

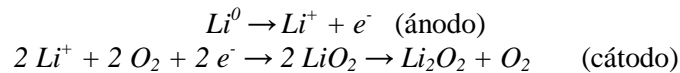
# Dinámica de solvatación en mezclas dimetilsulfóxido-acetonitrilo

Autor: Lisandro Ignacio Castañeda Ansourian

Tutor: Daniel Laria

## I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de baterías de aire-litio (como reemplazo de las baterías de litio-ión) es de gran interés en la actualidad por su variada aplicabilidad, por ejemplo, en automóviles eléctricos. Dichas baterías constan de un ánodo de litio metálico y un cátodo, generalmente de carbono. El flujo de corriente de estas baterías está inducido por la oxidación de litio en el ánodo y la reducción de oxígeno gaseoso (proveniente del aire) en el cátodo, que ocurre por la recombinación del mismo con iones  $\text{Li}^+$ . Para ello, es necesario que estos cationes migren de un electrodo al otro a través de un electrolito. Las reacciones que ocurren en la descarga son:



El electrolito utilizado en estas baterías debe permitir la difusión de los iones  $\text{Li}^+$  y ser capaz a su vez de disolver las sales de litio que se utilizan como fuente del mismo en el solvente (generalmente  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiBF}_4$ ). Se ha propuesto como solvente para estas baterías, una mezcla de dimetilsulfóxido (DMSO) y acetonitrilo (ACN).<sup>1</sup>

En este marco, el grupo de investigación del que forma parte el tutor de este trabajo, realizó recientemente un análisis termodinámico y estructural de estas mezclas mediante simulaciones de dinámica molecular, a lo largo de todo el rango de composición de las mismas.<sup>2</sup> Como desprendimiento natural de este último trabajo, en lo que sigue, analizaremos aspectos microscópicos relacionados con la dinámica de solvatación del  $\text{Li}^+$ , en las mezclas binarias DMSO-ACN, a partir de resultados obtenidos de simulaciones de dinámica molecular clásica.

A continuación, describiremos brevemente el proceso físico analizado desde una perspectiva mecánico estadística. La ionización instantánea de un átomo de litio inicialmente neutro supone una modificación sensible en el acoplamiento entre el soluto y su medio circundante. Dicha modificación lleva naturalmente a un cambio en las densidades locales del solvente, lo que lleva a un reordenamiento global, acorde con la nueva configuración electrónica del soluto. En este contexto, el término “dinámica de solvatación” se ha acuñado para describir los mecanismos microscópicos que controlan la relajación temporal de este proceso. Un esquema simplificado del proceso se muestra en la Figura 1.

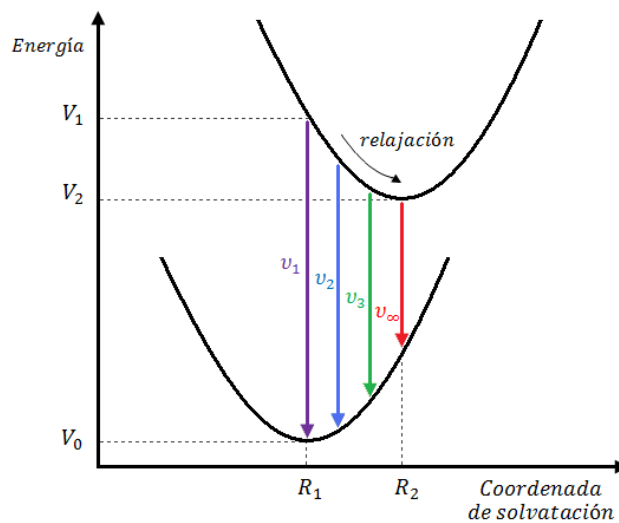


Figura 1. Esquema de las superficies de energía potencial en una dinámica de solvatación.

En ella se muestran dos superficies de Born-Oppenheimer para el acoplamiento soluto-solvente en función de una coordenada generalizada del solvente. En nuestro caso, la curva inferior, correspondería al soluto neutro, mientras que la superior correspondería al soluto ionizado. En el primer caso, el mínimo de la curva está localizado en  $V_0$  y le corresponde una coordenada generalizada del solvente  $R_1$ .

Imagínese ahora una excitación electrónica vertical – en el sentido de la hipótesis de Franck-Condon – que introduce un salto de energía  $V_0-V_1$  a solvente fijo. Bajo estas condiciones, el solvente se encuentra en una configuración desfavorable (desde el punto de vista energético) y relajará su estructura hasta eventualmente llegar a la configuración  $R_2$ , a la que le corresponde una energía  $V_2$ . Lo que nos interesa es analizar entonces qué mecanismos microscópicos gobiernan dicha relajación.

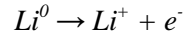
Un aspecto importante a notar es que este tipo de proceso puede ser seguido mediante experimentos de fluorescencia resuelta en el tiempo, a partir de corrimientos de Stokes. Básicamente, estos experimentos monitorean la desactivación espontánea hacia el estado fundamental, con resolución temporal lo suficientemente sensible como para aportar información sobre tiempos y mecanismos de relajación. En el esquema anterior, los corrimientos están caracterizados por las variaciones en las diferencias energéticas entre las dos superficies, a medida que la relajación avanza (véase la secuencia de frecuencias  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_\infty$ ).

