

# Informe Final – Beca Estímulo UBACyT

## Enlace hidrógeno en interfases agua/Pt

Becario: Lisandro Ignacio Castañeda Ansourian

Director: Daniel Laria

### I. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los procesos superficiales en electroquímica ocurren en interfases agua/metal. Estos fenómenos incluyen procesos de transferencia de carga, así como reacciones de relevancia tecnológica (producción de energía, catálisis heterogénea, entre otros).

El comportamiento del agua en estas interfases se estudia tanto experimentalmente como a través de cálculos cuánticos, considerando la adsorción de un monómero de agua<sup>1</sup> hasta estructuras tridimensionales.<sup>2</sup> La estructura de las monocapas acuosas adsorbidas en estas interfases es el resultado de interacciones entre moléculas de agua y entre agua-metal. Estas interacciones tienen típicamente magnitudes comparables y muestran características competitivas.<sup>3</sup>

La consideración de fases líquidas macroscópicas agrega efectos relacionados con las fluctuaciones térmicas. Estudios recientes muestran que las monocapas acuosas adsorbidas al metal tienen un comportamiento colectivo a lo largo de la superficie<sup>4</sup> con tiempos característicos de relajación distintos a los observados en fases macroscópicas normales.<sup>5</sup> Las modificaciones mencionadas no sólo ocurren en la capa en contacto con el metal, sino que existen cambios en la estructura de los enlaces hidrógeno que unen a la anterior con capas “más internas” hacia el *bulk*.

Los elementos mencionados hacen interesante el estudio de la dinámica del enlace hidrógeno en la cercanía de las interfases agua-metal. Esta dinámica modula la cinética de prácticamente la totalidad de los procesos reactivos en solución acuosa, y por ello representa un elemento importante en la elucidación de los mecanismos involucrados en la ruptura y recomposición de los enlaces hidrógeno.

A continuación se presentan resultados obtenidos a partir de dinámica molecular que esclarecen los mecanismos que controlan la dinámica del enlace hidrógeno en interfases agua-platino. Como elemento esencial, el modelo utilizado tiene en cuenta la polarización que induce el solvente sobre los átomos metálicos en los electrodos, satisfaciendo los requerimientos electrostáticos correspondientes. Se verá que este tratamiento tiene consecuencias en la dinámica del solvente y en los mecanismos involucrados en la ruptura y restauración de los enlaces hidrógeno.

### II. MODELO Y PROCEDIMIENTO

Los sistemas bajo estudio estuvieron compuestos por  $N_w$  moléculas de agua, confinadas entre dos electrodos de platino, fijos a  $z = \pm 25$  Å. El sistema fue encerrado en una caja rectangular, replicada periódicamente a lo largo de direcciones paralelas a las superficies de los electrodos. Las superficies de los electrodos expuestas a la fase líquida fueron la (100) y la (111). En el primer caso, las dimensiones del electrodo fueron de  $23.52 \times 23.52$  Å, mientras que en el segundo fueron de  $22.16 \times 24.0$  Å. Cada electrodo estuvo conformado por tres capas atómicas rígidas. Los parámetros de red utilizados correspondieron a una distancia de 2.77 Å entre primeros vecinos. El número de moléculas de agua  $N_w \sim 850 - 900$  fue ajustado de modo tal que la densidad local en la región central de la celda coincidiese con el valor usual del agua en condiciones normales de presión y temperatura,  $\rho_w = 0.033$  Å<sup>-3</sup>.

Los resultados fueron obtenidos a partir de experimentos de dinámica molecular. Básicamente, el procedimiento se basa en recolectar estadística a partir de trayectorias, generadas satisfaciendo condiciones de vínculo preestablecidas, acordes con el colectivo mecánico estadístico de interés. En nuestro caso, los promedios correspondieron a valores medios microcanónicos, por lo que las trayectorias fueron newtonianas.

Un elemento esencial para llevar a cabo las trayectorias consiste en una elección adecuada de un campo de fuerzas. En nuestro caso particular, la energía potencial del sistema fue expresada como suma de interacciones del tipo agua-platino y agua-agua. La interacción agua-platino fue tomada a partir de resultados de un *modelo de repulsión de pares electrónicos de valencia*<sup>6</sup> y fue descripta mediante el siguiente potencial de a pares:

$$v_2(r_{ij}) = Ar_{ij}^{-11} - Cr_{ij}^{-6} - Df_2(r_{ij}) r_{ij}^{-3}\Phi_{ij}(\phi_{ij})$$

