

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física
Trabalho de Conclusão de Curso

Anomalia da Difusão da Água no Modelo Computacional TIP4P/2005f

Vitória Tesser Henkes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como
requisito parcial para obtenção do título de Bacharela
em Física.

Orientadora:
Prof. Marcia Cristina Bernardes Barbosa

Porto Alegre, RS
Agosto 2024

Resumo

A água apresenta mais de 70 comportamentos anômalos, que são em grande parte consequência das ligações de hidrogênio que suas moléculas formam entre si. Anomalias termodinâmicas bastante conhecidas são as da densidade e do calor específico, mas além delas anomalias dinâmicas, como a da difusão, têm também um papel importante na compreensão dos comportamentos da substância. Uma ferramenta poderosa de análise para complementar resultados experimentais são simulações de dinâmica molecular, e no caso da água existem diversos modelos atomísticos que as viabilizam. Uma das várias características que os diferenciam é a presença ou não de flexibilidade em suas ligações, o que pode ser um fator relevante para análises de dinâmica. Os dados publicados na literatura para a difusão em modelos flexíveis são todos, no entanto, fora da região de anomalias. Neste trabalho calculamos a densidade e a difusão da água com o modelo flexível TIP4P/2005f e comparamos os nossos resultados com os de modelos rígidos e experimentais. Concluimos que o modelo flexível consegue capturar as anomalias quantitativamente. Além disso, ele estende a região de anomalias para temperaturas mais altas, o que pode ser interessante para análises computacionais de misturas aquosas.

Palavras-chave: água, anomalias, difusão, dinâmica molecular, modelos atomísticos

Abstract

Water presents more than 70 anomalous behaviors, most of them as a consequence of the hydrogen bonds between its molecules. The density and the specific heat anomalies are widely known, but dynamic anomalies such as the diffusion one also have an important role to understand the behavior of water. A powerful analysis tool to complement experimental results are molecular dynamics simulations, and in the case of water there are several atomistic models to perform them. One of the various characteristics that distinguish these models is the presence of flexibility in their bonds, which can be relevant to dynamics analysis. Previous research with flexible models focused, however, on regions without anomalous diffusion behavior. In this work we compute the density and the diffusion of water using the flexible model TIP4P2005/f and compare our results with those from rigid models and experimental data. We find that the flexible model quantitatively reproduces the anomaly. Besides, it extends the anomalous region to higher temperatures, which may be useful for computational analysis of aqueous mixtures.

Keywords: water, anomalies, diffusion, molecular dynamics, atomistic models

Sumário

1	Introdução	5
2	Referencial Teórico	8
2.1	Dinâmica Molecular	8
2.2	Modelos Atomísticos	9
2.3	Cálculo da Difusão	11
3	Metodologia	13
3.1	Simulações em NPT	13
3.2	Simulações em NVT	13
4	Resultados e Discussões	14
5	Conclusões	18
	Referências	19

1 Introdução

Apesar de ser uma substância aparentemente simples, a água apresenta mais de 70 comportamentos anômalos [1], que a classificam como um fluido complexo [2]. São comportamentos estruturais, termodinâmicos e dinâmicos que diferem ligeiramente de outros materiais, e que são em grande parte consequência das ligações de hidrogênio que as moléculas de água exercem entre si [3,4].

Uma das anomalias mais conhecidas é a temperatura de máxima densidade (TMD) [4], evidente no cotidiano quando uma garrafa com água é colocada no congelador. Para líquidos comuns, é esperado que o resfriamento seja acompanhado por uma diminuição do volume, ou seja, por um aumento da densidade. A água, no entanto, expande enquanto é gradualmente congelada, e a garrafa no congelador corre o risco de ser quebrada¹. Esse comportamento anômalo acontece, à pressão ambiente, apenas no intervalo de temperaturas entre 4°C a 0°C, como mostrado na figura 1.

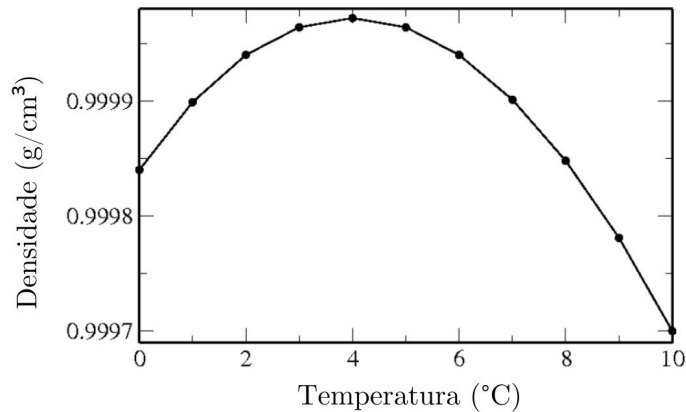


Figura 1: Densidade experimental da água em função da temperatura à pressão atmosférica. O ponto máximo da curva representa a TMD. Figura adaptada de [3].

Outra anomalia termodinâmica bem conhecida é o alto calor específico que a água apresenta [5]. Isso significa que essa substância necessita de grandes quantidades de calor para variar sua temperatura, como é evidente em cidades litorâneas, por exemplo [6]. Nessas regiões, a amplitude térmica costuma ser baixa porque a umidade elevada desfavorece grandes variações de temperaturas. Microscopicamente, essa característica pode ser explicada simplesmente pelas ligações de hidrogênio [3], porque a energia em forma de calor que as moléculas de água recebem é usada em grande parte para quebrar essas ligações.

Além dessas e de outras anomalias termodinâmicas, a água também apresenta comportamentos estranhos em sua dinâmica [7–9]. Normalmente esperamos que, ao aumentarmos a densidade ou a pressão de um líquido, a mobilidade das moléculas diminua porque há menos espaço disponível para elas se movimentarem. Para a água, no entanto, o aumento

¹A rigor, a quebra da garrafa não acontece pela diminuição contínua da densidade na fase líquida, mas sim pela diminuição descontínua da densidade na mudança de fase a 0°C.

desses parâmetros pode favorecer a mobilidade das moléculas, medida pelo coeficiente de difusão. Novamente esse comportamento é consequência direta das ligações de hidrogênio, que são formadas e rompidas continuamente enquanto as moléculas de água se movimentam [3].

Podemos observar esse comportamento anômalo da dinâmica da água em dados experimentais do coeficiente da difusão em função da pressão, como mostrado na figura 2, para temperaturas fixas. Em algumas curvas, com pressões e temperaturas próximas à região de anomalia da densidade, existe a presença de um máximo, que caracteriza a anomalia da difusão.

