indica que en las condiciones de B todavía existe enfriamiento colisional con átomos de He más allá del enfriamiento evaporativo.

En la Sección 5.3 estudiaremos el comportamiento de clusters cuasi-líquidos estabilizados mediante un mecanismo evaporativo, a los cuales les asignaremos una T_{vib} de 200 K tal como en el caso del experimento C. Es de esperar que esta condición sea estable ya que resulta cinéticamente desfavorable que prosiga la pérdida de moléculas de solvente. Este valor estimado para la temperatura se introduce luego en la fórmula 2.22 para calcular el momento dipolar de los clusters de la serie cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$.

5.2. DE de clusters rígidos

Según hemos visto en la sección anterior, el tratamiento de datos a usarse en un experimento de DE depende sustancialmente del estado de rigidez de las partículas, específicamente si éstas son sólidas o se encuentran en un estado cuasi-líquido. En esta sección analizaremos el caso de clusters rígidos compuestos por 1 molécula de cresol y 1 molécula de solvente (agua o amoníaco). Bajo las condiciones de expansión empleadas (similares a las del espectro de masa inferior en la Figura 5.1) no hemos logrado sintetizar clusters de mayor tamaño. Los

[v]Se supone que la temperatura vibracional alcanzada tras la evaporación mixta de moléculas de NH_3 y de H_2O es aquella normalmente atribuida a clusters acuosos [59].

clusters con mayor número de moléculas de solvente sólo pudieron generarse y estudiarse en estado cuasi-líquido (sección siguiente).

Hemos visto que a partir de la simulación de los perfiles $\phi(z)$ es posible estimar la temperatura rotacional de las partículas en los casos en que se conocen las propiedades moleculares, por ejemplo, los momentos de inercia y la magnitud y orientación del dipolo. Sin embargo, la técnica de DE se tornaría mucho más atractiva si pudiera emplearse justamente en el sentido opuesto, es decir, para brindar información estructural y definir la distribución de carga de la partícula. A continuación veremos que esto último suele ser difícil, ya que aún conociendo T_{rot}, las medidas de DE no son lo suficientemente precisas como para determinar el momento dipolar de partículas cuya geometría molecular se desconoce. Estas pruebas no se habían llevado a cabo hasta la fecha.

5.2.1. Clusters rígidos p-cresol$(NH_3)_1$ y p-cresol$(H_2O)_1$

En la Figura 5.9 se muestra el cambio registrado en el perfil de deflexión del cluster p-cresol$(NH_3)_1$ en el frente del haz molecular, observándose que el mismo presenta las características típicas que evidencian que se está en presencia de una partícula rígida, rotacionalmente muy fría.

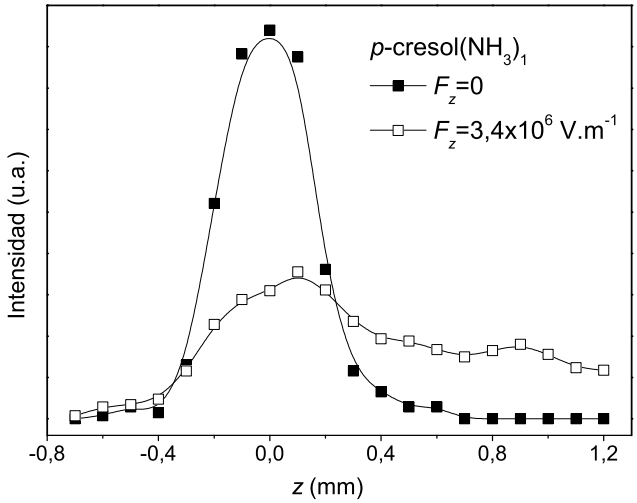


Figura 5.9. Perfil de deflexión de p-cresol$(NH_3)_1$ rígido. Los valores para el campo y su gradiente son respectivamente: $3{,}38\times10^6$ V.m^{-1} y $0{,}83\times10^9$ V.m^{-2}.

El análisis más simple consiste en utilizar las ecuaciones 2.16 y 2.17 para calcular el valor de μ_0 de la partícula asumiendo que ésta es esférica, ya que de esta manera no es necesario conocer los valores de los momentos de inercia (dependientes de la estructura de la partícula) ni la orientación del dipolo. Por otra parte, las ecuaciones 2.15 y 2.18 (o 2.19) conducen a una buena estimación de T_{rot}.

Aplicando esta aproximación el momento dipolar del cluster p-cresol$(NH_3)_1$ resulta $\mu_0 = 2,8$ D, algo menor que el valor calculado por MM (ver Tabla 5.3), siendo la temperatura rotacional que se desprende de este análisis de 4,6 K.

Un valor similar de T_{rot} surge a partir de la simulación clásica del perfil de la Figura 5.9, tal como se muestra en la Figura 5.10.

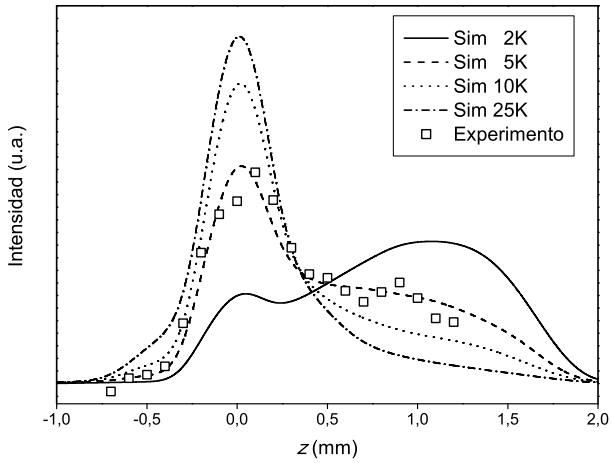


Figura 5.10. Simulación del perfil de deflexión del cluster rígido p-cresol$(NH_3)_1$. Los puntos representan los valores experimentales (en las condiciones de la Figura 5.9) y las líneas son simulaciones realizadas a distintas temperaturas rotacionales.

Aquí sin embargo, las características estructurales del cluster no surgen del análisis sino que se han introducido en la simulación. Los valores empleados provienen de la optimización de geometría de la especie p-cresol$(NH_3)_1$ realizada con el programa GAUSSIAN (ver Sección 4.3.1). Estos parámetros se muestran en la Tabla 5.1.

Hemos observado que aún fijando $T_{\text{rot}} = 5$ K, existen distintas combinaciones de valores para los componentes del momento dipolar y del momento de inercia del cluster que ajustan la simulación a los valores experimentales. Estas observaciones permiten concluir que la técnica de DE resulta adecuada para establecer la rigidez de los clusters y estimar de manera confiable la temperatura rotacional del sistema, pero difícilmente puede emplearse *per se* para extraer información estructural.

Los estudios realizados con el cluster rígido p-cresol$(H_2O)_1$ en el frente del haz molecular muestran mucho más claramente este último punto. En este caso se han encontrado en los cálculos 3 isómeros estructurales distintos, debido básicamente a la posición que adopta la molécula de H_2O respecto del grupo –OH del p-cresol. Se observa que estos isómeros no pueden distinguirse de manera clara a partir de las simulaciones de los perfiles correspondientes. En la Figura 5.11 se muestran los perfiles experimental (puntos) y simulados (líneas) para

I_a	I_b	I_c	κ	μ_x	μ_y	μ_z	$\lvert\boldsymbol{\mu}\rvert$
($10^{-45} \cdot$ Kg.m^2)				(D)			(D)
2,195	11,280	13,381	-0,624	2,652	2,457	0,002	3,615

Tabla 5.1. Parámetros usados para simular el perfil de deflexión de p-cresol$(NH_3)_1$ rígido. Los valores fueron calculados a partir de una optimización de geometría realizada con el programa GAUSSIAN. Se optimizaron distintas estructuras de partida, y en todos los casos se obtuvo el mismo isómero final.

los distintos isómeros calculados de p-cresol$(H_2O)_1$ y en la Tabla 5.2 se dan los parámetros usados para representar a cada isómero.

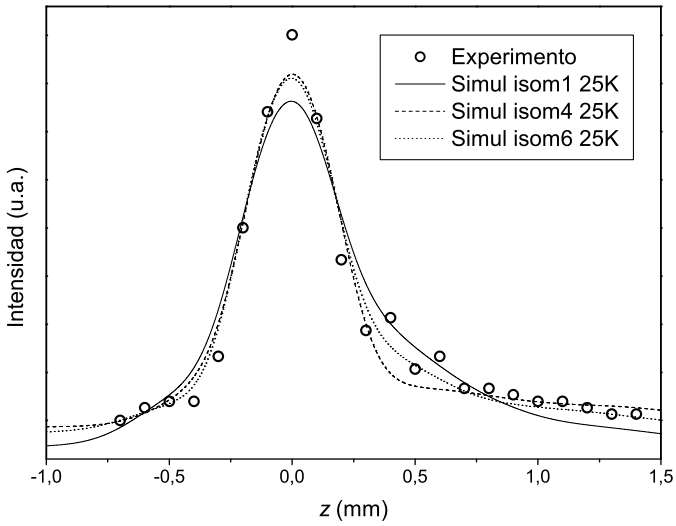


Figura 5.11. Simulación del perfil de deflexión del cluster rígido p-cresol$(H_2O)_1$. Los puntos representan los valores experimentales y las líneas son simulaciones realizadas para los distintos isómeros estructurales encontrados en los cálculos de optimización de geometría. En este experimento $T_{\text{rot}} =$ 25 K.

En el experimento de la Figura 5.11 el enfriamiento rotacional alcanzado fue moderado ($T_{\text{rot}} = 25$ K) lo cual disminuye la sensibilidad del método de DE al momento de estimar abundancia de isómeros en el haz. Para enfriamientos rotacionales más eficientes la DE tiene mejores chances de brindar algún tipo de información estructural. Otra razón por la cual el método mostró una baja sensibilidad para reconocer cambios estructurales en este caso es el hecho que los clusters estudiados son fuertemente asimétricos (tal como lo indican los valores del parámetro κ en la Tabla 5.2), con lo cual sus trayectorias rotacionales tienden a ser caóticas, [61] y ésto desfavorece el ensanchamiento de los perfiles.

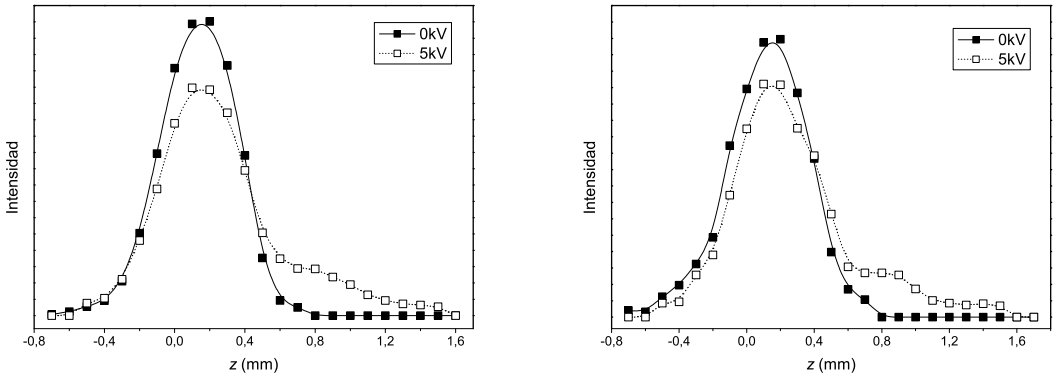
Isómero	I_a	I_b	I_c	κ	μ_x	μ_y	μ_z	$\lvert\boldsymbol{\mu}\rvert$
	($10^{-45} \cdot$ Kg.m^2)				(D)			(D)
1	2,303	10,729	12,941	-0,584	3,312	1,588	0,036	3,673
4	2,396	10,449	12,754	-0,555	1,070	3,891	0,023	4,036
6	2,554	10,174	12,645	-0,510	2,121	-2,579	1,386	3,541

Tabla 5.2. Parámetros usados para simular el perfil de deflexión de *p*-cresol$(H_2O)_1$ rígido. Los valores corresponden a 3 isómeros estructurales y fueron calculados a partir de una optimización de geometría realizada con el programa GAUSSIAN.

5.2.2. Clusters rígidos *o*-cresol$(NH_3)_1$ y *o*-cresol$(H_2O)_1$

La diferencia que introduce la presencia de *o*-cresol en los clusters es que aquí se rompe la simetría característica de la sustitución en *para* y aparecen los isómeros *cis* y *trans*, y el grupo –OH$\cdots$sv se ubica respectivamente próximo o distante del grupo –CH_3. Resulta interesante probar si la técnica de DE de clusters rígidos *o*-cresol$(sv)_1$ es lo suficientemente sensible como para estudiar la abundancia relativa de los isómeros *cis* y *trans*.

En la Figura 5.12 se muestran los perfiles de deflexión obtenidos para los clusters *o*-cresol$(NH_3)_1$ y *o*-cresol$(H_2O)_1$ cuando se comportan como partículas rígidas. En ambos casos se evidencia una cola hacia la derecha, a pesar del bajo valor de campo eléctrico empleado.

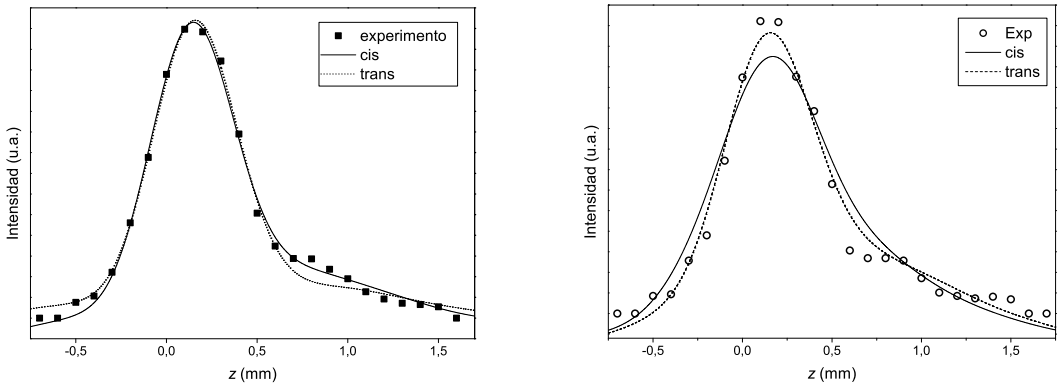


(a) *o*-cresol$(NH_3)_1$ (b) *o*-cresol$(H_2O)_1$

Figura 5.12. Perfiles de deflexión experimentales para *o*-cresol$(NH_3)_1$ y *o*-cresol$(H_2O)_1$ cuando se comportan como partículas rígidas: ■ en ausencia de campo, □ en presencia de campo. Los valores para el campo eléctrico y su gradiente son respectivamente: $3{,}38\times10^6$ V.m^{-1} y $0{,}83\times10^9$ V.m^{-2}.

En ambos experimentos de la Figura 5.12 se estimó una temperatura rotacional de alrededor de 25 K usando el método descripto anteriormente. En esas condiciones, la comparación

de los perfiles experimentales con los resultados de las simulaciones para ambos isómeros no arrojan resultados definitorios. Por un lado, en el panel izquierdo de la Figura 5.13 el isómero *cis*-*o*-cresol$(NH_3)_1$ parece ser el más abundante en el haz molecular, aunque este isómero no fue detectado en estudios anteriores [82]. Asimismo, las simulaciones del panel derecho no permiten definir la abundancia relativa de los isómeros *cis* y *trans* del *o*-cresol$(H_2O)_1$ en el haz molecular.



(a) *o*-cresol$(NH_3)_1$ (b) *o*-cresol$(H_2O)_1$

Figura 5.13. Perfiles de deflexión experimentales (puntos) y simulados (líneas) de los isómeros *cis* y *trans* de los clusters rígidos *o*-cresol$(NH_3)_1$ y *o*-cresol$(H_2O)_1$. Los valores para el campo eléctrico y su gradiente son respectivamente: $3{,}38\times10^6$ V.m^{-1} y $0{,}83\times10^9$ V.m^{-2}.

5.3. DE de clusters cuasi-líquidos

El estudio de clusters compuestos por cresol y más de una molécula de H_2O o NH_3 resulta esencial para describir la estructura de solvatación. Como hemos mencionado, hemos logrado generar estos clusters en estado cuasi-líquido, por lo cual los agregados estudiados en este capítulo serán libres de explorar distintas conformaciones, mas allá de la de menor energía, por lo cual los resultados estarán afectados de alguna manera por el grado de flexibilidad alcanzado.

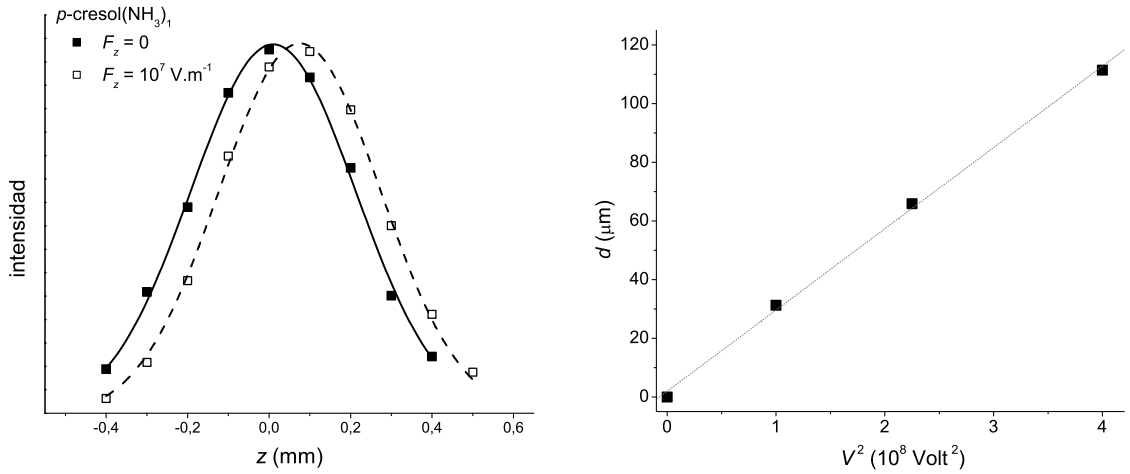
En las experiencias descriptas en este capítulo, la ionización se llevó a cabo usando una longitud de onda no resonante (266 nm) que tiene una sección eficaz alta para ionizar clusters que contienen especies aromáticas.

Se realizaron medidas de DE de clusters del tipo cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$, con $n+m \leq 8$, ya que en ese caso la relación señal/ruido obtenida era lo suficientemente alta como para llevar a cabo los experimentos. Se hicieron medidas de la susceptibilidad eléctrica en función del número de moléculas de solvente en el cluster y se analizaron las tendencias en función del

tamaño del sistema. Haciendo uso de la teoría de respuesta lineal, se calcularon los dipolos promedio de las partículas y se estudió como evoluciona la polaridad de los clusters con el número de moléculas de solvente presentes.

5.3.1. Clusters flexibles p-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$

En la Figura 5.14 se da a modo de ejemplo el corrimiento que sufre el perfil del cluster p-cresol$(NH_3)_1$ en presencia del campo eléctrico, habiendo sintonizado el tiempo de muestreo en el interior del tren de partículas. Puede apreciarse la ausencia de ensanchamiento y se observa que el perfil no presenta colas hacia la zona de campos altos. Estas evidencias ponen de manifiesto que las partículas se encuentran en un estado flexible (comparar con el comportamiento del mismo cluster en estado rígido, mostrado en la Figura 5.9).



(a) Efecto del campo en el perfil

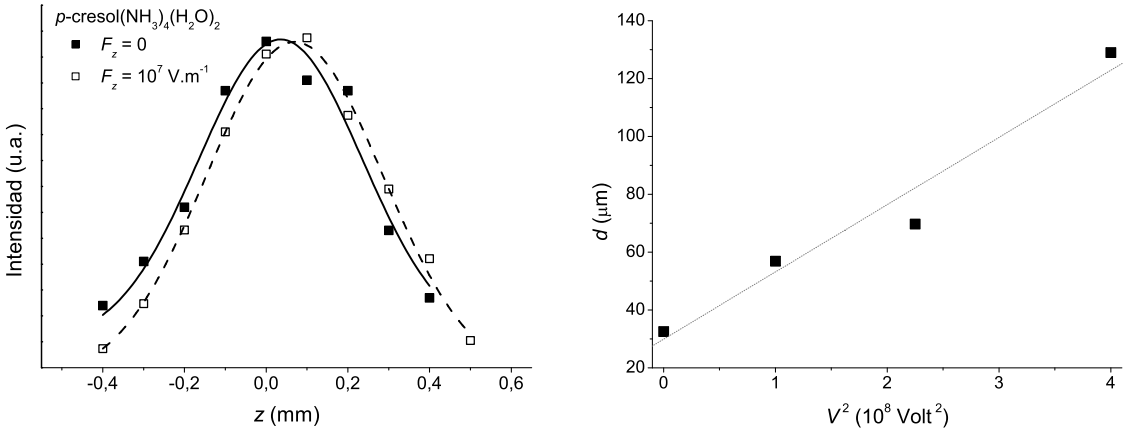
(b) Corrimiento d *vs.* V^2

Figura 5.14. DE de p-cresol$(NH_3)_1$ en estado flexible. Panel izquierdo: perfil de intensidad en ausencia (■) y en presencia (□) de campo eléctrico; F_z = 1,02×10^7 V.m^{-1} y 2,50×10^9 V.m^{-2}. Velocidad de propagación 1740 m.s^{-1}. Panel derecho: corrimiento d del perfil en función del cuadrado de la tensión aplicada.

En la Figura 5.14 se observa el comportamiento característico de una partícula flexible sometida a un campo eléctrico –del tipo visto en el panel C de la Figura 5.8 para el caso del o-cresol$(NH_3)_1$. El perfil de intensidad se desplaza sin modificarse hacia la zona de campos altos, siguiendo el máximo una dependencia lineal con el cuadrado de la tensión aplicada. De igual modo, para el resto de los clusters de p-cresol estudiados en estas condiciones también se registran corrimientos que escalan linealmente con V^2.

En la Figura 5.15 se muestra, por ejemplo, la DE de un cluster de mayor tamaño que el anterior como p-cresol$(NH_3)_4(H_2O)_2$ que exhibe nuevamente un corrimiento sin deformación

del perfil. Notar que si bien d resulta para este cluster menor a simple vista que para el anterior, eso no necesariamente implica que posee una susceptibilidad eléctrica más baja ya que también hay que considerar que su masa es mayor.



(a) Efecto del campo en el perfil

(b) Corrimiento d *vs.* V^2

Figura 5.15. DE de p-cresol$(NH_3)_4(H_2O)_2$ en estado flexible. Panel izquierdo: perfil de intensidad en ausencia (■) y en presencia (□) de campo eléctrico; $F_z = 1{,}02\times10^7$ V.m^{-1} y $2{,}50\times10^9$ V.m^{-2}. Velocidad de propagación = 1740 m.s−1. Panel derecho: corrimiento d del perfil en función del cuadrado de la tensión aplicada.

Usando el mismo procedimiento que el detallado en la página 92, los valores de χ pueden calcularse para toda la serie de clusters p-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ a partir de las pendientes de las rectas d *vs.* V^2, y usando la ecuación 2.6.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la susceptibilidad eléctrica de los clusters de p-cresol analizados (aquellos cuyos patrones de deflexión fueron estadísticamente confiables[VI]) en función al número total de moléculas de solvente en el cluster, $n+m$, agrupados en series en las cuales se mantiene constante el número de moléculas de NH_3 (Figura 5.16). Más adelante mostraremos los mismos datos agrupados en series con igual número de moléculas de H_2O.

Tomando en cuenta que un crecimiento en los valores de χ refleja un incremento del cuadrado del momento dipolar del cluster, o eventualmente una mayor polarización orientacional (ver Capítulo 6), el análisis de la Figura 5.16 deja ver que los clusters cuasi-líquidos de p-cresol incrementan mayormente su polaridad al incorporarse moléculas de agua a su estructura. Como en cada serie el número de moléculas de NH_3 es fijo, la coordenada $n+m$ refleja la incorporación de moléculas de agua en el cluster.

[VI]Se usó como criterio, considerar aquellos perfiles en los cuales la relación señal/ruido del máximo era mayor a 10.