El resto de este trabajo está organizado de la siguiente manera: en la Sección II se detalla el modelo y el procedimiento empleados. Los resultados de las simulaciones junto al análisis de los datos obtenidos se muestran en la Sección III y las conclusiones del trabajo se encuentran en la Sección IV.

## II. MODELO Y PROCEDIMIENTO

Los sistemas bajo estudio estuvieron compuestos por un único soluto (Li) disuelto en mezclas de dimetilsulfóxido  $[(CH_3)_2SO]$  y acetonitrilo  $[CH_3CN]$ , con fracciones molares de acetonitrilo  $x_{ACN} = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ . Los sistemas analizados estuvieron compuestos por 500 moléculas de solvente, confinadas en cajas cúbicas replicadas periódicamente, cuyos tamaños fueron ajustados para obtener las densidades experimentales de las mezclas a temperatura  $T = 298$  K y  $1$  atm.<sup>3</sup> De esta manera, las longitudes de las cajas estuvieron comprendidas entre  $35$  y  $40$  Å.

La reacción modelo analizada correspondió a la generación instantánea de una carga positiva (transición de tipo Franck-Condon, a núcleos fijos) en un soluto inicialmente neutro. Más específicamente, el proceso fue el siguiente:



Los resultados fueron obtenidos a partir de experimentos de dinámica molecular, mediante el código de acceso público *NAMD*.<sup>4</sup> Brevemente, la metodología se basa en obtener trayectorias a partir de las cuales uno puede obtener promedios estadísticos sobre diferentes colectivos termodinámicos. Estas trayectorias son obtenidas mediante integración de las ecuaciones de movimiento clásicas, considerando un paso de simulación de  $1$  fs. Las condiciones iniciales fueron generadas con el programa *Packmol*.<sup>5</sup>

Un elemento esencial para este procedimiento viene dado por una elección adecuada de un campo de fuerzas. En nuestro caso particular, la energía potencial del sistema fue modelada asumiendo que la misma es suma de contribuciones intra e intermoleculares:

$$U = U_{intra} + U_{inter} \quad (1)$$

El término intramolecular  $U_{intra}$  fue considerado como suma de contribuciones de estiramiento, flexión y torsión de ángulos diedros

$$U_{intra} = U_{est} + U_{flex} + U_{die} \quad (2)$$

El término correspondiente a estiramientos fue considerado como suma de interacciones del tipo

$$U_{est} = \sum_{enlaces} k_r (r - r_0)^2 \quad (3)$$

donde  $r$  representa la distancia entre pares de átomos vecinos y  $r_0$  la distancia de equilibrio correspondiente. El término correspondiente a flexiones fue considerado como una suma del tipo

$$U_{flex} = \sum_{\text{ángulos}} k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (4)$$

donde  $\theta$  representa el ángulo entre dos enlaces sucesivos y  $\theta_0$  el ángulo de equilibrio correspondiente. Las torsiones de ángulos diedros fueron modeladas como

$$U_{die} = \sum_{\text{diedros}} k_{\varphi}[1 + \cos(n\varphi - \delta)] \quad (5)$$

donde  $\varphi$  representa el ángulo diedro entre dos planos formados por tres enlaces sucesivos. De esta manera, las moléculas pueden ser consideradas como colecciones flexibles de átomos.

Por otro lado, la contribución intermolecular a la energía potencial  $U_{inter}$  fue considerada como suma de interacciones de pares de átomos que involucra términos de tipo Lennard-Jones complementados con términos coulómicos:

$$U_{inter} = \sum_{i < j} \sum_{\alpha, \gamma} u_{\alpha\gamma} (|r_i^{\alpha} - r_j^{\gamma}|) \quad (6)$$

con

$$u_{\alpha\gamma} = 4\epsilon_{\alpha\gamma} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\gamma}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\gamma}}{r} \right)^6 \right] + \frac{z_{\alpha}z_{\gamma}e^2}{r} \quad (7)$$

En las ecuaciones anteriores,  $r_i^{\alpha}$  y  $z_{\alpha}$  denotan la posición del sitio  $\alpha$  en la  $i$ -ésima molécula ( $i = \text{DMSO, ACN}$ ) y su correspondiente carga parcial, respectivamente. Por otro lado,  $e$  representa la carga del electrón. Las interacciones coulómicas de largo alcance fueron tratadas mediante sumas de Ewald.<sup>6</sup>

Los parámetros utilizados en los potenciales se muestran en las Tablas 1, 2 y 3. Para modelar las interacciones cruzadas, se asumieron válidas las medias aritméticas y geométricas usuales:<sup>7</sup>

$$\epsilon_{\alpha\gamma} = \sqrt{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\gamma}} \quad (8)$$

$$\sigma_{\alpha\gamma} = \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\gamma}}{2} \quad (9)$$

