

Comparación de los modelos de agua actualmente más utilizados en Simulaciones Computacionales

En la actualidad, existe una gran cantidad de modelos moleculares de agua [1], que van desde geometrías planas tetraédricas, con topologías rígidas o flexibles, cargas fijas o polarizables, con tres, cuatro, cinco o seis cargas puntuales. Analizaremos algunas propiedades de los cuatro modelos planos rígidos más populares de agua, es decir, SPC [2], SPC/E [3], TIP3P [4] y TIP4P [5].

Las características generales de estos cuatro modelos se muestran en la Figura 1. Sus parámetros se presentan en la Tabla 1, donde σ y ϵ son, respectivamente, el diámetro de colisión de Lennard-Jones y la profundidad del pozo de potencial (centrado en el átomo de oxígeno), y L es la distancia entre los centros de masa (COM) del oxígeno y de los átomos de hidrógeno. En todos estos modelos, la carga positiva q_H se encuentra en los átomos de hidrógeno. En el caso de los modelos de tres sitios, la carga negativa q_O se coloca sobre el oxígeno. El ángulo $H\hat{O}H$ se llama θ° . En el modelo de TIP4P, I es la distancia entre el sitio virtual (D) donde la carga negativa se coloca (cerca del oxígeno a lo largo de la bisectriz de θ°) y el centro de masas del oxígeno, y ϕ° es el ángulo entre el segmento OH y el segmento OD de diámetro exterior (es decir, $\theta^\circ = 2\phi^\circ$).