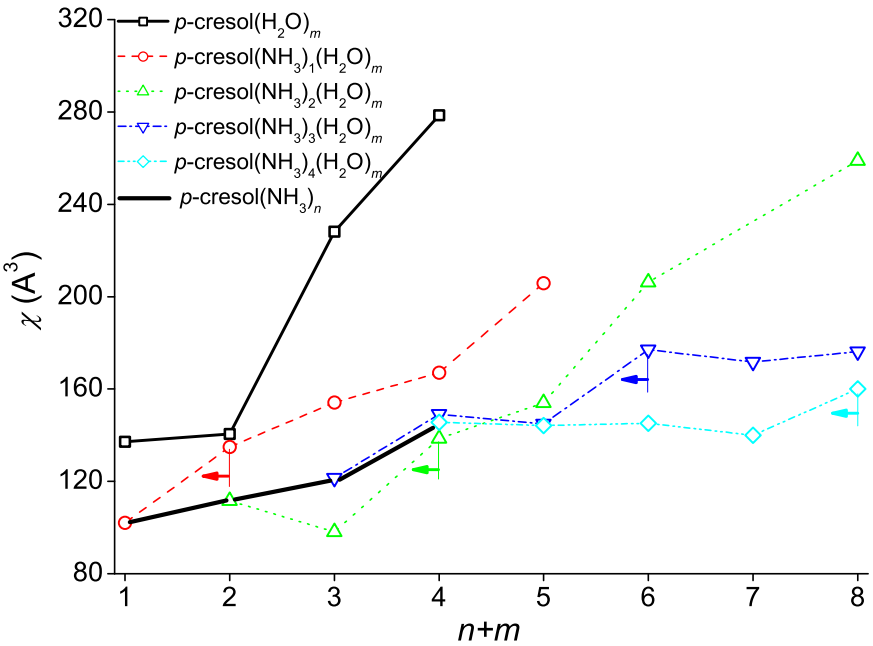


Figura 5.16. Susceptibilidad eléctrica de clusters flexibles p-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente $(n+m)$. Las distintas series corresponden a clusters en los cuales el número de moléculas de NH_3 n es fijo. Las flechas indican a partir de donde predominan las moléculas de NH_3 en el cluster. El haz fue muestreado en el interior del pulso molecular y la velocidad de propagación fue de 1740 m.s^{-1}.

Se observa que los clusters de mayor polaridad son los binarios formados exclusivamente por cresol y agua, p-cresol$(H_2O)_m$, con susceptibilidades que van desde 140 Å^3 para el complejo 1:1 hasta 240 Å^3 para $m = 4$ (ver símbolos □). Por debajo de esta serie de clusters binarios se ubican las de clusters ternarios (formados por cresol, agua y amoníaco). A medida que hay mayor número de moléculas de amoníaco en una serie (símbolos: ○, △, ∇ y ◊, para $n = 1 - 4$ respectivamente) los valores de χ van haciéndose menores, aunque mantienen su tendencia creciente con el número de moléculas de agua en el cluster. Las distintas series con n fijo se disponen entonces una por debajo de la otra, disminuyendo levemente su pendiente *vs.* $n + m$. Para la serie con $n = 2$ los valores de χ han descendido lo suficiente como para superponerse con la serie de clusters binarios de cresol y amoníaco (línea gruesa entre símbolos de inicio de serie), p-cresol$(NH_3)_n$. Se ve que para la serie binaria de cresol y amoníaco las susceptibilidades van desde 100 Å^3 para el complejo 1:1 hasta 140 Å^3 para $n = 4$. Vale la pena notar que el comportamiento general observado para clusters cuasi-líquidos es muy distinto al de las estructuras sólidas, en las cuales los momentos dipolares varían fuertemente con la estructura pudiendo adoptar desde valores cercanos a cero (en el caso de isómeros simétricos), hasta valores altos (para isómeros de baja simetría). Para clusters cuasi-líquidos

es esperable que la variación de χ con el tamaño de la partícula sea una función suave.

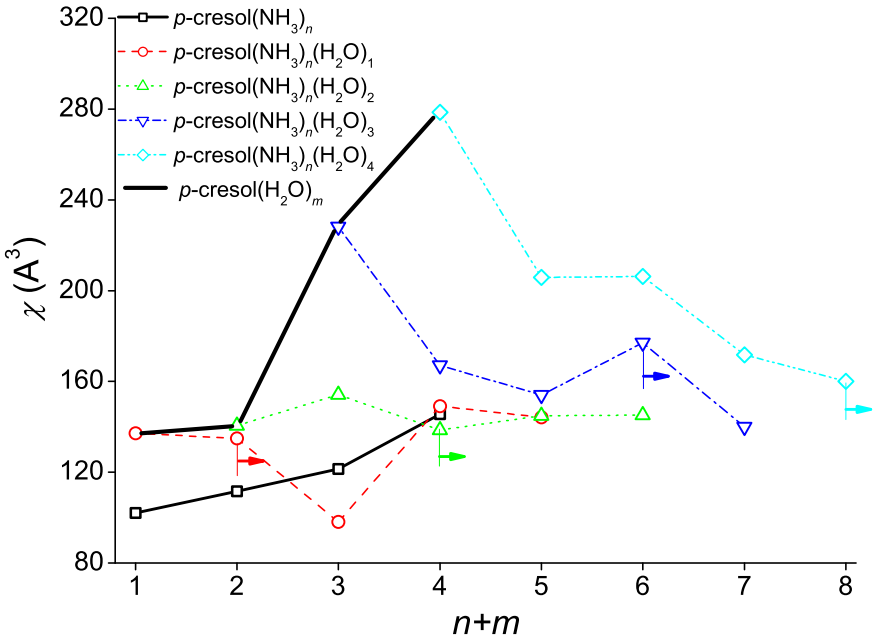


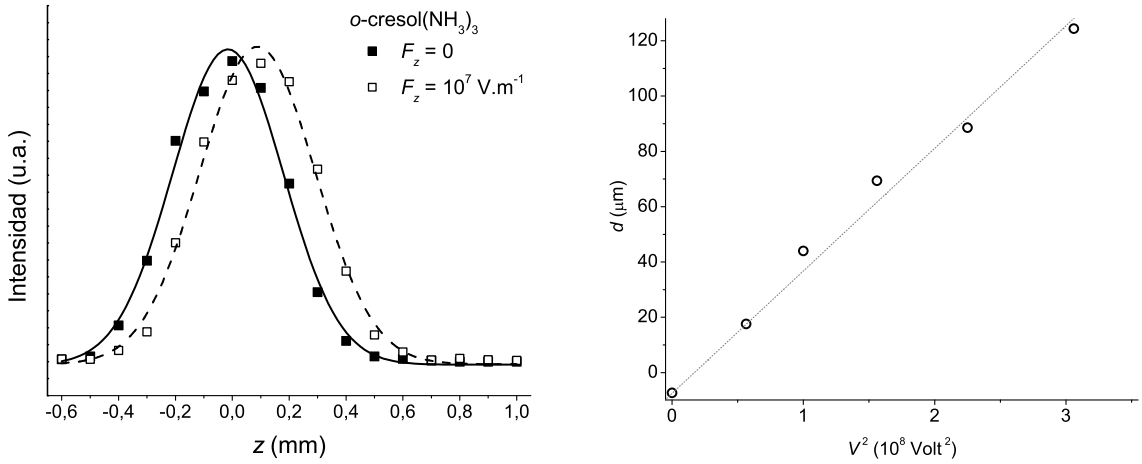
Figura 5.17. Susceptibilidad eléctrica de clusters flexibles p-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente $(n+m)$. Las distintas series corresponden a clusters en los cuales el número de moléculas de H_2O m es fijo. Las flechas indican a partir de donde predominan las moléculas de NH_3 en el cluster. El haz fue muestreado en el interior del pulso molecular y la velocidad de propagación fue de 1740 m.s^{-1}.

En la Figura 5.17 se muestran los mismos datos pero esta vez agrupados en series con m fijo, siendo en este caso la coordenada $n+m$ una medida de la incorporación de moléculas de amoníaco en el cluster. También se observa más claramente que las susceptibilidades de los clusters ternarios queda mayormente delimitada por las series binarias de clusters p-cresol$(H_2O)_m$ (por arriba: línea gruesa entre símbolos de inicio de serie) y p-cresol$(NH_3)_n$ (por debajo: símbolos □). Las series ternarias tienden a disminuir su polaridad a medida que incorporan moléculas de NH_3 en su estructura y, tal como se mencionó anteriormente, se requieren al menos 2 moléculas de NH_3 como para que la susceptibilidad de una serie ternaria disminuya lo suficiente como para acercarse a la serie binaria de cresol y amoníaco.

Más allá de la evidencia que señala que los clusters p-cresol$(H_2O)_m$ son más polares que sus homólogos de NH_3, se advierte que el crecimiento de χ en los primeros es abrupto al pasar de $m = 2$ a $m = 3$, mientras que para los clusters p-cresol$(NH_3)_n$ el crecimiento es prácticamente lineal. Este punto será discutido en la sección 6.

5.3.2. Clusters flexibles *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$

De la misma manera que para los clusters de *p*-cresol, se midieron las DE de los clusters compuestos por *o*-cresol, H_2O y NH_3. Las condiciones fueron tales que los clusters mostraron el comportamiento típico de partículas flexibles, tal como se muestra en la Figura 5.18 para el caso del cluster *o*-cresol$(NH_3)_3$ o en la Figura 5.19 para el cluster ternario *o*-cresol$(NH_3)_2(H_2O)_2$, por ejemplo. En estos casos, como en el resto de los clusters de *o*-cresol analizados se observa corrimiento del perfil, siendo éste linealmente dependiente del cuadrado de las tensiones aplicadas.



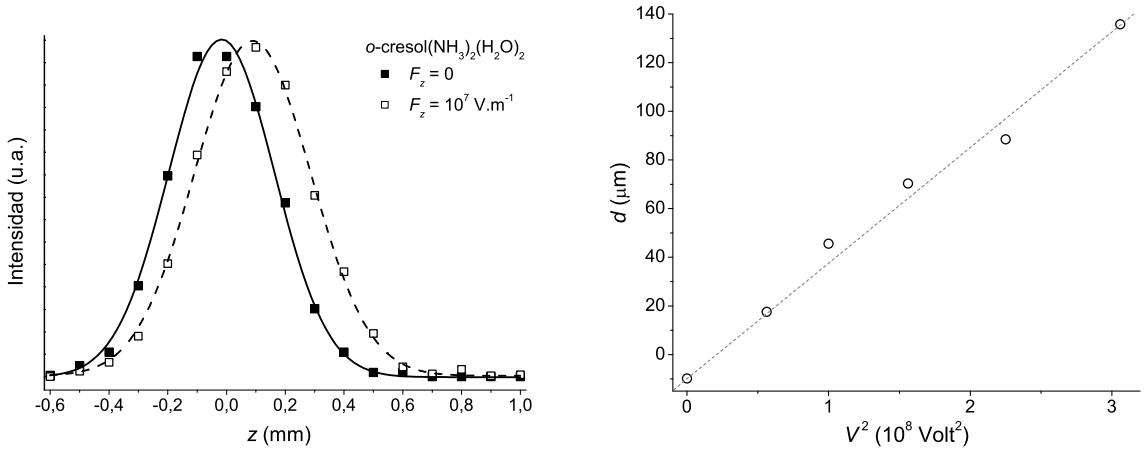
(a) Efecto del campo en el perfil

(b) Corrimiento d *vs.* V^2

Figura 5.18. DE de *o*-cresol$(NH_3)_3$ en estado flexible. Panel izquierdo: perfil de intensidad en ausencia (■) y en presencia (□) de campo eléctrico; F_z = 1,02×10^7 V.m^{-1} y 2,50×10^9 V.m^{-2}. Velocidad de propagación 1530 m.s^{-1}. Panel derecho: corrimiento d del perfil en función del cuadrado de la tensión aplicada.

También aquí se calcularon los valores de χ para los clusters binarios y ternarios de *o*-cresol que pudieron medirse con una relación señal/ruido adecuada, aplicando el mismo criterio que para los clusters de *p*-cresol. Seguidamente presentaremos la variación que exhiben los valores medidos de χ en función del número total de moléculas de solvente, agrupando los datos experimentales de igual forma que antes, en series donde se mantiene constante el número de moléculas de NH_3 (Figura 5.20) o de H_2O (Figura 5.21).

El comportamiento que muestran los clusters de *o*-cresol es notoriamente diferente al de sus homólogos de *p*-cresol. Aquí, los clusters binarios *o*-cresol$(H_2O)_m$ son los que presentan menor polaridad (o también una menor capacidad de polarizarse por reorientación) con valores de χ que van desde 100 Å^3 para el complejo 1:1 hasta 140 Å^3 para $m = 3$ (símbolos □ en la Figura 5.20). Nuevamente se observa un incremento abrupto en los valores de χ para



(a) Efecto del campo en el perfil

(b) Corrimiento d *vs.* V^2

Figura 5.19. DE de *o*-cresol$(NH_3)_2(H_2O)_2$ en estado flexible. Panel izquierdo: perfil de intensidad en ausencia (■) y en presencia (□) de campo eléctrico; F_z = 1,02×10^7 V.m^{-1} y 2,50×10^9 V.m^{-2}. Velocidad de propagación 1530 m.s^{-1}. Panel derecho: corrimiento d del perfil en función del cuadrado de la tensión aplicada.

el cluster *o*-cresol$(H_2O)_2$, tal como en el caso del isómero *para*. La serie de clusters binarios *o*-cresol$(NH_3)_n$, por otro lado, tiene un comportamiento similar a la del isómero *para*, con valores de χ desde 115 Å^3 para el complejo 1:1 hasta 160 Å^3 para $n = 4$ (línea gruesa entre símbolos de inicio de serie).

Con respecto a las series ternarias, las susceptibilidades eléctricas de los clusters *o*-cresol$(NH_3)_1(H_2O)_m$ se ubican por encima de los que poseen exclusivamente agua, reproduciendo el incremento abrupto del valor de χ en $m = 2$. Luego de esa subida, se atenúa el incremento de los valores de χ. Se observa además que las series ternarias con número mayor de moléculas de NH_3 adoptan valores de χ algo por encima de aquellos de la serie binaria *o*-cresol$(NH_3)_n$, manteniéndose por debajo de los 200 Å^3.

El comportamiento descripto para clusters flexibles *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ puede verse desde otro punto de vista analizando la Figura 5.21. Aquí se observa que la presencia de moléculas de NH_3 en el cluster (ver series con $m = 1 - 3$ moléculas de agua: ○, △ y ▽, respectivamente) aumenta la polaridad abruptamente por sobre los valores de χ de la serie *o*-cresol$(H_2O)_m$, alcanzando valores un poco por encima de aquellos correspondientes a la serie *o*-cresol$(NH_3)_n$.

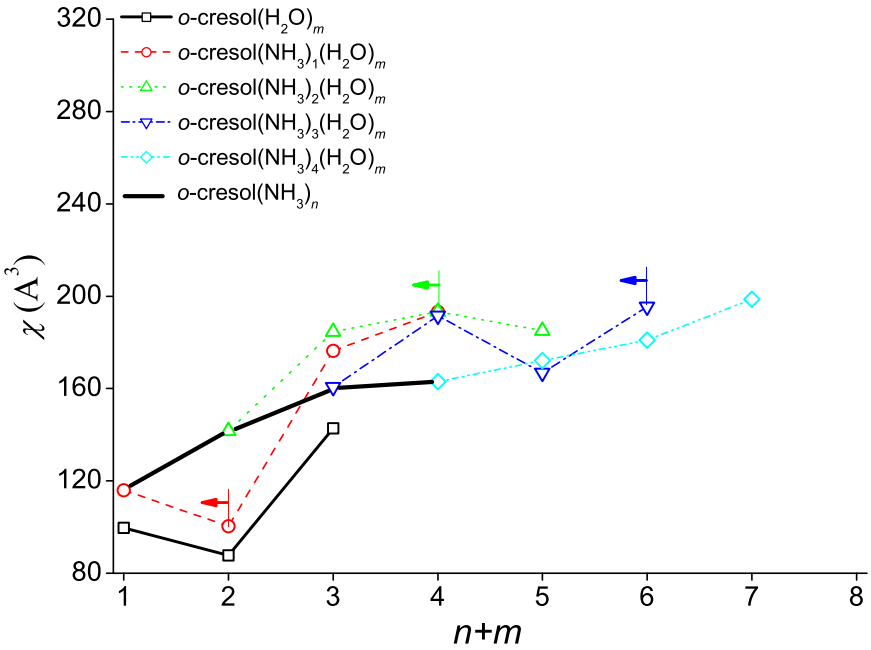


Figura 5.20. Susceptibilidad eléctrica de clusters flexibles *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente $(n+m)$. Las distintas series corresponden a clusters en los cuales el número de moléculas de NH_3 n es fijo. Las flechas indican a partir de donde predominan las moléculas de NH_3 en el cluster. El haz fue muestreado en el interior del pulso molecular y la velocidad de propagación fue de 1530 m.s^{-1}.

5.4. Propiedades estructurales y eléctricas a partir de dinámica molecular

En todas las simulaciones de dinámica molecular se empleó el método descripto en la Sección 4.2. Para cada especie de interés se analizaron trayectorias de unos 20 ns, termostatizadas a 150 K, registrándose a lo largo de ellas la magnitud del momento dipolar y el número de uniones H en que está involucrada cada molécula. Asimismo, las moléculas de solvente en el cluster fueron etiquetadas y ordenadas a lo largo de la dinámica de acuerdo a su cercanía con el grupo –OH del cresol (monitoreándose la distancia O_{cresol}-O_{sv}), lo que permitió determinar la contribución individual de cada una de ellas al momento dipolar del cluster y al número de uniones H.

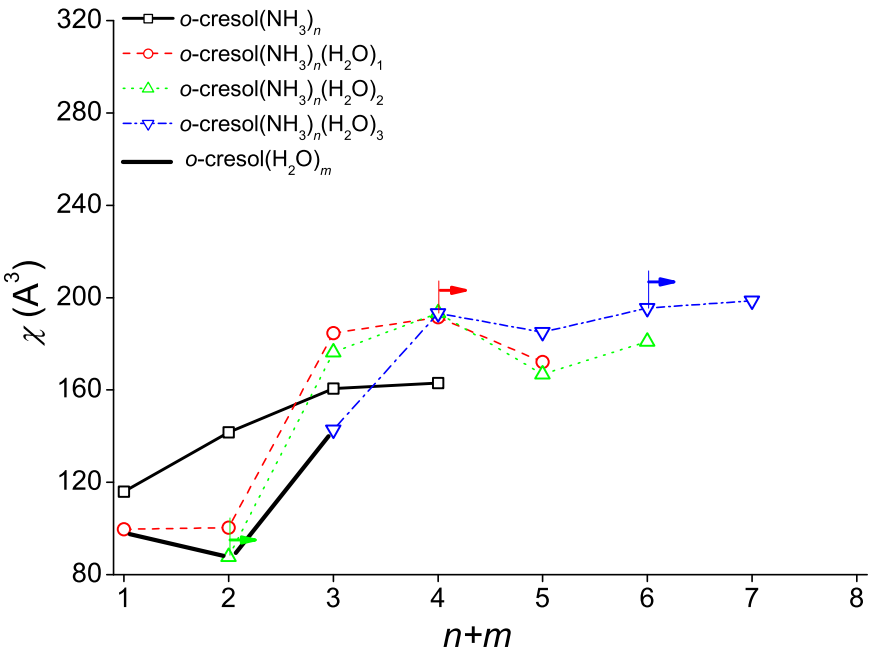


Figura 5.21. Susceptibilidad eléctrica de clusters flexibles *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente $(n+m)$. Las distintas series corresponden a clusters en los cuales el número de moléculas de H_2O m es fijo. Las flechas indican a partir de donde predominan las moléculas de NH_3 en el cluster. El haz fue muestreado en el interior del pulso molecular y la velocidad de propagación fue de 1530 m.s^{-1}.

5.4.1. Clusters *p*-cresol$(H_2O)_m$ y *p*-cresol$(NH_3)_n$

Momentos dipolares

En la Figura 5.22, se muestra la contribución progresiva al momento dipolar calculada para las moléculas de solvente en el cluster, indicándose como 1 a la más cercana al grupo –OH del cresol, 2 a la siguiente, etc.

Las curvas correspondientes a los clusters *p*-cresol$(H_2O)_m$ nacen en el complejo 1:1 ($m = 1$) para el cual el momento dipolar calculado es $\mu = 3{,}35$ D, lo que refleja que los dipolos moleculares del cresol y del agua se encuentran prácticamente alineados como resultado de la unión H existente entre el grupo –OH del cresol y la molécula de agua. Se observa un comportamiento diferente en la contribución progresiva a μ para los clusters más pequeños ($m \leq 4$) que para los más grandes. En el primer caso, al incorporarse una segunda molécula de agua en el cluster, ésta se ubica de manera tal de disminuir μ, y lo mismo ocurre con la contribución de las moléculas siguientes, hasta alcanzar un valor mínimo (μ_{cluster}, línea de trazos inferior en la figura). En los clusters más grandes, en cambio, se advierte una

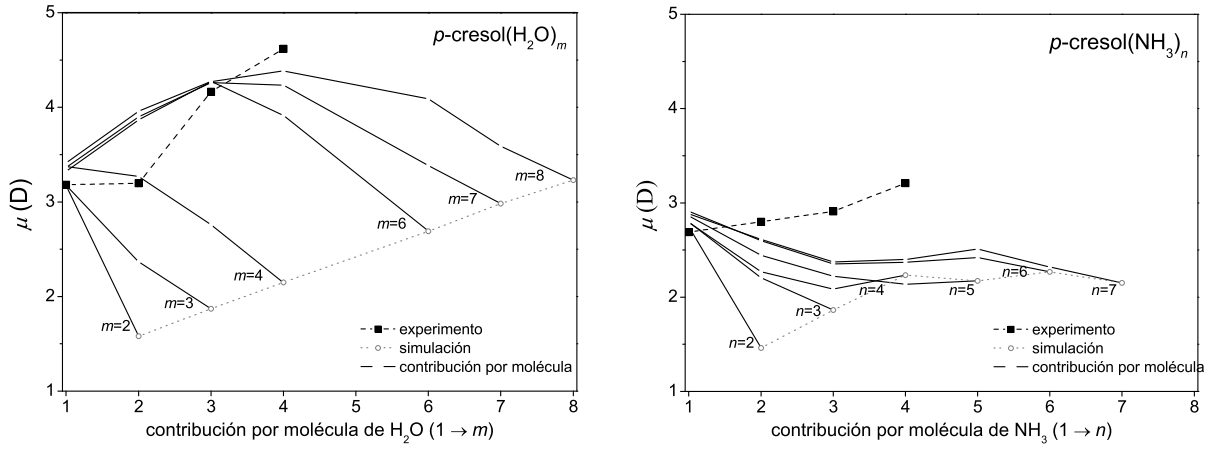


Figura 5.22. Contribución progresiva al momento dipolar calculada a partir de las simulaciones de dinámica molecular (secuencia de tramos). El último valor de cada secuencia corresponde al momento dipolar global del cluster (p-cresol$(H_2O)_m$ o p-cresol$(NH_3)_n$ según el caso); la tendencia de μ_{cluster} en función del tamaño se muestra mediante una línea de trazos. ■, momento dipolar derivado del experimento de DE asumiendo como válida la teoría de Langevin-Debye.

contribución positiva al valor de μ por parte de las moléculas de agua más cercanas al cresol, y recién se revierte esta tendencia con las moléculas más lejanas.

Por otro lado, las curvas correspondientes a los clusters p-cresol$(NH_3)_n$ también nacen en el complejo 1:1 ($n = 1$) para el cual el momento dipolar calculado es algo menor ($\mu = 2,75$ D), indicando que en este caso la fuerza de la unión H es menor y el complejo adopta conformaciones menos alineadas. Aquí, la contribución de las primeras moléculas de NH_3 tienden a disminuir el valor del momento dipolar, mientras que las moléculas más alejadas del cresol no tienen un efecto mayor en el valor de μ_{cluster}.