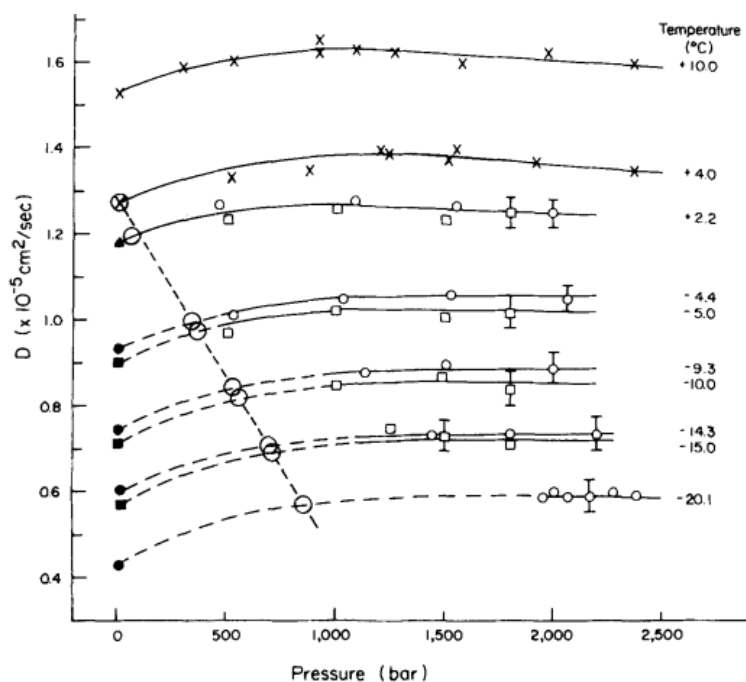


Figura 2: Coeficiente de difusão experimental da água em função da pressão para várias temperaturas. Os círculos abertos representam a pressão para a qual a temperatura da isotérmica é uma TMD. Figura retirada de [10].

Além de dados experimentais, muitos estudos utilizam também simulações de dinâmica molecular para analisar o fenômeno de forma mais detalhada [7,8,11]. As simulações permitem que a análise seja estendida para regiões de difícil acesso experimental, como a região de pressões negativas. Nessa região estão localizados o mínimo da difusão, visualizado na figura 3, e o segundo ponto crítico da água, cuja teoria explica o mecanismo da anomalia da densidade através da existência de duas fases líquidas [12]. Um estudo detalhado da anomalia da difusão foi importante para o desenvolvimento dessa teoria [2], o que mostra a relevância de nos atentarmos para os processos dinâmicos em conjunto aos termodinâmicos.

Na maior parte dessas simulações, a molécula de água é representada através de modelos atomísticos, e a escolha do modelo, entre os vários existentes, é feita de acordo com os objetivos de cada estudo. Um dos mais utilizados, por reproduzir de forma eficiente diferentes comportamentos da substância e com um custo computacional não tão alto, é o modelo TIP4P/2005 [13]. Na figura 3 está mostrada a anomalia da difusão obtida através

desse modelo, evidente pela presença de máximos e mínimos nas curvas. Destaca-se que em simulações o coeficiente de difusão é obtido mais diretamente em função da densidade, enquanto em experimentos é mais comum obtê-lo em função da pressão.

No modelo TIP4P/2005, as ligações entre os átomos têm uma distância fixa, sendo assim classificado como um modelo rígido. Alternativamente, é possível considerar as vibrações internas da molécula, com um óbvio custo computacional, tornando essas ligações flexíveis, como é o caso do modelo TIP4P/2005f. Essa alteração parece ser particularmente importante em fenômenos de transporte, como a difusão, nos quais a inserção de flexibilidade pode desacelerar a dinâmica [14]. Todas as análises que encontramos do coeficiente de difusão da água em modelos computacionais flexíveis foram feitas, no entanto, fora da região de anomalia.

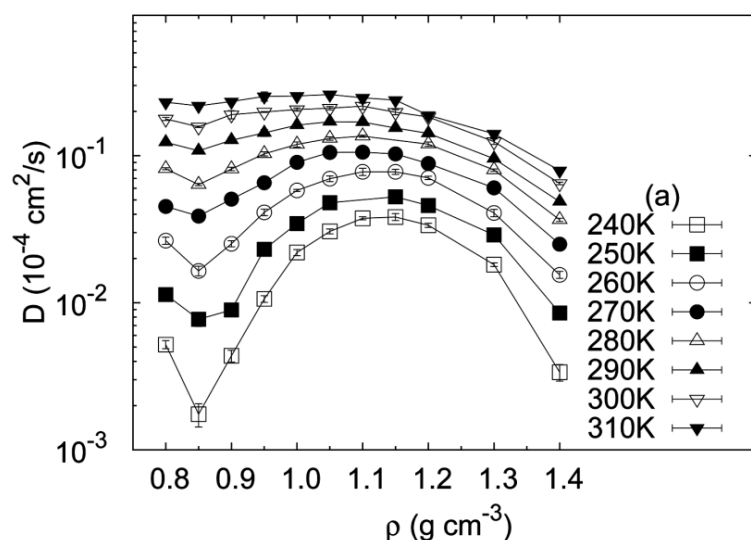


Figura 3: Coeficiente de difusão da água em função da densidade para várias temperaturas, através de simulações com o modelo TIP4P/2005. Figura retirada de [15].

Com o objetivo de entender o papel da flexibilidade na anomalia dinâmica da água, neste trabalho nos propomos a calcular o coeficiente de difusão na região anômala do modelo TIP4P/2005f. Para encontrar a região de anomalia, analisamos primeiramente a temperatura de máxima densidade do modelo, até onde sabemos também não documentada na literatura. Por fim, comparamos os nossos resultados com os de modelos rígidos e experimentais.

Nas próximas seções, nos aprofundamos em alguns aspectos teóricos das simulações e dos cálculos que realizamos, detalhamos nossa metodologia, e por fim apresentamos nossos resultados com as respectivas discussões e conclusões.

2 Referencial Teórico

2.1 Dinâmica Molecular

Simulações de dinâmica molecular buscam reproduzir o comportamento físico de um sistema de átomos e moléculas interagentes. Dessa forma, é uma técnica que lida com um problema de muitos corpos² e, assim, necessita de métodos numéricos para resolver suas equações. Usualmente, os sistemas são modelados de maneira clássica, mas estão em ascensão atualmente ferramentas de simulações quânticas [17–20]. Neste trabalho, nos restringimos ao caso clássico.