En la expresión anterior, la variable  $r_{ij}$  representa la distancia entre el oxígeno de la  $i$ -ésima molécula de agua y el átomo  $j$  del metal, y  $\phi_{ij}$  es el ángulo definido entre el vector del momento dipolar de la molécula agua – que contiene al oxígeno  $i$  – y el vector  $r_{ij}$ . Los primeros dos términos del potencial anterior son los correspondientes a interacciones de tipo Lennard-Jones, mientras que el tercer término estabiliza configuraciones en las que el dipolo de las moléculas de agua adsorbidas se alinea paralelo a la normal a la superficie. Las formas funcionales de estos términos son las siguientes:

$$f_2(r) = \exp\left[\frac{B}{(r - r_{cut})}\right]$$

Para  $r < r_{cut}$  y  $f_2(r) = 0$  para  $r \geq r_{cut}$ , mientras que el término orientacional fue modelado de acuerdo con:

$$\Phi(\phi) = \exp\left[-8\left(\frac{\cos\phi - 1}{4}\right)^4\right]$$

Resta considerar una última contribución al potencial agua-platino, que viene dado por el potencial de tres cuerpos de la forma:

$$v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = Ef_2(r_{ij})r_{ij}^{-10}\exp\left[F\cos^2\left(\frac{\theta_{ijk}}{2}\right)\right]$$

donde  $\theta_{ijk}$  es el ángulo entre enlace oxígeno-metal  $\mathbf{r}_{ij}$  y un enlace metal-metal  $\mathbf{r}_{kj}$  uniendo el átomo “soporte”  $j$  y sus vecinos de superficie  $k$ . Este último término beneficia, energéticamente hablando, configuraciones en las que el átomo de O del agua se localiza “por encima” de un átomo de Pt en el electrodo. En la Tabla 1 se muestran los distintos parámetros utilizados en nuestras simulaciones.

Potencial de dos cuerpos	Función de corte	Potencial de tres cuerpos
$A = 1.7 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{11}$	$B = 0.6 \text{ \AA}$	$E = 4.1 \times 10^1 \text{ kJ mol}^{-1}\text{\AA}^{10}$
$C = 1.7 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}\text{\AA}^6$	$r_{cut} = 3.2 \text{ \AA}$	$F = 13.3$
$D = 1.435 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}\text{\AA}^3$		

Tabla 1. Parámetros del potencial agua-platino.

El potencial de interacción agua-agua utilizado considera a cada molécula como una colección flexible de átomos<sup>7</sup>. Así, la energía total se considera como suma de contribuciones intramoleculares  $V_{intra}$  y suma de potenciales de pares  $V_{inter}$ :

$$V = V_{intra} + V_{inter}$$

donde

$$V_{intra} = \sum_i D \left\{ [1 - \exp(-\alpha r_1^i)]^2 + [1 - \exp(-\alpha r_2^i)]^2 \right\} + \frac{k_\theta}{2} (r_3^i)^2 + k_{r\theta} r_3^i (r_1^i + r_2^i) + k_{rr'} r_1^i r_2^i$$

$$V_{inter} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A_0}{r_{OO}^{12}} - \frac{C_0}{r_{OO}^6}$$

En la contribución intramolecular  $r_1^i$ ,  $r_2^i$  son los estiramientos de los enlaces O – H en la  $i$ -ésima molécula mientras que  $r_3^i$  representa la desviación del equilibrio de la distancia H – H en la misma molécula. Por otro lado, en la contribución intermolecular,  $r_{ij}$  representa la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ ,  $r_{OO}$  la distancia O – O y  $q_i$  la carga del átomo  $i$ . En la Tabla 2 se muestran los parámetros que caracterizan a las interacciones agua-agua:

Potencial intermolecular	Potencial intramolecular
$A_0 = 629400 \text{ kcal mol}^{-1}\text{\AA}^{12}$	$k_\theta = 1.697 \text{ mdyn \AA}^{-1}$
$C_0 = 625.46 \text{ kcal mol}^{-1}\text{\AA}^6$	$k_{r\theta} = -1.280 \text{ mdyn \AA}^{-1}$
$q_O = -0.82e$	$k_{rr'} = 0.880 \text{ mdyn \AA}^{-1}$
$q_H = 0.41e$	$D = 0.667 \text{ mdyn \AA}$
	$a = 2.567 \text{ \AA}^{-1}$
geometría de equilibrio:	
$R_{OH} = 1.0 \text{ \AA}$	
$\angle HOH = 109.47^\circ$	

Tabla 2. Parámetros del potencial agua-agua.

Un aspecto importante de las simulaciones viene dado por el hecho de que el Hamiltoniano considera que los electrodos son polarizables y que su distribución electrónica responde las características del campo eléctrico local generado por las cargas parciales en el solvente. En particular, a cada átomo de Pt se le asignó una distribución de carga gaussiana de ancho 0.505 Å. Por otro lado, el carácter metálico de las placas introduce un vínculo adicional electrostático que viene dado por la constancia de potencial eléctrico  $V_0$  en el interior de las mismas, es decir, en todos los sitios del electrodo. Como consecuencia, en cada paso de las simulaciones las cargas metálicas fueron ajustadas para satisfacer la condición de contorno electrostática.

El tratamiento de las fuerzas coulombicas se realizó mediante sumas de Ewald, con un término de corrección que tiene en cuenta la naturaleza bidimensional del sistema<sup>8</sup>. Las propiedades de equilibrio se calcularon con promedios canónicos tomados durante  $\sim 0.5$  ns, con temperatura controlada mediante el termostato de Nosé Hoover. La información dinámica se obtuvo a partir de 10 experimentos microcanónicos independientes, de aproximadamente 200 ps cada uno, cuyas condiciones iniciales se tomaron de las trayectorias canónicas anteriormente nombradas, luego de calentamientos sucesivos a temperaturas del orden de 600 K. Para cada interfase agua-platino, se consideraron tres valores de  $\Delta\Psi = 2V_0$ , en particular: 0 V, 2 V y 5 V.