En ambos paneles de la Figura 5.22 se han incluido los valores de momento dipolar que surgen del experimento de DE (■) para una temperatura vibracional de 200 K y asumiendo como válida la teoría de respuesta lineal (ecuación 2.22). Se observa que en todos los casos los valores de μ derivados del experimento se encuentran por encima de los simulados. Se verá que esto puede ser debido entre otras razones a que, para el potencial empleado, la temperatura de las simulaciones (150 K) resultó insuficiente para muestrear correctamente el espacio de conformaciones de los clusters. En el Capítulo 6 discutiremos además la posibilidad de que la temperatura de los clusters generados en el haz molecular puede no estar bien definida por la teoría del ensamble evaporativo. Mas allá de la diferencia cuantitativa entre los valores calculados para μ y los derivados de las mediciones de la susceptibilidad eléctrica, se advierte en ambos casos un crecimiento más pronunciado con el número de moléculas de solvente para

p-cresol$(H_2O)_m$ que para p-cresol$(NH_3)_n$.

Otro detalle interesante que muestra la Figura 5.22 es ver cómo cambia la contribución progresiva al momento dipolar por parte de las moléculas de solvente. Los resultados obtenidos son compatibles con la formación de estructuras cíclicas de uniones H, más favorablemente en los clusters acuosos que en los amoniacales. Por ejemplo, se ve en los clusters acuosos de mayor tamaño que las moléculas de agua se disponen de manera tal de incrementar el momento dipolar (cadena abierta de uniones H), pasando por un valor máximo y luego disminuyendo fuertemente al ubicarse las últimas moléculas de solvente (tendiendo a cerrar la estructura cíclica). Los clusters acuosos más pequeños no muestran este efecto, quizás debido al pequeño ángulo de cierre de los ciclos. En el caso de los clusters amoniacales se observa para todos los tamaños estudiados que cada molécula de solvente incorporada al cluster tiende a bajar μ, lo que no puede explicarse exclusivamente en base a la formación de ciclos de uniones H.

Número de uniones H por molécula de solvente

Una información valiosa que puede extraerse de las simulaciones es el número de uniones H en las que participa cada molécula de solvente en el cluster (N_{HB}). El criterio que se tomó para considerar la existencia de una unión H es que la distancia entre los átomos X e Y del puente X–H$\cdots$Y sea menor que 0,35 nm y que el ángulo formado sea menor que 30° [45]. La información correspondiente al conteo de uniones H se presenta en la Figura 5.23 presentando una vez mas la contribución progresiva del solvente, siendo 1 la molécula más cercana al grupo –OH del cresol, 2 la siguiente, etc. Los resultados del panel izquierdo muestran que el número global de uniones H por molécula en el cluster ($N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$) se mantiene prácticamente constante en un valor de 1,6 para p-cresol$(H_2O)_m$ (línea de trazos). Este valor es algo menor que lo esperado para una secuencia de uniones H en estructuras cíclicas, tales como las observadas en los clusters sólidos de agua pura (allí $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}} = 2$). Esto muestra que un número importante de estas estructuras se encuentran abiertas en las condiciones de la simulación. Si se analiza la contribución progresiva al N_{HB} se advierte que esta cantidad va mayormente disminuyendo a medida que se consideran más moléculas de H_2O en el promedio, desde el valor 2 (para $m \geq 4$) hasta alcanzar el valor de $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$. Ésto indica que las moléculas más alejadas del cresol son las que participan más frecuentemente en los eventos de apertura.

El comportamiento es diferente para los clusters p-cresol$(NH_3)_n$ en el panel derecho de la figura. Aquí se advierte que $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$ pasa por un mínimo en $n = 4$ para luego incrementarse en clusters de tamaños mayores, alcanzando un valor de 1,7 para $n = 7$. Esto sugiere que las uniones H juegan un papel mucho menor en la cohesión de los clusters amoniacales que en los acuosos. Esto se hace particularmente notorio para tamaños $n \leq 5$, en los cuales cada molécula de solvente participa en promedio de poco más de 1 unión H en promedio.

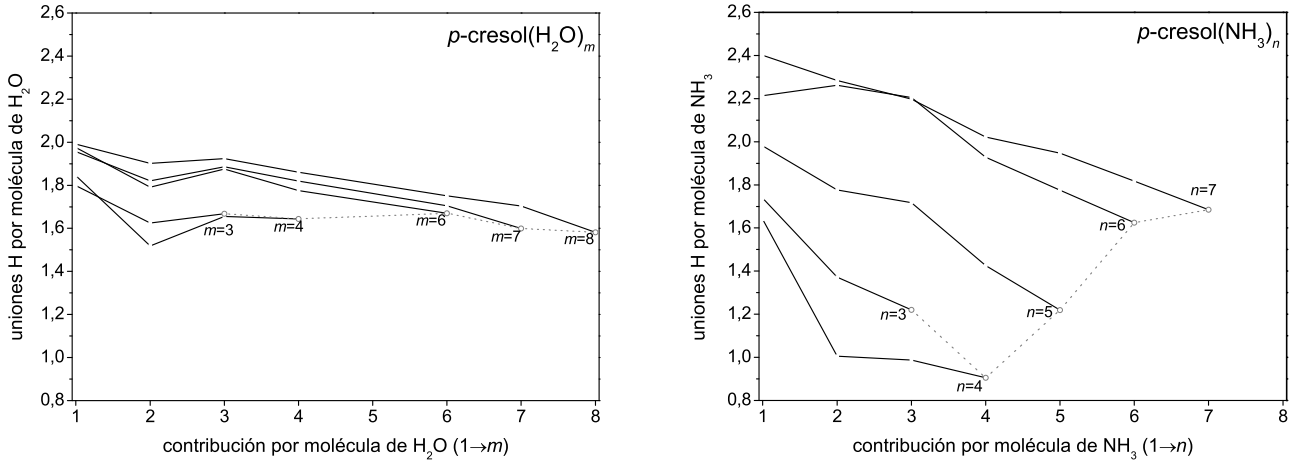


Figura 5.23. Contribución progresiva al número de uniones H por cada molécula de solvente (N_{HB}) calculada a partir de las simulaciones de dinámica molecular (secuencia de tramos). El último valor de cada secuencia corresponde al valor global del cluster ($N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$). La tendencia de $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$ en función del tamaño se muestra mediante una línea de trazos.

Es esperable entonces que la contribución dipolar a la energía de cohesión de los clusters amoniacales sea mayor que para los clusters acuosos. Con respecto a cómo contribuyen las distintas moléculas de NH_3 del cluster al N_{HB} se ve que las más próximas al grupo –OH del cresol están más involucradas en uniones H que las más alejadas, alcanzando valores mayores a 2 para $n = 6$ y $n = 7$. Se observa claramente en la figura que el N_{HB} es mayor cuanto más grande es el cluster.

5.4.2. Clusters *o*-cresol$(H_2O)_m$ y *o*-cresol$(NH_3)_n$

Momentos dipolares

La Figura 5.24 da la contribución progresiva al momento dipolar calculada para las moléculas de solvente en los clusters *o*-cresol$(H_2O)_m$ y *o*-cresol$(NH_3)_n$.

Las curvas correspondientes a los clusters *o*-cresol$(H_2O)_m$ nacen en el complejo 1:1 (m=1) para el cual el momento dipolar calculado es $\mu = 4{,}01$ D. Tal como en el caso del isómero *para*, este valor alto sólo es compatible con una estructura en la cual los dipolos moleculares del cresol y del agua se encuentran alineados a través de una unión H. Igual que antes, para los clusters *o*-cresol$(H_2O)_m$ más pequeños ($m \leq 4$) se produce una disminución del valor de μ al incorporarse una segunda molécula de agua en el cluster, y esto continúa ocurriendo hasta alcanzar el momento dipolar global del cluster (μ_{cluster}). Los clusters más grandes, en cambio, muestran inicialmente una contribución positiva al valor de μ, revirtiéndose esta

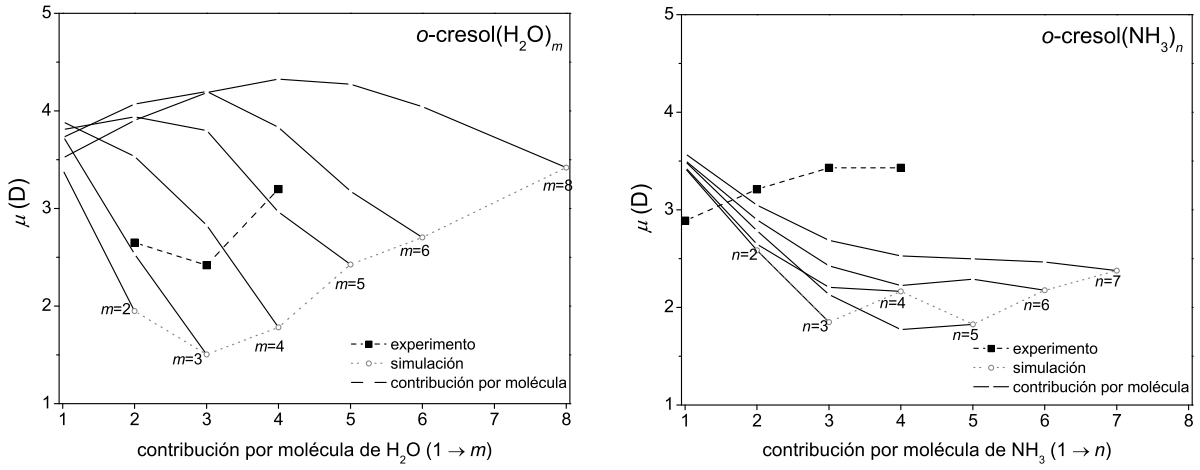


Figura 5.24. Contribución progresiva al momento dipolar calculada a partir de las simulaciones de dinámica molecular (secuencia de tramos). El último valor de cada secuencia corresponde al momento dipolar global del cluster (o-cresol$(H_2O)_m$ u o-cresol$(NH_3)_n$ según el caso); la tendencia de μ_{cluster} en función del tamaño se muestra mediante una línea de trazos. ■, momento dipolar derivado del experimento de DE asumiendo como válida la teoría de Langevin-Debye.

tendencia al considerar las moléculas de agua más lejanas al grupo –OH del cresol.

Si observamos ahora las curvas de los clusters o-cresol$(NH_3)_n$, vemos que si bien el momento dipolar calculado para el complejo 1:1 ($n = 1$) resulta algo menor que el del homólogo con agua ($\mu = 3{,}41$ D), su valor es compatible con una unión H (tener en cuenta la estabilidad particular de la unión –OH$\cdots$N). La contribución de las moléculas de NH_3 más cercanas al cresol tienden a disminuir el valor del momento dipolar, mientras que las moléculas más alejadas no tienen un efecto mayor en el valor de μ_{cluster}.

Como antes, hemos incluido en ambos paneles de la Figura 5.24 los valores de momento dipolar (■) calculados a partir de las susceptibilidades eléctricas del experimento de DE, para una temperatura vibracional de 200 K. Nuevamente se observa que los valores de μ del experimento se encuentran típicamente ≈1 D por encima de los valores simulados. Mas allá de la diferencia cuantitativa entre los valores calculados para μ y los derivados de la medida de susceptibilidad, puede verse que los mismos no presentan variaciones grandes para o-cresol$(NH_3)_n$ mientras que se advierte una tendencia a crecer con el número de moléculas de agua en el cluster o-cresol$(H_2O)_m$.

Nuevamente, es interesante observar en la Figura 5.24 cómo cambia la contribución progresiva al momento dipolar por parte de las moléculas de solvente. A grandes rasgos, los gráficos son similares para los clusters o-cresol$(sv)_n$ que lo mostrado antes para los clusters p-cresol$(sv)_n$: la incorporación de agua en un cluster mediano tiende primero a ubicarse de

modo tal de incrementar el valor de μ, luego pasa por un máximo, y finalmente disminuye el valor de μ, mientras que la contribución de las moléculas de amoníaco siempre tiende a disminuir el valor de μ. Este comportamiento sustenta la formación preferencial de estructuras cíclicas de uniones H en los clusters acuosos, siendo éstas menos frecuentes en los amoniacales.

Número de uniones H por molécula de solvente

En la Figura 5.25 se muestra mediante una línea de trazos la evolución del $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$ de *o*-cresol$(H_2O)_m$ *vs.* m y de *o*-cresol$(NH_3)_n$ *vs.* n, junto con la contribución molécula a molécula.

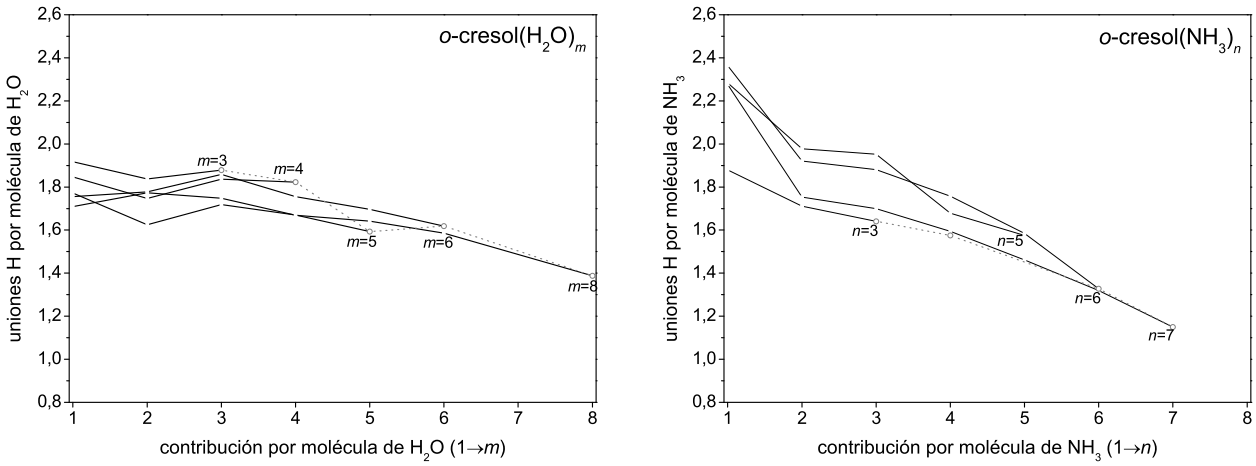


Figura 5.25. Contribución progresiva al número de uniones H por cada molécula de solvente (N_{HB}) calculada a partir de las simulaciones de dinámica molecular (secuencia de tramos). El último valor de cada secuencia corresponde al valor global del cluster ($N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$). La tendencia de $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$ en función del tamaño se muestra mediante una línea de trazos.

En los clusters *o*-cresol$(H_2O)_m$ el $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$ disminuye sostenidamente desde un valor 1,9 para $m = 3$ hasta 1,4 para $m = 8$, siendo ligeramente más importante el aporte de las moléculas de H_2O cercanas al cresol. Asimismo, en los clusters *o*-cresol$(NH_3)_n$, la misma propiedad baja desde 1,6 a 1,2 entre los tamaños $n = 3 - 7$, y se advierte que las moléculas de NH_3 van bajando su conectividad con sus vecinas vía uniones H a medida que se alejan del grupo –OH del cresol.

5.4.3. Resumen de algunas propiedades calculadas para clusters cresol$(H_2O)_m$ y cresol$(NH_3)_n$

En las Tablas 5.3 y 5.4 se dan los valores calculados para el parámetro de simetría (κ), el momento dipolar (μ) y el número de uniones H (N_{HB}), para algunos clusters cresol$(H_2O)_m$ y cresol$(NH_3)_n$. Las propiedades fueron obtenidas a partir de simulaciones clásicas (ver Sección 4.2), y cuánticas (Seccion 4.3.3).

Cluster	κ		μ/D		N_{HB}	
	G03	MM	G03	MM	G03	MM
p-cresol	-0,49	-	1,53	1,81	-	-
p-cresol$(H_2O)_1$	-0,54	-0,60	3,67	3,32	1,00	1,00
p-cresol$(H_2O)_2$	-0,76	-0,70	2,18	1,58	-	1,40
p-cresol$(H_2O)_3$	-0,76	-0,73	0,91	1,87	2,00	1,67
p-cresol$(H_2O)_4$	-0,69	-0,55	1,18	2,15	-	1,64
p-cresol$(H_2O)_6$	-0,86	-0,88	3,80	2,70	2,50	1,67
p-cresol$(H_2O)_7$	-	-	-	2,98	-	1,60
p-cresol$(H_2O)_8$	-	-	-	3,23	-	-
p-cresol$(NH_3)_1$	-0,66	-0,57	4,23	2,76	1,00	1,00
p-cresol$(NH_3)_2$	-0,65	-0,66	2,45	1,46	-	1,29
p-cresol$(NH_3)_3$	-0,68	-0,70	3,69	1,86	2,00	1,22
p-cresol$(NH_3)_4$	-0,68	-0,62	2,22	2,23	-	0,91
p-cresol$(NH_3)_5$	-	-	-	2,17	-	1,22
p-cresol$(NH_3)_6$	-0,88	-0,57	2,29	2,27	2,17	1,63
p-cresol$(NH_3)_7$	-	-		2,15	-	1,69

Tabla 5.3. Propiedades geométricas y eléctricas de clusters *p*-cresol$(sv)_n$ obtenidas a partir de distintos métodos de cálculos computacionales: MM, simulación clásica AMBER, $T = 150$ K; G03, simulación cuántica TD-DFT, $T = 150$ K.

5.4.4. Logaritmo de la función de partición vibracional de clusters cresol$(H_2O)_m$ y cresol$(NH_3)_n$

Con el objeto de estudiar comparativamente la flexibilidad que presentan los clusters acuosos y amoniacales de cresol, se calcularon los espectros vibracionales para algunos tamaños. A partir de las frecuencias obtenidas para cada especie, se derivaron las funciones de partición vibracionales a distintas temperaturas. En la Figura 5.26 se muestran los logaritmos de dichas magnitudes evaluadas a una temperatura de 150 K, en función del tamaño de los clusters.

Se observa un notable incremento en la función de partición q_v a medida que aumenta el

Cluster	κ		μ / D		N_{HB}	
	G03	MM	G03	MM	G03	MM
o-cresol	-0,32	-	1,22	2,26	-	-
o-cresol$(H_2O)_1$	-0,03	-0,06	3,87	4,00	1,00	1,00
o-cresol$(H_2O)_2$	-0,36	-0,33	0,76	1,95	-	1,25
o-cresol$(H_2O)_3$	-0,50	-0,30	2,23	1,50	2,00	1,88
o-cresol$(H_2O)_4$	-0,46	-0,48	2,88	1,78	-	1,81
o-cresol$(H_2O)_5$	-	-	-	2,43	-	1,59
o-cresol$(H_2O)_6$	-0,65	-0,81	2,02	2,70	2,50	1,62
o-cresol$(NH_3)_1$	-0,06	-0,07	4,37	3,39	1,00	1,00
o-cresol$(NH_3)_2$	-0,21	-0,26	3,72	2,59	-	1,49
o-cresol$(NH_3)_3$	-0,44	-0,34	1,13	1,85	2,00	1,64
o-cresol$(NH_3)_4$	-0,66	-0,59	-	2,16	-	0,82
o-cresol$(NH_3)_5$	-	-	-	1,83	-	1,58
o-cresol$(NH_3)_6$	-0,80	-0,65	-	2,18	2,50	1,33
o-cresol$(NH_3)_7$	-	-	-	2,38	-	1,15

Tabla 5.4. Propiedades geométricas y eléctricas de clusters *o*-cresol$(Sv)_n$ obtenidas a partir de distintos métodos de cálculos computacionales: MM, simulación clásica AMBER, $T = 150$ K; G03, simulación cuántica TD-DFT, $T = 150$ K.

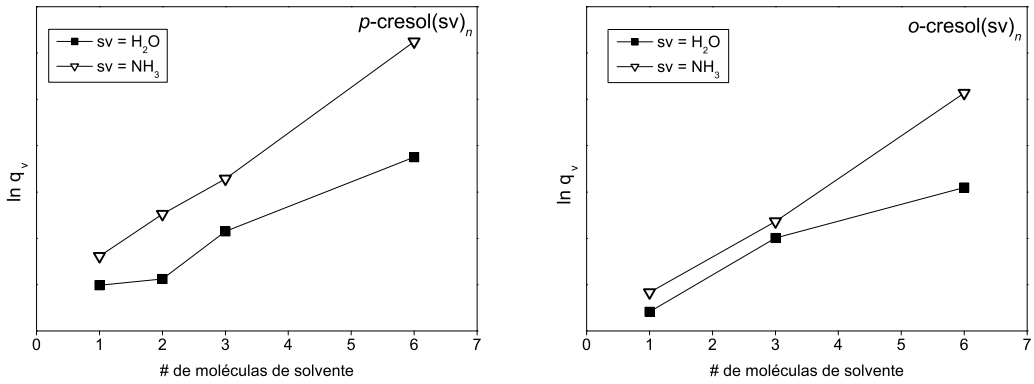


Figura 5.26. Logaritmo de la función de partición vibracional, calculada a 150 K. En el panel de la izquierda, se muestran los valores calculados para los clusters *p*-cresol$(sv)_n$. En el panel de la derecha, para los clusters *o*-cresol$(sv)_n$. En ambos casos, ■ simboliza las partículas con H_2O y ▽ a las partículas con NH_3

tamaño del cluster. En todos los casos estudiados, los clusters con amoníaco tienen q_v mayor que sus análogos con agua. Y para el mismo solvente considerado, los clusters compuestos por *p*-cresol dan lugar a q_v mayores que los de *o*-cresol.

5.5. Transferencia de protón en el estado fundamental de clusters cresol$(H_2O)_m$ y cresol$(NH_3)_n$

Hemos visto que para los clusters estudiados las medidas de χ no reflejan un cambio abrupto de polaridad como el que cabría esperar en caso de que el protón fenólico estuviera alojado en el entorno del solvente. Puede decirse entonces que nuestros experimentos de DE no arrojaron ninguna evidencia a favor de que se haya producido una reacción ácido-base en los clusters estudiados, en los cuales $n + m$ siempre estuvo por debajo de las 8 moléculas de solvente. Tal como fue mencionado antes, esto está en disidencia con resultados recientes [90] que afirman haber detectado una GSPT para clusters fenol$(NH_3)_n$ para $n \geq 6$. Con el objeto de aportar más evidencia a favor de que los clusters cresol$(sv)_n$ no participan de una GSPT, se llevaron a cabo cálculos cuánticos sobre estructuras rígidas y simulaciones de dinámica cuántica de unos pocos ps de duración, siguiendo el procedimiento descripto en la Sección 4.3.3.

Para evaluar la magnitud del cambio esperado en el momento dipolar al producirse una reacción ácido-base del tipo de una GSPT en el cluster, se procedió de la siguiente manera. En primer logar, se llevaron a cabo optimizaciones de geometría de protones disueltos en clusters compuestos por distinto número de moléculas de solvente: $(H_2O)_m$ y $(NH_3)_n$. A continuación, se incorporó al cluster el contraión CH_3PhO^- formando un par iónico separado por solvente (SSIP, de sus siglas en inglés) que exhibe un alto valor de μ. Finalmente, se dejó evolucionar el sistema sin dejar de monitorear el valor del momento dipolar global. En todos los casos estudiados (clusters acuosos y amoniacales con 3-6 moléculas de solvente en su estructura), se observa una disminución violenta de μ en los primeros pasos de la simulación. Por ejemplo, en la Figura 5.27 se muestran los valores obtenidos durante la relajación del cluster *p*-cresol$(H_2O)_3$, a lo largo de la cual el momento dipolar cambia aproximadamente 13 Debye. Los cálculos cuánticos indican que los cambios de polaridad asociados a una GSPT son aún mayores en clusters de mayor tamaño. Resulta difícil pensar que estos procesos ácido-base hayan ocurrido en las condiciones de nuestro experimento, ya que en ese caso los valores medidos de χ lo hubieran reflejado al ser graficados en función de $n + m$.

Otra forma de comprobar que la transferencia de protón desde el grupo –OH del cresol hacia las moléculas de solvente no es un proceso viable en clusters cresol$(sv)_n$ consiste en calcular el cambio de energía asociado con el alargamiento del enlace O–H del cresol (que lleva aparejado el acortamiento de un enlace H–sv).