O método da dinâmica molecular é análogo ao de um experimento real [21, 22], mas a evolução do sistema é dada por modelos teóricos e realizada por computadores. Inicialmente, são definidos os parâmetros que especificam a simulação: número de partículas, modelo que as descreve, suas posições e velocidades iniciais, de acordo com a temperatura desejada, e formato e dimensões da caixa, de acordo com a densidade desejada.

Para a viabilidade computacional, em geral são utilizadas algumas centenas ou alguns milhares de partículas. Com esse número, o limite termodinâmico não é atingido e existem problemas de tamanho finito nas simulações. Uma maneira de tentar corrigir isso é utilizar condições de contorno periódicas, técnica na qual cada partícula interage com a imagem mais próxima das demais como se houvessem réplicas da caixa principal de simulação [21].

Após a inicialização, a interação, ou seja, a força, entre as partículas é calculada a cada passo de tempo, de acordo com o potencial definido no modelo. Esse é um dos momentos que mais consome recursos computacionais da simulação, por isso uma escolha importante é o raio de corte do potencial, distância máxima entre partículas para qual a interação é calculada. Em seguida, as equações de Newton para o sistema são resolvidas com algum método de integração numérica. Algoritmos bastante utilizados para dinâmica molecular são o Velocity-Verlet e o Leapfrog [23].

Ambos os algoritmos citados são integradores simpléticos, ou seja, mantêm a energia (E) aproximadamente constante [24]. Além disso, da maneira que construímos o sistema, o volume (V) e o número de partículas (N) também são constantes. Assim, a dinâmica acontece no conjunto estatístico NVE, conjunto microcanônico, mas na maioria das vezes é mais conveniente utilizar o conjunto NVT, canônico, ou o NPT, isotérmico-isobárico, para simular experimentos reais.

Para realizar a dinâmica em NVT ou em NPT é necessário implementar algoritmos de termostato e barostato, que mantêm a temperatura e a pressão do sistema aproximadamente constantes, respectivamente. Existem diversos algoritmos que realizam essa tarefa, e que utilizam diferentes mecanismos com diferentes graus de complexidade [25]. Alguns termostatos e barostatos bastante utilizados em dinâmica molecular são o de Anderson, de Berendsen, de Nóse-Hoover e de Parrinello-Rahman.

Por fim, após estabelecido o equilíbrio na simulação, as medidas de interesse são realizadas. As grandezas medidas são dadas em função das posições e das velocidades de cada partícula, que são as variáveis atualizadas a cada passo de simulação, e as relações entre essas quantidades são dadas pela Mecânica Estatística.

²Em geral, não conseguimos resolver a mecânica, clássica ou quântica, de um sistema com três ou mais corpos interagentes de maneira analítica. No caso quântico o desafio é ainda maior, porque o número de graus de liberdade do problema escala exponencialmente com o número de partículas [16].

Todos esses procedimentos da dinâmica molecular, com os diferentes métodos e algoritmos disponíveis, estão compilados em alguns pacotes computacionais de código livre. Eles podem ser utilizados para sistemas simples e até para sistemas moleculares bastante complexos, como proteínas. Para cada caso um pacote pode ser mais conveniente que outro, de acordo com a performance desejada. Pacotes bastante utilizados são o LAMMPS [26], o GROMACS [27] e o CHARMM [28].

2.2 Modelos Atomísticos

A descrição física de uma molécula é uma tarefa complexa. São necessárias aproximações clássicas e quânticas combinadas a ajustes de dados experimentais para retratar de maneira adequada suas interações intra e inter moleculares [29]. Em simulações de dinâmica molecular o desafio envolve ainda conciliar precisão e custo computacional, sendo necessário escolher cuidadosamente que propriedades físicas serão priorizadas e que graus de liberdade serão considerados.

No caso da molécula de água, há décadas são desenvolvidos diferentes modelos que buscam estudar essa substância em amplas condições termodinâmicas [30]. Algumas dessas condições são, inclusive, difíceis de serem acessadas experimentalmente e, dessa forma, simulações computacionais exercem um papel importante nesses estudos. Isso ficou particularmente evidente no desenvolvimento da hipótese de um segundo ponto crítico no diagrama de fases da água [2], responsável por explicar grande parte dos comportamentos anômalos dessa substância e localizado em uma região com significativas dificuldades experimentais.

A maior parte desses modelos computacionais é atomística, ou seja, considera explicitamente cada átomo que compõe a molécula. Alternativamente, é possível realizar simulações utilizando modelos efetivos (modelos *coarse-grained*), que consideram cada molécula como uma partícula esférica e a caracterizam somente através dos potenciais de interação. Com simplicidade, esses modelos são capazes de retratar qualitativamente comportamentos anômalos e capturar os mecanismos essenciais para que aconteçam [31–33]. Para reproduzir quantitativamente dados experimentais, no entanto, é preferível utilizar modelos atomísticos por considerarem em detalhes a estrutura física da molécula e assim obterem maior precisão nos resultados.

Os modelos desse tipo são caracterizados e diferenciados entre si pelo número de pontos de interação, pela forma dos potenciais de interação, pelos valores dos parâmetros, pela presença ou não de flexibilidade e pela presença ou não de polarização [30, 34]. Além desses aspectos, efeitos nucleares quânticos também são importantes para descrever adequadamente comportamentos da água líquida a baixas temperaturas [35]. Existem diversos métodos computacionais para inserir esses efeitos em simulações de dinâmica molecular [36], mas que no regime de temperaturas em que estamos trabalhando podem ser desprezados.

Um dos modelos que alcança melhor performance na reprodução de propriedades experimentais da água é o TIP4P/2005 [13, 34, 35]. Ele é uma reparametrização do TIP4P, Potencial Intermolecular Transferível com 4 Pontos [37], e está dentro da classe de modelos rígidos e não polarizáveis. Na molécula real, as ligações entre os átomos não são rígidas, mas essa classe de modelos é comumente utilizada por economia de tempo computacional. Neste trabalho, no entanto, optamos por utilizar a versão flexível do TIP4P/2005, iden-

tificada como TIP4P/2005f [38]. Outra variação, que utilizamos para comparação, é o modelo TIP4P/ ϵ [39, 40], construído para melhorar a reprodução de dados experimentais da constante dielétrica e manter os demais resultados similares aos do modelo original.

Na figura 4 podem ser visualizados os 4 pontos que compõem esses quatro modelos: o átomo de oxigênio (O), os dois átomos de hidrogênio (H), e uma partícula fictícia (M) utilizada para adequar a distribuição de carga da molécula. As distâncias entre os átomos são representadas por r_{OH} e r_{OM} , enquanto o ângulo entre eles é dado por θ_{HOH} . A carga elétrica na molécula é distribuída de maneira que o átomo de oxigênio possua $q_O = 0$, assim cada átomo de hidrogênio carrega q_H enquanto o átomo fictício carrega $q_M = -2q_H$.