TABLA 1. Parámetros de los potenciales para DMSO.<sup>8</sup>

Sitio	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$z$ (e)
O	3.03	0.120	-0.556
S	3.56	0.350	0.312
C	3.64	0.078	-0.148
H	2.39	0.024	0.090
Enlace	$r_0$ (Å)	$k_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
H-C	1.11	322	
C-S	1.80	240	
S-O	1.53	540	
Ángulo	$\theta_0$ (deg)	$k_{\theta}$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
H-C-H	108.4	35.5	
H-C-S	111.3	46.1	
C-S-O	106.75	79.0	
C-S-C	95.0	34.0	
Diedro	$n$	$k_{\varphi}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\delta$ (deg)
H-C-S-O	3	0.2	0
H-C-S-C	3	0.2	0

TABLA 2. Parámetros de los potenciales para ACN.<sup>9</sup>

Sitio	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$z$ (e)
N	3.25	0.1700	-0.532
C1	3.40	0.0860	0.481
C2	3.40	0.1094	-0.479
H	2.65	0.0157	0.177
Enlace	$r_0$ (Å)	$k_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	
N-C1	1.157	600	
C1-C2	1.458	400	
C2-H	1.090	340	
Ángulo	$\theta_0$ (deg)	$k_{\theta}$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	
C2-C1-N	180	80	
H-C2-C1	110	35	
H-C2-H	109.5	35	

TABLA 3. Parámetros de los potenciales para el litio.<sup>10</sup>

Ión	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$z$ (e)
Li <sup>+</sup>	1.39	0.165	1

El primer paso en nuestro procedimiento consistió en generar trayectorias de equilibrio de soluciones conteniendo solutos eléctricamente neutros y cargados. Estas trayectorias correspondieron al colectivo canónico, en el cual las variables de control son el número de moléculas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ . El control de temperatura se logró mediante el acoplamiento de un termostato de Berendsen. Estas trayectorias normalmente involucraron seguir a los sistemas por espacios de unos 100 ns.

Configuraciones obtenidas de las trayectorias con el soluto descargado fueron utilizadas como estados iniciales de un segundo tipo de experimentos, denominados de no-equilibrio. Estas configuraciones estuvieron separadas por intervalos temporales de 5 ps, para garantizar independencia estadística. Este tiempo es mayor que los tiempos de *decorrelación* típicos observados en fases líquidas convencionales.

El procedimiento de no-equilibrio consistió inicialmente en modificar la carga del soluto a tiempo  $t = 0$  y asignar velocidades a las partículas de acuerdo a una distribución de Maxwell-Boltzmann correspondiente a la temperatura de estudio. A partir de estas condiciones iniciales se registró la relajación de diferentes parámetros de interés a lo largo de trayectorias microcanónicas, lo que garantiza que las dinámicas de relajación obedecen las leyes de Newton clásicas.

Este procedimiento hace posible la obtención de valores medios colectados a distintos intervalos temporales, contados a partir de la modificación de la carga del soluto. A estas trayectorias las denominaremos de “no-equilibrio”. Normalmente el número de trayectorias fue del orden de 100-200, las que fueron seguidas por espacios que variaron entre los 10 ps hasta los 100 ps, dependiendo de la concentración relativa de la mezcla considerada.

En los siguientes párrafos se presenta una breve descripción de los observables obtenidos durante el tratamiento de los datos generados en las simulaciones de dinámica molecular.

La ruta usual para caracterizar la dinámica en los alrededores de un soluto como consecuencia de un cambio instantáneo del estado electrónico es a través de la *función respuesta total de no-equilibrio*

$$S(t) = \frac{\langle V(t) - V(\infty) \rangle_{ne}}{\langle V(0) - V(\infty) \rangle_{ne}} \quad (10)$$

donde  $V(t)$  representa el voltaje que el solvente genera en la posición instantánea del soluto a tiempo  $t$ . El voltaje está definido por la expresión

$$V(t) = \sum_{i,\alpha} \frac{q_{i\alpha}}{|r_{i\alpha} - r_s|} \quad (11)$$

donde  $q_{i\alpha}$  y  $r_{i\alpha}$  representan la carga parcial del sitio  $\alpha$  de la  $i$ -ésima molécula y su correspondiente posición. A su vez,  $r_s$  representa la posición instantánea del soluto. Por otro lado,  $\langle \dots \rangle_{ne}$  denota un promedio tomado a partir de un conjunto de trayectorias con condiciones iniciales de no-equilibrio.

Es importante destacar que el producto  $\Delta q V(t)$  (donde  $\Delta q$  es el salto en la carga del soluto) es “asimilable” a la diferencia de energía instantánea entre las dos superficies de Born-Oppenheimer, representada por las flechas verticales en la Figura 1 y que, como dijimos, estas diferencias energéticas pueden ser seguidas a partir de los corrimientos de Stokes resueltos en el tiempo.

A partir de su definición en la Ecuación 10, es claro que las funciones de respuesta total de no-equilibrio toman valores límite 1 y 0 a tiempos  $t = 0$  y  $t = \infty$ , respectivamente. Típicamente, luego de un *transiente* inicial, los decaimientos suelen exhibir comportamientos mono- o multiexponenciales o aún más complejos, como veremos más adelante. Independientemente de esto, una estimación razonable para definir los tiempos característicos de las relajaciones puede obtenerse a partir de  $\tau$ , definido por la siguiente expresión,

$$\tau \sim \int_0^{\infty} S(t) dt \quad (12)$$

que resulta exacta para el caso de relajación monoexponencial.