La primera estrategia usada para hacerlo consiste en realizar simulaciones cuánticas en las cuales se impone una restricción que fuerza al H^+ a transferirse del grupo fenólico a la molécula de solvente más cercana, es decir, a aquella que actúa como aceptora de esa

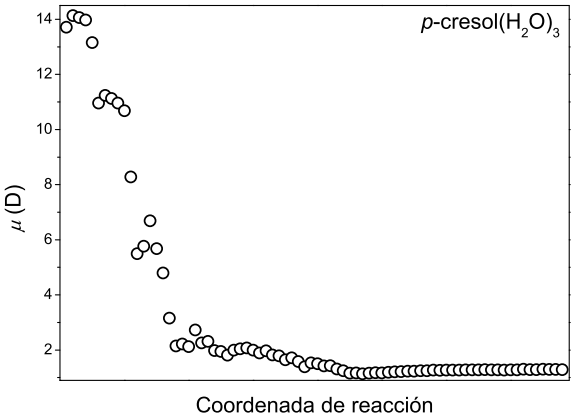


Figura 5.27. Curva que refleja el cambio del momento dipolar durante una reacción ácido-base en el cluster *p*-cresol$(H_2O)_3$. Los valores se obtuvieron de cálculos cuánticos de relajación de geometría

unión H. Bajo estas condiciones se observa que al forzarse el desplazamiento del protón a la primera molécula de solvente se desencadena un mecanismo de transferencia de protón del que forman parte el resto de las moléculas del cluster (recordar que los clusters cresol$(sv)_n$ están formados por una red cíclica de uniones H). Se observa que cada molécula de solvente acepta el H^+ donado por la molécula vecina y dona al mismo tiempo un H^+ propio a la siguiente. De esta forma, el grupo fenolato del cresol es rápidamente neutralizado por un H^+ recibido desde el lado opuesto del ciclo de moléculas de solvente. Como consecuencia de este mecanismo de transferencia cíclica del protón, el estado final de la reacción de GSPT es idéntico al inicial y por lo tanto no es posible extraer el perfil de energía de la reacción usando esta estrategia. Además, se ha observado que si se deja relajar al sistema partiendo de la estructura correspondiente a cualquier intermediario del mecanismo de transferencia descripto, en todos los casos el grupo fenolato recupera su H^+ y con esto su capacidad de actuar como donor en la unión H. Estos resultados señalan que el estado neutro es energéticamente más favorable que el estado SSIP con separación de cargas.

La segunda estrategia empleada para comprobar que el ion hidronio solvatado difícilmente puede coexistir con el fenóxido en clusters del tipo cresol$(sv)_n$ consiste en permitir la relajación de una secuencia de estructuras en las cuales la distancia del enlace O–H del cresol se va incrementando progresivamente, siendo posible de esta manera registrar la curva de energía potencial para los procesos siguientes:

$$\begin{aligned} CH_3PhOH(H_2O)_m &\rightleftharpoons CH_3PhO^-(H_2O)_mH^+ \\ CH_3PhOH(NH_3)_n &\rightleftharpoons CH_3PhO^-(NH_3)_nH^+ \end{aligned} \tag{5.2}$$

En la Figura 5.28 se observa la curva de energía para una GSPT inducida para el *p*-cresol$(H_2O)_3$. Tal como se discutió anteriormente, el desplazamiento concertado de protones a lo largo de la coordenada de reacción, hace que la estructura de partida sea muy similar a la que se obtiene al finalizar la reacción, lo cual se manifiesta en la figura dando niveles similares de energía para el reactivo y el producto. También se calcularon las curvas de energía correspondientes a una transferencia en el sentido inverso, es decir, comenzando con la misma configuración del solvente, pero partiendo de una estructura del tipo SSIP desplazando el H^+ hacia el cresol, dando como resultado valores prácticamente idénticos para todos los sectores de la curva.

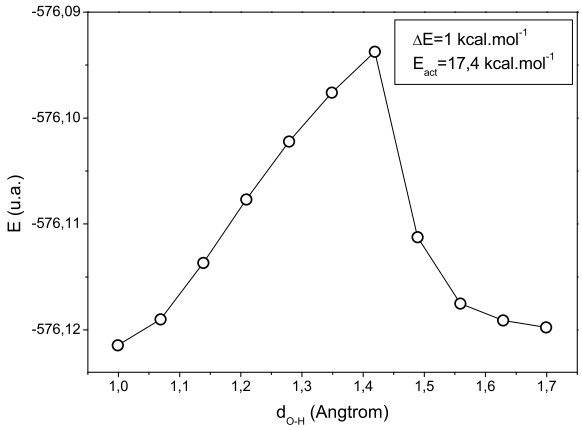
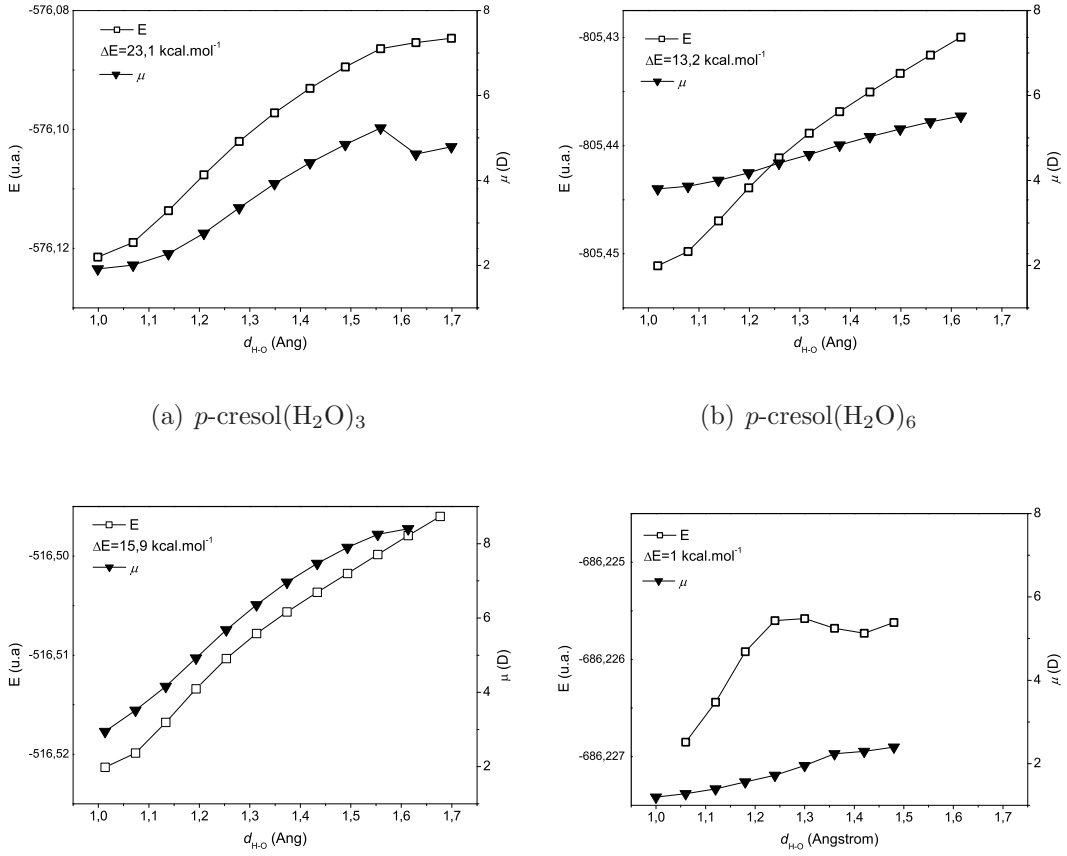


Figura 5.28. Curva de energía potencial correspondiente al proceso de transferencia de H^+ en *p*-cresol$(H_2O)_3$. Se da a conocer el valor de la energía de activación y ΔE para el proceso.

Para evitar la transferencia concertada de H^+ es posible repetir el cálculo anterior, manteniendo una restricción que impide la recombinación. Para ello, se fijan las longitudes de los enlaces de las moléculas de solvente unidas directamente al cresol. En la Figura 5.29 se muestra como ejemplo las curvas de energía obtenidas para los clusters *p*-cresol$(H_2O)_3$ y *p*-cresol$(H_2O)_6$, como también para sus homólogos con amoníaco *p*-cresol$(NH_3)_3$ y *p*-cresol$(NH_3)_6$. Asimismo, en las figuras se muestra el valor del momento dipolar calculado a lo largo de la coordenada de reacción usando el procedimiento descripto en la sección 4.3.3.

La primera observación que puede hacerse es que tanto los valores obtenidos para μ



(a) p-cresol$(H_2O)_3$

(b) p-cresol$(H_2O)_6$

(c) p-cresol$(NH_3)_3$

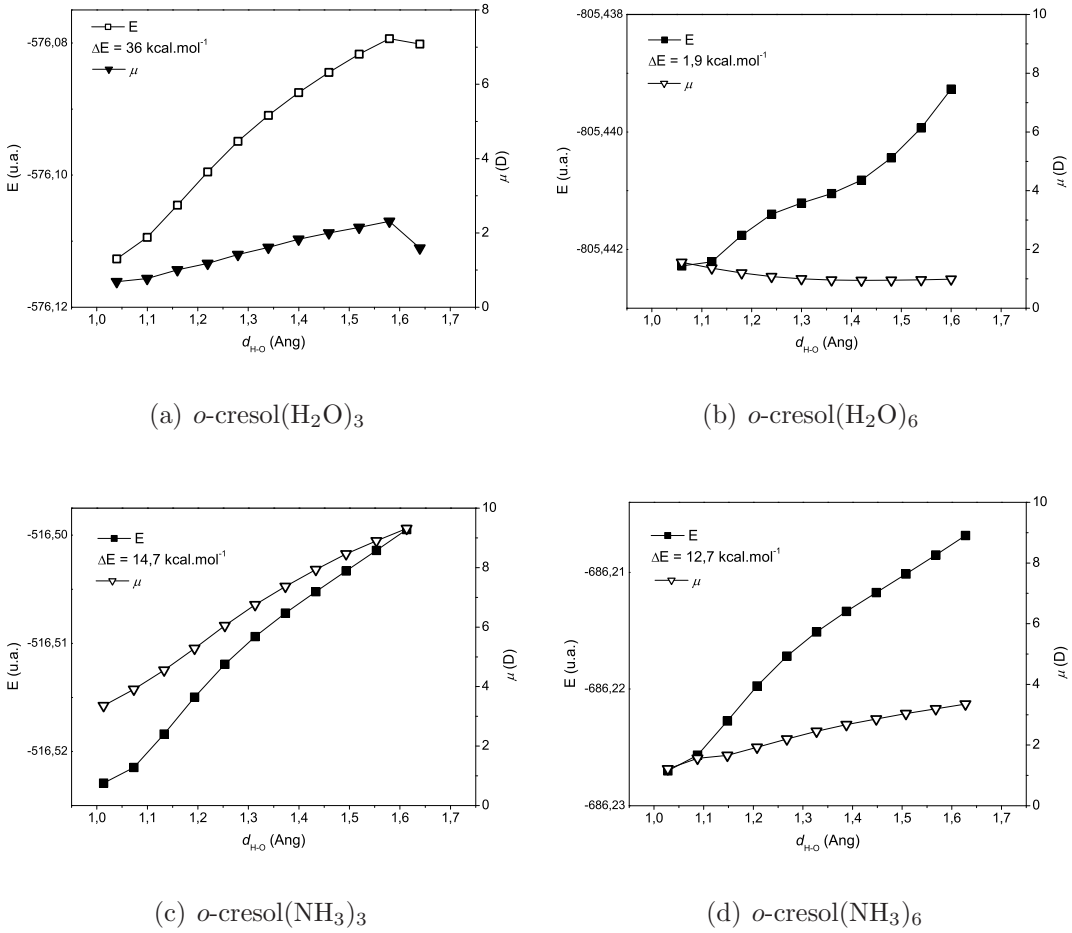
(d) p-cresol$(NH_3)_6$

Figura 5.29. Energía y momento dipolar en función de la distancia O–H del grupo fenólico del p-cresol en clusters con 3 y 6 moléculas de solvente (H_2O y NH_3). Valores obtenidos a partir de cálculos cuánticos puntuales en función de la distancia O–H con restricciones para evitar la recombinación (ver texto).

como los correspondientes a la energía no son favorables al proceso de transferencia de protón. Por un lado, el momento dipolar muestra un cambio muy por debajo de aquel que sería compatible con una transferencia de carga al solvente y, al mismo tiempo, los cambios energéticos indican que el estiramiento del enlace O–H desestabiliza al sistema. Como era de esperar, el cambio de energía es menor a medida que el tamaño del cluster, adoptando un valor muy pequeño (≈ 1 kcal.mol^{-1}) para el cluster p-cresol$(NH_3)_6$. Sin embargo, a pesar de que en este último caso el costo energético de la reacción de transferencia (restringida) no es muy desfavorable, el cambio registrado en el momento dipolar se mantiene por debajo de 2 Debye, lo que resulta incompatible con la formación de un SSIP.

Los mismos cálculos fueron llevados a cabo para los clusters del isómero *orto*, agrupándose los resultados en la Figura 5.30.

Nuevamente, los valores de μ y de energía no revelan la existencia de una especie zwit-



(a) *o*-cresol$(H_2O)_3$ (b) *o*-cresol$(H_2O)_6$

(c) *o*-cresol$(NH_3)_3$ (d) *o*-cresol$(NH_3)_6$

Figura 5.30. Energía y momento dipolar en función de la distancia O–H del grupo fenólico del *o*-cresol en clusters con 3 y 6 moléculas de solvente (H_2O y NH_3). Valores obtenidos a partir de cálculos cuánticos puntuales en función de la distancia O–H con restricciones para evitar la recombinación (ver texto).

teriónica del tipo SSIP. Los cambios registrados para el momento dipolar en los clusters con 6 moléculas de solvente son menores que 2 D tanto para H_2O como para NH_3, mientras que la energía potencial se incrementa durante la transferencia (restringida) del protón.

Capítulo 6
Discusión

Una dura caída debería producir un rebote alto, si uno está hecho del material correcto.

Anónimo

6.1. Preparación de clusters de distinta *agregación*

Según lo visto en la Sección 5.1.1, existen dos escenarios completamente distintos para realizar los experimentos: i) aquel que corresponde al frente del pulso molecular, donde los clusters son rígidos, presentan temperaturas rotacionales de sólo unos pocos Kelvin y se propagan a la velocidad terminal del gas portador, y ii) el que se da al muestrear el interior del tren molecular, donde los clusters se presentan en estado cuasi-líquido, exhibiendo temperaturas vibracionales de aproximadamente 200 K, y propagándose a velocidades menores que la del gas portador.

En esta tesis se han logrado controlar las condiciones experimentales para poder optar por alguno de estos dos regímenes de enfriamiento, lo cual nos ha permitido sintonizar el *estado de agregación* de los clusters que se estudian. Vimos en la Figura 5.1 que las intensidades relativas de los clusters en un espectro de masa permiten reconocer si se está en presencia de un enfriamiento de tipo colisional o evaporativo, siendo este último menos eficiente. La característica más notoria que señala que se está en presencia de enfriamiento por evaporación de monómeros es que los clusters pequeños muestran mayor proporción de amoníaco que la que corresponde a una distribución al azar. Ello indica que en estos clusters la evaporación de moléculas de agua predomina frente a la de moléculas de amoníaco. En

clusters pequeños, donde compiten uniones H del tipo O–H···N, O–H···O y N–H···N, la evaporación preferencial de agua puede explicarse en base a la estabilidad relativa de estas uniones. Debido al fuerte carácter aceptor de H propio de la molécula NH_3, la unión intermolecular más estable en el cluster es la del tipo O–H···N (ver Tabla 6.1), y es por ello que en los clusters mixtos de cresol con agua y amoníaco, la molécula NH_3 será la que preferentemente se encuentre unida al grupo –OH del cresol [162] y la menos propensa a evaporarse. La mayor estabilidad de la unión H en $CH_3PhOH\cdots NH_3$ permite explicar la mayor proporción de clusters ricos en amoníaco encontrada en los espectros de masa. Este efecto pierde rápidamente importancia conforme aumenta el tamaño de los clusters mixtos ($n + m \geq 4$ en el espectro superior de la Figura 5.2), en los cuales la probabilidad de evaporación de agua y amoníaco tiende a igualarse y la intensidad observada vuelve a tomar valores que siguen una distribución en base a encuentros al azar.

	E_{HB} / Kcal.mol^{-1}
O–H···O	7,67
N–H···N	4,55
O–H···N	8,29

Tabla 6.1. Energías de unión H entre oxígeno y nitrógeno obtenidas a partir de un cálculo de optimización de geometría con Gaussian.

Si se adoptan las condiciones correspondientes al primer escenario, debe tenerse en cuenta que los experimentos de esta tesis sólo son selectivos a la masa de las partículas y, por lo tanto, los valores de susceptibilidad eléctrica medidos para un dado cluster son valores promedio entre los distintos confórmeros *sólidos* que coexisten para dicho canal de masa.

La distribución de la población de confórmeros se relaciona con la velocidad de enfriamiento alcanzada en la fuente del haz molecular. Es esperable que para los tiempos de enfriamiento característicos de una expansión adiabática (del orden de los μs, muy largo frente al tiempo de termalización a nivel molecular) puedan alcanzarse las estructuras de menor energía, y consecuentemente se reduzca el número de confórmeros poblados para una dada masa. Puede considerarse entonces que cuando se muestrean clusters rígidos en el haz molecular la estructura de los mismos corresponde a la de los confórmeros más estables.

Cuando se preparan clusters cuasi-líquidos, por otro lado, se está frente a estructuras que cambian su forma constantemente a través de los modos colectivos intermoleculares y a la posibilidad de que los monómeros presenten cierto carácter fluxional. En la escala de tiempo característica del experimento de DE, los clusters sólo pueden manifestar sus propiedades eléctricas a través de su polarizabilidad orientacional inducida por el campo, empleando para ello los modos vibracionales que se encuentren activados a la temperatura del experimento.

La técnica de DE ha probado ser de suma utilidad al momento de identificar el *estado de*

agregación de los clusters estudiados y también da una buena estimación de la temperatura rotacional (en el caso de clusters rígidos) y vibracional (para clusters flexibles). Los modelos clásicos empleados para determinar T_{rot} y T_{vib} han dado buenos resultados, siendo los valores que emergen con este procedimiento comparables a los obtenidos por técnicas espectroscópicas en condiciones de expansión similares, típicamente: $T_{\mathrm{rot}} \approx 5-50$ K y $T_{\mathrm{vib}} \approx 100-200$ K. Los valores de T se extraen de los factores de Boltzmann que en cada modelo toman en cuenta la relación entre la energía de interacción eléctrica y la térmica.

La determinación de T_{rot} en la región del frente del haz se llevó a cabo analizando por ejemplo los perfiles de las moléculas *p*- y *o*-cresol en distintas condiciones de expansión. A modo de ejemplo hemos mostrado dos experimentos típicos, en uno de los cuales se registró un valor de T_{rot} relativamente alto (50 K, Figura 5.4), mientras que en el otro se logró reducir T_{rot} hasta los valores más bajos alcanzables en una expansión de este tipo (10 K, Figura 5.6).

La Figura 5.7 representa claramente el cambio notorio que ocurre en el perfil de deflexión de una partícula, en este caso el cluster *o*-cresol$(NH_3)_1$, cuando ésta cambia su *estado de agregación* o, más precisamente, cuando ésta deja de ser rígida y adquiere cierta flexibilidad. En este caso particular, dicho movimiento puede atribuirse con absoluta seguridad a la flexión de la unión H intermolecular, siendo éste el modo de menor energía del cluster. Una vez que se evidencia que la partícula es flexible en las condiciones del experimento, hemos visto que la aplicación de la teoría de respuesta lineal conjuntamente con la del ensamble evaporativo conduce a valores aproximados para T_{vib}, que aquí fueron respectivamente de 100 K y 200 K para las condiciones de los paneles B y C de la figura.

A partir de simulaciones clásicas de clusters $(H_2O)_m$ que hacen uso de potenciales no polarizables se ha determinado que la temperatura asociada a la transición cuasi-sólido $\rightarrow$ cuasi-líquido de un cluster con $m = 8$ es $120 - 230$ K, dependiendo del potencial empleado [97]. Vale la pena remarcar en este punto que la temperatura interna de un cluster enfriado por evaporación, tal como las estructuras flexibles generadas en los experimentos, es muy cercana a la del cambio de estado cuasi-sólido/cuasi-líquido del cluster. Existe la posibilidad, entonces, que los clusters cuasi-líquidos hayan estado sobreenfriados al momento de ser estudiados, con restricciones en la movilidad de las moléculas que lo componen. Es sabido a partir de estudios de difracción de electrones realizados en clusters de agua de gran tamaño [163, 164], formados por expansión adiabática de vapor contra vacío, que el enfriamiento evaporativo puede generar sistemas sobreenfriados, es decir, clusters que conservan sus características fluxionales aún cuando se encuentran por debajo de su temperatura de solidificación. En estos casos, la cristalización no tiene lugar debido al rápido enfriamiento característico de una expansión adiabática (10^4 colisiones con He en pocos μs, alcanzando temperaturas cercanas a los 200 K). Si bien los clusters estudiados aquí no son lo suficien-

temente grandes como para que pueda hablarse de *estados de agregación* definidos podemos decir que, en el caso de encontrarse cuasi-sobreenfriados, su movilidad estaría restringida y el espacio de las fases se estaría muestreando erróneamente (el estado del sistema no sería el estado de equilibrio a la temperatura T_{vib}). Usaremos la sensibilidad de la técnica de DE a la movilidad de las moléculas en el cluster como una herramienta cualitativa de caracterización.

6.2. Alcances de la DE para caracterizar la estructura de una partícula sólida polar

En las Secciones 5.2.1 y 5.2.2 hemos analizado los perfiles de deflexión de clusters de cresol que contienen una única molécula de solvente. Según hemos mencionado, bajo nuestras condiciones experimentales, la preparación de clusters rígidos con mayor número de moléculas de solvente es ineficiente, ya que para lograr el enfriamiento requerido debe muestrearse una región del haz donde la agregación de moléculas no se encuentra favorecida. De cualquier manera, aun sin haber podido estudiar clusters rígidos grandes, y restringiendo el análisis a los más simples, del tipo cresol(sv)$_1$, hemos comprobado que la técnica de DE no permite extraer con facilidad información estructural de las partículas analizadas. Si bien en principio los perfiles experimentales quedan determinados en base a la trayectoria rotacional de las partículas en el campo eléctrico, lo cual a su vez depende del valor de las 3 constantes rotacionales de la partícula y de la orientación del vector momento dipolar anclado a la estructura, se ha comprobado que el efecto de estos parámetros sobre la forma de los perfiles es menor. Así se advierte que, aún conociendo T_{rot} a partir de medidas independientes, la comparación de los perfiles experimentales con los provenientes de las simulaciones clásicas no es lo suficientemente buena como para determinar abundancias relativas entre isómeros, etc. Ensayos de este tipo no habían sido hechos hasta la fecha, siendo de importancia para delimitar los alcances de la técnica de DE.

Para ejemplificar las limitaciones de la DE se intentó ver si la técnica era capaz de identificar entre varios isómeros presentes, esperando encontrar que los más abundantes sean los más estables energéticamente. Sin embargo, en el experimento no fue posible estimar la abundancia relativa de los isómeros en base a su patrón de deflexión. Un ejemplo de ello es el estudio de la deflexión del cluster *p*-cresol(H_2O)$_1$ mostrado en la Figura 5.11. La baja sensibilidad que muestra la DE para discriminar los isómeros estructurales de *p*-cresol(H_2O)$_1$ puede deberse a la gran similitud de las constantes rotacionales y de la magnitud del momento dipolar para estas estructuras (ver Tabla 5.2), lo cual no contribuye a diferenciar las trayectorias rotacionales de los isómero entre sí. Por otro lado, se advierte una diferencia sustancial entre los isómeros al comparar en la misma tabla los componentes de μ, lo cual

indica que la orientación del vector $\boldsymbol{\mu}$ en la estructura no aparenta ser el factor dominante y sólo modifica levemente la forma de los perfiles.