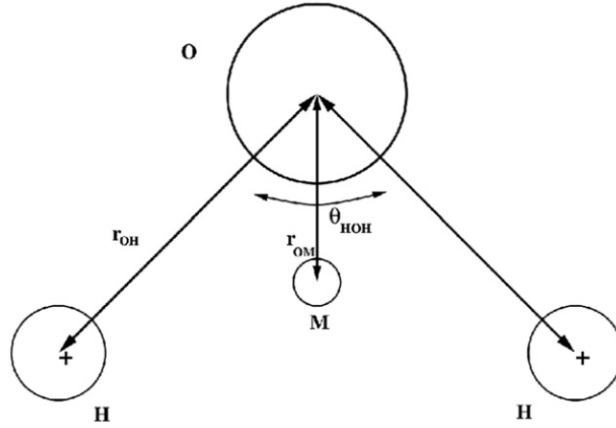


Figura 4: Representação geométrica dos modelos atômicos de 4 pontos para a água. Figura retirada de [40].

A interação intermolecular é modelada com um termo de Lennard-Jones e um termo eletrostático, de acordo com a equação 1. Na equação, u_{AB} representa a energia potencial entre duas moléculas A e B, enquanto r_{AB} é a distância entre elas medida a partir do átomo de oxigênio, ϵ e σ são os parâmetros de energia e de comprimento de Lennard-Jones, respectivamente, ϵ_0 é a constante de permissividade do vácuo e, por fim, q_a e q_b são as cargas de cada sítio de cada molécula e r_{ab} é a distância entre elas.

$$u_{AB} = u_{LJ} + u_{Coulomb} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{AB}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_a^3 \sum_b^3 \frac{q_a q_b}{r_{ab}} \quad (1)$$

No modelo flexível são acrescentadas ainda interações intramoleculares na forma de potencial de Morse para a flexibilidade linear e de potencial harmônico para a flexibilidade angular. Esses potenciais são dados na equação 2 e buscam representar os modos vibracionais de uma molécula [29]. Em outras palavras, quebram a rigidez das ligações entre seus átomos. Na equação, D_r e β são parâmetros do potencial de Morse que determinam a força e o comprimento da ligação, respectivamente, e K_θ é uma constante de força. Quanto às demais variáveis, r_{OH_i} e θ são as distâncias linear e angular instantâneas entre os átomos, enquanto r_{eq} e θ_{eq} são as mesmas distâncias no equilíbrio.

$$u_{intra} = u_{OH_1} + u_{OH_2} + u_{HOH} = \sum_{i=1}^2 D_r \left[1 - e^{-\beta(r_{OH_i} - r_{eq})} \right]^2 + \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (2)$$

Para definir os valores numéricos dos parâmetros, cada modelo atomístico utiliza um processo de parametrização, em geral ajustando resultados experimentais de determinadas propriedades físicas. O resultado desse processo para os quatro modelos discutidos aqui está apresentado na tabela 1. Para r_{OH} e θ_{HOH} , os modelos rígidos utilizam os valores experimentais já bem conhecidos, enquanto no modelo flexível o valor de equilíbrio é distinto. A inserção de flexibilidade também afeta a posição da partícula M, que acompanha as posições instantâneas dos átomos de H mantendo as mesmas distâncias relativas.

Modelo	r_{OH} (Å)	θ_{HOH} (°)	d_{OM} (Å)	q_H (e)	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
TIP4P	0.9572	104.52	0.15000	0.5200	78.0	3.1540
TIP4P/ ϵ	0.9572	104.52	0.10500	0.5270	93.0	3.1650
TIP4P/2005	0.9572	104.52	0.15460	0.5564	93.2	3.1589
TIP4P/2005f	0.9419	107.40	0.13194	0.5564	93.2	3.1644

Tabela 1: Comparação entre parâmetros de diferentes modelos atomísticos. Para o modelo flexível, as distâncias indicadas são as de equilíbrio e os parâmetros do potencial intramolecular são $D_r = 432.581$ kJ/mol, $\beta = 22.87$ nm⁻¹ e $K_\theta = 367.810$ kJ/(mol rad²). Dados retirados de [13, 38, 39].

2.3 Cálculo da Difusão

O coeficiente de difusão é um parâmetro físico que mede o movimento de partículas em um determinado meio. Esse movimento é regido pela equação da difusão, equação 3, derivada tanto por Einstein, em sua descrição de movimento browniano, quanto por Fick, em sua descrição de fluxo difusivo [41]. Na interpretação de Einstein, o coeficiente expressa a intensidade do movimento errático das partículas, ou seja, do movimento browniano, enquanto na interpretação de Fick ele relaciona o fluxo das partículas e a diferença de concentração, ou densidade, no meio. Na equação 3, $\rho(\mathbf{r}, t)$ representa a densidade em função da posição e do tempo e D representa o coeficiente de difusão.

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

Usando a condição inicial de que todas as N partículas estão no mesmo ponto $\mathbf{r} = 0$, $\rho(\mathbf{r}, 0) = N\delta(\mathbf{r})$, chega-se no resultado para três dimensões mostrado na equação 4 [21]. A forma dessa solução é uma distribuição gaussiana com média $\mu = 0$ e variância $\sigma^2 = 2Dt$ para cada dimensão³.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{|\mathbf{r}|^2}{4Dt}} \quad (4)$$

O valor esperado de $\mathbf{r}(t)$ (primeiro momento) dessa distribuição é nulo, visto que a densidade e o movimento das partículas se distribuem isotropicamente a partir da origem. O valor esperado de $\mathbf{r}^2(t)$ (segundo momento), por outro lado, é uma medida mais interessante por se relacionar diretamente com o coeficiente de difusão, conforme a equação

³A rigor, para dimensões maiores do que $n = 1$ a média de uma distribuição deve ser representada por um vetor de comprimento n e a variância-covariância por uma matriz $n \times n$. [42] No caso aqui discutido, no entanto, simplificamos a descrição observando que as variáveis são independentes e que o meio é isotrópico.

5. Fisicamente, essa medida é conhecida como deslocamento quadrático médio e pode ser facilmente calculada em simulações de dinâmica molecular.

