

## ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE LOS PUENTES DE HIDRÓGENO UTILIZANDO DINÁMICA MOLECULAR

**Mario G. Campo, Gustavo L. Ferri, y Graciela B. Roston**

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa, Uruguay 151 (6300), Santa Rosa (LP), Argentina,  
{mario,glferri,gracielar}@exactas.unlpam.edu.ar*

**Palabras Clave:** Puentes de hidrógeno,  $q$ -exponencial, SPC/E, estructura tetraédrica.

Resumen. Se realiza un estudio de la dinámica de los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua a diferentes temperaturas utilizando el método de simulación computacional de dinámica molecular. El modelo de agua utilizado es el Simple Point Charge - Extended (SPC/E). Se analiza la dinámica utilizando una definición geométrica de puentes de hidrógeno, considerando para la distribución de tiempos de vida de puentes de hidrógeno una función de correlación dependiente del tiempo. Esta función es la densidad de probabilidad de que un par de moléculas de agua permanezcan ligadas mediante un puente de hidrógeno hasta un tiempo  $t$ . Trabajos previos indican que esta función de correlación no se comporta como una función de decaimiento exponencial, ni como una ley de potencias. En este trabajo se halla que la función de correlación dependiente del tiempo tiene el comportamiento de una  $q$ -exponencial. Por debajo de una temperatura de  $\sim 320$  K el parámetro  $q$  de dicha función de correlación está correlacionada con el porcentaje de ocurrencia de 4 puentes de hidrógeno, este último indicador de la existencia de una estructura tetraédrica en el agua.

## 1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades termodinámicas y dinámicas del agua están influenciadas por el comportamiento microscópico de los HB (puentes de hidrógeno) establecidos entre sus moléculas (Eisenberg and Kauzmann, 1969; Angell, 1981; Debenedetti, 1996; Mishima and Stanley; 1998).

Los puentes de hidrógeno pueden definirse a partir de un concepto geométrico (Luzar and Chandler, 1996a,b) o energético (Sciortino and Fornili, 1989). En el primer caso, se utilizan parámetros espaciales para indicar el establecimiento de un HB, como la distancia donora-aceptor de HB (entre los oxígenos de las moléculas de agua), y el ángulo entre los enlaces O-H...O. Desde el punto de vista energético un HB se establece cuando la separación donora-aceptor es menor que una distancia límite (3.5Å por ejemplo), y su energía de interacción  $E_{HB}$  es menor que un valor determinado durante un período mínimo de tiempo.

Estudios donde se utilizaron métodos teóricos y experimentales se concentraron en el conocimiento de varios aspectos de los HB: conectividad de redes y tiempos de relajación, tiempos de vida medio y otras propiedades (Angell and Rodgers, 1984; Cruzan et al., 1996; Woutersen et al., 1997; Luzar and Chandler, 1996a,b). La dinámica molecular clásica ha mostrado fiabilidad para representar las propiedades del agua y su comportamiento mediante la modificación de variables termodinámicas. Por ello, en estudios anteriores se ha utilizado esta técnica para estudiar la dinámica de los HB (Starr et al., 1999, 2000).

La distribución  $P(t)$  mide la probabilidad que un puente de hidrógeno establecido en un arbitrario  $t = 0$  permanezca íntegro durante un período y se rompa en  $t$ .  $P(t)$  recibe diferentes denominaciones: distribución de tiempos de supervivencia, de primer rompimiento o función de correlación histórico-dependiente. Esta distribución se utiliza para calcular el tiempo de vida medio de los puentes de hidrógeno ( $t_{HB} = \int_0^{\infty} t P(t) dt$ ) el cual se relaciona con un tiempo de relajación característico del espectro de Depolarized Rayleigh Scattering (Montrose et al., 1974; Starr et al., 1999, 2000).

La dependencia funcional de  $P(t)$  no ha sido (hasta el momento) claramente establecida. Su comportamiento depende de múltiples factores dinámicos y estáticos relacionados con la estructura del agua. Usualmente se la considera como un decaimiento exponencial, aunque ya se ha probado que  $P(t)$  no tiene este comportamiento ni tampoco el de una ley de potencias (Starr et al., 1999, 2000). El principal avance de este trabajo es la demostración de que  $P(t)$  tiene el comportamiento de una  $q$ -exponencial.