### III. RESULTADOS

#### A. Características estructurales del enlace hidrógeno

En primer lugar se analizará la estructura microscópica del agua en las cercanías de los electrodos. Las fluctuaciones en la densidad local del agua cerca de los mismos pueden ser analizadas mediante el cálculo de *funciones de correlación radial* del tipo:

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

donde  $\rho_\alpha$  es la densidad de la especie  $\alpha$  ( $\alpha = O, H$ ) y  $\langle \dots \rangle$  denota el promedio del ensamble de equilibrio. En este contexto,  $4\pi r^2 \rho_\alpha g_{Pt\alpha}(r) dr$  es el número de partículas de la especie  $\alpha$  a distancias intermedias entre  $r$  y  $r + dr$  del soluto. En la Figura 1 se muestran dichas funciones para los pares Pt – O y Pt – H, respectivamente.

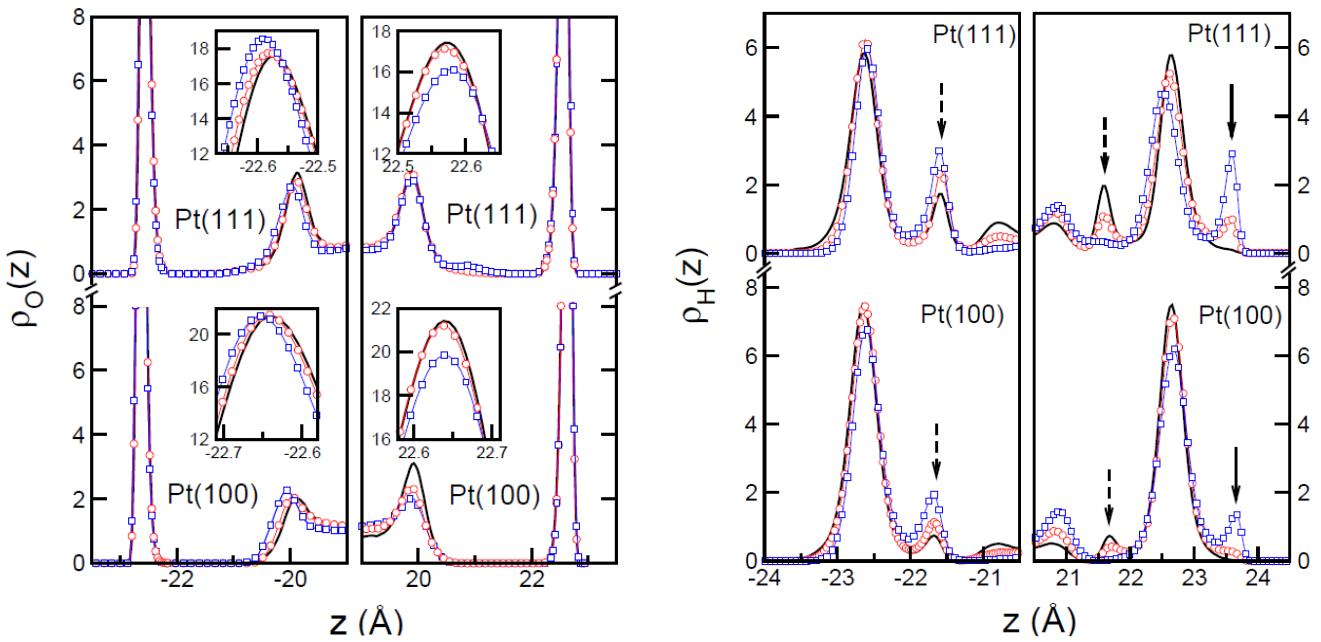


Figura 1. Fluctuaciones de la densidad local para átomos de oxígeno (izq.) e hidrógeno (der.) del agua en las cercanías de los electrodos a  $\Delta\Psi = 0$  V (línea negra llena), 2 V (círculos rojos), 5 V (cuadrados azules). Ánodo(cátodo) localizado en  $z = -25$  Å(+25 Å).

En cuanto al oxígeno, se observa la presencia de picos principales situados a 2.4 Å de las superficies externas de los electrodos. Los siguientes picos, de menor magnitud, aparecen cerca de 2 Å, en posiciones más internas. La magnitud de los picos principales –en todos los casos cercana a 20– revela la presencia de una monocapa de agua adsorbida a los electrodos. Por otro lado, la presencia de campos eléctricos externos no varía de manera sensible la magnitud ni la posición de los picos. Los resultados son cualitativamente similares para ambas superficies consideradas, sin embargo la estructura del agua parece ser más rígida en las interfaces (100) que en las (111), pues los picos en el primer caso lucen más agudos.