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = \int |\mathbf{r}|^2 \rho(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = 3\sigma^2 = 6Dt \quad (5)$$

Computacionalmente, a cada instante de tempo calculamos o deslocamento ao quadrado de cada partícula em relação a um tempo de referência. Para melhorar a estatística utilizamos vários tempos de referência, espaçados por um determinado período. Por fim, fazemos uma média aritmética entre todas as partículas e entre todas as medidas obtidas para cada tempo dentro do período.

3 Metodologia

Realizamos simulações de dinâmica molecular utilizando o pacote GROMACS em suas versões de 2021. Simulamos 2000 moléculas de água descritas pelo modelo TIP4P/2005f e inseridas em uma caixa cúbica com condições de contorno periódicas. Primeiramente, executamos a dinâmica em NPT a fim de calcular a TMD do modelo a pressões fixas e de obter configurações estáveis em um amplo espectro de densidade. Em seguida, utilizamos as configurações obtidas como pontos iniciais da dinâmica em NVT, na qual calculamos a TMD e o coeficiente de difusão do modelo a densidades fixas. Em todos os casos o raio de corte utilizado para o cálculo do potencial intermolecular foi 1 nm.

3.1 Simulações em NPT

Nesse conjunto de simulações, iniciamos a caixa com 8 nm em cada lado, portanto com densidade⁴ $\rho = 0.117 \text{ g/cm}^3$. Para equilibrar o sistema, executamos três séries de simulação: a primeira em NVT, a segunda em NPT a 100 bar, e a terceira em NPT na pressão desejada. Por fim, executamos uma série de produção, em NPT com a pressão desejada, na qual medimos a densidade do sistema. Em cada série de equilíbrio foram executados 1×10^6 passos enquanto na de produção foram 1×10^7 passos. Cada passo teve o tamanho de 1 fs, totalizando 13 ns de simulação.

Foram utilizadas 10 pressões diferentes entre 1 e 20000 bar, que foram fixadas pelo barostato Parrinello-Rahman com constante de tempo igual a 2 ps. A temperatura foi variada de 250 K a 330 K com intervalo de 10 K e fixada através do termostato de Nosé-Hoover, com constante de tempo também igual a 2 ps. Na pressão de 1 bar, foram simuladas ainda temperaturas até 540 K.

3.2 Simulações em NVT

Para essas simulações, utilizamos como ponto inicial uma das configurações finais do conjunto de simulações anterior, de acordo com a densidade desejada. Executamos uma série de equilíbrio com 3×10^7 passos e uma série de produção com 1×10^7 passos, ambas em NVT na temperatura desejada. Nessa última série medimos a pressão e o deslocamento quadrático médio do sistema. Cada passo teve o tamanho de 1 fs, totalizando 20 ns de simulação. Simulamos 19 densidades entre 0.817 e 1.381 g/cm³ e 15 temperaturas entre 220 e 390 K.

No diagrama de pressão com temperatura, calculamos o mínimo das curvas isocóricas, momento em que $(\partial P/\partial T)_\rho = 0$, para obter a temperatura de máxima densidade, momento em que $(\partial \rho/\partial T)_P = 0$. Essa correspondência é dada pela relação 6, consequência de uma propriedade de derivadas parciais:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \quad (6)$$

Para calcular o coeficiente de difusão, ajustamos linearmente o deslocamento quadrático médio em função do tempo, conforme a equação 5.

⁴A massa da molécula de água no modelo utilizado é $m = m_O + 2m_H = 18.0154 \text{ g/mol}$.

4 Resultados e Discussões

As densidades medidas no primeiro conjunto de simulações estão parcialmente mostradas na figura 5 em função da temperatura para diversas pressões. Na literatura do modelo TIP4P/2005f, a densidade havia sido calculada apenas para a pressão de 1 bar. Para essa pressão, então, comparamos na tabela 2 os nossos resultados com os que existiam para o modelo flexível [38], para o modelo rígido [13] e para dados experimentais [13, 38]. Observa-se que ambos os modelos computacionais, TIP4P/2005 e TIP4P/2005f, possuem uma boa concordância com os dados experimentais e que o modelo flexível tem uma leve tendência a aumentar a TMD. Também observa-se na tabela 2 que os resultados deste trabalho concordam com os publicados para o mesmo modelo, com uma pequena margem de diferença possivelmente decorrente do uso de diferentes parâmetros de simulação.

Com nossos resultados, observamos que o modelo TIP4P/2005f segue concordando bem com os dados experimentais para pressões maiores do que 1 bar. Em um trabalho de revisão [43], percebe-se a existência da TMD até aproximadamente 1600 bar, o que confere com nossos dados apresentados na figura 5. De maneira geral, essa diminuição progressiva da TMD com o aumento da pressão, até que a anomalia desapareça, é um comportamento bastante conhecido experimentalmente [1, 44] e que foi capturada por nossas simulações.

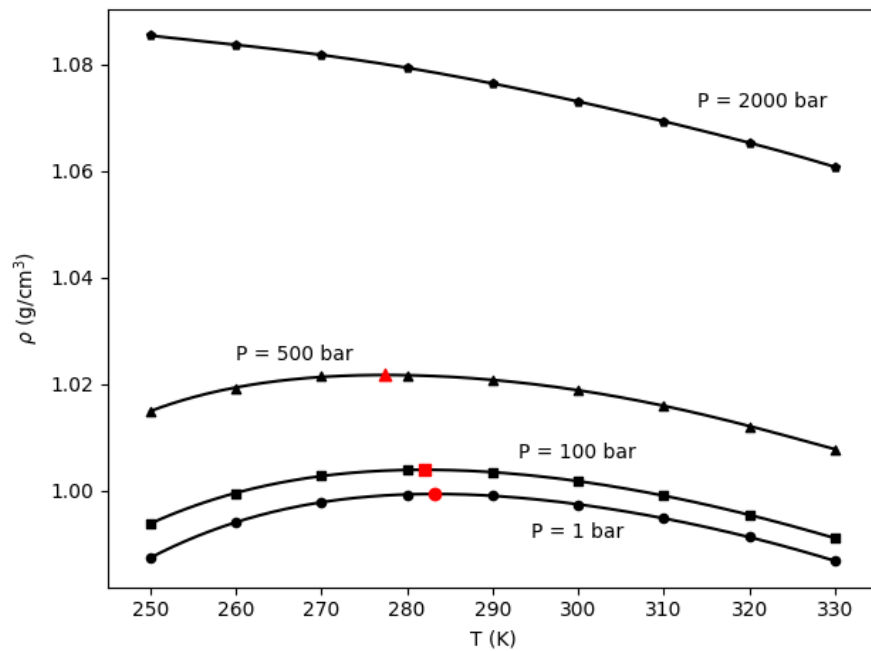


Figura 5: Densidade do modelo TIP4P/2005f em função da temperatura para várias pressões. Os pontos em vermelho indicam o máximo de cada curva, calculado por ajuste polinomial de quinto grau.