La función  $q$ -exponencial,

$$\exp_q(x) = [1 + (1 - q)x]^{1/(1-q)} \quad (1)$$

es una generalización de la función exponencial, introducida por Constantino Tsallis (Tsallis, 1988). En el límite cuando  $q \rightarrow 1$ , se recupera la función exponencial,  $\exp_1(x) \equiv \exp(x)$ . La inversa de la función  $q$ -exponencial, es la función  $q$ -logaritmo:

$$\ln_q(x) = \frac{1 - x^{1-q}}{q - 1} \quad (2)$$

la cual, en el límite  $q \rightarrow 1$  coincide con la función logaritmo,  $\ln_1(x) \equiv \ln(x)$ . En la Figura 1 podemos ver la diferencia entre  $q$ -exponenciales para distintos valores de  $q$ . Si  $q > 1$ ,  $\exp_q(-x)$  tiende a cero más lentamente que la exponencial, y si  $q < 1$ , hay un corte en  $x_c = 1 / (1 - q)$ . Para  $x > x_c$ ,  $\exp_q(-x) \equiv 0$ .

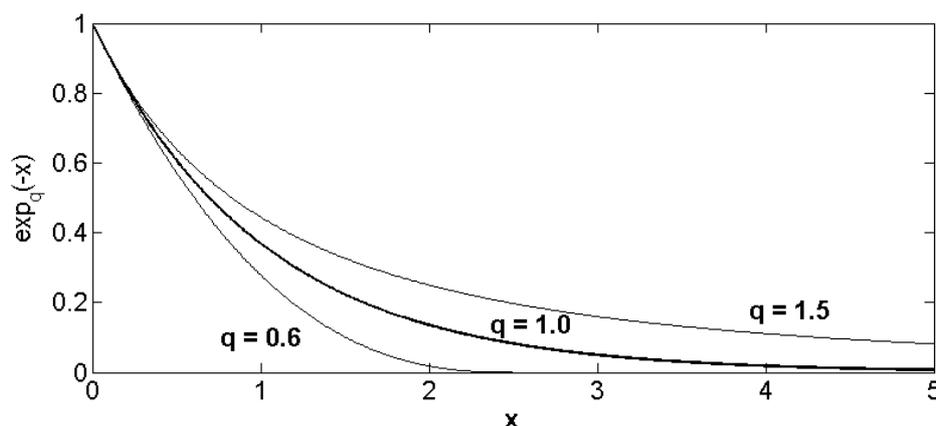


Figura 1:  $\exp_q(-x)$  vs  $x$ . Si  $q > 1$ , la función  $\exp_q$  tiene una cola más larga que la exponencial ( $q = 1$ ). Si  $q < 1$ , hay un corte en  $x_c = 1 / (1-q)$ .

En particular en este trabajo estudiamos, utilizando dinámica molecular, con el modelo de agua SPC/E el comportamiento de  $P(t)$  y la distribución de puentes de hidrógeno a diferentes temperaturas (entre los 263 y los 363 K). Encontramos que  $P(t)$  tiene una dependencia del tipo  $q$ -exponencial con  $t$ , en el cual el parámetro  $q$  se correlaciona con la distribución de puentes de hidrógeno en el agua.

## 2 MÉTODO

### 2.1 Dinámica Molecular

La dinámica molecular se realizó utilizando el paquete de simulación GROMACS. Una descripción detallada del potencial de interacción y de los programas utilizados puede encontrarse en Berendsen et al. (1995).

Cada sistema constó de 1185 moléculas de agua SPC/E (Berendsen, Grigera, y Straatsma, 1987). El agua SPC/E tiene una distancia H-O de 0,1nm, la carga del O es  $-0,8476e$ , la carga del H es  $0,4238e$ , y el ángulo H-O-H  $109,47^\circ$ . El radio de corte utilizado para las interacciones de largo alcance fue de 0,8 nm incluyendo un campo de reacción.

En total se estudiaron nueve sistemas con temperaturas de 263K, 273K, 283K, 293K, 303K, 313K, 323K, 343K y 363K respectivamente, todos a una presión constante de 1atm. El procedimiento computacional fue similar para todos los sistemas: Inicialmente, una minimización de energía, luego una MD (dinámica molecular) de 50 ps a volumen constante asignando velocidades iniciales a las moléculas del sistema de acuerdo a una distribución de Boltzman, posteriormente otra MD de 50 ps donde se acopló un baño hidrostático de 1atm y un baño térmico a la temperatura correspondiente (Berendsen et al., 1984). Finalmente, una MD adicional de 1.2 ns, con un baño térmico e hidrostático similar al anterior, desde la cual se obtuvieron los resultados. Tanto el paso temporal de integración como el de muestreo fueron de 10 fs, los cuales resultan adecuados al cálculo de  $P(t)$  (Starr et al., 1999, 2000). Se halló que para pasos temporales mayores  $P(t)$  resultaba dependiente de los mismos.