También hemos probado si la técnica de DE era capaz de discriminar los isómeros *cis* y *trans* en clusters *o*-cresol(sv)$_1$, tal como reportamos en la Figura 5.13. En este caso la situación que se presenta es distinta a la de los isómeros estructurales de *p*-cresol(H_2O)$_1$ vistos anteriormente, ya que aquí los perfiles experimentales muestran motivos característicos sobre la cola que se proyecta a campos altos. Tanto para *o*-cresol(NH_3)$_1$ como para *o*-cresol(H_2O)$_1$ se ven 2 pequeños hombros, que no son bien representados por las simulaciones clásicas de rotores polares. Es probable entonces que aquí la imposibilidad de determinar cuál de los 2 isómeros es el más abundante recaiga en el método aplicado para simular el perfil. La aparición de este tipo de hombros se acentúa sensiblemente con la disminución de la temperatura rotacional, tal como hemos observado para la molécula de tolueno [61] a $T_{\mathrm{rot}} = 5$ K y como se ve en el perfil medido para *o*-cresol(NH_3)$_1$ a $T_{\mathrm{rot}} \leq 5$ K (ver Figura 5.10), cuya forma no está del todo bien representada en la simulación. A estas bajas temperaturas se hace evidente que la respuesta de la técnica de DE a los cambios estructurales es mayor, aunque en esta situación la interpretación de los perfiles debería hacerse usando un modelo cuántico que de acceso a los niveles rotacionales del sistema, de acuerdo a las consideraciones discutidas en la página 42.

6.3. Estructura y polaridad de los clusters flexibles

A partir de los experimentos de DE realizados en el interior del pulso molecular se tuvo acceso a la susceptibilidad eléctrica de clusters formados por una molécula de cresol y hasta 8 moléculas de agua y amoníaco. Tal como fue explicado en las Secciones 5.3.1 y 5.3.2, una vez establecido que se estaba en presencia de clusters flexibles se calcularon los valores de χ a partir del corrimiento del máximo del perfil *vs.* el cuadrado del potencial aplicado. Las medidas de esta propiedad en función del tamaño de los clusters constituyen la información más valiosa colectada en esta tesis.

En general, independientemente de que se trate de clusters de *p*- ú *o*-cresol, o que el solvente prótico sea H_2O o NH_3, los clusters en estado cuasi-líquido muestran un incremento paulatino del momento dipolar con el número de moléculas de solvente. Este comportamiento contrasta con el comportamiento de μ en clusters cuasi-sólidos, que muestran variaciones muy fuertes sujetas a la estructura de la partícula. Observaciones de este tipo también fueron hechas en clusters $(H_2O)_m$ usando simulaciones Monte Carlo de templado en paralelo (mPTMC) y el modelo TIP4P-ice [97].

Los clusters estudiados en esta tesis tiene 2 regiones bien diferenciadas: i) una zona hidrofóbica formada por el anillo aromático y el grupo $-CH_3$ del soluto, y ii) una región

polar formada por el grupo –OH del cresol y las moléculas de solvente. Es esperable que la región polar de lugar a estructuras aproximadamente cíclicas tal como las observadas en los clusters de agua o de amoníaco puros (ver Secciones 1.2.2 y 1.2.3). Para los tamaños de cluster estudiados podría esperarse [73] que ambas regiones se mantengan prácticamente excluidas una de la otra, adquiriendo los clusters cresol$(sv)_n$ polaridades muy similares a aquellas de los clusters $(sv)_{n+1}$ de agua o de amoníaco puros. Sin embargo, no es posible descartar que exista alguna interacción entre ambas regiones: a través de uniones H con el sistema π del anillo aromático, [118] o por una restricción del espacio accesible a la red de uniones H (especialmente en los clusters que contienen *o*-cresol).

6.3.1. Polaridad relativa de clusters *p*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$

Para los clusters de *p*-cresol los valores de χ fueron presentados en las Figuras 5.16 y 5.17 en función del número total de moléculas de solvente en el cluster. Ambas figuras agrupan los mismos datos experimentales en series distintas, que corresponden a clusters en los cuales se mantiene constante el número de moléculas de NH_3 (en el primer caso) o de H_2O (en el segundo caso). Del mismo modo, las Figuras 5.20 y 5.21 brindan los valores de χ para los clusters de *o*-cresol usando la misma forma de representación.

Para facilitar la discusión es conveniente convertir los valores de χ en una magnitud más familiar como lo es el módulo del momento dipolar del cluster. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que al hacer esta transformación se está invocando la teoría de respuesta lineal [133] (ver Ecuación 2.21) y debe conocerse la temperatura vibracional del sistema. En todos los casos T_{vib} fue fijada en 200 K, de acuerdo con lo que surge de la teoría del ensamble evaporativo [125][I]. Los valores absolutos obtenidos para μ pueden quedar entonces oscurecidos por alguna inexactitud en el valor elegido para T_{vib} o por el hecho que no se esté frente a una distribución canónica de clusters a esa temperatura. Sin embargo, es de esperar que el momento dipolar derivado de las medidas de χ conserve la dependencia correcta con el tamaño del cluster y con la proporción de moléculas de NH_3 o de H_2O en el mismo.

En este punto presentaremos los valores de μ de los clusters de *p*-cresol en las Figuras 6.1 y 6.2, observándose un patrón similar al de χ. Primeramente analizaremos la polaridad relativa de los clusters en términos de los valores medidos de μ, y más adelante compararemos estos valores con los provenientes del cálculo.

Tal como fuera oportunamente analizado para χ, la tendencia de los momentos dipolares de los clusters de *p*-cresol señala claramente que la polaridad de los clusters mixtos mayormente queda comprendida entre la de los clusters binarios *p*-cresol$(H_2O)_m$ y *p*-cresol$(NH_3)_n$,

[I] Si bien la teoría de Klots prevé que la temperatura de los clusters de amoníaco [128] es algo menor que la de los de agua [59, 129], se eligió un valor de T_{vib} único debido a que todos los clusters provienen de la misma expansión, estabilizándose tanto a través de la evaporación de moléculas de agua como de amoníaco.

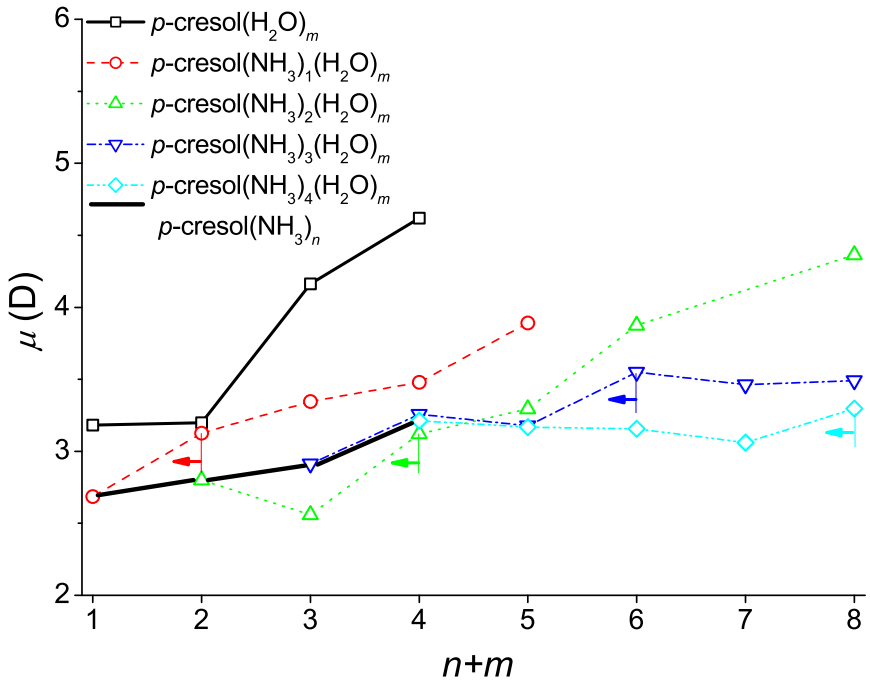


Figura 6.1. Momento dipolar derivado de las medidas de susceptibilidad eléctrica de p-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente. Las distintas series corresponden a clusters en los cuales el número n de moléculas de NH_3 es fijo. Flechas: predominio de NH_3 en el cluster. Velocidad de propagación: 1530 m.s^{-1}.

siendo estos últimos los menos polares (ver Figuras 6.1 y 6.2).

La mayor polaridad de los clusters acuosos con respecto a los homólogos amoniacales puede explicarse en base a la mayor fuerza del enlace H–O$\cdots$H frente a los H–N$\cdots$H (ver Tabla 6.1), lo cual los hace más propensos a disponer las uniones H en cadenas con tendencia a formar estructuras cíclicas. Exceptuando los casos cuando se forman estructuras simétricas, la concatenación de uniones H dispone a las moléculas de agua de manera tal que el dipolo resultante es elevado. Tomar en cuenta, por ejemplo, que el momento dipolar del dímero de agua es mucho mayor que el de la molécula aislada (2,62 D [165] frente a 1,854 D), lo cual muestra que la estructura $(H_2O)_2$ responde al alineamiento de la unión H sin que exista una compensación apreciable de los momentos dipolares.

En la Figura 6.3 se muestran 3 estructuras cíclicas representativas de las simulaciones realizadas sobre clusters acuosos de p-cresol. Se ven estructuras en las cuales el grupo –OH forma parte del ciclo, como las indicadas (a) y (b), y otras en las cuales el ciclo sólo comprende moléculas de agua, tal como la (c).

En cambio, las moléculas de amoníaco pueden unirse entre sí de manera tal que el mo-

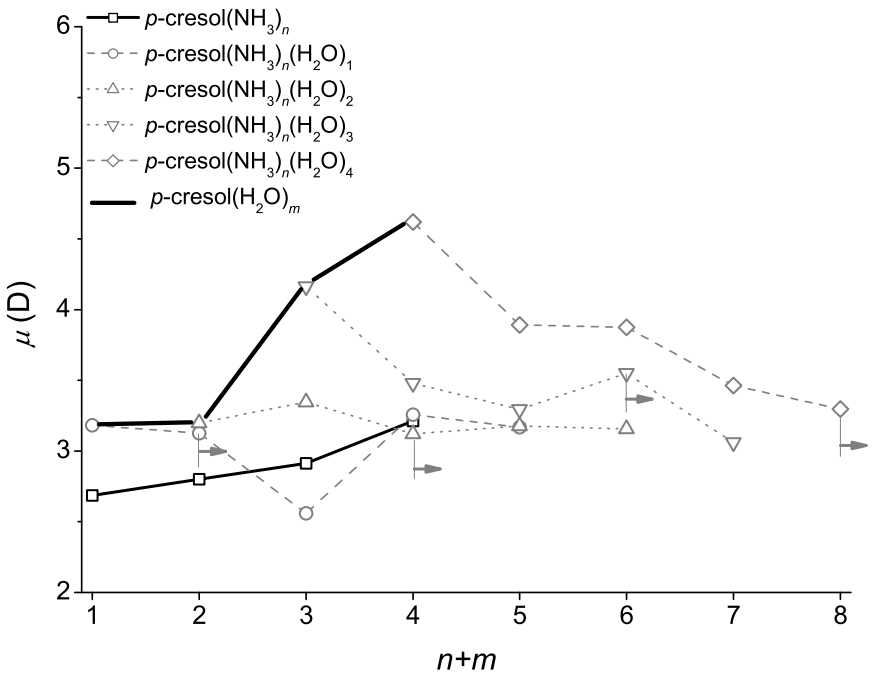
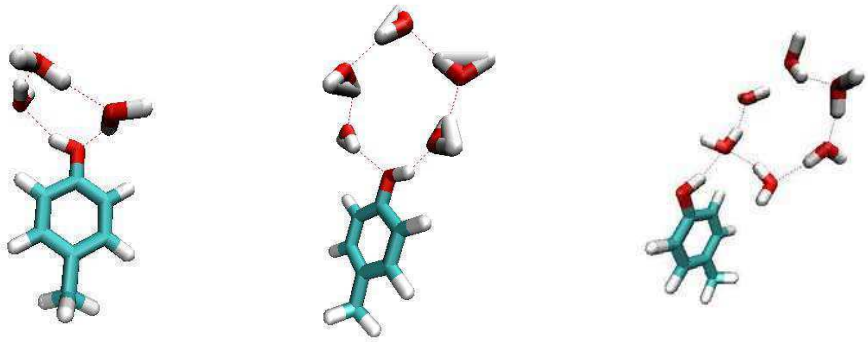


Figura 6.2. Momento dipolar derivado de las medidas de susceptibilidad eléctrica de p-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente. Las distintas series corresponden a clusters en los cuales el número m de moléculas de H_2O es fijo. Flechas: predominio de NH_3 en el cluster. Velocidad de propagación: 1530 m.s^{-1}.



(a) p-cresol$(H_2O)_3$ (b) p-cresol$(H_2O)_5$ (c) p-cresol$(H_2O)_6$

Figura 6.3. Fotos extraídas de una simulación AMBER de p-cresol$(H_2O)_m$. Estructuras cíclicas representativas.

mento dipolar resultante sea bajo. Esto ya lo hemos mencionado en la Sección 1.2.3 al marcar que existe una estructura peculiar para el dímero $(NH_3)_2$ y que las estructuras $(NH_3)_{n>2}$ se desvían de las cíclicas. Las estructuras posibles para el dímero de amoníaco se indican con M en la Figura 6.4. Puede verse que las 2 moléculas NH_3 se disponen de forma casi antiparalela, lo cual es reflejado por el muy bajo valor medido para μ (0,75 D [30], frente a 1,47 D para

la molécula aislada). Ambas estructuras del dímero M están sometidas a un constante intercambio, a través del cual las moléculas actúan como donoras o aceptoras alternadamente.

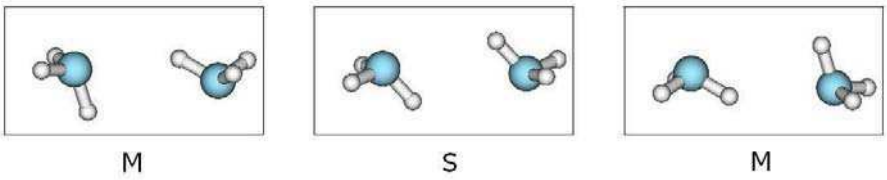


Figura 6.4. Estructura del dímero $(NH_3)_2$. M: mínimos de energía, las 2 moléculas alternan su capacidad donora y aceptora en la unión H (no translineal). S: punto de ensilladura, ciclo con 2 uniones H no lineales entre ambas moléculas.

La Figura 6.4 plantea el modelo vigente para el dímero de amoníaco, donde se pone de manifiesto la alta flexibilidad que debe tener la unión para explicar los desdoblamientos debidos al tuneleo presentes en los espectros de THz, y los bajos momentos dipolares que surgen de las medidas espectroscópicas de resonancia electrónica e infrarroja de THz en haces moleculares.

La alta flexibilidad de los clusters amoniacales también se refleja de alguna manera en la Figura 5.26, donde a partir del cálculo del espectro vibracional se obtienen mayores valores en la función de partición vibracional de estos clusters en comparación con sus homólogos acuosos. Vemos que el promedio vibracional al que están sometidos los clusters amoniacales es un elemento importante que contribuye a explicar la baja polaridad de los mismos.

Continuando con el análisis de las Figuras 6.1 y 6.2, dijimos que es fácil observar que la polaridad de los clusters mixtos p-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ es intermedia a la de los clusters binarios p-cresol$(H_2O)_m$ y p-cresol$(NH_3)_n$. Se advierte que 1 o 2 moléculas de NH_3 son suficientes para que el momento dipolar del cluster disminuya hasta alcanzar magnitudes características de clusters binarios p-cresol$(NH_3)_n$. En general, esta situación se alcanza por completo antes de que predomine el número de moléculas NH_3 en el cluster (indicado mediante flechas en las figuras). Aparentemente, las moléculas de NH_3 desestabilizan la formación de cadenas de uniones H de moléculas de agua (alto μ) y promueven aquellas estructuras donde el alineamiento dipolar tiene una contribución mayor.

Pasemos ahora a estudiar el efecto del número de moléculas de solvente sobre el momento dipolar en clusters binarios p-cresol$(sv)_n$. En la Figura 6.5 se comparan los valores experimentales del momento dipolar con los calculados a partir de simulaciones de dinámica clásica y cuántica. Cabe mencionar que los μ calculados corresponden al máximo del histograma de los valores recogidos a lo largo de la simulación (valor más probable), siendo considerable la dispersión de los valores calculados (semiancho a media altura $\approx$ 1 D para clusters con

menos de 2 moléculas de solvente y ≈ 2,5 D para clusters con 6 moléculas de solvente).

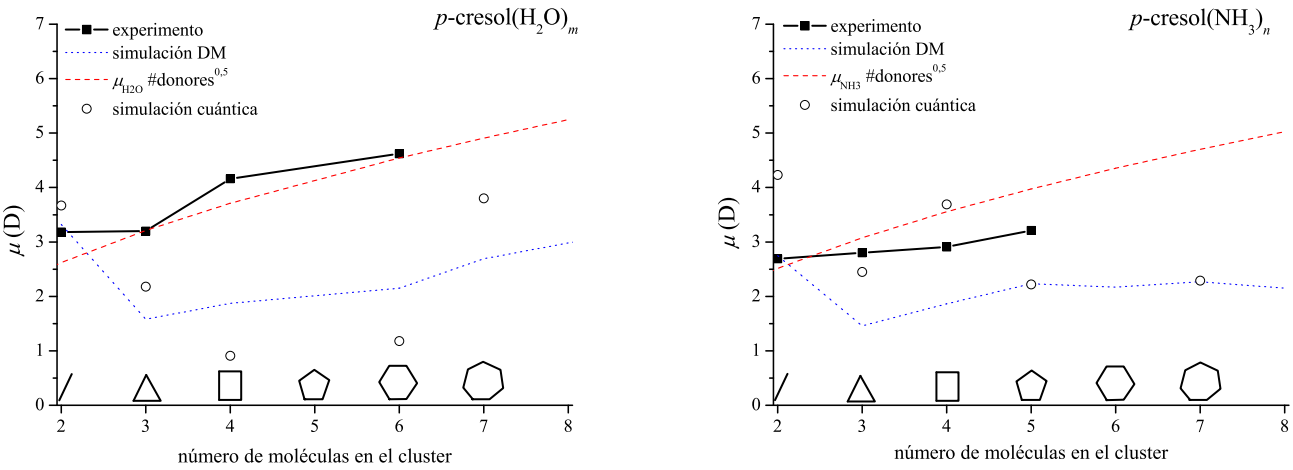


Figura 6.5. Valores de μ calculados y derivados del experimento para los clusters p-cresol(sv)$_n$ en función del número de moléculas presentes (incluye al cresol). ■: experimento; $\cdots$: dinámica clásica AMBER (150 K); ○: dinámica cuántica TD-DFT (150 K); - - -: orientación al azar. Polígonos: ciclo de uniones H esperado (incluye grupo –OH del cresol).

En la Figura 6.5 se advierte que en términos generales los valores de μ del experimento caen notoriamente por encima de lo que indican los cálculos, especialmente en el caso de la simulación clásica. El hecho que tanto las simulaciones clásicas (línea de puntos) como las cuánticas (○) se hayan llevado a cabo a una temperatura de unos 50 K menor que la estimada para el experimento podría justificar en parte este resultado, ya que en estas condiciones se espera un muestreo inadecuado de las estructuras abiertas y elongadas, de baja estabilidad y con alto valor de $\langle\mu\rangle$, que pueden tener una contribución importante. Por último, debe mencionarse que la simulación cuántica realizada fue de sólo de 2 ps de duración, lo cual también introduce errores de muestreo que repercuten en los valores calculados de μ.

No tiene sentido realizar comparaciones con cálculos provenientes de optimizaciones de geometría ya que en estos casos se hace referencia a estructuras rígidas a $T = 0$ K, con valores de μ fuertemente dependientes de la simetría del isómero que se trate.

Tanto para los clusters acuosos como para los amoniacales la simulación clásica AMBER (línea de puntos) da buenos resultados para el momento dipolar de los complejos p-cresol(sv)$_1$, verificándose la mayor polaridad del cluster acuoso frente al amoniacal. El primer paso de hidratación del p-cresol queda representado en la estructura del cluster p-cresol(H_2O)$_1$. Allí, el grupo hidroxilo del cresol actúa como donor de protón, quedando la unión H en el plano del anillo y la molécula de agua perpendicular a este. Esta configuración se denomina translineal y se corresponde con la estructura más estable de fenol(H_2O)$_1$ o

$(H_2O)_2$ [70]. La linealidad de la unión H formada es responsable del elevado momento dipolar observado. En el caso del cluster p-cresol$(NH_3)_1$, la molécula NH_3 forma una unión H que no es perfectamente lineal (de acuerdo a determinaciones espectroscópicas hechas con naftol [166]) y por lo tanto da origen a un valor de μ algo menor.

Poniendo ahora atención en el próximo paso de hidratación del p-cresol (indicado con un triángulo en la Figura 6.5), se observa que la dinámica molecular da valores mínimos de μ para p-cresol$(NH_3)_2$ y p-cresol$(H_2O)_2$, lo cual sería compatible con la existencia de estructuras cíclicas de 3 miembros. La formación de ciclos de 3 uniones H sólo se insinúa en los resultados experimentales para el cluster p-cresol$(H_2O)_2$. Si bien los cáculos ab-initio también reportan estructuras cíclicas de 3 uniones H para el segundo paso de solvatación, determinaciones espectroscópicas realizadas en haces moleculares de clusters fenol$(H_2O)_2$ [70] muestran bandas vibrónicas anchas que son compatibles con una estructura abierta, en la cual la segunda molécula de agua actúa como donora y se une al átomo de oxígeno del grupo –OH fenólico y permanece en el plano del anillo aromático. Esta estructura abierta puede ser la responsable de que el momento dipolar del cluster p-cresol$(H_2O)_2$ no presente un mínimo pronunciado en el experimento. También existen argumentos que sustentan que las estructuras más estables de los clusters amoniacales fenol$(NH_3)_{2-4}$ son cíclicas, aunque de acuerdo a medidas espectroscópicas IR-R2PI y cálculos ab-initio [72] la existencia de una estructura abierta para fenol$(NH_3)_2$ no puede descartarse.

La estructura más estable correspondiente al tercer paso de solvatación de p-fenol$(H_2O)_3$ es conocida [70]. La tercera molécula de agua se asocia a la segunda actuando como donora e interactúa además con la primera estabilizando una estructura cíclica de 4 miembros (tal como la de la Figura 6.3(a)). Sin embargo, el átomo de oxígeno de la tercera molécula de agua no queda en el plano definido por el resto de los átomos de O en el cluster. No puede esperarse entonces un valor bajo de μ al muestrearse conformaciones cercanas a esta estructura tensionada. De hecho, en el experimento se observa que μ se incrementa al pasar de p-cresol$(H_2O)_2$ a p-cresol$(H_2O)_3$.

Un dato interesante es el que resulta al comparar los valores de μ del experimento con los que surgen de multiplicar el momento dipolar de un monómero de solvente por la raíz cuadrada del número de donores en total (contando al cresol y a las moléculas de solvente en el cluster). Ya hemos mencionado en la Sección 1.4 que esta cantidad (linea de trazos en la figura) da la magnitud del dipolo global esperado para una orientación al azar de dipolos moleculares en un cluster. La proximidad de los valores medidos con los que resultan de una orientación al azar da cuenta del considerable grado de flexibilidad y desorden que tienen estas estructuras en las condiciones experimentales. Asimismo, el hecho que los valores de μ de p-cresol$(H_2O)_m$ caigan por encima de la distribución al azar de dipolos mientras que los de p-cresol$(NH_3)_n$ quedan bien por debajo marca la existencia de 2 tipos de ordenamiento

distintos. Por un lado, se advierte la preponderancia a adoptar estructuras polares por parte de los clusters acuosos, compatible con la existencia de ciclos abiertos de uniones H, y por otro lado, los clusters amoniacales se agrupan con mayor presencia de dipolos en oposición.

La evolución con el tamaño del cluster del número de uniones H por cada molécula de solvente, $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$, dada en la Figura 5.23 (línea de trazos) ayuda a reafirmar el panorama discutido en los párrafos precedentes. Las moléculas de agua participan en promedio de 1,6 uniones H cada una, independientemente del tamaño del cluster, lo cual es compatible con la existencia de ciclos abiertos y desordenados formados por uniones H, para las cuales se esperan momentos dipolares altos. Por el contrario, las moléculas de amoníaco exhiben en promedio valores de $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$ bien por debajo del valor anterior, particularmente en los clusters más pequeños, lo cual refleja que se está en presencia de otro tipo de interacción, con mayor contribución dipolar y menor preponderancia de uniones H translineales.

A la temperatura de los experimentos no se espera una contribución importante de interacciones que involucran la participación del sistema de electrones π del anillo aromático como aceptor de una unión H [167].