Por otro lado, la aditividad del acoplamiento soluto-solvente en contribuciones de a pares lleva a que la respuesta total de no-equilibrio de una mezcla pueda descomponerse en contribuciones individuales de cada uno de los componentes de la misma. Así, resulta directo verificar que:

$$S(t) = \Delta V_{\text{DMSO}} S_{\text{DMSO}} + \Delta V_{\text{ACN}} S_{\text{ACN}} \quad (13)$$

donde

$$S_i(t) = \frac{\langle V_i(t) - V_i(\infty) \rangle_{ne}}{\langle V_i(0) - V_i(\infty) \rangle_{ne}} \quad (14)$$

En la ecuación anterior,  $V_i(t)$  representa la contribución a  $V(t)$  del  $i$ -ésimo componente de la mezcla ( $i = \text{DMSO, ACN}$ ). Por otro lado, los prefactores  $\Delta V_i$  representan las contribuciones fraccionarias de los correspondientes componentes a la respuesta global (notemos que su valor es independiente del tiempo):

$$\Delta V_i = \frac{V_i(0) - V_i(\infty)}{V(0) - V(\infty)} \quad (15)$$

### III. RESULTADOS

En la Figura 2 se muestra la función respuesta total de no-equilibrio para las mezclas consideradas y para los solventes puros.

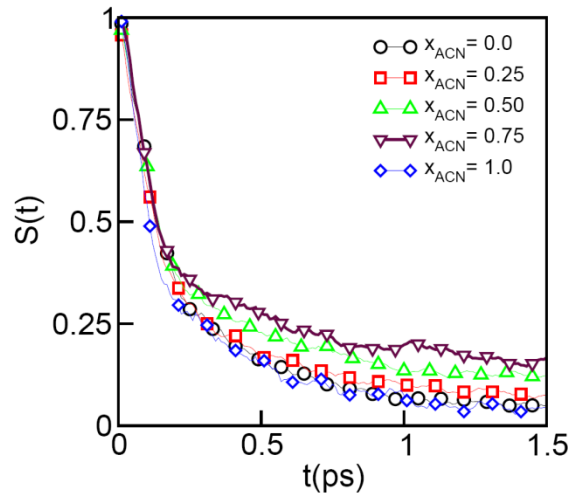


FIGURA 2. Función respuesta total de no-equilibrio para las diferentes mezclas DMSO-ACN.

A primera vista, los decaimientos exhiben claros comportamientos bimodales, caracterizados por bruscas caídas iniciales con características *gaussianas*, que se completan en tiempos característicos del orden de los 0.1 ps. Durante estos lapsos, se completa una fracción mayoritaria de la respuesta total, cercana al 70%. A estas primeras etapas, le siguen relajaciones mucho más lentas, que pueden ser descriptas razonablemente bien mediante comportamientos de tipo exponencial.

Un análisis cualitativo de las respuestas globales arroja que las relajaciones más rápidas se dan para los solventes puros. En el caso de las mezclas, la figura anterior muestra que las respuestas se hacen progresivamente más lentas a medida que aumenta la concentración de ACN, siendo la correspondiente a  $x_{\text{ACN}} = 0.75$  la que requiere más tiempo en completarse. Con todo, se observa un comportamiento altamente no lineal – o, en otras palabras, no ideal – de la dependencia de los tiempos de relajación  $\tau$  con  $x_{\text{ACN}}$ . El análisis hecho anteriormente se ve corroborado con los valores de  $\tau$  calculados de acuerdo a la Ecuación 12, que se muestran en la segunda columna de la Tabla 4.

TABLA 4. Parámetros de solvatación para mezclas DMSO-ACN.

$x_{\text{ACN}}$	$\tau$	$\tau_{\text{DMSO}}$	$\Delta V_{\text{DMSO}}$	$\Delta V_{\text{ACN}}$	$\tau_{eq}$
0	0.32	0.32	1	0	0.21
0.25	3.59	14.32	0.98	0.02	0.25
0.50	10.39	35.52	0.94	0.06	0.22
0.75	20.00	74.36	0.86	0.14	0.15
1	0.38	-	0	1	0.14

En la Figura 3 se muestran las contribuciones individuales de cada componente de la mezcla a la respuesta total, mientras que en la cuarta y quinta columna de la Tabla 4 se detallan las contribuciones fraccionarias de cada componente a la respuesta global (ver Ecuación 15).

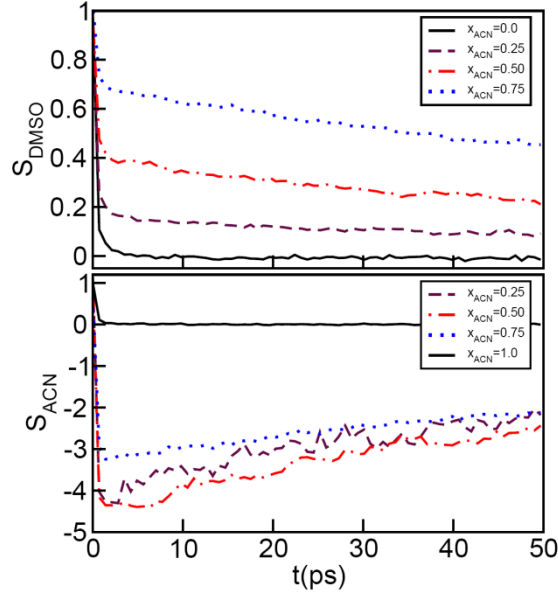


FIGURA 3. Respuesta individual de no-equilibrio para las diferentes mezclas DMSO-ACN.