### 2.2 Cálculo de Distribuciones de Puentes de Hidrógeno

En el cálculo de las distribuciones de puentes de hidrógeno se utilizó un criterio geométrico de formación de HB, con una distancia máxima de  $2\text{Å}$  entre el oxígeno de una molécula de agua y el hidrógeno de otra, y un ángulo mínimo de  $145^\circ$  entre los enlaces  $\text{O}_{\text{donor}}\text{-H}\dots\text{O}_{\text{aceptor}}$ .

Para calcular  $P(t)$  se realiza un histograma de los tiempos de primer rompimiento de HB en cada simulación y para todas las moléculas de agua que los establezcan, y luego se normaliza este histograma. (Stillinger, 1975).

### 2.3 Ajuste de la función $P(t)$ con una función $q$ -exponencial

Una vez disponibles el conjunto de datos experimentales  $(P(t_i), t_i)$  establecimos un método numérico adecuado para ajustar  $P(t_i)$  con una  $q$ -exponencial. Inicialmente hallamos (de manera exploratoria) que para un valor de  $q$  algo mayor que uno,  $P(t_i)$  conforma aproximadamente una recta  $y = at + b$  en un gráfico semi  $q$ -logarítmico de  $P(t)$ . A continuación, calculamos  $\ln_q P(t_i)$  para distintos valores del parámetro  $q$ , comenzando con  $q = 1.001$  e incrementando su valor en  $\Delta q = 0.001$  hasta  $q = 1.2$ . Para cada valor de  $q$  ajustamos a una recta la función  $\ln_q P(t_i)$  por el método de cuadrados mínimos, obteniendo el coeficiente de correlación ( $r^2$ ), de manera que seleccionamos el valor óptimo de  $q$  como aquel para el cual  $r^2$  es mayor. Una vez seleccionado el valor óptimo de  $q$ , calculamos los parámetros  $a$  y  $b$  de la recta y estimamos el intervalo de confianza del 95% ( $\Delta a$ ), de la pendiente  $a$  (Walpole and Myers, 1992). El valor óptimo de  $q$  así obtenido es también el que produce el menor valor de la incerteza relativa  $\Delta a/a$  en el parámetro  $a$ . Para definir un intervalo de incerteza en  $q$  consideramos todos los valores de  $q$  que producían un valor de la incerteza relativa  $\Delta a/a$  que no difiriera en más de un 2.5% con la correspondiente al valor óptimo de  $q$  (en concordancia con el intervalo del 95% de confianza).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Ocurrencia Porcentual de Puentes de Hidrógeno

Los porcentajes de puentes de hidrógeno son variables estáticas indicadoras de la estructura del agua. La ocurrencia porcentual de puentes de hidrógeno en función de la temperatura se muestra en la Figura 2. Se observa que los porcentajes de 0, 1 y 2 HB aumentan con la temperatura, los de 4 y 5 HB disminuyen, mientras que el porcentaje de 3 HB se mantiene casi sin variación comparado con el resto.

Un resultado esperable es que la estructura tetraédrica del agua (4 HB por molécula) disminuya cuando la temperatura aumenta de 263 a 363 K (~20%). Se distinguen tres regiones de temperatura importantes: La región 263-275 K donde predominan los 4 HB y en segundo lugar los 3 HB entre las moléculas, la región 275-320 K en la cual las mismas estructuras aparecen preferentemente pero en un orden inverso de importancia y una última región en 320-363 K donde la estructura tetraédrica queda totalmente relegada detrás de las estructuras con 3 y 2 puentes de hidrógeno.