Para el hidrógeno, las funciones de correlación dependen significativamente del valor del potencial aplicado entre los electrodos. Comenzando con el caso  $\Delta\Psi = 0$  V, se observan picos principales cuya distancia respecto a los electrodos coincide con la de los picos principales del oxígeno, corroborando la idea de una estructura de tipo monocapa adsorbida a las superficies. La presencia de picos secundarios a  $\sim 21.7$  Å (indicados con flechas discontinuas) muestra la existencia de enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua adsorvidas y las adyacentes hacia el *bulk*. La fracción de enlaces hidrógeno con moléculas fuera del plano es del orden del 5 – 10 % de los enlaces entre moléculas de la monocapa adsorbida, lo que revela características hidrofóbicas de la misma. En el ánodo, el aumento de  $\Delta\Psi$  lleva a un aumento de moléculas de agua participando de enlaces hidrógeno con moléculas en el “*bulk*”, lo que se ve reflejado por la disminución de la magnitud del pico principal y el consiguiente aumento en el pico secundario. El análisis para el cátodo revela tres fenómenos: (i) la disminución gradual del pico secundario, que prácticamente desaparece para  $\Delta\Psi = 5$  V, (ii) una disminución similar en el pico principal, correspondiente a los hidrógeno en la monocapa adsorbida y (iii) la aparición de nuevos picos en  $z \sim 23.7$  Å (indicados con flechas continuas), cuya magnitud es mayor cuanto más grande es la diferencia de potencial. Si bien los resultados son similares en ambas superficies, la polarización parece ser de mayor magnitud en la superficie (111).

La diferencia de la estructura atómica entre las dos superficies de Pt consideradas y las diferentes conectividades que pueden presentarse entre moléculas de agua llevan a que existan dos estructuras bien diferenciadas a lo largo de las monocapas adsorbidas. Entre ellas, varían la “arquitectura” de los enlaces hidrógeno y las correlaciones dipolares:<sup>4</sup> la monocapa adsorbida sobre Pt(100) está caracterizada por patrones regulares de moléculas de agua de tipo doble-donor-doble-aceptor (DDDA), con tamaños característicos en el orden del nanómetro. Los límites entre estos dominios corresponden a defectos lineales, en los que varía la correlación orientacional drásticamente. Por otro lado, la superficie de Pt(111) promueve estructuras

caracterizadas por moléculas de agua de tipo doble-donor-simple-aceptor (DDSA). Como resultado, se forman anillos hexagonales de moléculas de agua con vacancias centrales, separados por estructuras irregulares, más abiertas.

Para continuar, se analizará la distribución de carga en los electrodos, es decir:

$$p_e(q) = \frac{1}{N_{\text{Pt}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Pt}}} \langle \delta(q - z_i e) \rangle$$

donde  $z_i$  representa la carga parcial en el  $i$ -ésimo átomo de Pt y  $N_{\text{Pt}}$  representa el número de átomos de Pt en contacto con la fase acuosa. Los histogramas obtenidos correspondientes a las superficies (100) y (111) se muestran en la Figura 2.

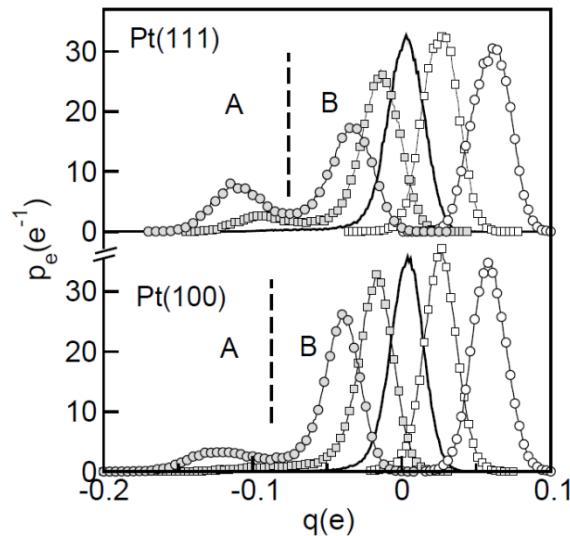


Figura 2. Distribución de probabilidad para las cargas en las superficies de los electrodos a diferentes voltajes: 0 V (líneas llenas), 2 V (cuadrados), 0 V (círculos). Electrodo cargado positivamente (símbolos blancos) y electrodo cargado negativamente (símbolos grises). La línea discontinua vertical señala la separación de átomos de  $\text{Pt}^{\mathcal{A}}$  y  $\text{Pt}^{\mathcal{B}}$  para  $\Delta\Psi = 5$  V (ver texto).

Como primera observación, las distribuciones de carga en los electrodos son cualitativamente similares para los dos tipos de superficies consideradas. En el caso  $\Delta\Psi = 0$  V, los histogramas presentan distribuciones gaussianas centradas en cero. Por otro lado, en los casos en los que la diferencia de potencial difiere de cero, las distribuciones del ánodo y del cátodo difieren de manera sensible: mientras que el electrodo positivo mantiene la distribución de carga gaussiana, en el electrodo negativo la distribución de carga es claramente bimodal, y la tendencia a presentar esta distribución se acentúa cuanto mayor es la diferencia de potencial entre los electrodos.