Comenzaremos nuestro análisis examinando las respuestas del DMSO (panel superior de la Figura 3). A simple vista, los comportamientos son cualitativamente similares a los observados en el caso de la respuesta total. Sin embargo aquí, la fracción de la respuesta relajada en el primer estadio resulta algo menor; por otro lado, los decaimientos a largos tiempos son mucho más lentos. Esto último se refleja claramente en los datos de la tercera columna de la Tabla 4, que muestran que las respuestas del DMSO se hacen progresivamente más lentas a medida que disminuye su concentración. Así, nótese que, al pasar de  $x_{ACN} = 0$  a  $x_{ACN} = 0.75$ , el valor de  $\tau_{DMSO}$  sufre un incremento de dos órdenes de magnitud. A su vez, se observa que la contribución fraccional de este componente a la respuesta total ( $\Delta V_{DMSO}$ ) es mayoritaria en todos los casos analizados, aún a concentraciones en donde su fracción molar es inferior o del orden de 0.25. A primera vista, resulta paradójico que estas contribuciones lentas de la respuesta del DMSO no aparezcan reflejadas en las respuestas totales que aparecen en la Figura 2.

Una respuesta a la pregunta anterior puede ser obtenida si se analizan las contribuciones a las respuestas por parte del ACN. Los gráficos correspondientes aparecen en el panel inferior de la Figura 3 y contrastan fuertemente con las anteriormente descritas. En primer lugar, salvo para el caso de ACN puro, el resto de las relajaciones normalizadas exhiben bruscos decaimientos hasta valores negativos (del orden de  $\sim -4$ ) en intervalos temporales por debajo del picosegundo, los que son seguidos por “ramas negativas” cuyas relajaciones aparecen descritas por tiempos característicos similares a los observados en el caso del DMSO. Resulta evidente pues, que la razón de la ausencia de tiempos largos en las respuestas totales se debe a cancelaciones entre las respuestas individuales de los dos solventes.

En este contexto, resulta interesante entonces analizar los orígenes de tal variedad en las características de las respuestas globales e individuales. Con tal fin, se analizaron con mayor detalle las características de las fluctuaciones en las densidades locales de los dos solventes en las cercanías del soluto neutro y cargado. Dicho análisis requirió del cálculo de *funciones de correlación radial* del tipo:

$$g_{ion\alpha}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_\alpha} \sum_i \langle \delta(|r_i^\alpha - r^{ion}| - r) \rangle \quad (16)$$

donde  $\rho_\alpha$  es la densidad de la especie  $\alpha$  y  $\langle \dots \rangle$  denota el promedio del ensamble de equilibrio. En este contexto,  $4\pi r^2 \rho_\alpha g_{ion\alpha}(r) dr$  es el número de partículas de la especie  $\alpha$  a distancias intermedias entre  $r$  y  $r + dr$  del soluto.

En la Figura 4 se muestran las funciones de correlación radial y sus integrales acumulativas para los pares  $\text{Li}^+\text{-O}$  y  $\text{Li}^+\text{-N}$  en DMSO y ACN, respectivamente. Estos sitios son los más relevantes físicamente, pues son los que presentan mayor acoplamiento coulombico con el soluto.

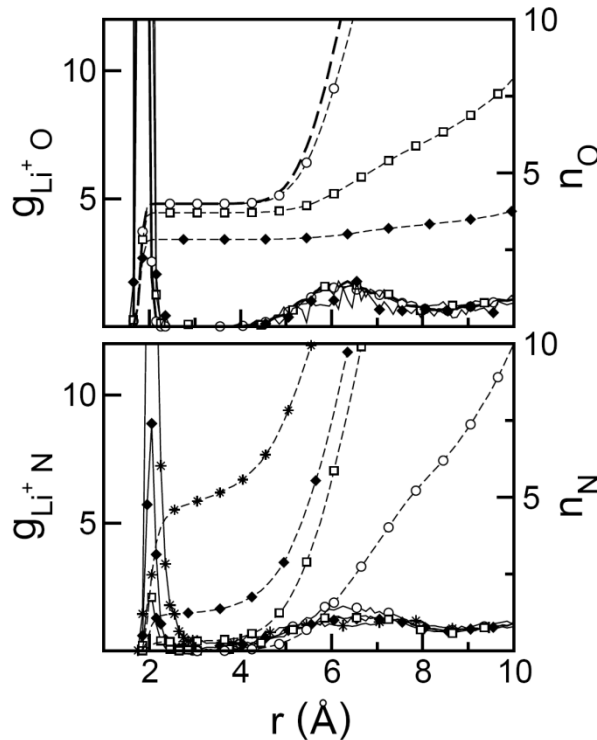


FIGURA 4. Funciones de correlación radial soluto-sitio (línea llena, eje de la izq.) e integral acumulativa (línea intermitente, eje de la der.) para las diferentes mezclas DMSO- ACN.  $x_{\text{ACN}} = 0$  (línea llena),  $x_{\text{ACN}} = 0.25$  (círculos),  $x_{\text{ACN}} = 0.9$  (cuadrados),  $x_{\text{ACN}} = 0.97$  (diamantes),  $x_{\text{ACN}} = 1$  (asteriscos).