Las moléculas que abandonan el estado tetraédrico con el aumento de la temperatura establecen 3, 2, 1 y 0 HB con su entorno. La ocurrencia porcentual de 3 HB se mantiene constante quizás porque si bien varias moléculas se incorporan a este estado al abandonar el tetraédrico, otras lo abandonan para migrar a los estados de 2, 1 y 0 HB. El porcentaje de aguas que establecen 1 HB aumenta ~ 6%, mientras que el de aguas que establecen 2 HB aumenta en ~11%. La Figura 3 muestra que las modificaciones de 1, 2 y 4 HB son

proporcionales a  $T^{-1}$ , aunque con pendientes negativas en los dos primeros casos.

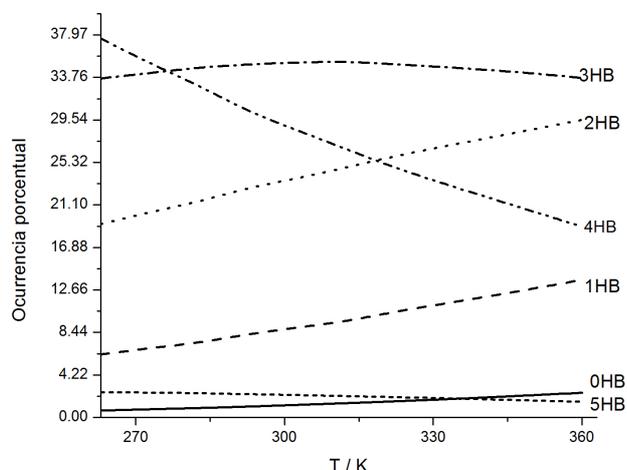


Figura 2: Ocurrencia porcentual de puentes de hidrógeno en función de la temperatura. HB0, HB1, HB2, HB3, HB4 y HB5 corresponden a la ocurrencia porcentual de 0, 1, 2, 3, 4 y 5 puentes de hidrógeno respectivamente.

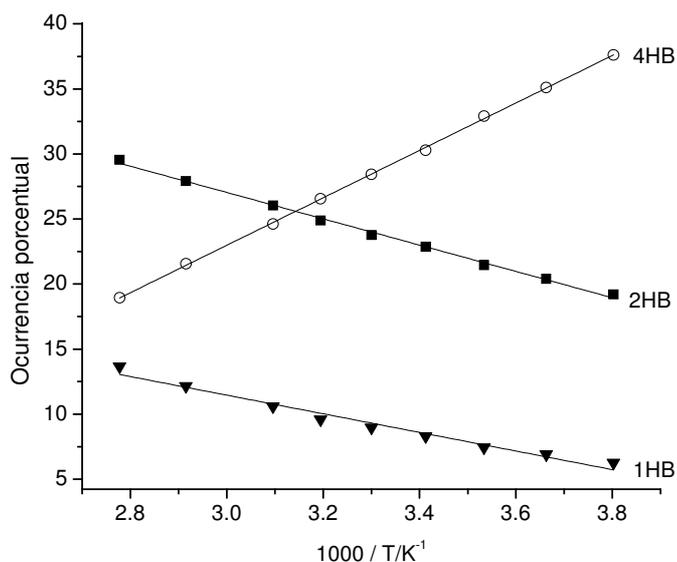


Figura 3: Ocurrencia porcentual de 1, 2 y 4 HB en función de  $T^{-1}$

### 3.2 Ajuste de la Función $P(t)$

El ajuste de los datos  $\ln_q P(t_i)$  vs  $t_i$  con una recta se realizó en el intervalo  $130 \text{ fs} < t < 2500 \text{ fs}$ . A tiempos menores a este intervalo se observa ruido en la función  $P(t_i)$  asociado al fenómeno de libración atómica. Por encima de este intervalo la estadística es muy pobre, es decir, ocurre con muy poca frecuencia que un par de moléculas de agua permanecen ligadas con un puente de hidrógeno.

El hecho que los puntos  $(\ln_q P(t_i), t_i)$  se ajusten correctamente con una recta  $y = at + b$  significa que la ley que describe la distribución de probabilidad es

$$P(t) = A \exp_q(at + b) \quad (3)$$

donde  $A$  es un factor de normalización. La pendiente  $a$  puede interpretarse como la inversa de un tiempo de relajación ( $a = -1/\tau$ ), y  $b$  es una constante. Es posible elegir un factor por el cual multiplicar los datos experimentales  $P(t_i)$  para que  $b$  sea igual a cero y luego renormalizar la función obtenida, dado que ello solo implica un desplazamiento de la recta en el plano y no afecta la estadística analizada. En ese caso obtenemos que

$$P(t) = A \exp_q \left( -\frac{t}{\tau} \right) = A \left[ 1 - (1-q) \frac{t}{\tau} \right]^{\frac{1}{1-q}} \quad (4)$$

