



# Simulación Molecular y Potenciales de Interacción

23 de enero 2023

La idea general de la simulación molecular es tratar al sistema de manera clásica para resolver las ecuaciones de movimiento de forma numérica para cada átomo de un sistema de acuerdo con un potencial de interacción:

A partir de la definición de la velocidad y su aproximación :

$$\vec{v} \equiv \frac{d\vec{r}}{dt} \sim \frac{\Delta\vec{r}}{\Delta t} = \frac{\vec{r}_{fin} - \vec{r}_{in}}{\Delta t} \quad (1)$$

Podemos despejar cuál será la posición final de un movimiento.

$$\vec{r}_{fin} = \vec{r}_{in} + \vec{v}\Delta t \quad (2)$$

De esta ecuación resulta evidente que lo que nos hace falta para conocer las siguientes posiciones  $\vec{r}_{fin}$  de nuestro sistema es la velocidad de la partícula, que podemos obtener a partir de la aceleración o de las fuerzas que actúan sobre nuestra partícula. Tenemos que hacer una aproximación, vamos a suponer que la velocidad  $\vec{v}$  en nuestra ecuación 5 es constante durante el  $\Delta t$ . La velocidad  $v$  la podemos calcular partir de la aceleración

$$\vec{a} \equiv \frac{d\vec{v}}{dt} \sim \frac{\Delta\vec{v}}{\Delta t} = \frac{\vec{v}_{fin} - \vec{v}_{in}}{\Delta t} \quad (3)$$

$$\vec{v}_{fin} = \vec{v}_{ini} + \vec{a}\Delta t \quad (4)$$

Sustituimos el valor de la ecuación 4 en la ecuación 5. Aquí estamos haciendo una aproximación, estamos suponiendo que la velocidad  $v$  de nuestra partícula será la  $\vec{v}_{fin}$  calculada. De hecho, podríamos complicar nuestro cálculo y mejorar dicha aproximación y tomar como  $\vec{v}$  el promedio de la  $\vec{v}_{ini}$  y la  $\vec{v}_{fin}$ . En este ejemplo no lo vamos a hacer.



$$\vec{r}_{fin} = \vec{r}_{in} + (\vec{v}_{ini} + \vec{a} \Delta t) \Delta t = \vec{r}_{in} + \vec{v}_{ini} \Delta t + \vec{a} \Delta t^2 \quad (5)$$

Este algoritmo de integración numérica de las ecuaciones de movimiento es el algoritmo de Euler, es el más sencillo y no es el más utilizado en los programas de simulación.

Lo que sigue es calcular la aceleración  $\vec{a}$  de cada partícula de nuestro sistema a partir de las fuerzas que actúan sobre estas:

$$\vec{F} = m \vec{a} \quad \vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} \quad (6)$$

Necesitamos calcular las fuerzas ( $\vec{F}$ ) que actúan sobre cada partícula debido a la presencia del resto de las partículas del sistema, es decir necesitamos representar las Interacciones Moleculares de nuestro sistema.

## Tipo de modelos o sistemas que podemos simular:

- tenemos desde luego el natural para los químicos representado por modelos atomísticos, cada átomo de una molécula es representado como una partícula
- modelos de átomos unidos
- modelos de grano grueso

Para cada modelo tenemos que definir las interacciones moleculares, no serán similares las interacciones de un modelo atomístico que las de un modelo de grano grueso.

## Interacciones Moleculares en modelos atomísticos

Las interacciones intermoleculares serán de gran importancia para entender cómo se organizan los átomos y las moléculas en diferentes sistemas como gases, líquidos y sólidos. Estos modelos empíricos pueden ser muy útiles, por ejemplo, si queremos estudiar la formación de una micela y estudiar cuáles son las fuerzas intermoleculares responsables de su formación, podemos hacer una descripción cualitativa del modelo analizando las posibles interacciones entre las moléculas de los surfactantes, iones y agua. Sin embargo, no es posible cuantificar estas interacciones a partir de primeros



principios. No se diga un modelo más complicado como el plegamiento de una proteína.

Para estudiar sistemas moleculares complejos empleando simulación necesitamos calcular las fuerzas ( $\vec{F}$ ) o interacciones que tiene otras moléculas. Es evidente que únicamente serán de interés las fuerzas que tienen un origen electrostático, es decir, las fuerzas que surgen de la interacción entre los electrones y los núcleos de diferentes átomos del sistema.

La química cuántica nos ayuda a entender estas interacciones. Para empezar, imaginemos que tenemos dos átomos o moléculas separadas por una distancia infinita. La energía total del sistema serán las contribuciones individuales. Es decir, la energía del átomo o molécula 1 y 2. Cuando acercamos estas dos moléculas van a interactuar entre ellas y la energía total estará dada por:

$$E_{tot}(r) = E_1 + E_2 + V(r)$$

donde  $V(r)$  es el potencial intermolecular y está definido como el trabajo requerido para acercar dos átomos del infinito a una distancia  $r$ . De tal forma,

$$V(r) = - \int_{\text{inf}}^r F(r) dr, \quad \text{o} \quad F(r) = - \frac{\partial V}{\partial r} \quad (8)$$

la fuerza  $F(r)$  que actúa entre los dos átomos o moléculas es el negativo de la derivada de la energía potencial para fuerzas conservativas.