A través de los perfiles  $\text{Li}^+\text{-O}$  (panel superior de la Figura 4) puede analizarse la densidad local del DMSO en la vecindad del soluto. Estos perfiles muestran picos prominentes a distancias del orden de  $r \sim 2 \text{ \AA}$  y una primera esfera de solvatación constituida por  $\sim 4$  moléculas de DMSO aún a fracciones molares tan altas como  $x_{\text{ACN}} = 0.90$ . (ref. 2) De esta manera, la mezcla exhibe una clara solvatación preferencial del  $\text{Li}^+$  por DMSO. En el caso del ACN, mediante el análisis de los perfiles  $\text{Li}^+\text{-N}$  (panel inferior de la Figura 4), se encuentra que la primera esfera de solvatación incorpora moléculas de este componente con probabilidad físicamente relevante sólo al superarse  $x_{\text{ACN}} = 0.90$ . Por último, en el límite de ACN puro, la primera capa de solvatación incorpora en promedio  $\sim 4.5$  moléculas.

Las estructuras de equilibrio analizadas anteriormente sugieren que las relajaciones involucran importantes cambios en la composición local original de la mezcla en la vecindad del soluto y que estos cambios requerirán necesariamente de la interdifusión de moléculas de las distintas especies, impulsada por la solvatación preferencial de una de ellas en particular.

Por lo tanto, se analizó el comportamiento dinámico de las poblaciones de las especies relevantes en la primera capa de solvatación a lo largo de las trayectorias de no-equilibrio. Para comenzar este estudio, será conveniente definir un nuevo parámetro  $N_i(t)$ , que representa la población instantánea de un sitio dado  $i$ , en la primera capa de solvatación del soluto. En este contexto, el conocimiento del volumen exacto de esta capa no es importante; sin embargo debe ser lo suficientemente pequeño para permitir el seguimiento de los cambios en la concentración local y, a su vez, contener suficiente número de sitios de solvente. Claramente, la posición y el ancho del pico principal de los perfiles mostrados en la Figura 4, definen tal volumen. Definimos entonces la *función respuesta de la población* como:

$$S_N^i(t) = \frac{\langle N_i(t) - N_i(\infty) \rangle_{ne}}{\langle N_i(0) - N_i(\infty) \rangle_{ne}} \quad (17)$$

La comparación entre los comportamientos dinámicos de las poblaciones de los sitios O y N resulta más evidente si se normalizan las respuestas de población por los valores que cada una de ellas alcanza luego de un transiente inicial, que arbitrariamente tomamos a  $t = 10$  ps. La Figura 5 muestra las respuestas de solvatación así normalizadas y los resultados correspondientes a las respuestas de las poblaciones de los sitios mencionados anteriormente.

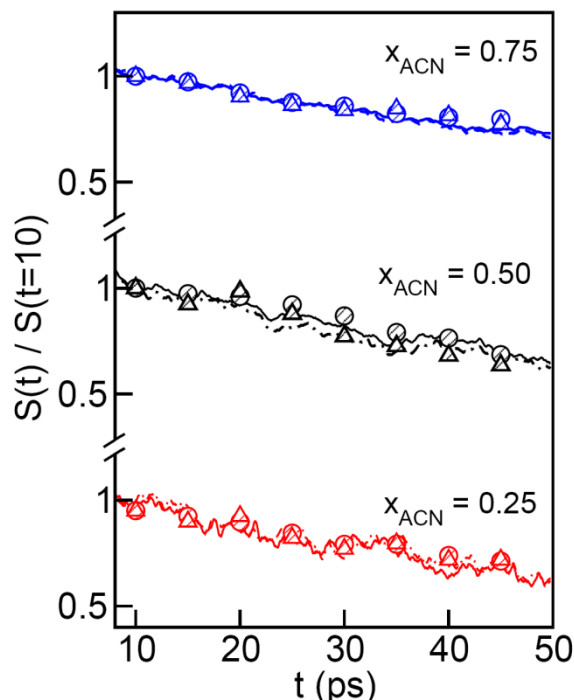


FIGURA 5. Respuestas de solvatación de no-equilibrio normalizadas a  $t = 10$  ps para DMSO (línea llena) y para ACN (línea intermitente) y respuestas de las poblaciones de O (círculos) y N (triángulos) para las diferentes mezclas DMSO-ACN.

Para las tres concentraciones, las similitudes entre los decaimientos de la población de ambos solventes y las respuestas correspondientes de no-equilibrio indican claramente el carácter difusional de las ramas lentas, con lo cual puede concluirse que dichas ramas pueden ser adjudicadas a procesos de expulsión y simultánea incorporación de ACN y DMSO, respectivamente, en la primera capa de solvatación del soluto. Por otro lado, el decaimiento inicial de ACN hacia valores negativos (ver Figura 3) refleja un primer estadio durante el cual las moléculas son rápidamente atraídas hacia el soluto (efecto de electrostricción), el que es seguido por el segundo proceso de expulsión, mucho más lento, arriba mencionado. Para el caso del DMSO, el efecto de electrostricción y posterior incorporación llevan ambos a un aumento gradual y monótono en la población de este componente en la primera capa de solvatación.

