

Práctica 6
Mecánica Molecular.
Morales Valenzuela Luis Germán
24 de marzo del 2017

Resumen:

En esta práctica se utilizó el programa de Avogadro para ver cómo es que interactuaban las moléculas por medio de campos de fuerzas, y sin usar ninguna fórmula cuántica, así como tratar de identificar cuáles son las fuerzas, para ver la posición con mínima energía para los ángulos y la longitud de enlace.

1.-Introducción:

La mecánica molecular es uno de los grandes métodos de cálculo disponibles en la actualidad para el estudio de sistemas químicos. Como cualquier técnica, la mecánica molecular presenta una serie de ventajas e inconvenientes. El conocimiento de las condiciones de aplicación y de las limitaciones es por tanto de vital importancia y puede evitarnos muchas horas de cálculo innecesarias o bien la obtención de resultados erróneos. Entre las ventajas de la mecánica moléculas podemos destacar la rapidez de los cálculos al compararlos con los métodos cuánticos, además de la posibilidad de aplicar estos métodos a sistemas químicos muy grandes, inaccesibles para los métodos cuánticos. Entre las desventajas que destacan que al no resolver la ecuación de Schrödinger, estos métodos no pueden ser aplicados a sistemas que impliquen ni una rotura ni una formación de enlace. [1]

Los métodos de campo de fuerzas o mecánica molecular (MM) consideran a la molécula como una colección de partículas y donde la unión entre ellas se simula mediante la aproximación de resortes

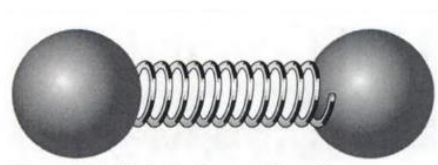


Ilustración 1 Modelo diatómico con enlace simulando un resorte

En estos métodos la energía potencial se puede escribir como una función paramétrica de las coordenadas nucleares. Los parámetros utilizados son ajustados a los valores experimentales o a datos de mecánica cuántica, y de los valores utilizados en las ecuaciones que relacionan las características atómicas con las componentes de energía y datos estructurales como longitudes y ángulos de enlace.

Un campo de fuerza en particular está integrado por un conjunto de ecuaciones que definen el cambio de la energía potencial con la posición de los átomos en la molécula. Sin embargo, esta limitada en la clase del sistema molecular, pues no todos los campos de fuerza pueden emplearse en todos los sistemas de interés.

La mecánica molecular usa las ecuaciones de campo de fuerzas de la mecánica clásica para describir superficies de energía potencial y propiedades físicas moleculares; la energía del campo de fuerzas se describe como una suma de términos, en la que cada uno representa la energía requerida para distorsionar una molécula de manera específica.

$$U = \sum u_s + \sum u_b + \sum u_t + \sum u_{vdw}$$

Donde U es la energía potencial total de la molécula y u_s es la suma de la energía de alargamiento de los enlaces entre dos átomos, u_b es la energía de deformación del ángulo entre tres átomos, u_t es la energía de torsión, que se relaciona con la rotación alrededor del enlace, y u_{vdw} la energía de las interacciones de van der Waals.[2]

1.1 GAFF

En 1984 se desarrolló la primera versión de "united atom" (en la cual los átomos de hidrógeno enlazados a carbonos se engloban en los parámetros del heteroátomo) del campo de fuerza AMBER (Weiner et al., 1984) que mejoraba apreciablemente los parámetros del término electrostático y de las interacción de van de Waals del campo de fuerza de Gelin y Karplus desarrollado previamente. Se puede considerar al campo de fuerza Amber adecuado para su aplicación en moléculas de interés biológico como proteínas,

ácidos nucleicos y otros sistemas macromoleculares.

La función de energía está constituida por seis términos: tensión, flexión, torsión, interacciones de van der Waals, electrostáticas e interacciones por puente de hidrogeno.