6.3.2. Polaridad relativa de clusters *o*-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$

Las medidas de susceptibilidad eléctrica de los clusters de *o*-cresol dadas en las Figuras 5.20 y 5.21 también fueron usadas para calcular el momento dipolar de las partículas usando la teoría de respuesta lineal a $T_{\mathrm{vib}} = 200$ K. Los datos se presentan en las Figuras 6.6 y 6.7, presentando la información en series, de la misma manera que antes.

Una vez más, usaremos al momento dipolar proveniente de las medidas de χ como indicador de la polaridad de los clusters. Lo interesante al evaluar la polaridad de las estructuras de solvatación del isómero *orto* del cresol es poder relacionar estos resultados con el efecto que introduce extender la región hidrofóbica (a través del grupo $-CH_3$) hacia la zona polar conformada por el grupo –OH y las moléculas de solvente.

La característica principal de las Figuras 6.6 y 6.7 es que aquí los clusters acuosos presentan menor polaridad que los amoniacales, contrariamente a lo visto para los clusters de *p*-cresol. La notoria disminución de polaridad de los clusters de *o*-cresol con agua puede atribuirse al efecto del grupo $-CH_3$, cuya cercanía podría promover el cerramiento de las cadenas de uniones H formando estructuras más ordenadas, poco polares. La restricción del espacio accesible a las moléculas de solvente, o eventualmente la débil interacción del tipo C—H$\cdots$O (cuya energía es de sólo unos 4 kJ.mol^{-1}) descripta para sistemas similares [168,169], podrían actuar como factores de ordenamiento. La menor movilidad en clusters de *o*-cresol también se advierte en la Figura 5.26 a través de los valores de q_v.

El mínimo en μ que se observa en las figuras para *o*-cresol$(H_2O)_2$ podría indicar el cerramiento de una estructura cuasi-triangular, que sólo se insinúa débilmente en las medidas

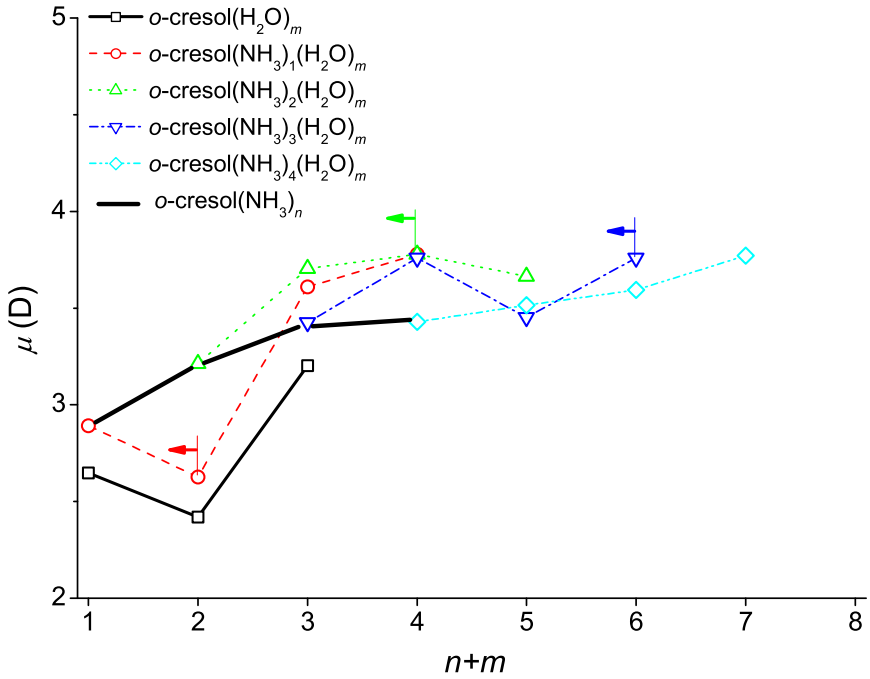


Figura 6.6. Momento dipolar derivado de las medidas de susceptibilidad eléctrica de o-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente. Flechas: predominio de NH_3 en el cluster. Velocidad de propagación fue de 1530 m.s^{-1}.

correspondientes a los clusters p-cresol$(H_2O)_m$ de la Figura 6.5. Cuando el número de moléculas de agua es mayor, se ve que μ comienza a aumentar debido probablemente a que el orden inducido por el grupo –CH_3 se hace insuficiente. Este efecto no se advierte en el momento dipolar de los clusters o-cresol$(NH_3)_n$, que mantienen valores similares a los del isómero *para*, con una dependencia suave con el número de moléculas de solvente n.

En la Figura 6.8 se muestran estructuras representativas provenientes de las simulaciones de los clusters o-cresol$(H_2O)_5$ y o-cresol$(NH_3)_5$. Se advierte que para el cluster acuoso se forman regularmente ciclos más o menos ordenados de uniones H, donde cada uno de los grupos –OH involucrados en el ciclo actúa como donor y como aceptor. Por otro lado, la estructura promedio del cluster homólogo de amoníaco esta menos influenciada por la presencia del grupo –CH_3, siendo habitual encontrar conformaciones más desordenadas, con uniones H de 3 centros (o bifurcadas) en las cuales una misma molécula actúa 2 veces como donor de H (o aceptor), uniones con baja direccionalidad, etc.

Una inspección rápida de las simulaciones AMBER realizadas en clusters o-cresol$(H_2O)_m$ permite ver que, aunque éstas no son lo suficientemente largas como para calcular valores cuantitativos, el grupo –OH fenólico adopta preferentemente la posición *trans* respecto del

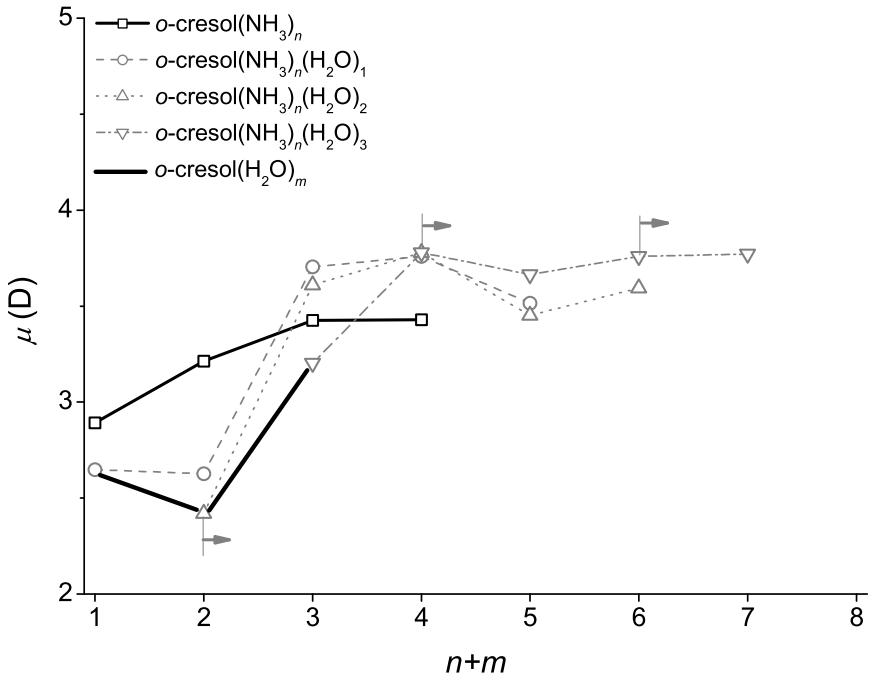
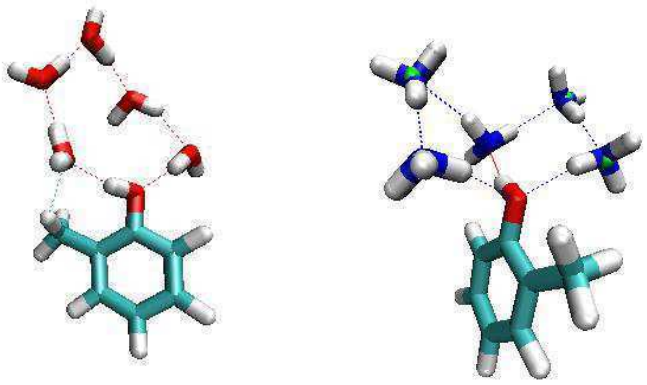


Figura 6.7. Momento dipolar derivado de las medidas de susceptibilidad eléctrica de o-cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$ en función del número total de moléculas de solvente. Flechas: predominio de NH_3 en el cluster. Velocidad de propagación fue de 1530 m.s^{-1}.



(a) o-cresol$(H_2O)_5$ (b) o-cresol$(NH_3)_5$

Figura 6.8. Fotos extraídas de una simulación AMBER de o-cresol$(H_2O)_5$ y o-cresol$(NH_3)_5$.

grupo –CH_3. Este efecto se puede analizar midiendo el ángulo diedro HO–C$\cdots$C–CH_3 a lo largo de la dinámica. En la Figura 6.9 se muestra por ejemplo la variación de dicho ángulo para los clusters o-cresol$(H_2O)_4$ y o-cresol$(H_2O)_6$.

El resultado de la simulación AMBER muestra que la conformación *trans* de los grupos

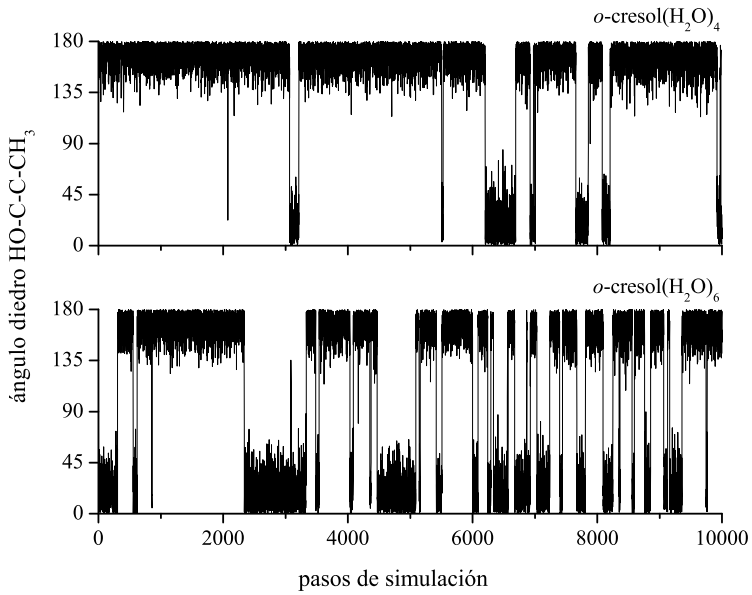


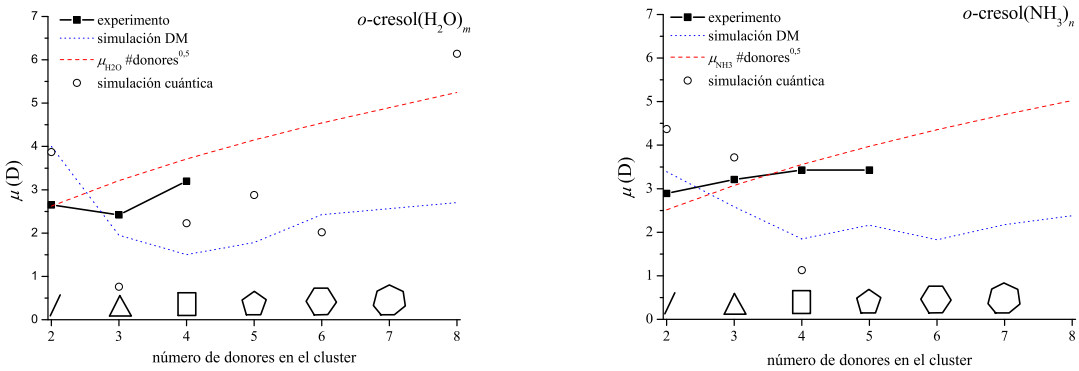
Figura 6.9. Ángulo diedro H–OC$\cdots$C–CH_3 de clusters *o*-cresol$(H_2O)_{4,6}$ a lo largo de una dinámica AMBER. Cada paso de simulación fue de 500 fs. En la conformación de arriba el grupo –OH se encuentra en *trans* respecto del –CH_3.

–OH y –CH_3 es favorable para los clusters de pequeño tamaño, perdiéndose este efecto a medida que aumenta el tamaño del cluster. Como se ve en la figura, la preferencia de la conformación *trans* no es excluyente, y se registran numerosas estructuras en *cis* a lo largo de la simulación.

Al igual que para los clusters de *p*-cresol, se ve que 1 o 2 moléculas de NH_3 son suficientes para remover las características particulares que presentan los clusters binarios *o*-cresol$(H_2O)_m$. Es por ello que la polaridad de los clusters mixtos representada en las Figuras 6.6 y 6.7 rápidamente tiende a los valores típicos de los clusters ricos en NH_3. Puede observarse que para los clusters mixtos de mayor tamaño el valor de μ tiende a estabilizarse por debajo de 4 D, indicando que la presencia de NH_3 perturba la formación de las estructuras compactas de bajo μ y favorece aquellas con mayor contribución por alineamiento de dipolos.

Finalmente, en la Figura 6.10 se comparan los μ experimentales con los valores obtenidos de las simulaciones clásica y cuántica, agrupando los resultados de manera equivalente a lo hecho anteriormente para el isómero *para*.

Los momentos dipolares experimentales de la Figura 6.10 están nuevamente por encima de los valores simulados con AMBER (línea de puntos), con excepción del caso de los complejos *o*-cresol$(sv)_1$, lo cual es atribuible a que las temperaturas del experimento y de la simulación difieren 50 K entre sí. De acuerdo con los valores experimentales, las simulaciones clásicas también dan valores de μ más bajos para los clusters acuosos de *o*-cresol que para



(a) o-cresol$(H_2O)_m$ (b) o-cresol$(NH_3)_n$

Figura 6.10. Valores de μ calculados y derivados del experimento para los clusters o-cresol$(sv)_n$ en función del número de moléculas presentes (incluye al cresol). ■: experimento; $\cdots$: dinámica clásica AMBER; ∘ (150 K): dinámica cuántica TD-DFT (150 K); - - -: orientación al azar. Polígonos: ciclo de uniones H esperado (incluye grupo –OH del cresol).

los amoniacales, cuando el número de moléculas de solvente está por debajo de 4. El menor valor de μ medido corresponde a o-cresol$(H_2O)_2$, lo cual es compatible con la formación de una estructura cuasi-cíclica de 3 miembros (cabe mencionar que la simulación clásica señala que el cluster menos polar posee 1 molécula más de agua).

La comparación de los valores medidos de μ con lo que resulta de un ordenamiento al azar (línea de trazos en la figura) muestra el comportamiento opuesto al de los clusters del isómero *para*. Aquí, los valores de μ de o-cresol$(H_2O)_m$ caen por debajo de la distribución al azar de dipolos mientras que los de o-cresol$(NH_3)_n$ son casi de la misma magnitud. Esta observación sustenta la hipótesis mencionada anteriormente en la cual las moléculas de agua forman estructuras cíclicas más ordenadas y simétricas, de bajo momento dipolar, favorecidas por la cercanía del grupo –CH_3. Los clusters amoniacales, por otro lado, persisten en mantener una estructura desordenada en las cuales las uniones H podrían combinarse con interacciones dipolares.

La evolución con el tamaño del cluster del número de uniones H por cada molécula de solvente, $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$, dada en la Figura 5.25 (línea de trazos) sustenta la descripción anterior. Los clusters acuosos de o-cresol con $m = 3$ y 4 poseen en promedio 1,9 uniones H por molécula, lo cual se corresponde con la formación de ciclos cerrados de uniones H (en los cuales se espera $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}} = 2$), con bajos momentos dipolares. En cambio, los clusters amoniacales poseen en promedio valores de $N_{\mathrm{HB}}^{\mathrm{tot}}$ menores que 1.6, lo cual da cuenta de estructuras más desordenadas y menor presencia de uniones H.

6.3.3. Alcance de la teoría de respuesta lineal a partículas flexibles

Hemos visto que para interpretar los experimentos de DE de una partícula rígida polar es necesario conocer su trayectoria rotacional, dada por el Hamiltoniano $\hat{H}_{\text{rot}}$. Aún cuando la partícula conserva algún modo vibracional activo (y suponiendo en primera aproximación que $\hat{H}_{\text{rot}}$ y $\hat{H}_{\text{vib}}$ no están acoplados) el momento dipolar puede promediarse a lo largo de dicho modo (ver Sección 1.7.4) y procederse con el análisis habitual para rotores rígidos polares.

Sin embargo, cuando las vibraciones moleculares le otorgan al sistema características fluxionales, el momento dipolar deja de estar anclado a la estructura molecular. Resulta evidente pensar que si $\boldsymbol{\mu}$ adquiriere una orientación al azar como resultado de dicho movimiento, los perfiles $\phi(z)$ no presentarían cambios en las medidas de DE. Por esa razón, los corrimientos observados en sistemas cuasi-líquidos son interpretados en base al acoplamiento de los Hamiltonianos $\hat{H}_{\text{vib}}$ y $\hat{H}_{\text{Stark}}$. De esta manera, tal como lo discutimos en la Sección 1.7.4, la medida de DE en sistemas flexibles recoge la polarización resultante de la reorientación colectiva de los dipolos moleculares presentes (en nuestro caso, la red de uniones H). Tal como dijimos, la alineación de dipolos por acción del campo se ve contrarrestada en su mayor parte por la agitación térmica, resultando una polarización inducida dependiente de la temperatura. El tratamiento clásico que da cuenta de este efecto es la teoría de respuesta lineal (Ecuación 2.21) desarrollada por P. Debye [133] y aplicada en las Secciones 6.3.1 y 6.3.2.

Sin embargo, la teoría de respuesta lineal no considera explícitamente la existencia de restricciones estructurales que perturben el movimiento de los dipolos, lo cual puede darse en alguna medida en los sistemas estudiados en esta tesis, por ejemplo: 2 clusters diferentes con el mismo valor de μ y a la misma T pueden aún presentar funciones respuesta (χ) distintas de acuerdo a la capacidad de adoptar conformaciones que maximicen la alineación de $\boldsymbol{\mu}$ en el campo. Así, particularmente para los clusters más pequeños, los valores de χ serán elevados cuando la estructura es abierta (μ alto) y bajos para las más compactas en forma de ciclos cerrados. Siguiendo este razonamiento, puede considerarse que las mediciones de χ no sólo dan cuenta de la polaridad de un cluster, sino que también refieren en alguna medida al grado de movilidad del mismo. Ambos efectos deben verse conjuntamente al momento de discutir la DE de clusters cuasi-líquidos, tal como se hizo a lo largo de las Secciones 6.3.1 y 6.3.2.

A la limitación anterior se agrega el hecho de que la teoría de respuesta lineal no toma en cuenta la posibilidad de que el campo externo modifique la estructura de los clusters. Si bien se sabe que este efecto es muy menor para la magnitud de los campos usados en los experimentos, es decir, en clusters de uniones H no es esperable que el campo eléctrico

modifique sustancialmente $\langle\mu\rangle$ [97], vimos en el Capítulo 1 que de existir una deformación estructural que conlleve un cambio en el momento dipolar de tan solo 0,01 D en el eje z, puede estimarse que ésto provocaría un corrimiento adicional del perfil del orden del 25 %, lo cual repercutiría en una contribución de 12 % en exceso en el momento dipolar de un cluster de tamaño medio.

6.3.4. Efecto del residuo hidrofóbico. Polaridad relativa entre clusters de *p*- y *o*-cresol

Vimos que cuando el solvente es agua se observa mayor polaridad/movilidad en los clusters de *p*-cresol que en los homólogos de *o*-cresol, lo cual puede explicarse en términos de un ordenamiento de las uniones H ocurrido en estos últimos en torno al grupo –OH fenólico causado por la cercanía del grupo hidrofóbico $-CH_3$. La menor movilidad de los clusters formados por *o*-cresol también se refleja en los valores calculados para la función de partición vibracional (ver Figura 5.26). Un ordenamiento de este tipo, en las cercanías de objetos hidrofóbicos macroscópicos, ya ha sido descripto en la literatura tal como hemos mencionado en la Sección 1.8.

La diferencia de polaridad/movilidad entre los clusters *o*- y *p*-cresol$(H_2O)_m$ se muestra en el panel superior de la Figura 6.11, donde los valores de μ se han ordenado convenientemente para realizar la comparación. Si bien la magnitud de μ es mayor en el isómero *para*, se advierte la misma variación en función del número de moléculas de agua.

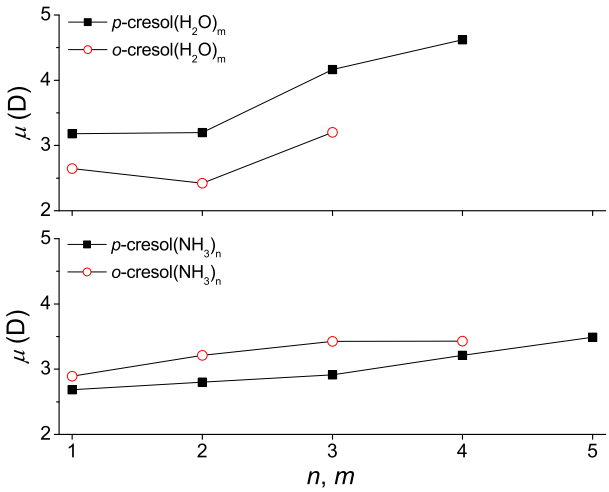


Figura 6.11. Valores de μ derivados del experimento de DE para los isómeros *orto* y *para* de cresol$(NH_3)_n$ y cresol$(H_2O)_m$ en función del número de moléculas de solvente.

Por otro lado, la situación es inversa en el caso de los clusters amoniacales, siendo los

clusters p-cresol$(NH_3)_n$ menos polares/móviles que los del isómero de o-cresol. Aquí, la presencia del grupo $-CH_3$ podría promover el ordenamiento/cerramiento de los ciclos entre las moléculas de agua.

6.4. ¿Existe una estructura zwitteriónica en el estado fundamental?

Si bien las constantes de acidez de las moléculas p- y o-cresol no difieren entre sí en agua líquida ($pK_a = 10{,}26$ y $10{,}29$ respectivamente), y son bajas como para que exista una transferencia de protón en el estado fundamental, mucho se ha discutido sobre la posibilidad de que esto ocurra en el caso de clusters de cresol y amoníaco. Tal como mencionamos en la Sección 5.5 nuestros resultados experimentales no revelan incremento alguno en la variación de χ vs n tal como para justificar la aparición de una GSPT. Ni siquiera para clusters mixtos cresol$(NH_3)_n(H_2O)_m$, en los cuales se logró estudiar tamaños de hasta 8 moléculas de solvente, se advirtió un cambio notorio en χ. Los cálculos y las simulaciones cuánticas realizadas (hasta con 6 moléculas de solvente) tampoco han podido evidenciar una GSPT. Esto no se condice con resultados espectroscópicos recientes [90] hechos en clusters de fenol y amoníaco donde se detecta la aparición gradual de estructuras zwitteriónicas a partir de $n \geq 6$, culminando en $n = 9$. Como los cresoles empleados aquí son algo menos ácidos que el fenol analizado espectroscópicamente ($pK_a = 9{,}99$), tomando en cuenta que no hemos podido formar clusters con más de 4 moléculas de amoníaco, y que nuestros cálculos se limitan a clusters con menos de 6 moléculas de amoníaco, aún existe la posibilidad de que el cresol experimente GSPT en clusters amoniacales de mayor tamaño que los estudiados en esta tesis.

6.5. Conclusiones

Se ha comprobado que la técnica de DE resulta muy sensible para determinar el *estado de agregación* de un cluster y puede usarse para reconocer *cambios de fase* a escala molecular. El cambio que sufren los perfiles de deflexión permite diferenciar con facilidad si se está en presencia de agregados moleculares rígidos o cuasi-líquidos. Más aún, hemos visto que la magnitud del momento dipolar se incrementa sustancialmente cuando el sistema es cuasi-líquido. La propuesta del uso de la DE como herramienta para detectar los *cambios de fase* en nanopartículas aisladas cobra sentido gracias a que la magnitud de los campos usados en los experimentos no alcanza a alterar el ámbito de temperatura asociado a la transición cuasi-sólido $\rightarrow$ cuasi-líquido en clusters de uniones H [97].