T (K)	TIP4P/2005f	TIP4P/2005f ([38])	TIP4P/2005 ([13])	Experimental
250	0.9873	0.9906	0.9908	0.9913
260	0.9940	0.9959	0.9965	0.9970
270	0.9977	0.9984	1.0010	0.9995
280	0.9992	0.9997	0.9994	0.9999
290	0.9991	0.9993	0.9993	0.9988
300	0.9973	0.9971	0.9965	0.9965
330	0.9867	0.9862	0.9841	0.9848
340	0.9816	0.9808	0.9776	0.9795
350	0.9758	0.9748	0.9713	0.9737
360	0.9695	0.9684	0.9668	0.9674
370	0.9625	0.9615	0.9585	0.9606
TMD (K)	283	280	278	277

Tabela 2: Comparação entre as densidades, em g/cm^3 e a 1 bar, obtidas para a água por diferentes trabalhos. Destaca-se a temperatura de máxima densidade obtida por ajuste polinomial de quinto grau. Os valores experimentais foram retirados de [13,38].

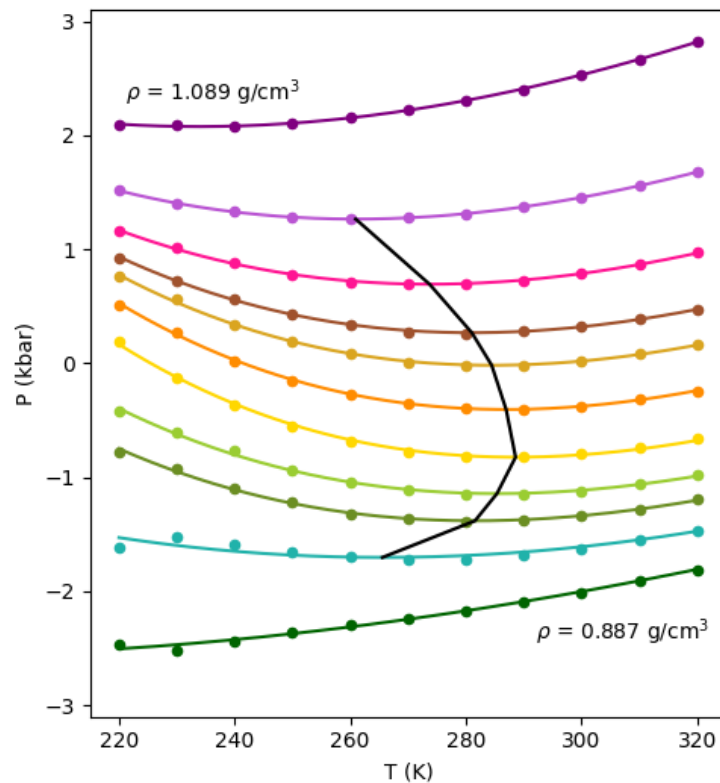


Figura 6: Pressão do modelo TIP4P/2005f em função da temperatura para várias densidades. As densidades simuladas foram 0.887, 0.913, 0.930, 0.943, 0.960, 0.980, 0.998, 1.011, 1.030, 1.055 e $1.089 \text{ g}/\text{cm}^3$, que na figura aparecem em ordem crescente. A linha em preto conecta os mínimos de cada curva, que foram calculados por ajuste polinomial de terceiro grau e que correspondem às temperaturas de máxima densidade. Pontos a temperaturas mais altas, até 390 K, também foram considerados para o ajuste.

As pressões medidas no segundo conjunto de simulações estão parcialmente mostradas na figura 6 em função da temperatura, e os coeficientes de difusão na figura 7 em função da densidade. Observa-se que ambas figuras apresentam anomalias, caracterizadas nesses casos pela presença de máximos e mínimos nas curvas. Assim como na figura 5, também observa-se limites na existência dessas anomalias, que a partir de determinados valores de densidade e temperatura deixam de aparecer.

A linha que conecta as TMDs da figura 6 está também mostrada na figura 8, que apresenta a hierarquia das anomalias da densidade e da difusão e as compara com resultados da literatura. Os pontos extremos da difusão foram extraídos da seguinte forma na figura 7: os máximos foram determinados por ajuste polinomial de segundo grau na região entre 0.998 e 1.300 g/cm³, e os mínimos foram determinadas arbitrariamente como os pontos simulados com menor difusão para cada curva. Considerou-se a pressão medida na simulação mais próxima ao ponto extremo para ser mostrada na figura 8. Observa-se um ruído considerável para a difusão nessa figura, que poderia ser melhorado com simulações de mais densidades próximas aos pontos extremos e mais longas a baixas temperaturas.

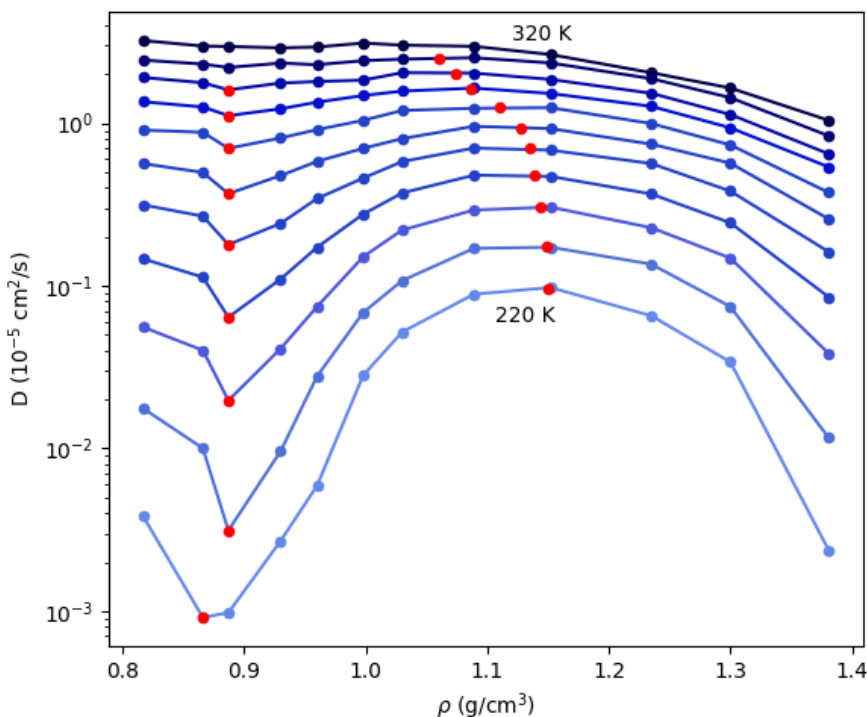


Figura 7: Coeficiente de difusão do modelo TIP4P/2005f em função da densidade para várias temperaturas, que foram variadas de 220K a 320K com intervalos de 10K. Os pontos em vermelho indicam o máximo, calculado por um ajuste polinomial de segundo grau, e o mínimo, ponto simulado com menor difusão, para cada curva. Alguns pontos não mostrados na figura, de densidades 1.011, 1.055, 1.068, 1.119, 1.128 e 1.143 g/cm³, também foram considerados para o ajuste do máximo.