La imagen que emerge de estas consideraciones permite concluir que el estadio inicial del ACN corresponde a un acercamiento inicial al soluto (fenómeno de electrostricción), seguido por una etapa durante la cual el ACN es reemplazado por DMSO. Durante esa segunda etapa, el acoplamiento parcial de ACN decrece en valor absoluto y es el origen de la rama negativa que aparece en la Figura 3.

El último aspecto analizado en este trabajo fue el análisis del poder predictivo de la *teoría de respuesta lineal*.<sup>11</sup> El punto de partida para esta teoría es la llamada *hipótesis de regresión de Onsanger*, que establece que “la relajación producto de una perturbación macroscópica que aleja ligeramente a un sistema del equilibrio está gobernada por las mismas leyes que controlan la decorrelación temporal de las fluctuaciones espontáneas microscópicas en un sistema en equilibrio”. Para describir las fluctuaciones espontáneas debe introducirse el concepto de función de correlación temporal. Sea  $\delta V(t)$  la desviación instantánea o fluctuación del voltaje  $V(t)$  de su valor de equilibrio promedio  $\langle V \rangle$ , esto es,

$$\delta V(t) = V(t) - \langle V \rangle \quad (18)$$



Su evolución temporal está gobernada por leyes de movimiento microscópicas. Al no ser  $V$  una constante del movimiento,  $V(t)$  se comportará de manera caótica aún en sistemas en equilibrio. Aunque el promedio de equilibrio de  $\delta V(t)$  carece de interés (esto es,  $\langle \delta V \rangle = 0$ ), sí lo tiene el análisis de las correlaciones entre las fluctuaciones a diferentes tiempos. La correlación temporal normalizada entre  $\delta V(t)$  y una fluctuación espontánea a tiempo cero está descrita matemáticamente por una *función de correlación temporal*:

$$C(t) = \frac{\langle \delta V(0)\delta V(t) \rangle}{\langle (\delta V)^2 \rangle} = \frac{\langle V(0)V(t) \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2} \quad (19)$$

Claramente,  $C(t)$  toma valores límites 1 y 0 a tiempos  $t = 0$  y  $t = \infty$ , respectivamente.

Con el concepto de función de correlación temporal introducido, puede expresarse matemáticamente la hipótesis de regresión como

$$\frac{\Delta V_{ne}(t)}{\Delta V_{ne}(0)} = \frac{C(t)}{C(0)} \quad (20)$$

donde

$$\Delta V_{ne}(t) = \langle V(t) \rangle_{ne} - \langle V \rangle \quad (21)$$

En las ecuaciones anteriores, es subíndice *ne* denota el valor de no-equilibrio.

En otras palabras, en un sistema cercano al equilibrio, es imposible distinguir entre fluctuaciones espontáneas y desviaciones del equilibrio generadas por perturbaciones externas. De ser esto cierto, la relajación de  $C(t)$  debe coincidir con el decaimiento descrito por  $S(t)$  (nuevamente, cuando la perturbación del equilibrio es “pequeña”, esto es, la desviación del equilibrio varía linealmente con la perturbación). La hipótesis de regresión es una consecuencia del *teorema de fluctuación-disipación*, en el marco de la teoría de respuesta lineal. A continuación se analizará entonces, mediante el cómputo de las funciones de correlación temporales correspondientes, el poder predictivo de la teoría de respuesta lineal.

En la Figura 6 se muestran las funciones de correlación temporales obtenidas para el caso de la respuesta global de todas las mezclas analizadas.

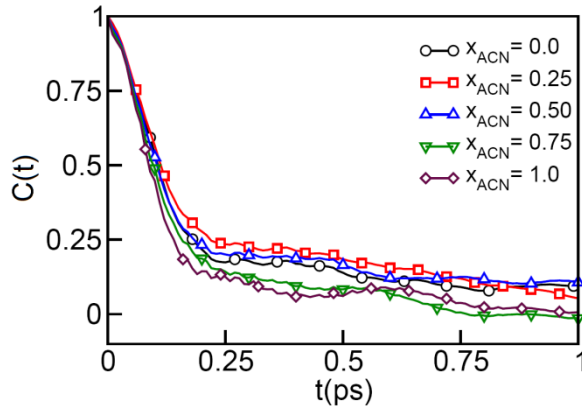


FIGURA 6. Funciones de correlación temporal para las diferentes mezclas DMSO-ACN.

Desde un punto de vista cualitativo, se observa que las funciones de correlación para todas las mezclas poseen comportamientos bimodales similares a los descritos para el caso de las funciones de respuesta global (ver Figura 2).