Como se ha mencionado, podemos pensar entonces que en el cátodo existen dos grupos de cargas, que llamaremos  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ , para representar átomos de Pt con altas y bajas polarizaciones, respectivamente. Como criterio para separar los grupos de cargas, se utilizó el mínimo local de las distribuciones. Para ilustrar las diferencias observadas entre las superficies que se han considerado, se observa que para el caso particular de  $\Delta\Psi = 5$  V, aproximadamente el 10 % de los átomos de Pt son de tipo  $\mathcal{A}$  en la interfase Pt(100), mientras que para Pt(111), ese porcentaje es cercano al 30 %. Además, los valores medios de la carga de los sitios de Pt de tipo  $\mathcal{A}$  son ligeramente más negativos en la superficie (100) que en la (111).

Como siguiente paso, se calcularon las funciones de correlación espacial solvente-metal, considerando por separado los átomos de Pt de tipo  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ . Estos perfiles están descriptos por:

$$\rho_{\text{Pt}^k \alpha}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 N_{\text{Pt}}^k} \sum_{i=1}^{N_{\text{Pt}}^k} \sum_{j=1}^{N_w} \langle \delta(r - |\mathbf{r}_\alpha^j - \mathbf{r}_{\text{Pt}^k}^i|) \rangle$$

donde  $\mathbf{r}_{\text{Pt}^k}^i$  denota la posición del  $i$ -ésimo átomo de Pt ( $i = 1, \dots, N_{\text{Pt}}^k$ ) de tipo  $k$  ( $k = \mathcal{A}, \mathcal{B}$ ). A modo de ejemplo, en la Figura 3 se muestran los perfiles correspondientes al cátodo, para  $\Delta\Psi = 5$  V.

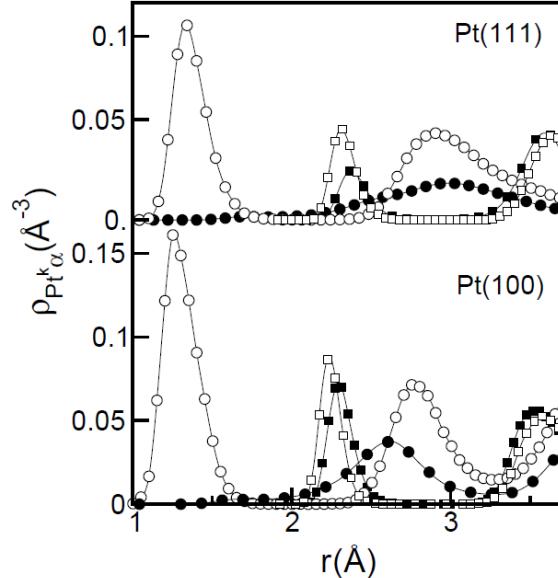


Figura 3. Funciones de correlación Pt-agua para  $\Delta\Psi = 5$  V. Pt $^{\mathcal{A}}$  – O: cuadrados blancos; Pt $^{\mathcal{A}}$  – H: círculos blancos; Pt $^{\mathcal{B}}$  – O: cuadrados negros; Pt $^{\mathcal{B}}$  – H: círculos blancos.

La función  $\rho_{\text{Pt}^k \alpha}(r)$  para  $k = \mathcal{A}$  y  $k = \mathcal{B}$  presenta características diferentes. En el primer caso, los picos principales para la correlación Pt $^{\mathcal{A}}$  – H (círculos blancos) se sitúan en  $r = 1.26$  Å y  $r = 1.34$  Å y sus integrales acumulativas suman hasta 0.93 y 0.7, para las interfases Pt(100) y Pt(111), respectivamente. Estos picos se corresponden con los señalados con una flecha continua en la Figura 3. Poblaciones similares se encuentran para los primeros picos de Pt $^{\mathcal{A}}$  – O, revelando la existencia de una conectividad O – H … Pt $^{\mathcal{A}}$  prácticamente lineal. Los picos secundarios de  $\rho_{\text{Pt}^{\mathcal{A}} \text{H}}(r)$  en  $r \sim 2.80$  Å corresponden a átomos de H que participan en la monocapa paralela adsorbida al electrodo. El análisis de la correlación con los átomos de Pt $^{\mathcal{B}}$  (símbolos negros) revela la ausencia de los enlaces hidrógeno descritos anteriormente. Los picos más cercanos al electrodo corresponden a átomos de O de la monocapa, que parecen ligeramente desplazados hacia el *bulk*. Los picos correspondientes a átomos de H, en  $r \sim 2.75$  Å, integran dos veces el valor para los picos del O, y corresponden a átomos de hidrógeno de la monocapa paralela al electrodo.

Con estos resultados, el panorama global que emerge sobre las características de los enlaces hidrógeno en las cercanías de los electrodos puede resumirse en lo siguiente: (i) en todos los casos, el efecto de la polarización es disminuir la cantidad de enlaces hidrógeno “sobre el plano”, es decir en la monocapa acuosa adyacente al electrodo; (ii) en los ánodos, este efecto es compensado por un aumento en la cantidad de enlaces hidrógeno perpendiculares a la superficie entre la capa adsorbida y la siguiente capa en el *bulk*; (iii) en electrodos con carga negativa, el aumento gradual en  $\Delta\Psi$  lleva a la desaparición del enlace hidrógeno entre la monocapa adsorbida al electrodo y la capa de solvente adyacente hacia el *bulk*. Esto lleva a la gradual aparición de dos tipos de conectividades intermoleculares: por un lado, la persistencia de los enlaces hidrógeno en el plano de la monocapa adsorbida, con los átomos de O sobre los átomos de Pt $^{\mathcal{B}}$ , y, por el otro, un nuevo tipo de enlace O – H … Pt $^{\mathcal{A}}$ , localizado sobre los átomos de Pt $^{\mathcal{A}}$ , más polarizados. La fracción de moléculas de agua que participan en esta nueva conectividad perpendicular es menor en la interfase Pt(100).