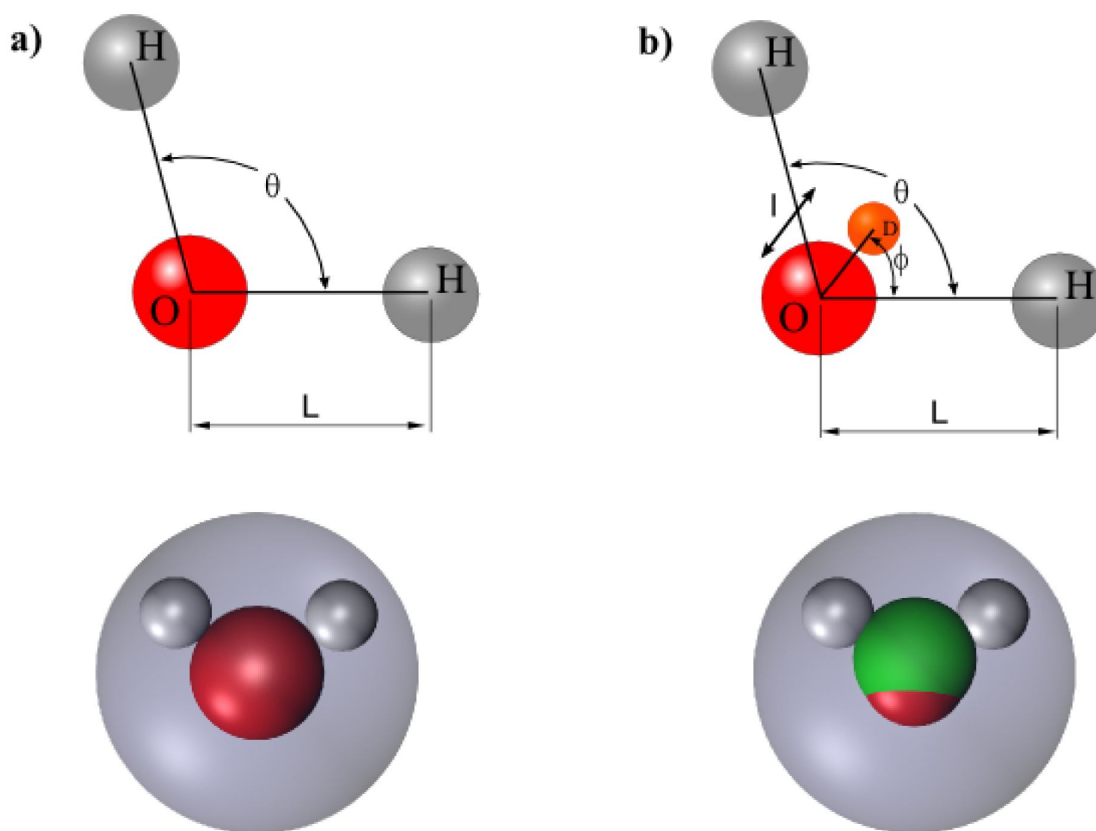


Figura 1. Representación esquemática de algunos de los modelos moleculares planos más populares de agua. En la parte superior de la Figura se observa una representación de los parámetros de los modelos. En los esquemas inferiores, la esfera de mayor tamaño representa el potencial de van der Waals. a) Modelos de tres puntos (es decir SPC, TIP3P and SPC/E). b) Modelo de cuatro puntos TIP4P (el cuarto punto, llamado D, es la posición del sitio virtual (usualmente llamado dummy atom o virtual site).

A partir de un análisis de los datos presentados en la Tabla 1 puede verse que el modelo SPC/E es una reparametrización del modelo de SPC, que se obtiene teniendo en cuenta la corrección a la auto-energía debida al momento dipolar eficaz de la molécula de agua en fase líquida. Significativamente, los modelos SPC y SPC/E muestran un ángulo θ° más amplio que la molécula real, siendo la distribución de carga eléctrica la única diferencia entre estos dos modelos. Por otro lado, el modelo TIP4P introduce un cuarto punto, un sitio virtual (sin masa), donde se encuentra la carga negativa. También difiere de TIP3P en la distribución de carga y en los parámetros de Lennard-Jones. Curiosamente, estas pequeñas diferencias entre los modelos de agua pueden inducir discrepancias significativas en los valores de las propiedades físicas calculadas para cada uno. Por ejemplo, el

modelo SPC/E presenta una densidad y coeficiente de difusión mejores que el modelo SPC. Todos estos modelos muestran baja concordancia en lo que respecta al punto de fusión del agua (que da puntos de fusión de 190K, 215K, 146K y 232K, respectivamente [6]).

Modelo	Parámetros de L-J		L [10 ⁻¹⁰ m]	l [10 ⁻¹⁰ m]	q _H [e ⁻]	q _O [e ⁻]	θ°	φ°
	σ [10 ⁻¹⁰ m]	ε [kJ mol ⁻¹]						
SPC	3,166	0,650	1,0000	-	+0,410	-0,8200	109,47	-
SPC/E	3,166	0,650	1,0000	-	+0,4238	-0,8476	109,47	-
TIP3P	3,15061	0,6364	0,9572	-	+0,4170	-0,8340	104,52	-
TIP4P	3,15365	0,6480	0,9572	0,15	+0,5200	-1,0400	104,52	52,26

Tabla 1. Parámetros de los modelos descriptos.

La Tabla 2 muestra algunas de las magnitudes calculadas para estos modelos, a saber: Densidad, Momento Dipolar, Permitividad Dieléctrica estática (constante dieléctrica), Coeficiente de Auto-difusión, Energía configuracional media (Energía Potencial por mol), Temperatura de máxima Densidad y Coeficiente de Expansión Térmica.

Tal como aparece marcado en **negritas** en la Tabla 2, el modelo SPC/E presenta mejores valores de densidad, momento dipolar, coeficiente de auto-difusión, energía potencial por mol y constante dieléctrica, mientras que el modelo TIP4P proporciona mejores valores de la temperatura de densidad máxima, y coeficiente de expansión térmica. A partir de estas observaciones se puede concluir que, cuando se estudia una propiedad física particular, el uso de un solo modelo podría ser la mejor opción. Por ejemplo, si el estudio se basa en la temperatura a la cual la densidad alcanza su máximo, entonces probablemente debe ser elegido el modelo TIP4P. Sin embargo, es evidente que el modelo SPC/E presenta un mejor rendimiento promedio en cuanto a las propiedades físicas antes mencionadas, a un menor coste computacional.