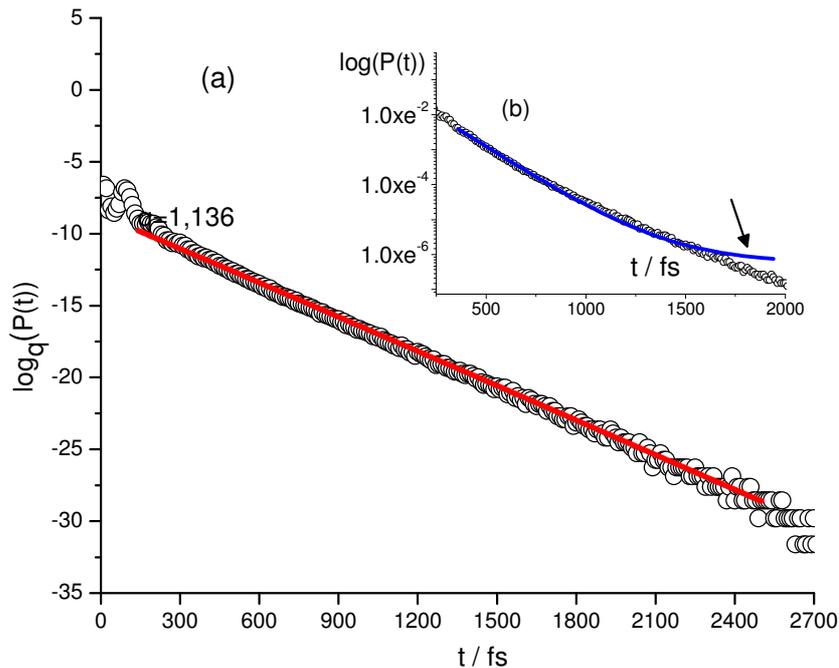


Figura 4: (a) Gráfico de  $\log_q P(t)$  vs  $t$ , con el valor óptimo de  $q$  para la distribución  $P(t)$  a  $T = 283\text{K}$ . En este caso ( $r^2 = 0.9978$ ), y  $a = \tau^{-1} = 0.00467$  (b) Gráfico logarítmico de  $P(t)$ , mostrando un ajuste con una exponencial, donde se observa que el ajuste no es posible con este tipo de función. Ver el texto para más detalles.

$T$ (K)	$q$	$\Delta q$	$r^2$	$\tau = -a^{-1}$ (fs)
263	1.174	0,009	0,9980	212.0
273	1.152	0,012	0,9980	211.4
283	1.136	0,012	0,9978	206.0
293	1.114	0,012	0,9974	206.6
303	1.091	0,014	0,9961	212.0
313	1.073	0,013	0,9954	212.0
323	1.058	0,012	0,9959	210.4
343	1.061	0,012	0,9969	182.9
360	1.047	0,012	0,9967	174.7

Tabla 1. Valores del parámetro  $q$  óptimo para cada distribución  $P(t)$ , junto al intervalo de incerteza en  $q$ , el coeficiente de correlación del ajuste y el tiempo de relajación  $\tau$ .

En la Figura 4 (a) se muestra a modo de ejemplo el ajuste de los datos obtenidos en el

sistema a 283 K. En la Tabla 1 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para todas las temperaturas. A temperaturas mayores que 323 K la distribución de probabilidades  $P(t)$  decae casi exponencialmente ( $q \cong 1$ ) a medida que aumenta  $T$ . Por debajo de esta temperatura el comportamiento se aleja del de una función exponencial, y  $q$  aumenta con la disminución de la temperatura.

En la Figura 4 (b) mostramos a modo de ejemplo un intento de ajuste con un decaimiento exponencial común. Puede observarse que  $P(t)$  no se ajusta para  $t > 1700$  fs en este caso. En la Figura 5 se representa a  $q$  en función de la inversa de la temperatura. Se observa que  $q$  es proporcional a  $1/T$  para temperaturas por debajo de  $\sim 320$  K, precisamente donde  $P(t)$  muestra su comportamiento  $q$ -exponencial.