## B. Dinámica del enlace hidrógeno

El análisis de la dinámica del enlace hidrógeno se centrará en la determinación de  $\tau_{\text{HB}}$ , el tiempo de vida promedio de un enlace hidrógeno entre dos moléculas de agua de la monocapa adsorbida al electrodo. El punto de partida en este procedimiento consiste en el cálculo de *funciones de correlación temporal*  $C_{\text{HB}}$  del tipo

$$C_{\text{HB}}(t) = \frac{\langle \delta h_{ij}(0)\delta h_{ij}(t) \rangle}{\langle (\delta h_{ij})^2 \rangle}$$

Diferentes criterios pueden utilizarse para definir  $h_{ij}(t)$ .<sup>9</sup> En nuestro caso, la función es igual a 1 si dos moléculas  $i$  y  $j$  se encuentran unidas mediante un enlace hidrógeno, e igual a 0 si no lo están.

Las funciones obtenidas para  $\Delta\Psi = 0$  V y  $\Delta\Psi = 5$  V se muestran en la Figura 4.

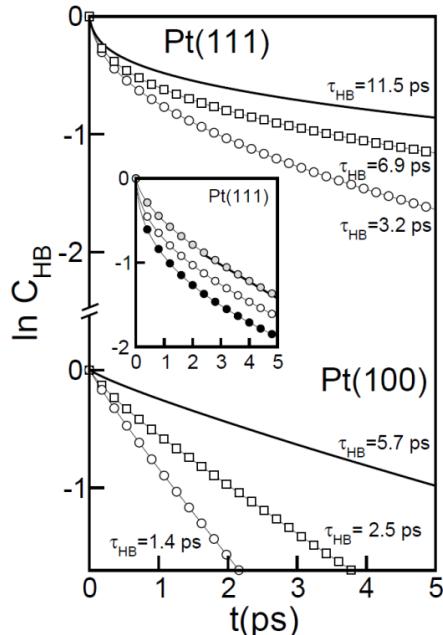


Figura 4. Relajación de la población de enlaces hidrógeno para diferentes interfases y voltajes aplicados.  $\Delta\Psi = 0$  V: líneas llenas;  $\Delta\Psi = 5$  V, electrodo positivo: cuadrados blancos;  $\Delta\Psi = 5$  V, electrodo negativo: círculos blancos. El recuadro muestra la descomposición de  $C_{\text{HB}}$  en mecanismos en el plano (círculos negros) y fuera del plano (círculos grises), para el electrodo negativo a  $\Delta\Psi = 5$  V. La línea llena corresponde a una regresión lineal para  $t > 2$  ps.

El valor de  $\tau_{\text{HB}}$  se calculó de la integral temporal de  $C_{\text{HB}}(t)$  hasta 10 ps, asumiendo decaimientos mono- y bi-exponentiales para las interfases Pt(100) y Pt(111), respectivamente. Los valores de tiempo de vida promedio del enlace hidrógeno en Pt(111) son prácticamente el doble de los valores para Pt(100). En todos los casos,  $\tau_{\text{HB}}$  disminuye para electrodos cargados. Además, los tiempos característicos obtenidos son mayores a los correspondientes al enlace hidrógeno en *bulk*, típicamente en el dominio de 0.5 – 1 ps. Los resultados difieren notablemente según la interfase considerada, aún de manera cualitativa: para la interfase Pt(100), todos los decaimientos exhiben comportamiento monoexponencial, lo que sugiere que las rupturas de los enlaces hidrógeno no están correlacionadas.

La inspección directa de un gran número de trayectorias reveló la existencia de principalmente dos mecanismos de ruptura del enlace hidrógeno. El primer paso involucra la ruptura de un enlace hidrógeno (indicado como  $\text{OH}_1 \cdots \text{O}_{a1}$  en la Figura 5) en una molécula doble donora. Esto sucede mediante una rotación en sobre eje  $\text{OH}_2 \cdots \text{O}_{a2}$ , lo que lleva a la formación de un nuevo enlace hidrógeno, en el caso particular de un electrodo negativo, con un átomo de Pt como aceptor. Luego de este movimiento de rotación, normalmente, pueden ocurrir dos procesos, en el intervalo del sub-picosegundo: (i) en aproximadamente el 70 % de los casos, el enlace  $\text{OH}_1 \cdots \text{O}_{a1}$  roto es formado nuevamente (ruta  $\mathcal{R}_1$  en la Figura 5); (ii) en el resto de los casos, la rotación

inicial dispara la ruptura del enlace  $\text{OH}_2 \cdots \text{O}_{a2}$  mediante una rotación de  $\sim 90^\circ$  en el plano, lo que lleva a la formación de un nuevo enlace  $\text{OH}_2 \cdots \text{O}_{a1}$  (ruta  $\mathcal{R}_2$  en la Figura 5).