Por otro lado, el análisis de los perfiles usando modelos adecuados conduce a una buena estimación de la temperatura del cluster (T_{rot} en el caso de sólidos, y T_{vib} para sistemas cuasi-líquidos). Hemos podido controlar las condiciones de la expansión supersónica adiabática y establecer la posición de muestreo dentro del pulso molecular que nos permite seleccionar a los clusters en base a distintas características: composición, tamaño, temperatura, rigidez, etc.

La caracterización estructural de clusters rígidos ha probado ser dificultosa, pero se ha visto que puede mejorar usando condiciones de expansión más violentas como para disminuir aún más la temperatura rotacional. En esas condiciones, la técnica de DE podría ser capaz de discriminar algunas características estructurales y determinar la abundancia relativa de algunos isómeros, siempre en sistemas de baja complejidad. Se ha visto que la ubicación del vector $\boldsymbol{\mu}$ respecto de los ejes principales de inercia de la partícula no impacta fuertemente sobre la sensibilidad del método.

En el marco de esta tesis se midió la susceptibilidad eléctrica de clusters cuasi-líquidos de *o*- y *p*-cresol con distinto número de moléculas de agua y amoníaco en su estructura. Una vez establecida la temperatura de los clusters en base a la teoría del ensamble evaporativo, las susceptibilidades medidas fueron convertidas en valores de momento dipolar haciendo uso de la teoría de respuesta lineal. En términos absolutos, y de manera general, los valores de μ provenientes del experimento son mayores que los calculados por diferentes métodos. Más allá de los errores atribuibles al cálculo de propiedades eléctricas (altamente sensibles a la distribución de electrones y a la geometría molecular) las diferencias encontradas pueden deberse a una mala asignación de la temperatura de los clusters. Por un lado, debe destacarse que: i) los valores absolutos de μ provenientes de las simulaciones clásicas son fuertemente dependientes de T, particularmente cerca del cambio de *estado de agregación* [97], y ii) las simulaciones fueron hechas 50 K por debajo de lo que señala la teoría del ensamble evaporativo para minimizar la aparición de eventos disociativos. Por otro lado, desde el punto de vista del experimento, también es posible que la temperatura asignada a partir de la teoría mencionada no se corresponda perfectamente con la temperatura real de los clusters.

Mayormente se observa que la polaridad/movilidad de los clusters cresol-agua y cresol-amoníaco se incrementa en función del número de moléculas de solvente. Se observó que los clusters *p*-cresol$(H_2O)_m$ presentan mayor χ que sus homólogos *p*-cresol$(NH_3)_n$, lo cual se ha fundamentado en base a la formación preferencial de *ciclos semiabiertos* de uniones H en los clusters acuosos, mientras que en los clusters amoniacales las moléculas se agrupan de forma diferente, con mayor contribución de interacciones dipolares. Lo anterior puede verse como una consecuencia de que la fuerza del enlace H—O$\cdots$H es mayor que la de H—N$\cdots$H. Los resultados de los clusters de *p*-cresol se han interpretado considerando que

la región polar y la hidrofóbica no interactúan entre sí. Sin embargo, la situación resulta contraria al compararse los valores de χ medidos para *o*-cresol$(H_2O)_m$ y *o*-cresol$(NH_3)_n$, siendo la polaridad/movilidad de los clusters acuosos más baja que la de los amoniacales. Esta observación se ha explicado en base al efecto causado por la proximidad del grupo $-CH_3$, que limita de alguna manera el espacio accesible de la región polar. La movilidad restringida de las moléculas de solvente en los clusters de *o*-cresol es particularmente importante en el caso de H_2O, donde la disminución de la polaridad/movilidad se ha interpretado en base al cerramiento de ciclos de uniones H y la formación de estructuras más compactas. La menor movilidad del agua en clusters de *o*-cresol también se ha reflejado en los valores calculados de la función de partición vibracional. Por otro lado, los clusters amoniacales de *o*-cresol se muestran menos influenciados por la presencia del grupo $-CH_3$, lo que sugiere que éstos permanecen desordenados.

La descripción anterior se sustenta por medio de cálculos que cuantifican el número de uniones H en los clusters, en los cuales se muestra una mayor preponderancia a que se formen uniones translineales entre moléculas de agua que entre moléculas de amoníaco.

Una observación importante que puede hacerse respecto de los clusters acuosos de *p*- y *o*-cresol es el salto notorio que se produce en el valor de μ al incrementarse el tamaño de los clusters de $m = 2$ a $m = 3$. Esto constituye un argumento en favor de que la estructura cíclica triangular ($m = 2$) tiene preponderancia en las condiciones del experimento. Por el contrario, la polaridad de los clusters amoniacales de *p*- y *o*-cresol crece de manera suave en función del número de moléculas de solvente, sin que se evidencie la aparición de estructuras estables de alta simetría.

La formación de clusters mixtos con H_2O y NH_3 conduce, en términos generales, a clusters con polaridades intermedias entre las de los clusters binarios. En particular, la incorporación de 1 o 2 moléculas de amoníaco en clusters acuosos son suficientes para alcanzar la polaridad de los clusters amoniacales. Esto sugiere que la presencia de las moléculas NH_3 desbaratan la formación de ciclos, que constituyen el motivo estructural característico de los clusters de uniones H—O$\cdots$H.

Por último, los experimentos de DE no han aportado evidencia en favor de que exista la transferencia de H^+ en clusters amoniacales y mixtos de cresol, en su estado fundamental, y dentro de los tamaños estudiados. Este hecho ha sido corroborado mediante estudios mecanocuánticos, que involucran la optimización de la geometría de las estructuras relevantes, y la simulación de la reacción de transferencia ácido-base desde el grupo –OH del cresol hacia el entorno del solvente.

Apéndice A: Rotor clásico

El Lagrangiano de un rotor rígido polar en presencia de un campo eléctrico $\boldsymbol{F}'$ se puede expresar como

$$L = \sum_{i=1}^{3} \frac{I_i}{2}\Omega_i^2 + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}' \tag{A-1}$$

donde $\Omega_i (i = x, y, z)$, I_i y $\boldsymbol{\mu}$ representan la velocidad angular, el momento de inercia y el momento dipolar permanente, y $\mathbf{F}'$ simboliza el campo eléctrico; todas las variables de la ecuación se expresan en las coordenadas internas de la partícula.

El cálculo del segundo término de la ecuación A-1 requiere conocer la matriz instantánea de rotación Q que vincula el sistema de coordenadas de la partícula con el sistema de coordenadas del laboratorio. Expresada en la representación de cuaterniones $q = (q_0, q_1, q_2, q_3)$, la matriz que pasa del sistema de coordenadas del laboratorio a las coordenadas de la partícula es

$$Q = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \tag{A-2}$$

En esta representación, las ecuaciones de movimiento resultan de la expresión

$$\frac{dq}{dt} = \mathcal{M}\Omega \tag{A-3}$$

donde

$$\mathcal{M} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \tag{A-4}$$

y

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 \\ \Omega_x \\ \Omega_y \\ \Omega_z \end{pmatrix} \tag{A-5}$$

Finalmente, la derivada temporal de las componentes de la velocidad angular viene dada por las expresiones

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega_x}{dt} &= \frac{I_y - I_z}{I_x}\Omega_y\Omega_z - \frac{\mu_z F'_y - \mu_y F'_z}{I_x} \\ \frac{d\Omega_y}{dt} &= \frac{I_z - I_x}{I_y}\Omega_z\Omega_x - \frac{\mu_x F'_z - \mu_z F'_x}{I_y} \\ \frac{d\Omega_z}{dt} &= \frac{I_x - I_y}{I_z}\Omega_x\Omega_z - \frac{\mu_y F'_x - \mu_x F'_y}{I_z} \end{aligned} \tag{A-6}$$

donde la ecuación

$$\begin{pmatrix} F'_x \\ F'_y \\ F'_z \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} \tag{A-7}$$

vincula el campo expresado en las coordenadas internas de la partícula ($\mathbf{F}'$) con el campo en las coordenadas del laboratorio ($\mathbf{F}$).

La representación de cuaterniones resulta conveniente frente a la descripción basada en los ángulos de Euler porque evita la aparición de singularidades para $\theta = 0$ y $\theta = \pi/2$.

El conjunto de ecuaciones A-3 a A-7 se resuelve numéricamente aplicando el método de Runge-Kutta de quinto orden con un paso temporal adaptativo. [170]

Apéndice B: Configuración "Dos alambres"

La forma de los electrodos (configuración de "dos alambres" [131, 171]) es tal que el campo generado posee un gradiente constante según el eje z. El análogo magnético de esta configuración[II] es generado haciendo circular una corriente eléctrica (en sentido opuesto) a través de dos alambres paralelos. En la Figura B-1(b) se muestra la disposición de los dos alambres, separados a una distancia $2a$. En ausencia de materiales ferromagnéticos, el campo magnético en todo punto del espacio puede calcularse utilizando la ecuación de Ampere. Ubicando el eje de coordenadas en la mediatriz del segmento que une los centros de ambos alambres, el campo magnético y su gradiente pueden expresarse según:

$$\begin{aligned} H &= 2I\frac{2a}{r_1 r_2} \\ \frac{\partial H}{\partial z} &= -2I\frac{2a}{r_1^3 r_2^3}\left(r_1^2 + r_2^2\right) z. \end{aligned} \tag{B-1}$$

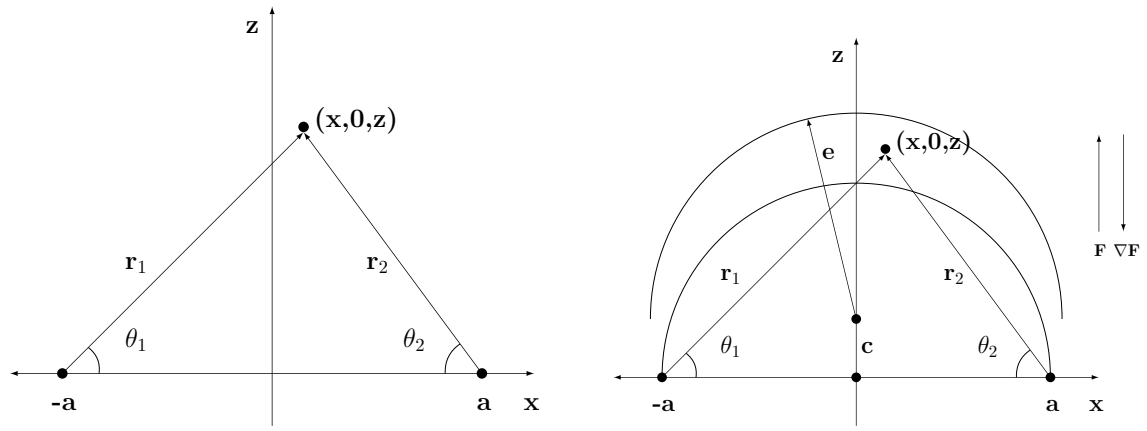
Los valores de campo eléctrico y gradiente de campo eléctrico que se obtienen al aplicar un potencial sobre esta geometría pueden calcularse analíticamente [149], respondiendo a las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{F} = \frac{A}{2}\left[\frac{(-z, 0, x+a)}{r_1^2} + \frac{(z, 0, -[x-a])}{r_2^2}\right] \tag{B-2}$$

$$F_z = \frac{Aa}{r_1 r_2}, \tag{B-3}$$

donde $2a$ representa la distancia entre la posición virtual de 2 polos puntuales (alambres) y A se expresa en términos de las dimensiones de los electrodos (ver Figura B-1(b)) y de la diferencia de potencial aplicada V de la siguiente forma,

[II] Desarrollado por Rabi [172] para determinar el momento magnético del protón.



(a) Configuración de 2 alambres versión magnética. El valor del campo en (x,0,z) se calcula con la ecuación B-1.

(b) Configuración de 2 alambres versión eléctrica. La separación entre los centros de curvatura es **c** y el radio del electrodo cóncavo es **e**.

Figura B-1. Esquema de las configuraciones magnética y eléctrica de los electrodos de deflexión

$$A = \frac{-V}{\arctan(a/a) - \arctan((c+e)/a)}. \tag{B-4}$$

Descomponiendo **F** en sus tres componentes tenemos,

$$\begin{aligned}
F_x &= -\frac{\partial U}{\partial x}\bigg| = \frac{A}{2}\left[\frac{-z}{(x+a)^2}\,\frac{1}{1+\frac{z^2}{(x+a)^2}} + \frac{z}{(x-a)^2}\,\frac{1}{1+\frac{z^2}{(x-a)^2}}\right] \\
&= \frac{A}{2}\left[\frac{-z}{r_1^2} + \frac{z}{r_2^2}\right] = \frac{A}{2r_1^2r_2^2}\left[z(r_2^2 - r_1^2)\right] = \frac{A}{2r_1^2r_2^2}\,4zax \\
F_y &= -\frac{\partial U}{\partial y}\bigg| = 0 \\
F_z &= -\frac{\partial U}{\partial z}\bigg| = \frac{A}{2}\left[\frac{1}{y+a}\,\frac{1}{1+\frac{z^2}{(x+a)^2}} - \frac{1}{x-a}\,\frac{1}{1+\frac{z^2}{(x-a)^2}}\right] \\
&= \frac{A}{2}\left[\frac{x+a}{r_1^2} + \frac{x-a}{r_2^2}\right] = \frac{A}{2r_1^2r_2^2}\left[(x+a)r_2^2 - r_1^2(x-a)\right] = \frac{A}{2r_1^2r_2^2}\,2a[z^2 - x^2 + a^2].
\end{aligned} \tag{B-5}$$

Finalmente derivando la ecuación B-3 respecto a las 3 componentes cartesianas se obtiene,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_z}{\partial z} &= \frac{-Aa}{r_1^2r_2^2} = \frac{-Aa}{r_1^3r_2^3}\,(r_1^2 + r_2^2)\,z \\
\frac{\partial F_z}{\partial y} &= 0 \\
\frac{\partial F_z}{\partial x} &= \frac{-Aa}{r_1^3r_2^3}\,(r_1^2(x-a) + r_2^2(x+a))
\end{aligned} \tag{B-6}$$

Bibliografía

[1] T. S. Zwier, The Spectroscopy of Solvation in Hydrogen-Bonded Aromatic Clusters, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 205–241.

[2] K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi, P. Milani, Cluster Beam Deposition: a Tool for Nanoscale Science and Technology, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, R439.

[3] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, J. Sadlej, Structure and Spectra of Three-Dimensional $(H_2O)_n$ Clusters, $n = 8, 9, 10$, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578–2581.

[4] K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, Terahertz Laser Vibration-Rotation Tunneling Spectroscopy and Dipole Moment of a Cage Form of the Water Hexamer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8995–9010.

[5] W. Lin, J.-x. Han, L. K. Takahashi, J. G. Loeser, R. J. Saykally, Terahertz Vibration-Rotation-Tunneling Spectroscopy of the Ammonia Dimer. II. A-E States of an Out-of-Plane Vibration and an In-Plane Vibration, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9680–9687.

[6] A. J. Fleisher, P. J. Morgan, D. W. Pratt, Charge transfer by electronic excitation: Direct measurement by high resolution spectroscopy in the gas phase, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 211101.

[7] G. Scoles, Atomic and molecular beam methods, Oxford University Press-New York, **1988**.

[8] S. Xu, J. M. Nilles, K. H. Bowen, Zwitterion Formation in Hydrated Amino Acid, Dipole Bound Anions: How Many Water Molecules Are Required?, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10696–10701.

[9] C. Lee, C. Sosa, M. Planas, J. J. Novoa, A theoretical study of the ionic dissociation of HF, HCl, and H_2S in water clusters, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7081–7085.

[10] T. S. Zwier, Squeezing the Water out of HCl (aq), *Science* **2009**, *324*, 1522–1523.

[11] A. Gutberlet, G. Schwaab, O. Birer, M. Masia, A. Kaczmarek, H. Forbert, M. Havenith, D. Marx, Aggregation-induced dissociation of $HCl(H_2O)_4$ below 1 K: The smallest droplet of acid, *Science* **2009**, *324*, 1545–1548.

[12] J. V. Coe, Connecting cluster anion properties to bulk: ion solvation free energy trends with cluster size and the surface vs internal nature of iodide in water clusters, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2055–2063.

[13] A. W. Castleman, R. G. Keesee, Ionic clusters, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 589–618.

[14] S. K. Pal, J. Peon, B. Bagchi, A. H. Zewail, Biological water: femtosecond dynamics of macromolecular hydration, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12376–12395.

[15] M. Kohtani, M. F. Jarrold, The Initial Steps in the Hydration of Unsolvated Peptides: Water Molecule Adsorption on Alanine-Based Helices and Globules, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11148–11158.

[16] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The hydrogen bond, WH Freeman, **1960**.

[17] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy, Hydrogen bond; recent developments in theory and experiments, North-Holland Publishing Company, **1976**.

[18] A. Buckingham, D. Hadzi, Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding, Wiley, New York, NY, **1997**.

[19] S. Scheiner, Hydrogen bonding. A theoretical perspective, Oxford University Press, **1997**.

[20] N. Miura, H. Yamada, A. Moon, Intermolecular vibrational study in liquid water and ice by using far infrared spectroscopy with synchrotron radiation of MIRRORCLE 20, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2010**, *77*, 1048–1053.

[21] F. N. Keutsch, M. G. Brown, P. B. Petersen, R. J. Saykally, M. Geleijns, A. van der Avoird, Terahertz vibration–rotation–tunneling spectroscopy of water clusters in the translational band region of liquid water, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3994.

[22] F. N. Keutsch, R. J. Saykally, Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2001**, *98*, 10533–10540.

[23] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, The Water Dipole Moment in Water Clusters, *Science* **1997**, *275*, 814–817.

[24] T. R. Dyke, J. S. Muenter, Molecular Beam Electric Deflection Studies of Water Polymers, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 5011–5012.

[25] C. Lee, H. Chen, G. Fitzgerald, Structures of the water hexamer using density functional methods, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4472–4473.

[26] C. Pérez, M. T. Muckle, D. P. Zaleski, N. A. Seifert, B. Temelso, G. C. Shields, Z. Kisiel, B. H. Pate, Structures of Cage, Prism, and Book Isomers of Water Hexamer from Broadband Rotational Spectroscopy, *Science* **2012**, *336*, 897–901.

[27] M. N. Slipchenko, K. E. Kuyanov, B. G. Sartakov, A. F. Vilesov, Infrared intensity in small ammonia and water clusters, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 241101.

[28] F. S. Csajka, D. Chandler, Transition Pathways in a Many-body System: Application to Hydrogen-bond Breaking in Water, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1125–1133.

[29] K. Nauta, R. E. Miller, Formation of Cyclic Water Hexamer in Liquid Helium: The Smallest Piece of Ice, *Science* **2000**, *287*, 293–295.

[30] J. D. D. Nelson, G. T. Fraser, W. Klemperer, Ammonia dimer: A surprising structure, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 6201–6208.

[31] J. D. D. Nelson, W. Klemperer, G. T. Fraser, F. J. Lovas, R. D. Suenram, Ammonia dimer: Further structural studies, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6364–6372.

[32] J. G. Loeser, C. A. Schmuttenmaer, R. C. Cohen, M. J. Elrod, D. W. Steyert, R. J. Saykally, R. E. Bumgarner, G. A. Blake, Multidimensional hydrogen tunneling dynamics in the ground vibrational state of the ammonia dimer, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4727–4749.

[33] W. Lin, J.-X. Han, L. K. Takahashi, J. G. Loeser, R. J. Saykally, Terahertz Vibration-Rotation-Tunneling Spectroscopy of the Ammonia Dimer: Characterization of an out of Plane Vibration, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8011–8016.

[34] A. van der Avoird, E. H. T. Olthof, P. E. S. Wormer, Is the NH_3-NH_3 Riddle Solved?, *Faraday Discuss* **1994**, *97*, 43–55.

[35] E. H. T. Olthof, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, Structure, internal mobility, and spectrum of the ammonia dimer: Calculation of the vibration-rotation-tunneling states, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8430–8442.

[36] P. E. Janeiro-Barral, M. Mella, E. Curotto, Structure and energetics of ammonia clusters $(NH_3)_n$ $(n = 3 - 20)$ investigated using a rigid-polarizable model derived from ab initio calculations, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2888–2898.

[37] M. N. Slipchenko, B. G. Sartakov, A. F. Vilesov, S. S. Xantheas, Study of NH Stretching Vibrations in Small Ammonia Clusters by Infrared Spectroscopy in He Droplets and ab initio Calculations, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7460–7471, pMID: 17530831.

[38] S. Süzer, L. Andrews, FTIR Spectra of Ammonia Clusters in Noble Gas Matrices, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5131–5140.

[39] B. Heijmen, A. Bizzarri, S. Stolte, J. Reuss, IR Excitation and dissociation of $(NH_3)_n$,(n= 2, 3, 4, 5) and $ArNH_3$, *Chem. Phys.* **1988**, *126*, 201–211.

[40] H. Kandau, H. Sudrajat, A. Napitupulu, S. Khairi, Z. Al-Fatony, H. Siagian, Ab Initio Study of Ammonia Clusters:$(NH_3)_n$ $(n = 2 - 6)$, *Indonesian Journal of Chemistry* **2010**, *8*, 392–396.

[41] T. S. Almeida, K. Coutinho, B. J. C. Cabral, S. Canuto, Electronic Properties of Liquid Ammonia: a Sequential Molecular Dynamics/Quantum Mechanics Approach, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 014506.

[42] H. Thompson, J. C. Wasse, N. T. Skipper, S. Hayama, D. T. Bowron, A. K. Soper, Structural Studies of Ammonia and Metallic Lithium-Ammonia Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2572–2581.

[43] M. Schütz, S. Brdarski, P.-O. Widmark, R. Lindh, G. Karlström, The water dimer interaction energy: Convergence to the basis set limit at the correlated level, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4597–4605.

[44] J. Stalring, M. Schütz, R. Lindh, G. Karlstrom, P.-O. Widmark, The Ammonia Dimer Equilibrium Dissociation Energy: Convergence to the Basis Set Limit at the Correlated Level, *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 3389–3399.

[45] D. Swiatla-Wojcik, Evaluation of the Criteria of Hydrogen Bonding in Highly Associated Liquids, *Chem. Phys.* **2007**, *342*, 260–266.

[46] J. L. Neill, K. O. Douglass, B. H. Pate, D. W. Pratt, Next generation techniques in the high resolution spectroscopy of biologically relevant molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7253–7262.

[47] K. D. Bonin, V. V. Kresin, Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules, and clusters, World Scientific, **1997**.

[48] H. Stapelfeldt, H. Sakai, E. Constant, P. Corkum, Deflection of Neutral Molecules Using the Nonresonant Dipole Force, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2787–2790.

[49] T. J. McCarthy, M. T. Timko, D. R. Herschbach, Manipulation of slow molecular beams by static external fields, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133501.

[50] M. Broyer, R. Antoine, E. Benichou, I. Compagnon, P. Dugourd, D. Rayane, Structure of nano-objects through polarizability and dipole measurements, *C. R. Phys.* **2002**, *3*, 301–317.

[51] R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, G. Breaux, F. C. Hagemeister, D. Pippen, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold, Electric Susceptibility of Unsolvated Glycine-Based Peptides, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6737–6741.

[52] R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, G. Breaux, F. Hagemeister, D. Pippen, R. Hudgins, M. F. Jarrold, Electric Dipole Moments and Conformations of Isolated Peptides, *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 583–587.

[53] E. R. Batista, S. S. Xantheas, H. Jónsson, Multipole moments of water molecules in clusters and ice I_h from first principles calculations, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6011–6015.

[54] G. Maroulis, Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the calculation of electric polarizability, vol. 1, Imperial College Print, **2006**.

[55] L. Wang, J. Zhao, H. Fang, Water Clusters Confined in Nonpolar Cavities by Ab Initio Calculations, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11779–11785.

[56] P. Qian, L.-n. Lu, W. Song, Z.-z. Yang, Study of water clusters in the $n = 2 - 34$ size regime, based on the ABEEM/MM model, *Theor. Chem. Acc.* **2009**, *123*, 487–500.

[57] B. D. Kay, A. W. Castleman, Molecular beam electric deflection study of the hydrogen-bonded water, methanol, and ethanol clusters $(H_2O)_N$, $(CH_3OH)_N$, and $(C_2H_5OH)_N$, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4867–4868.

[58] J. A. Odutola, T. R. Dyke, B. J. Howard, J. S. Muenter, Molecular beam electric deflection study of ammonia polymers, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4884–4886.