Para evaluar el poder predictivo de la hipótesis de Onsager, se calcularon los tiempos característicos asociados a estas funciones, tal como muestra la Ecuación 12. Estos tiempos aparecen como  $\tau_{eq}$  en la sexta columna de la Tabla 4 y resultaron intermedios entre 0.1 y 0.3 ps para todas las concentraciones analizadas. Como primer punto importante, el análisis basado en  $C(t)$  muestra nuevamente un comportamiento no ideal de los tiempos de relajación con la concentración. A pesar de que esta tendencia coincide con la que exhiben los resultados obtenidos a partir de  $S(t)$ , los valores de las

constantes temporales difieren de manera sensible. Nótese, a modo de ejemplo, que para  $x_{\text{ACN}} = 0.75$ , los valores de los tiempos característicos difieren en prácticamente dos órdenes de magnitud. Como causas posibles de esta discrepancia, se podría invocar el hecho de la magnitud de la perturbación que supone la generación instantánea de una carga positiva en la sonda; difícilmente pueda considerarse como “pequeña” en este tipo de mezclas. Más aún, el comportamiento dinámico de las relajaciones de las fluctuaciones en equilibrio no puede tener incorporados ingredientes provenientes de canales de relajación que involucren la interdifusión de especies, lo que hemos visto son elementos esenciales en el comportamiento dinámico de la respuesta de solvatación.

#### IV. CONCLUSIONES

Se ha descrito el mecanismo de la dinámica de solvatación del catión litio en mezclas DMSO-ACN a partir de un estudio de dinámica molecular en todo el rango de concentraciones relativas. En primer lugar, se vio que, tanto las respuestas globales como las individuales, poseen dos estadios característicos a tiempos cortos y largos. Por otro lado, el análisis de los tiempos característicos de las relajaciones con la fracción molar de ACN, mostró que la mezcla analizada no obedece un comportamiento ideal.

En cuanto a la relajación de no-equilibrio de las respuestas individuales de cada solvente de la muestra, se observó una importante asimetría en los comportamientos. Como se ha visto, en el caso del ACN, las respuestas exhiben ramas negativas de tiempos característicos largos. Esta particularidad no se ve reflejada en la respuesta global debido a que estas ramas negativas se compensan con las contribuciones correspondientes al DMSO.

El análisis estructural de la mezcla en la vecindad del litio ionizado, revela que el mismo es solvatado preferencialmente por DMSO en casi todo el rango de concentraciones relativas de la mezcla. A su vez, el ACN se incorpora en la primera capa de solvatación sólo al superar fracciones molares tan altas como  $x_{\text{ACN}} = 0.90$ . Este hecho sugiere que el mecanismo de relajación involucra la interdifusión de moléculas en las primeras capas de solvatación.

El mecanismo mencionado anteriormente se ve corroborado mediante un estudio dinámico de las poblaciones de cada uno de los solventes de la mezcla en la primera capa de solvatación: se ha visto que la relajación dichas poblaciones coincide con las correspondientes respuestas de no-equilibrio, para todas las fracciones molares analizadas.

Con el conjunto de los resultados, se logró dilucidar el mecanismo por el cual relaja el solvente como respuesta a la generación instantánea de una carga positiva en el litio. El mismo corresponde a un primer proceso en el cual las moléculas de solvente se acercan al soluto seguido por la interdifusión de moléculas de los solventes, es decir, la expulsión de ACN y la incorporación simultánea de DMSO en la primera capa de solvatación.

Por último, el proceso de no-equilibrio que supone la relajación de la mezcla como consecuencia de la generación espontánea de carga eléctrica, fue analizado a través de la teoría de respuesta lineal, una teoría que analiza fluctuaciones espontáneas en sistemas en equilibrio. El espíritu de dicha teoría es predecir, bajo ciertas condiciones, el comportamiento de sistemas fuera del equilibrio a través del estudio de propiedades de equilibrio. El análisis desprendido de los resultados de dinámica molecular mostró una descripción cualitativa relativamente buena de los comportamientos de las relajaciones globales. Sin embargo, la teoría falla al predecir resultados desde un punto de vista cuantitativo.

## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup>E. J. Calvo y N. Mozhzhukhina, *Electrochem. Commun.* **31**, 56 (2013).
- <sup>2</sup>R. Semino, G. Zaldívar, E. J. Calvo y D. Laria, *J. Chem. Phys.* **141**, 214509 (2014).
- <sup>3</sup>R. J. Fort y W. R. Moore, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2102 (1965).
- <sup>4</sup>J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kale y K. Schulten, *J. Comput. Chem.* **26**, 1781 (2005).
- <sup>5</sup>L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin y J. M. Martínez, *J. Comput. Chem.* **30**, 2157 (2009).
- <sup>6</sup>T. A. Darden, D. M. York y L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089 (1993); U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. A. Darden, H. Lee y L. G. Pedersen, *ibid.* **103**, 8577 (1995).
- <sup>7</sup>M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987).
- <sup>8</sup>M. Strader y S. E. Feller, *J. Phys. Chem.* **106**, 1074 (2002).
- <sup>9</sup>A. M. Nikitin y A. P. Lyubartsev, *J. Comput. Chem.* **28**, 2020 (2007).
- <sup>10</sup>L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **96**, 6970 (1992).
- <sup>11</sup>Para un análisis más detallado de esta teoría, consultar el capítulo 8 de D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (New York, Oxford, 1987).