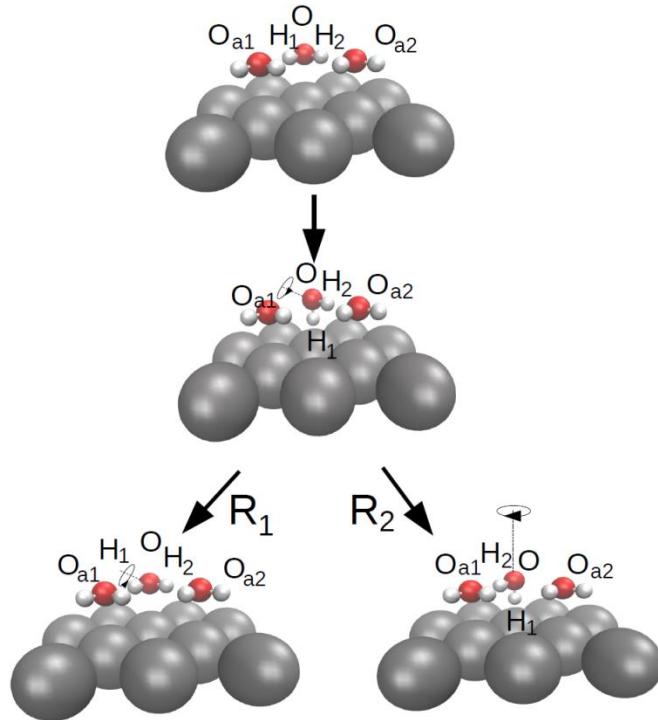


Figura 5. Mecanismos propuestos para la ruptura del enlace hidrógeno para moléculas de agua adsorbidas sobre cátodos de  $\text{Pt}(100)$ . Rotación fuera del plano: ruta  $\mathcal{R}_1$ ; rotación en el plano: ruta  $\mathcal{R}_2$  (ver texto).

Los valores de  $\tau_{\text{HB}}$  en el caso  $\Delta\Psi = 0 \text{ V}$  son mayores a los correspondientes al enlace hidrógeno en el *bulk*, en aproximadamente un orden de magnitud. Esto es debido a que las moléculas de agua adsorbidas en la monocapa tienen rotaciones restringidas respecto a una molécula del *bulk*. Por otro lado, los tiempos de vida promedio disminuyen a medida que aumenta el valor de  $\Delta\Psi$ , lo que indicaría un debilitamiento en la estructura acuosa adsorbida, lo que además favorecería un aumento de transiciones  $\text{O} - \text{H}$  desde orientación paralela a perpendicular con respecto al electrodo. En el electrodo positivo, estas reorientaciones son más lentas que en el electrodo negativo, debido a que el aceptor del enlace hidrógeno es un átomo de oxígeno de una molécula de solvente, que debe acercarse a la monocapa adsorbida que conforma localmente un ambiente hidrofóbico. En el electrodo negativo, el aceptor es un átomo de  $\text{Pt}^{\mathcal{A}}$ , altamente polarizado.

Los decaimientos de  $C_{\text{HB}}(t)$  para la interfase  $\text{Pt}(111)$  mostrados en la Figura 4 muestran, además de tiempos característicos más largos, un comportamiento no exponencial, lo que sugiere la existencia de mecanismos de relajación más complejos. Para analizar más detalladamente este hecho, se dividió la función  $C_{\text{HB}}(t)$  en una suma ponderada de dos contribuciones:

$$C_{\text{HB}}(t) = x_{ip} C_{\text{HB}}^{ip}(t) + x_{op} C_{\text{HB}}^{op}(t)$$

donde  $C_{\text{HB}}^i(t)$  ( $i = ip, op$ ) corresponde a la función de correlación temporal normalizada calculada de trayectorias en las que el mecanismo de ruptura del enlace hidrógeno es operada vía el mecanismo de rotación en el plano o fuera del plano, respectivamente y  $x_i$  corresponde a la fracción del total de trayectorias de cada tipo. Los resultados de  $C_{\text{HB}}(t)$  y su descomposición en  $C_{\text{HB}}^{ip}$  y  $C_{\text{HB}}^{op}$  para el caso  $\Delta\Psi = 5 \text{ V}$  se muestran en el recuadro de la Figura 4. Se observa que el decaimiento de  $C_{\text{HB}}^{ip}$  (círculos negros) exhibe comportamiento no exponencial en el intervalo de  $\sim 5 \text{ ps}$ , mientras que el decaimiento de  $C_{\text{HB}}^{op}$  (círculos grises) muestra un comportamiento mono-exponencial luego de  $\sim 2 \text{ ps}$ . Más aún, en estas interfases, la fracción de trayectorias que muestran rupturas a

través de rotaciones en el plano es de  $x_{ip} = 0.6$ , lo que indica que, intercambios de enlace hidrógeno a través de rotaciones en el plano no necesariamente son precedidas por episodios de rotación fuera del plano, como se encontró para interfases Pt(100).