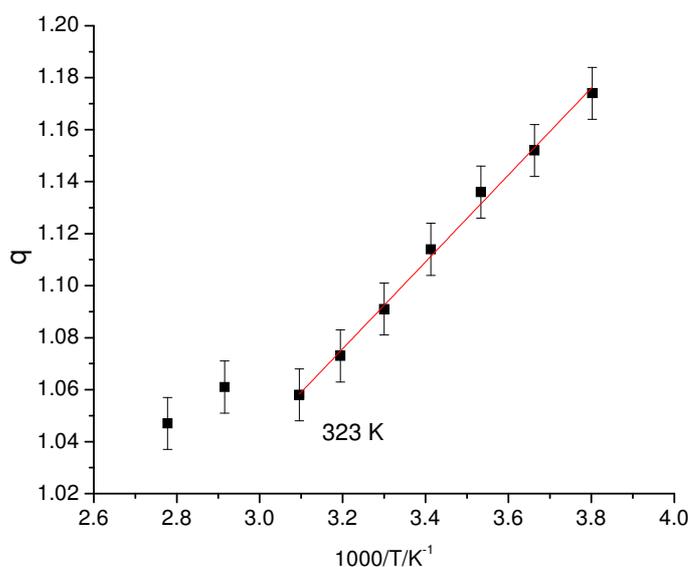


Figura 5: Parámetro  $q$  en función de  $T^{-1}$ .

Las temperaturas a las cuales se producen, por un lado, una transición estructural donde pasa a prevalecer las estructuras de 3-4 HB respecto a las de 2-3 HB, y por el otro, un cambio significativo y gradual en el parámetro  $q$ , son similares. Ambas se encuentran a los  $\sim 320$  K. Para estudiar la existencia de una posible correlación entre la ocurrencia de ambos fenómenos, representamos en la Figura 6 la diferencia de la ocurrencia porcentual entre 4 y 2 puentes de hidrógeno versus el valor de  $q$ , correspondientes a cada temperatura. La diferencia de la ocurrencia porcentual entre 4 y 2 puentes de hidrógeno es un parámetro que representa el cambio estructural indicado, diferencia que se acentúa a medida que la temperatura disminuye. Se observa una correlación lineal entre ambos valores a partir del punto correspondiente al sistema simulado a 313 K, y para temperaturas por debajo de ella. Es decir, la correlación ocurre en la zona donde el parámetro  $q$  se hace mayor que uno, y donde la estructura tetraédrica (con mayoría de 4 HB) supera en importancia, primero a la estructura de 2 HB y después a la de 3 HB. Una posible explicación de la correlación entre ambos fenómenos es la siguiente: El fortalecimiento de la estructura tetraédrica dificulta el rompimiento de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua e incrementa por ello la probabilidad de las mismas permanezcan ligadas por mayor tiempo, induciendo el cambio en el comportamiento observado de la función  $P(t)$ .

#### 4. CONCLUSIONES

Este trabajo tiene como principal resultado el hallazgo de un comportamiento  $q$ -exponencial de la función de correlación histórico-dependiente entre puentes de hidrógeno, con valores de  $q$  mayores que 1 por debajo de una temperatura característica. El hecho de que  $q$  sea mayor que uno es indicador de la existencia de efectos de largo alcance temporales, pues implica un aumento de la probabilidad de tiempos de supervivencia grandes. Como puede observarse en la Figura 1, la “cola” de la distribución adquiere, para  $q > 1$ , valores mayores que aquellos para  $q = 1$ .

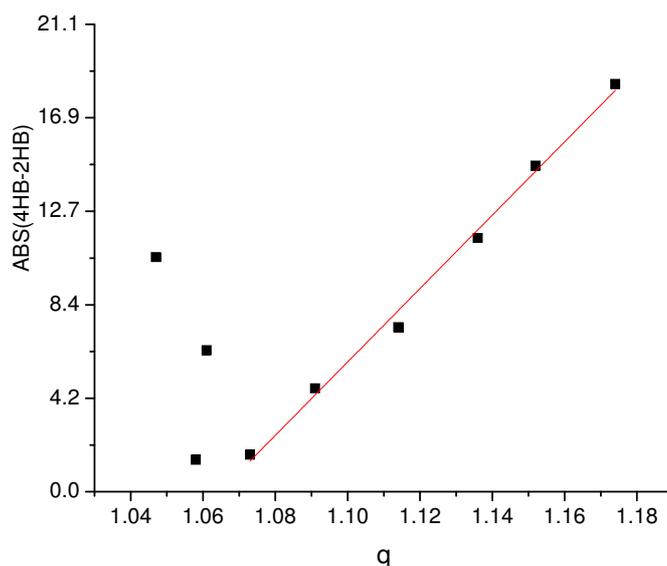


Figura 6: Valor absoluto de la diferencia entre la ocurrencia porcentual de 4 y 2 puentes de hidrógeno en función de  $q$ .