A hierarquia das anomalias da densidade e da difusão da água já é bem conhecida na literatura [45]. Ela consiste na observação de que, em um diagrama de pressão versus temperatura, as linhas de máximo e mínimo da difusão são externas às linhas do

máximo da densidade, ou seja, ocorrem a pressões mais e menos elevadas, respectivamente. Como pode ser visto na figura 8, esse comportamento claramente foi capturado por nossas simulações. Nessa figura também fica claro que o modelo flexível apresenta TMDs mais altas do que o modelo rígido⁵, sendo assim um modelo superestruturado. Essa característica pode também ser vista pelos extremos da difusão, que perduram até temperaturas mais altas. Por mais que isso afaste um pouco os resultados do modelo dos resultados experimentais, é uma propriedade interessante para simular misturas com água, por exemplo.

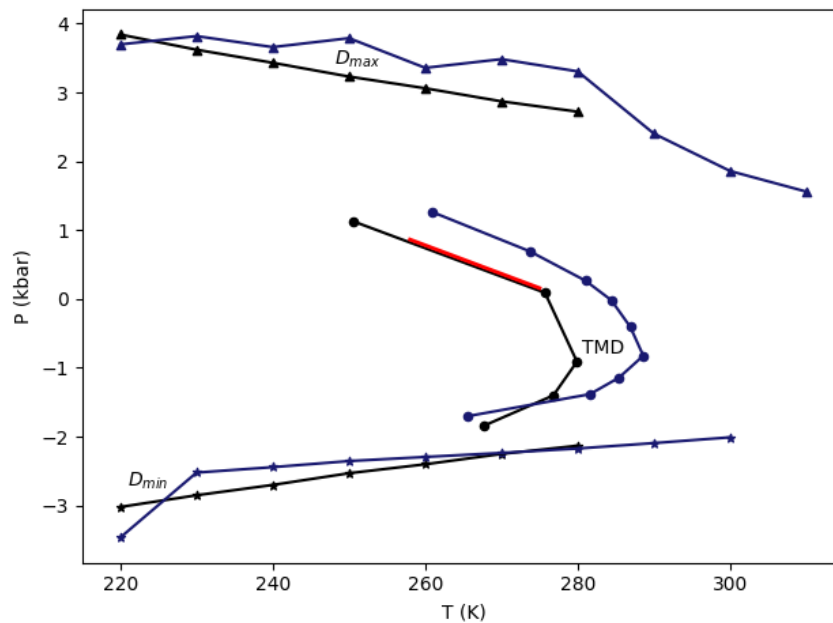


Figura 8: Pressões correspondentes às temperaturas de máxima densidade, aos máximos e aos mínimos da difusão em função da temperatura. Cada quantidade está representada respectivamente por círculos, triângulos e estrelas. Os dados em azul correspondem aos nossos resultados para o modelo TIP4P/2005f, os em preto aos resultados do modelo TIP4P/ ϵ [40] e os em vermelho aos resultados experimentais [46].

Não estão sendo mostradas aqui comparações numéricas das curvas das figuras 6 e 7 com a literatura, como fazemos com seus extremos na figura 8. No entanto, ao colocarmos nossos resultados lado a lado com os de modelos rígidos [15,40], observamos uma diferença muito pequena entre as curvas, que pode ou não ser compensada pelos erros associados. No caso da difusão, simulações pontuais que realizamos com passos de tempo menores do que 1 fs apresentaram coeficientes levemente mais altos, mas que não comprometem nosso resultado geral. Para análises numéricas mais precisas, no entanto, seria necessário realizar simulações com passo de tempo menor e com mais amostras para uma melhor estatística. Ambos os casos implicam aumentos significativos no custo computacional.

⁵Não encontramos a hierarquia das anomalias na literatura do modelo TIP4P/2005, mas sim na do modelo TIP4P/ ϵ [40]. Como ambos têm resultados bastante similares para esse tipo de propriedade, utilizamos o segundo como referência de comparação.

5 Conclusões

Neste trabalho apresentamos originalmente resultados para o comportamento do modelo computacional TIP4P/2005f nas regiões de anomalia da densidade e da difusão da água. Comparamos estes resultados com os da literatura para dados experimentais e para os modelos rígidos TIP4P/2005 e TIP4P/ ϵ .

No caso da anomalia da densidade, observamos que tanto o modelo TIP4P/2005 quanto o TIP4P/2005f possuem uma ótima concordância com os dados experimentais a 1 bar. Para pressões maiores do que 1 bar, o modelo TIP4P/2005f segue concordando com os dados experimentais, capturando qualitativamente e quantitativamente a região de fronteira da anomalia. Para pressões menores do que 1 bar, os resultados do modelo flexível são bastante semelhantes aos do modelo TIP4P/ ϵ .

A anomalia da difusão também é capturada pelo modelo TIP4P/2005f, apresentando máximos e mínimos que respeitam a hierarquia das anomalias da água. Observamos ainda que o modelo flexível tem um tendência geral de ampliar a região das anomalias em comparação ao modelo rígido, levando os extremos da densidade e da difusão para temperaturas mais altas. Isso mostra que o modelo TIP4P/2005f é superestruturado, o que é uma característica interessante para simular misturas aquosas.

Para análises numéricas mais precisas da difusão, seria interessante realizar simulações com passo de tempo menor e em maior número para melhorar a estatística. Essa precisão numérica, no entanto, não deve alterar os comportamentos gerais que obtivemos.

Agradecemos ao pesquisador Enrique Lomba do *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) pelas discussões e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) pelos recursos computacionais.