Modelo	SPC	SPC/E	TIP3P	TIP4P	Experimental
Densidad, ρ [kg/m ³]	970* ^[3]	998* ^[3]	1002 ^[7]	1001 ^[7]	997 ^[7]
Momento Dipolar, μ [D]	2.27 ^[8]	2.39 ^[8]	2.35 ^[8]	2.18 ^[8]	2.95 ^[9]
Constante Dieléctrica, ε [adimensional]	65 ^[10]	68 ^[10]	97 ^[10]	53 [#] ^[11] 29* ^[12]	78.39 ^[13]
Coeficiente de Auto-Difusión, D [10 ⁻⁵ cm ² /s]	3.85 ^[14]	2.49 ^[14]	5.19 ^[14]	3.31 ^[14]	2.30 ^[15]
Energía Configuracional Media, U [kJ mol ⁻¹]	-37.7 ^[3]	-41.4 ^[3]	-41.1 ^[7]	-42.1 ^[7]	-41.5 ^[16]
Temperatura de maxima densidad, T _{TMD} [K]	228 ^[17]	235 ^[18]	182 ^[17]	253 ^[17]	277.13 ^[19]
Coeficiente de Expansión Térmica, α _p [10 ⁻⁴ °C ⁻¹]	7.3* ^[20]	5.14 ^[21]	9.2 ^[7]	4.4 ^[7]	2.53 ^[22]

Tabla 2. Propiedades físicas de los modelos de agua presentados y sus respectivos valores experimentales (Todos los datos son a 298K y 1 atm, excepto * a 300K y # a 293K).

Referencias

- Guillot, B., *A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water*. Journal of Molecular Liquids, 2002. **101**(1-3): p. 219-260.
- Berendsen, H.J.C., et al., *Interaction models for water in relation to protein hydration*. Intermolecular Forces, 1981: p. 331-342.
- Berendsen, H.J.C., Grigera, J. R., Straatsma, T. P., *The missing term in effective pair potentials*. Journal of Physical Chemistry 1987. **91**: p. 6269-6271.
- Jorgensen, W.L., et al., *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*. The Journal of Chemical Physics, 1983. **79**(2): p. 926-935.
- Jorgensen, W.L. and J.D. Madura, *Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water*. Molecular Physics, 1985. **56**(6): p. 1381-1392.
- Vega, C., E. Sanz, and J.L.F. Abascal, *The melting temperature of the most common models of water*. Vol. 122. 2005: AIP. 114507.
- Mahoney, M.W. and W.L. Jorgensen, *A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions*. Vol. 112. 2000: AIP. 8910-8922.
- Spoel, D.v.d., P.J.v. Maaren, and H.J.C. Berendsen, *A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field*. Vol. 108. 1998: AIP. 10220-10230.

9. Gubskaya, A.V. and P.G. Kusalik, *The total molecular dipole moment for liquid water*. Vol. 117. 2002: AIP. 5290-5302.
10. Höchtl, P., et al., *Rationalization of the dielectric properties of common three-site water models in terms of their force field parameters*. Vol. 109. 1998: AIP. 4927-4937.
11. Neumann, M., *Dielectric relaxation in water. Computer simulations with the TIP4P potential*. J. Chem. Phys., 1986. **85**(3): p. 1567-1580.
12. Strauch, H.J. and P.T. Cummings, *Computer Simulation of the Dielectric Properties of Liquid Water*. Molecular Simulation, 1989. **2**(1-2): p. 89-104.
13. Vidulich, G.A., D.F. Evans, and R.L. Kay, *The dielectric constant of water and heavy water between 0 and 40.degree*. The Journal of Physical Chemistry, 1967. **71**(3): p. 656-662.
14. Mahoney, M.W. and W.L. Jorgensen, *Diffusion constant of the TIP5P model of liquid water*. Vol. 114. 2001: AIP. 363-366.
15. Krynicki, K., C.D. Green, and D.W. Sawyer, *Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1978. **66**: p. 199-208.
16. Postma, J.P.M., *MD of H₂O, a molecular dynamics study of water* Thesis, University of Groningen., 1985.
17. Vega, C. and J.L.F. Abascal, *Relation between the melting temperature and the temperature of maximum density for the most common models of water*. Vol. 123. 2005: AIP. 144504.
18. Báez, L.A. and P. Clancy, *Existence of a density maximum in extended simple point charge water*. Vol. 101. 1994: AIP. 9837-9840.
19. Franks, F., *Water: A matrix of life*. 2 edition (September 8, 2000), Royal Society of Chemistry.
20. Yu, H. and W.F.v. Gunsteren, *Charge-on-spring polarizable water models revisited: From water clusters to liquid water to ice*. Vol. 121. 2004: AIP. 9549-9564.
21. Wu, Y., H.L. Tepper, and G.A. Voth, *Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties*. Vol. 124. 2006: AIP. 024503.
22. Kell, G.S., *Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0.deg. to 150.deg.. Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1975. **20**(1): p. 97-105.