[59] R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia, V. V. Kresin, Electric Dipole Moments of Water Clusters from a Beam Deflection Measurement, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 123401.

[60] J. Rodriguez, D. Laria, E. Marceca, D. A. Estrin, Isomerization, Melting, and Polarity of Model Water Clusters: $(H_2O)_6$ and $(H_2O)_8$, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9039–9047.

[61] A. Carrera, M. Mobbili, G. Moriena, E. Marceca, Thermal effects on the electric deflection of toluene molecules, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *467*, 14–17.

[62] S. Schäfer, R. Schäfer, Dielectric Response of Germanium Clusters, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 205211.

[63] M. Abd El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane, P. Dugourd, Asymmetric Top Rotors in Electric fields: Influence of Chaos and Collisions in Molecular Beam Deflection Experiments, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8507–8514.

[64] R. Antoine, M. A. El Rahim, M. Broyer, D. Rayane, P. Dugourd, Asymmetric Top Rotors in Electric Fields. II. Influence of Internal Torsions in Molecular Beam Deflection Experiments, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10006–10011.

[65] I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, Vibration induced electric dipole in a weakly bound molecular complex, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 253001.

[66] P. Poulain, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, Monte Carlo Simulations of Flexible Molecules in a Static Electric Field: Electric Dipole and Conformation, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 1–6.

[67] K. Mizuse, H. Hasegawa, N. Mikami, A. Fujii, Infrared and Electronic Spectroscopy of Benzene-Ammonia Cluster Radical Cations $[C_6H_6(NH_3)_{1,2}]^+$: Observation of Isolated and Microsolvated sigma-Complexes, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11060–11069.

[68] A. L. Sobolewski, W. Domcke, Photoinduced Electron and Proton Transfer in Phenol and its Clusters with Water and Ammonia, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9275–9283.

[69] A. Fujii, K. Mizuse, Infrared spectroscopic studies on hydrogen-bonded water networks in gas phase clusters, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *32*, 266–307.

[70] M. Pohl, M. Schmitt, K. Kleinermanns, Microscopic Shifts of Size-Assigned *p*-cresol/H_2O-Cluster Spectra, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1717–1723.

[71] A. Schiefke, C. Deusen, C. Jacoby, M. Gerhards, M. Schmitt, K. Kleinermanns, P. Hering, Structure and Vibrations of the Phenol-Ammonia Cluster, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9197–9204.

[72] M. Schmitt, C. Jacoby, M. Gerhards, C. Unterberg, W. Roth, K. Kleinermanns, Structures and Vibrations of phenol$(NH_3)_{2-4}$ Clusters, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2995–3001.

[73] K. Mizuse, T. Hamashima, A. Fujii, Infrared Spectroscopy of Phenol-$(H_2O)_{n>10}$: Structural Strains in Hydrogen Bond Networks of Neutral Water Clusters, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12134–12141.

[74] S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii, N. Mikami, OH Stretching Vibrations of Phenol-$(H_2O)_n$ ($n = 1 - 3$) Complexes Observed by IR-UV Double-Resonance Spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 347–352.

[75] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, N. Mikami, Size-Selected Vibrational Spectra of Phenol-$(H_2O)_n$ ($n = 1 - 4$) Clusters Observed by IR–UV Double Resonance and Stimulated Raman-UV Double Resonance Spectroscopies, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 408–419.

[76] C. Janzen, D. Spangenberg, W. Roth, K. Kleinermanns, Structure and vibrations of phenol$(H_2O)_{7,8}$ studied by infrared-ultraviolet and ultraviolet-ultraviolet double-resonance spectroscopy and ab initio theory, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9898–9907.

[77] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, C. A. Arrington, T. S. Zwier, S. Y. Fredericks, K. D. Jordan, Infrared Spectrum of a Molecular Ice Cube: The S_4 and D_{2d} Water Octamers in Benzene-$(\text{Water})_8$, *Science* **1997**, *276*, 1678–1681.

[78] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, F. C. Hagemeister, C. A. Arrington, T. S. Zwier, S. Y. Fredericks, J. T. W. III, K. D. Jordan, Resonant ion-dip infrared spectroscopy of the S_4 and D_{2d} water octamers in benzene-$(\text{water})_8$ and benzene_2-$(\text{water})_8$, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6601–6614.

[79] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, F. C. Hagemeister, T. S. Zwier, J. T. W. III, K. D. Jordan, Resonant ion-dip infrared spectroscopy of benzene-$(\text{water})_9$: Expanding the cube, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2290–2303.

[80] R. N. Pribble, T. S. Zwier, Size-Specific Infrared Spectra of Benzene-$(H_2O)_n$ Clusters ($n = 1$ through 7): Evidence for Noncyclic $(H_2O)_n$ Structures, *Science* **1994**, *265*, 75–79.

[81] R. N. Pribble, F. C. Hagemeister, T. S. Zwier, Resonant Ion-Dip Infrared Spectroscopy of Benzene-$(\text{methanol})_m$ Clusters with $m = 1 - 6$, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2145–2157.

[82] G. Pino, A. Oldani, E. Marceca, M. Fujii, S. Ishiuchi, M. Miyazaki, M. Broquier, C. Dedonder, C. Jouvet, Excited state hydrogen transfer dynamics in substituted phenols and their complexes with ammonia: $\pi\pi^*$-$\pi\sigma^*$ energy gap propensity and *ortho*-substitution effect, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 124313.

[83] L. Pauling, Note on the Interpretation of the Infra-red Absorption of Organic Compounds Containing Hydroxyl and Imino Groups, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 94–98.

[84] A. Fujii, G. Patwari, T. Ebata, N. Mikami, Vibrational spectroscopic evidence of unconventional hydrogen bonds, *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *220*, 289–312.

[85] M. Eigen, Proton Transfer, Acid-Base Catalysis, and Enzymatic Hydrolysis. Part I: Elementary Processes, *Angewandte Chemie International Edition* **1964**, *3*, 1–19.

[86] J. Syage, Picosecond Photoelectron Studies of Cluster Dynamics, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **1994**, *30*, 1–12.

[87] W. Domcke, A. L. Sobolewski, Unraveling the Molecular Mechanisms of Photoacidity, *Science* **2003**, *302*, 1693–1694.

[88] S. Martrenchard-Barra, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, D. Solgadi, M. Vervloet, G. Grégoire, I. Dimicoli, Proton-transfer reaction in the ground state of phenol-ammonia clusters: an experimental study, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 173–179.

[89] W. Siebrand, M. Z. Zgierski, Z. K. Smedarchina, M. Vener, J. Kaneti, The structure of phenol-ammonia clusters before and after proton transfer. A theoretical investigation, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 47–52.

[90] M. Miyazaki, A. Kawanishi, I. Nielsen, I. Alata, S.-i. Ishiuchi, C. Dedonder, C. Jouvet, M. Fujii, Ground State Proton Transfer in Phenol-$(NH_3)_n$ (n $\leq$ 11) Clusters Studied by Mid-IR Spectroscopy in 3-10 μm range, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1522–1530.

[91] H. Kallmann, F. Reiche, Über den Durchgang bewegter Moleküle durch inhomogene Kraftfelder, *Zeitschrift für Physik* **1921**, *6*, 352–375.

[92] W. Gerlach, O. Stern, Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld, *Z. Physik* **1922**, *9*, 349–352.

[93] E. Wrede, Über die Ablenkung von Molekularstrahlen elektrischer Dipolmoleküle im inhomogenen elektrischen Feld, *Zeitschrift für Physik* **1927**, *44*, 261–268.

[94] M. Eckert, G. Zundel, Proton Polarizability, Dipole Moment, and Proton Transitions of an $AH\cdots B \rightleftharpoons A^- \cdots H^+B$ Proton-Transfer Hydrogen Bond as a Function of an External Electrical Field: An ab Initio SCF Treatment, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5170–5177.

[95] M. Eckert, G. Zundel, Energy surfaces and proton polarizability of hydrogen-bonded chains: An ab initio treatment with respect to the charge conduction in biological systems, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7016–7023.

[96] P. Langevin, Sur la théorie du magnetisme, *J. Phys. Theor. Appl.* **1905**, *4*, 678.

[97] J. Gelman-Constantin, M. Carignano, I. Szleifer, E. Marceca, H. Corti, Structural transitions and dipole moment of water clusters $(H_2O)_{n=4-100}$, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 024506.

[98] D. Dubov, A. Vostrikov, Dipole moment of a small water cluster. The effect of size, temperature, and electric field, *JETP Letters* **2010**, *92*, 28–32.

[99] A. Vegiri, S. V. Schevkunov, A Molecular Dynamics Study of Structural Transitions in Small Water Clusters in the Presence of an External Electric Field, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4175–4185.

[100] R. Moro, J. Bulthuis, J. Heinrich, V. V. Kresin, Electrostatic Deflection of the Water Molecule: A Fundamental Asymmetric Rotor, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **2007**, *75*, 013415.

[101] I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, Permanent Electric Dipole of Gas-Phase p-Amino Benzoic Acid, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3036–3039.

[102] S. Schäfer, S. Heiles, J. A. Becker, R. Schäfer, Electric Deflection Studies on Lead Clusters, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 044304.

[103] R. Fraser, Molecular rays, Cambridge University Press, **1931**.

[104] J. Rost, J. Griffin, B. Friedrich, D. Herschbach, Pendular States and Spectra of Oriented Linear Molecules, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1299.

[105] E. Benichou, A. R. Allouche, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, M. Bourgoin, M. Broyer, P. Dugourd, G. Hadinger, D. Rayane, Non Perturbative Approach for a Polar and Polarizable Linear Molecule in an Inhomogeneous Electric Field: Application to Molecular Beam Deviation Experiments, *Eur. Phys. J. D* **2000**, *10*, 233.

[106] P. Dugourd, I. Compagnon, F. Lepine, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, Beam deviation of large polar molecules in static electric fields: theory and experiment, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 511–517.

[107] P. Dugourd, R. Antoine, M. A. E. Rahim, D. Rayane, M. Broyer, F. Calvo, Molecular Dynamics Simulations of Molecular Beam Deflection Experiments, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 13–16.

[108] D. Chandler, Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly, *Nature* **2005**, *437*, 640–647.

[109] B. Brutschy, The structure of microsolvated benzene derivatives and the role of aromatic substituents, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 3891–3920.

[110] A. A. Bakulin, M. S. Pshenichnikov, H. J. Bakker, C. Petersen, Hydrophobic Molecules Slow Down the Hydrogen-Bond Dynamics of Water, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1821–1829.

[111] Z. Zhang, L. Piatkowski, H. J. Bakker, M. Bonn, Communication: Interfacial Water Structure Revealed by Ultrafast Two-Dimensional Surface Vibrational Spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 021101.

[112] M. D. Fayer, Dynamics of Water Interacting with Interfaces, Molecules, and Ions., *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 3–14.

[113] H. J. Bakker, J. L. Skinner, Vibrational Spectroscopy as a Probe of Structure and Dynamics in Liquid Water, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1498–1517.

[114] J. L. Skinner, P. A. Pieniazek, S. M. Gruenbaum, Vibrational Spectroscopy of Water at Interfaces, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 93–100.

[115] T. C. Cheng, B. Bandyopadhyay, J. D. Mosley, M. A. Duncan, IR Spectroscopy of Protonation in Benzene-Water Nanoclusters: Hydronium, Zundel, and Eigen at a Hydrophobic Interface, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13046–13055.

[116] M. Nakahara, Y. Yoshimoto, Hydrophobic Slowdown and Hydrophilic Speedup of Water Rotation in Supercooled Aqueous Solutions of Benzene and Phenol, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10698–10700.

[117] A. Bagno, Probing the Solvation Shell of Organic Molecules by Intermolecular ^{1}H NOESY, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 790–795.

[118] S. G. Estácio, B. C. Cabral, Born-Oppenheimer Molecular Dynamics of Phenol in a Water Cluster, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *456*, 170–175.

[119] E. L. Knuth, Dimer-formation rate coefficients from measurements of terminal dimer concentrations in free-jet expansions, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3515–3525.

[120] O. F. Hagena, W. Obert, Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1793–1802.

[121] O. F. Hagena, Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows, *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 101–116.

[122] D. Coe, F. Robben, L. Talbot, R. Cattolica, Rotational Temperatures in Nonequilibrium Free Jet Expansion of Nitrogen, *Phys. Fluids* **1980**, *23*, 706–714.

[123] M. Gerhards, B. Kimpfel, M. Pohl, M. Schmitt, K. Kleinermanns, Vibronic spectroscopy of jet-cooled hydrogen-bonded clusters, *J. Mol. Struct.* **1992**, *270*, 301–324.

[124] J. Bowlan, A. Liang, W. A. de Heer, How Metallic are Small Sodium Clusters?, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 043401.

[125] C. E. Klots, Evaporation from small particles, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5864–5868.

[126] G. N. Makarov, Cluster temperature. Methods for its measurement and stabilization, *Physics-Uspekhi* **2008**, *51*, 319.

[127] C. P. Schulz, C. Bobbert, T. Shimosato, K. Daigoku, N. Miura, K. Hashimoto, Electronically Excited States of Sodium–Water Clusters, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11620–11629.

[128] C. Nitsch, C. Schulz, A. Gerber, W. Zimmermann-Edling, I. Hertel, Photoionization studies of free sodium ammonia clusters, *Z. Phys. D: Atoms, Mol. Clusters* **1992**, *22*, 651–658.

[129] G. Torchet, P. Schwartz, J. Farges, M. De Feraudy, B. Raoult, Structure of Solid Water Clusters Formed in a Free Jet Expansion, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 6196–6202.

[130] W. Gerlach, O. Stern, Das magnetische Moment des Silberatoms, *Z. Physik* **1922**, *9*, 353–355.

[131] N. F. Ramsey, Molecular Beams, Oxford University Press - Amen House - London, **1956**.

[132] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley - New York, 3ra. ed., **1967**.

[133] P. Debye, Polar Molecules, Dover, New York, **1945**.

[134] X. Xu, S. Yin, R. Moro, W. A. de Heer, Magnetic Moments and Adiabatic Magnetization of Free Cobalt Clusters, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 237209.

[135] J. Bulthuis, J. A. Becker, R. Moro, V. V. Kresin, Orientation of Dipole Molecules and Clusters Upon Adiabatic Entry into an External Field, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 024101.

[136] A. Schawlow, C. H. Townes, Microwave spectroscopy, Dover Publications, Inc., **1975**.

[137] S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger, R. Schäfer, Structure and Electric Properties of $(Sn)_N$ Clusters ($N = 6 - 20$) from Combined Electric Deflection Experiments and Quantum Theoretical Studies, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12312–12319.

[138] G. Bertsch, N. Onishi, K. Yabana, Magnetization of ferromagnetic clusters, *Z. Phys. D: Atoms, Mol. Clusters* **1995**, *34*, 213–217.

[139] G. Bertsch, K. Yabana, Cold cluster ferromagnetism, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1994**, *49*, 1930.

[140] M. Schnell, C. Herwig, J. Becker, Analysis of semiconductor cluster beam polarization taking small permanent dipole moments into account, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1003–1030.

[141] B. S. Ray, Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels, *Z. Phys A: Hadron. Nucl.* **1932**, *78*, 74–91.

[142] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Mecánica, vol. 1, Editorial Reverté, S.A. - Barcelona, 2da. ed., **1991**.

[143] W. G. Harter, C. W. Patterson, Rotational energy surfaces and high-J eigenvalue structure of polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4241–4261.

[144] F. W. Farley, G. M. McClelland, Orientational Dielectric Relaxation of Collisionless Molecules, *Science* **1990**, *247*, 1572–1575.

[145] D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frécon, M. Broyer, Polarizability of KC_{60}: Evidence for Potassium Skating on the C_{60} Surface, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1962–1965.

[146] F. Baletto, R. Ferrando, Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects, *Reviews of Modern Physics* **2005**, *77*, 371–423, cited By (since 1996): 631.

[147] R. Lovett, Describing phase coexistence in systems with small phases, *Rep. Prog. Phys.* **2007**, *70*, 195.

[148] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150–1157.

[149] G. Moriena, Polaridad de nanoagregados acuosos. Deflexión eléctrica en haces moleculares., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, **2006**.

[150] D. Solgadi, C. Jouvet, A. Tramer, Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Spectra and Ionization Thresholds of Phenol-(ammonia)$_n$ Clusters, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3313–3315.

[151] G. Myszkiewicz, W. L. Meerts, C. Ratzer, M. Schmitt, The structure of 4-methylphenol and its water cluster revealed by rotationally resolved UV spectroscopy using a genetic algorithm approach, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 044304.

[152] Álvaro Carrera, Deslocalización electrónica en clusters de solventes polares. Estudios experimentales en haces moleculares., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, **2009**.

[153] L. Verlet, Computer "experiments"on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.

[154] D. Case, T. Darden, I. T.E. Cheatham, C. Simmerling, J. Wang, R. Duke, R. Luo, K. Merz, B. Wang, D. Pearlman, M. Crowley, S. Brozell, V. Tsui, H. Gohlke, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, P. Beroza, C. Schafmeister, J. Caldwell, W. Ross, P. Kollman, AMBER 8, **2004**.

[155] R. W. Impey, M. L. Klein, A simple intermolecular potential for liquid ammonia, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 579–582.

[156] G. Sciaini, Fenómenos de Solvatación y Fotoexcitación de KI en NH_3 supercrítico., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, **2006**.

[157] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. J. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox,

T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Gaussian Inc.: Pittsburg PA, **1998**.

[158] M. C. González Lebrero, Simulación computacional de propiedades químicas mediante técnicas QM-MM., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, **2006**.

[159] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.

[160] E. Sundén, Thermal properties of clusters and molecules- Experiments on evaporation, thermionic emission, and radiative cooling, Tesis Doctoral, University of Gothenburg, **2012**.

[161] S. A. Kudchadker, A. P. Kudchadker, R. Wilhoit, B. J. Zwolinski, Ideal gas thermodynamic properties of phenol and cresols, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1978**, *7*, 417–423.

[162] C. Tanner, C. Manca, S. Leutwyler, Probing the Threshold to H Atom Transfer Along a Hydrogen-Bonded Ammonia Wire, *Science* **2003**, *302*, 1736–1739.

[163] L. S. Bartell, J. Huang, Supercooling of Water below the Anomalous Range near 226 K, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7455–7457.

[164] J. Huang, L. S. Bartell, Kinetics of Homogeneous Nucleation in the Freezing of Large Water Clusters, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3924–3931.

[165] J. A. Odutola, T. A. Hu, D. Prinslow, S. E. O'dell, T. R. Dyke, Water dimer tunneling states with K = 0, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5352–5361.

[166] S. J. Humphrey, D. W. Pratt, Acid–base chemistry in the gas phase: The trans-1-naphthol.NH_3 complex in its S_0 and S_1 electronic states, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8332–8340.

[167] M. Levitt, M. F. Perutz, Aromatic rings act as hydrogen bond acceptors, *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 751–754.

[168] L. Qingzhong, N. Wang, Y. Zhiwu, Effect of hydration on the CH O hydrogen bond: A theoretical study, *J. Mol. Structure: THEOCHEM* **2007**, *847*, 68–74.

[169] S. Scheiner, Cooperativity of multiple H-bonds in influencing structural and spectroscopic features of the peptide unit of proteins, *J. Mol. Struct.* **2010**, *976*, 49–55.

[170] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, Numerical Recipes in FORTRAN 90, Cambridge University Press, 2da. ed., **1996**.

[171] H. Pauly, Atom, Molecule and Cluster Beams, vol. II, Springer - Berlin, **2000**.

[172] I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg, J. R. Zacharias, The Magnetic Moment of the Proton, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 157–163.

Agradecimientos

And, in the end, the love you take
is equal to the love you make.

Paul McCartney (1969)

Acá va un intento de expresar gratitud a todos los que se toparon conmigo en mi accidentado camino hacia la finalización del doctorado.

Inicialmente intenté ponerlos en algún tipo de orden, pero las formas en que influyeron en este trabajo fueron tan diversas que me fue imposible. Asi que sale como salga...

A Ernesto. No me alcanzan las palabras para agradecerte por todo lo que hiciste. Gracias por haber sido mi director de tesis, por ese pesimismo eterno, por la paciencia infinita, por el humor absoluto. Por ser tan buen docente y aun mejor persona. Por no haberte rendido frente a mis kilombos. Por haberme enseñado mucho más que a escribir una tesis.

A Gustavo, Álvaro y Germán. Compañeros ideales, no en el sentido fisicoquímico. Cada uno con lo suyo hizo que los años que compartimos hayan sido buenísimos. Los extrañé el último tramo. Me alegra que sigamos siendo amigos.

A Adrián. Por las charlas tan liberadoras, por los consejos, por el humor. Tu rol fue muy, pero muy importante, sobre todo por fuera de la tesis.

A Nano, Pau, Leo Boechi y Dario. Por la enorme ayuda para los cálculos. Indispensables para haber llegado hasta acá. A Leo en particular por haber roto el hielo cuando parecía que no se rompía más. A Pau por la paciencia con AMBER. A Nano por tantas cosas que no entran acá. A Dario por su ya famoso "Te va a salir". Y además por ser tan buenas personas.

A Gustavo, Nico e Ivan ("Los Cordobeses"), por haberme recibido de tan buena manera en la UNC. Por los geniales lomitos. Por ser mejores tipos. A Maxi, porque además te transformaste en un gran amigo.

A Ale Crespo, por tantos momentos. Ya nos volveremos a encontrar, pronto.

A Andi. Por estar siempre listo para boludear y más importante aún, para hablar en serio. Por el constante apoyo. Por los consejos que no me hicieron terminar antes, pero que igual sirvieron.

A Juan RP. Por las largas charlas, los intentos de tenis que terminaron en crudo y queso. Por la amistad que surgió tardía pero duradera.

A Pablo H. Una de las personas más raras y especiales que existen. Por acordarse siempre, a pesar de las distancias transitorias.

A Eliseo. Gracias por la precisión y la exactitud a pesar del tamaño de tus dedos y de lo intrincado de nuestros planos. Lamento mucho que no estés para contarte que de una vez por todas terminé.

A el Chino, Fedra, Seba K, Pengle, Maru. Los amigos del principio que siguen cerca del corazón.

A Lean y Lula, por ayudarme a *comer bien*. Por haber compartido tanto en los últimos años.

A Dami B, Vero, Estefi, Dami S, Marce, Santi. por tantos buenos almuerzos, asados, fiestas y momentos.

A mis compañeros y jefes actuales, por la paciencia y el tiempo prestado (eufemismo de robado) para terminar la tesis y preparar la defensa.

Al CONICET por haberme otorgado la beca y por el financiamiento para el funcionamiento del labo.

Al DQIAyQF/INQUIMAE, por estar lleno de gente excelente. Por los años de docencia, por el cargo usufructuado, por las reuniones, los concursos, las discusiones. Por haber sido mi segunda (y de a ratos primera) casa.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA, por la formación que me dió de manera gratuita. Por haberme cambiado la cabeza, por ser un estandarte de educación pública, gratuita, de calidad, comprometida.

A Σumatoria, por siempre querer hacer una mejor Facultad, Universidad y Pais.

A The Beatles, Led Zeppelin, Queen, The Police y tantos otros por las horas de placentero acompañamiento.

A Mario, Hernán, Nico, César, Agus, Diego DB, Diego Z, Rober por haberse transformado en mis hermanos. Por el casi cuarto de siglo que compartimos. Por el apoyo, las lágrimas, las risas y sobre todo las lágrimas de risa. Por esas hermosas preguntas que empiezan con "... vos que sos químico..."

A los que ya no están.

A Elvi, Carola y Gastón, por estar siempre presentes.

A mi vieja, mi viejo, Juan. Bancaron mil lágrimas. Siempre estuvieron, siempre apoyaron.

Merecen todo mi amor. Agradecimiento especial a mi viejo, que se encargó de sembrar la semillita de la curiosidad cuando era chico.

A Alejo. Tardaste en llegar. Pero llegaste para volvernos locos de amor a todos.

A Agus. Mi luz. Mi genio. Mi hijo. Sabé que la mayoría de las veces mis retos eran más para mí que para vos. Perdón por eso. Gracias por todo lo demás. Lo que te quiero, pendejo!

Flor. Mi amor. Mi vida. Aún más perdones. Muchísimas más gracias. Mientras pongo estas últimas letras esta madrugada no puedo medir cuánto se debe a vos el haber llegado hasta acá. Te amo ∞