Recordemos que en la interfase Pt(111) el solvente adquiere una estructura formando zonas de “anillos hexagonales” y zonas “más desordenadas”. Un análisis geométrico muestra que un enlace  $O - H \cdots Pt^{\mathcal{A}}$  cuya molécula de agua participa de una estructura hexagonal requiere rotaciones de  $\sim 120^\circ$  en el plano para formar un nuevo enlace. En contraste, estas rotaciones localizadas en los dominios más desordenados de la estructura requiere rotaciones de  $\sim 60^\circ$ . Esta diversidad de canales de ruptura debe reflejarse en una igual variedad de barreras energéticas y tiempos característicos, dando lugar a la ausencia de un comportamiento mono-exponencial del decaimiento de  $C_{HB}^{ip}$ .

#### IV. CONCLUSIONES

Se ha descrito la estructura del agua en las cercanías de electrodos al aplicar diferentes valores de voltaje. Los resultados mostraron que el solvente se adsorbe sobre la superficie del metal formando una monocapa de características hidrofóbicas. La arquitectura de los enlaces hidrógeno en esta estructura bidimensional difiere cuando se consideran diferentes interfases, como Pt(111) y Pt(100). A su vez, dicha estructura es modificada por la aplicación de campos eléctricos externos. La característica más notable de este hecho es la formación de enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua adsorbidas con los átomos del metal en el cátodo. El análisis posterior de la carga sobre la superficie del electrodo negativo reveló la existencia de una distribución bimodal, de la cual se diferenciaron dos grupos de átomos de Pt, llamados  $\mathcal{A}$  y  $\mathcal{B}$ , que difieren en su polarización. El tratamiento diferenciado de estos dos grupos mostró que el enlace hidrógeno descrito se forma con los átomos de tipo  $\mathcal{A}$ , aquellos más polarizados.

Por otro lado, se ha estudiado la dinámica de los enlaces hidrógeno, con el objetivo de determinar los mecanismos que controlan la ruptura y formación de enlaces hidrógeno cerca de las superficies del metal. Se encontró que las escalas temporales que describen la ruptura de los enlaces hidrógeno en las interfases son distintas a las registradas en el *bulk*. En el primer caso, los tiempos característicos resultaron ser mayores debido a que el agua adsorbida pierde grados de libertad rotacionales, y este tipo movimiento es una de las causas de la ruptura de enlaces en el *bulk*. Más aún, al considerar electrodos cargados, el tiempo de vida promedio del enlace hidrógeno disminuye. El análisis detallado de trayectorias reveló la existencia de dos mecanismos importantes que describen las rupturas de enlaces hidrógeno en la superficie del cátodo. En la interfase Pt(100), un paso inicial corresponde a una rotación fuera del plano que interrumpe la estructura bidimensional de la monocapa, involucrando la formación de un nuevo enlace  $O - H \cdots Pt^{\mathcal{A}}$ . Esta rotación fuera del plano abre la posibilidad a una nueva ruptura, dada por la rotación alrededor de este enlace perpendicular a la superficie.

La estructura “más abierta” del agua en la interfase Pt(111) hace a la conectividad más resistente a modificaciones. Este hecho se refleja en la magnitud de los tiempos característicos, en todos los casos cercanos al doble de los considerados en la interfase Pt(100). El decaimiento de la relajación de la población de enlaces hidrógeno mostró además características de tipo multi-exponencial, indicio de la existencia de una variedad más grande de mecanismos de ruptura, cada uno con diferente tiempo característico. Estos mecanismos están dados por rotaciones en el plano con distinto ángulo, dependiendo de la estructura local del solvente en la cercanía de la molécula considerada.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Okuyama, H.; Yamada, I. Hydrogen-Bond Imaging and Engineering with a Scanning Tunnelling Microscope. *J. Phys. D* **2011**, 44, 464004.
2. Kimmel, G. A.; Petrik, N. G.; Dohnálek, Z.; Kay, B. D. Crystalline Ice Growth on Pt(111): Observation of a Hydrophobic Water Monolayer. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 166102.
3. Tatarkhanov, M.; Ogletree, D. F.; Rose, F.; Mitsui, T.; Fomin, E.; Maier, S.; Rose, M.; Cerdà, J. I.; Salmeron, M. Metal- and Hydrogen-Bonding Competition during Water Adsorption on Pd(111) and Ru(0001). *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18425–18434.
4. Limmer, D. T.; Willard, A. T.; Madden, P.; Chandler, D. Hydration of Metal Surfaces Can Be Dynamically Heterogeneous and Hydrophobic. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, 110, 4200–4205.
5. Willard, A. P.; Limmer, D. T.; Madden, P. A.; Chandler, D. Characterizing Heterogeneous Dynamics at Hydrated Electrode Surfaces. *J. Phys. Chem.* **2012**, 138, 184702.
6. Siepmann, J. I.; Sprik, M. Influence of Surface Topology and Electrostatic Potential on Water/Electrode Systems. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 511–524.
7. Guàrdia, E.; Padró, J. A. Molecular Dynamics Simulation of Ferrous and Ferric Ions in Water. *J. Chem. Phys.* **1990**, 144, 353–362.
8. Yeh, I.-C.; Berkowitz, M. L. Ewald Summation for Systems with Slab Geometry. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 3155–3162.
9. Luzar, A. Resolving the Hydrogen Bond Dynamics Conundrum. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 10663.