Para estudiar la interacción entre moléculas más grandes vamos a tratar de dividir la energía total del sistema en contribuciones independientes, suponiendo que el potencial de interacción es aditivo. Desde luego la pérdida de rigor teórico será compensado con la posibilidad de estudiar moléculas más grandes o sistemas de muchas partículas, como las micelas o las biomoléculas.

## Interacciones de no enlace

En los campos de fuerza más utilizados, la interacción entre dos moléculas es aproximada como la interacción entre pares de átomos de las dos moléculas. A cada átomo se le asigna una carga y la interacción electrostática entre las moléculas será calculada como la interacción entre las cargas de los átomos que constituyen las moléculas.

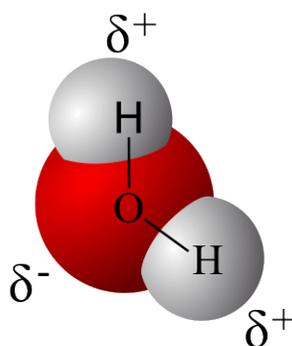


Figure 1: Representación de una molécula de agua con sus cargas parciales.

Además de la interacción electrostática, a cada par de átomos se le asigna un potencial de Lennard-Jones.

### Interacción Electrostática

Elementos electronegativos atraen electrones con mayor fuerza que elementos menos electronegativos, esto da origen a una distribución de carga diferente en cada átomo de una molécula. La distribución de carga puede ser representada de diferentes formas, la aproximación más común es el arreglo fraccional de cargas a lo largo de una molécula. Estas cargas están restringidas a los núcleos de los átomos y se les llama cargas parciales o cargas atómicas.

La interacción electrostática entre dos moléculas o entre diferentes partes de una molécula es calculada como la suma de interacciones entre las cargas parciales de pares de átomos utilizando la ley de Coulomb:

$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (9)$$

donde  $N_A$  y  $N_B$  son las cargas puntuales de la molécula.

### Interacción de Lennard Jones

Las interacciones electrostáticas no son las únicas interacciones entre átomos no enlazados en un sistema. Tenemos también las interacciones de van der Waals, cuyo ejemplo clásico está en la descripción de moléculas de gases nobles como el argón.



En estado gas, estos átomos no tienen carga ni momentos dipolares, sin embargo podemos encontrarlos en estado líquido, lo cual indica que las moléculas de argón interactúan o se atraen entre ellas en ciertas condiciones.

Si pudiéramos hacer el experimento de acercar dos átomos de argón desde el infinito, podríamos cuantificar cómo cambia la energía de interacción con la distancia de separación entre ellos ( $r$ ). La energía de interacción es cero a distancias infinitas, pero conforme acercamos a los átomos, la energía disminuye, pasando por un mínimo a una distancia aproximada de  $3.8\text{\AA}$ . Posteriormente, conforme seguimos disminuyendo la distancia entre estos los átomos, la energía aumenta rápidamente.

A menos de  $3\text{\AA}$  una pequeña disminución de la separación entre los átomos de argón causan un gran incremento de energía. Este efecto tiene origen en la mecánica cuántica y puede ser entendido en términos del principio de exclusión de Pauli el cual prohíbe que dos electrones en un sistema tengan los mismos números cuánticos. La interacción se debe a que los electrones con el mismo espín fuerzas de intercambio. Como efecto del intercambio es reducir la repulsión electrostática entre pares de electrones impidiendo que ocupen la misma región del espacio. A distancias muy pequeñas, la energía de interacción varía como  $1/r$  debido a la repulsión pero a separación más grande la energía decae exponencialmente como  $(-2r/a_0)$ , donde  $a_0$  es el radio de Bohr.

todos los momentos dipolares de un gas El potencial de Lennard-Jones es un potencial intermolecular entre pares de átomos. El potencial de Lennrd-Jones es uno de los más estudiados.

Este potencial describe la interacción enentre átomos o moléculas neutras.

## Interacciones de enlace

### El enlace químico

La curva de energía potencial  $V(x)$  para la vibración molecular tiene la forma de la figura puede ser expandida como una serie de Taylor

$$V(x) = V(x_0) + \frac{dV(x)}{dx}(x - x_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V(x)}{dx^2} + \frac{1}{n!} \frac{d^n V(x)}{dx^n} \quad (10)$$

En el potencial de Morse



- $U_m$  es la energía de disociación, la profundidad del pozo de potencial
- $x_0$  la distancia de equilibrio entre los dos átomos
- $\alpha$  medida de la anchura del potencial, qué tanto te tienes que mover para modificar de forma significativa la energía del enlace

la vibración promedio de  $N_2$  a 300 K (.02eV) es absolutamente armónica, así que nuestra aproximación es excelente

Si queremos calcular la frecuencia de la oscilación entre los dos átomos de nitrógeno en  $N_2$