Referências

- [1] Martin Chaplin. Anomalous properties of water. Disponível em http://water.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html. Acessado em jan. 2024.
- [2] H. E. Stanley, L. Cruz, S. T. Harrington, P. H. Poole, S. Sastry, F. Sciortino, F. W. Starr, and R. Zhang. Cooperative molecular motions in water: The liquid-liquid critical point hypothesis. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 236(1), 1997.
- [3] M. C. Barbosa. Aprendendo com as esquisitices da água. *e-Boletim da Física*, 4(6), 2015.
- [4] R. M. Lynden-Bell, S. Conway Morris, J. D. Barrow, J. L. Finney, and C. Harper. *Water and Life: The Unique Properties of H₂O*. CRC Press, 2010.
- [5] G. S. Kell. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0°c to 150°c. correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Chemical & Engineering Data*, 20(0), 1975.
- [6] W. L. Assis. *O Sistema Clima Urbano Do Município de Belo Horizonte na Perspectiva Têmporo-Espacial*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [7] A. Scala, F. Starr, E. la Nave, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Configurational entropy and diffusivity of supercooled water. *Nature*, 406(0), 1999.
- [8] P. A. Netz, F. W. Starr, H. E. Stanley, and M. C. Barbosa. Static and dynamic properties of stretched water. *The Journal of Chemical Physics*, 115(1), 2001.
- [9] J. Jonas, T. DeFries, and D. J. Wilbur. Molecular motions in compressed liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 65(2), 1976.
- [10] C. A. Angell, E. D. Finch, and P. Bach. Spin-echo diffusion coefficients of water to 2380 bar and -20°c. *The Journal of Chemical Physics*, 65(8), 1976.
- [11] F. W. Starr, F. Sciortino, and H. E. Stanley. Dynamics of simulated water under pressure. *Phys. Rev. E*, 60(0), 1999.
- [12] P. Gallo, K. Amann-Winkel, and C. Austen Angell et al. Water: A tale of two liquids. *Chemical Reviews*, 116(13), 2016.
- [13] J. L. F. Abascal and C. Vega. A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 123(23), 2005.
- [14] O. Teleman, B. Jönsson, and S. Engström. A molecular dynamics simulation of a water model with intramolecular degrees of freedom. *Molecular Physics*, 60(1), 1987.
- [15] M. Agarwal, M. P. Alam, and C. Chakravarty. Thermodynamic, diffusional, and structural anomalies in rigid-body water models. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(21), 2011.
- [16] V. Murg. *Classical and Quantum Simulations of Many-Body Systems*. PhD thesis, Technische Universität München, 2008.
- [17] P. J. Ollitrault, A. Miessen, and I. Tavernelli. Molecular quantum dynamics: A quantum computing perspective. *Accounts of Chemical Research*, 54(23), 2021.

- [18] I. Gaidai, D. Babikov, and A. Teplukhin et al. Molecular dynamics on quantum annealers. *Scientific Reports*, 12(16824), 2022.
- [19] T. van Mourik, M. Bühl, and M. Gaigeot. Density functional theory across chemistry, physics and biology. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 372(2011), 2014.
- [20] S. Dasgupta, E. Lambros, and J. P. Perdew et al. Elevating density functional theory to chemical accuracy for water simulations through a density-corrected many-body formalism. *Nature Communications*, 12(6359), 2021.
- [21] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)*. Academic Press, 2002.
- [22] Aatto Laaksonen and Francesca Mocci. Section introduction: Molecular dynamics simulations and reaction rates. In *Comprehensive Computational Chemistry (First Edition)*. Elsevier, 2024.
- [23] P. Young. *The leapfrog method and other “symplectic” algorithms for integrating Newton’s laws of motion*. Notas de aula, University of California Santa Cruz, 2014.
- [24] E. Hairer, C. Lubich, and G. Wanner. Geometric numerical integration illustrated by the störmer–verlet method. *Acta Numerica*, 12(0), 2003.
- [25] P. H. Hünenberger. *Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [26] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, and D. S. et al Bolintineanu. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271(0), 2022.
- [27] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl. Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, 1-2, 2015.
- [28] B. R. Brooks, C. L. Brooks, and A. D. MacKerell et al. Charmm: The biomolecular simulation program. *Computational Chemistry*, 30(10), 2009.
- [29] B. H. Bransden and Charles J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Prentice Hall, 2003.
- [30] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Molecular Liquids*, 101(1), 2002.
- [31] E. A. Jagla. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *The Journal of Chemical Physics*, 111(19), 1999.
- [32] J. N. da Silva, E. Salcedo, A. B. de Oliveira, and M. C. Barbosa. Effects of the attractive interactions in the thermodynamic, dynamic, and structural anomalies of a two length scale potential. *The Journal of Chemical Physics*, 133(24), 2010.
- [33] L. B. Krott and M. C. Barbosa. A simple model for density anomaly and excess thermodynamic properties of alcohol-like in water-like mixture. *Molecular Physics*, 0(0), 2024.
- [34] I. Shvab and R. J. Sadus. Atomistic water models: Aqueous thermodynamic properties from ambient to supercritical conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 407(0), 2016.

- [35] C. Vega and J. L. F. Abascal. Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(44), 2011.
- [36] R. L. Benson, G. Trenins, and S. C. Althorpe. Which quantum statistics–classical dynamics method is best for water? *Faraday Discuss.*, 221(0), 2020.
- [37] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2), 1983.
- [38] M. A. González and J. L. F. Abascal. A flexible model for water based on tip4p/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 135(22), 2011.
- [39] R. Fuentes-Azcatl and J. Alejandro. Non-polarizable force field of water based on the dielectric constant: Tip4p/ ϵ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(5), 2014.
- [40] R. Fuentes-Azcatl and M. C. Barbosa. Thermodynamic and dynamic anomalous behavior in the tip4p/ ϵ water model. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 444(0), 2016.
- [41] L. Donati. *Overview of Brownian motion, Einstein’s and Langevin’s theories*. Notas de aula, Zuse Insitute Berlin, 2023.
- [42] J. Tacq. Multivariate normal distribution. In *International Encyclopedia of Education (Third Edition)*. Elsevier, 2010.
- [43] V. Holten, C. E. Bertrand, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers. Thermodynamics of supercooled water. *The Journal of Chemical Physics*, 136(9), 2012.
- [44] G. Cotter. *A Study of the Change in the Temperature of Maximum Density of Water and Aqueous Solutions as a function of Pressure*. PhD thesis, National University of Ireland, 2010.
- [45] A. B. de Oliveira. *Anomalias Termodinâmicas, Dinâmicas e Estruturais em Modelos Contínuos de Duas Escalas para a Água*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [46] R. A. Fine and F. J. Millero. The high pressure pvt properties of deuterium oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 63(1), 1975.