La temperatura a la cual ocurre la transición  $q \sim 1$  a  $q > 1$  coincide aproximadamente con aquella donde se produce un cambio estructural en el agua, en el cual comienza a prevalecer una estructura tetraédrica sobre la de 2 puentes de hidrógeno entre aguas. Además ambos cambios coinciden en que se producen cuando la temperatura disminuye, y son proporcionales a  $1/T$ .

## REFERENCIAS

- Angell C.A., *Water: A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, (1981).
- Angell C.A. and Rodgers V., “Near infrared spectra y the disrupted network model of normal y supercooled water”, *J. Chem. Phys.*, **80**, 6245-6252, (1984).
- Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P., “The missing term in effective pair potentials”, *J. Phys.Chem.*, **91**, 6269-6271, (1987).
- Berendsen H., Postma J., van Gusteren W., Di Nola A. and Haak J., “Molecular dynamics with coupling to an external bath”, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684-3690, (1984).
- Berendsen H.J.C., van der Spoel D. and Drunen R.V., “GROMACS: a message passing parallel molecular dynamics implementation”, *Comp. Phys. Comm.*, **91**, 43-56, (1995).
- Cruzan J.D., Braly L.B., Liu K., Brown M.G., Loeser J.G., and Saykally R.J., “Quantifying Hydrogen Bond Cooperativity in Water: VRT Spectroscopy of the Water Tetramer”, *Science*, **271**, 59-62, (1996).
- Debenedetti P.G., *Metastable Liquids*, Princeton University Press, Princeton, (1996).
- Eisenberg D. and Kauzmann W., *The Structure y Properties of Water*, Oxford University

- Press, New York, (1969).
- Mallamace F., Broccio M., Corsaro C., Faraone A., Wandrilingh U., Liu L., Mou C., and Chen S.H., “The fragile-to-strong dynamics crossover transition in confined water: nuclear magnetic resonance results”, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124-127, (2006).
- Mishima O. and Stanley H.E., “The Relationship between Liquid, Supercooled and Glassy Water”, *Nature*, **396**, 329-335, (1998).
- Montrose C.J., Búcaro J.A., Marshall-Coakley J. and Litovitz T.A., “Depolarized Rayleigh scattering y hydrogen bonding in liquid water”, *J. Chem. Phys.*, **60**, 5025-5029, (1974).
- Luzar A. and Chandler D., “Hydrogen bond kinetics in liquid water”, *Nature*, **379**, 55-57, (1996a).
- Luzar A. and Chandler D., “Effect of Environment on Hydrogen Bond Dynamics in Liquid Water”, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 928-931, (1996b).
- Sciortino F. and Fornili S.L., “Hydrogen bond cooperativity in simulated water: Time dependence analysis of pair interactions”, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2786-2792, (1989).
- Stillinger F.H., “Theory y molecular models for water”, *Adv. Chem. Phys.*, **31**, 1-102, (1975).
- Starr F.W., Nielsen J.K., and Stanley H.E., “Fast and slow dynamics of hydrogen bonds in liquid water”, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2294-2297, (1999).
- Starr F.W., Nielsen J.K. and Stanley H.E., “Hydrogen-bond dynamics for the extended simple point-charge model of water”, *Phys. Rev. E.*, **62**, 579-587, (2000).
- Sutmann G., and Vallauri, R., “Dynamics of the hydrogen bond network in liquid water”, *Journal of Molecular Liquids*, **98-99**, 213-224, (2002).
- Tsallis C., “Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistic”, *Journal of Statistical Physics*, **52**, 479-487, (1988).
- Walpole R. and Myers R., *Probabilidad y Estadística*, 4ª Ed. McGraw Hill, México, (1992).
- Woutersen S., Emmerichs U. and Bakker H., “Femtosecond Mid-Infrared Pump-Probe Spectroscopy of Liquid Water: Evidence for a Two-Component Structure”, *Science*, **278**, 658, (1997).