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{enlaces}} k_t (\ell - \ell_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{diedros}} (V_n/2) (1 + \cos(n\omega - \delta)) \\ + \sum_{i < j} [A_{ij}/r_{ij}^{12} - B_{ij}/r_{ij}^6 + q_i q_j / D r_{ij}] + \sum_{\text{puentes de hidrógeno}} [C_{AH}/r_{AH}^{12} - D_{AH}/r_{AH}^{10}]$$

Las características más importantes de esta ecuación de la energía, radican en que los términos de tensión y flexión utilizan funciones de segundo grado y además no se incluyen cruzados. El termino de torsión incluye parámetros generales, específicos e impropios, estos parámetros solo dependen únicamente de los átomos centrales.

El término de van der Waals se describe mediante una función del tipo 12-6 mientras que las cargas atómicas del término electrostático se derivan a partir de cálculo mecano-cuánticos. Este método permite el uso de una constante dieléctrica que depende de la distancia cuyo objetivo es el de mimetizar el efecto de polarización en las interacciones atractivas dando un mayor peso a las interacciones más próximas y también el de ayudar a compensar la falta de solvatación. En este método incluye un término explícito para representar el enlace por puente de hidrogeno que permite una mejor descripción tanto energética como estructural de este tipo de interacción tan importante en los sistemas biológicos.[1]

1.2 MMFF94 y UFF

Un campo de fuerzas empírico puede contener cientos o miles de parámetros. MMFF94 tiene aproximadamente los siguientes números de parámetros: 500 constantes de fuerza de tensión, 500 longitudes de enlace de referencia, 300 constantes de fuerza de flexión, 2300 ángulos de enlace referencia, 600 constantes de tensión-flexión, 100 constantes de fuerza fuera del plano, 2800 parámetros de torsión (de los cuales aproximadamente la mitad son cero, quedando en torno de 1400 no nulos), 400 parámetros de van der Waals y 600 parámetros de incremento de carga electrostática, para un total de alrededor de 90000 parámetros. En contraste UFF que tiene 126 tipos de átomos y puede tratar compuestos de todos los elementos, solamente contiene 800 parámetros.

El número de parámetros se mantiene relativamente pequeño en UFF, mediante métodos tales como; tomar los ángulos de enlace de referencia $\theta_{i,j,k}$ dependientes solamente del tipo de átomo central J. Calcular las longitudes de enlace de referencia $L_{i,j}$ como la suma de los radios de enlace de los tipos de átomos (más correcciones por los órdenes de enlace y por las diferencias de electronegatividad). Debido al número, relativamente pequeño de parámetros, UFF no puede alcanzar la precisión de los campos de fuerza altamente parametrizados, (como MM3o MMFF94) pero la pérdida de precisión se compensa con la amplia aplicabilidad de UFF.[2]

1.3 MMFF94s

Es particularmente bueno cuando es utilizado en compuestos orgánicos. MMFF94 es específicamente utilizado para parametrizar alcanos, alquenos, alcoholes, fenoles, éter, aldehídos, cetonas, cetales, acetales, aminas, amidas, péptidos análogos, ureas, imidas, ácidos carboxílicos, ésteres, carboxilatos, amonio, tioles, etc.

MMFF94 y MMFF94s Se utiliza para calcular la energía potencial, la única diferencia está en la fuerza de torsión, flexión fuera del plano. La 's' en MMFF94s significa "static" y estos parámetros son más adecuados para tareas en lo que la salida es estática. [1]

2.-Planteamiento del problema.

Se investigó como es que funciona la mecánica molecular y cuáles eran sus usos en la actualidad, para luego poder descargar el programa Avogadro y realizar algunos ejercicios con el, lo que se deseó fue ver cómo es que funciona los métodos matemáticos detrás de un programa interactivo, ver como la mecánica molecular hace todo su trabajo, en algo que ya es utilizado hoy en día. Así cuando utilizemos Avogadro en un futuro supiéramos que es lo que hace y no fuera solo una caja negra para el nosotros y ver si es el programa adecuado para nuestros problemas en específico.

3.-Metodología.

Se inició el programa para realizar algunas moléculas con un modelo de campo de fuerza en específico y poder comparar las energías de los enlaces y los ángulos de estas mismas, con las de la literatura. Así mismo también se modelo una serie de moléculas de agua en un mismo sistema, para luego ver cuál era el momento en donde todas las moléculas se encuentren estables. Para observar sus posiciones, distancias y momento dipolar de todas las moléculas.

4.-Resultados

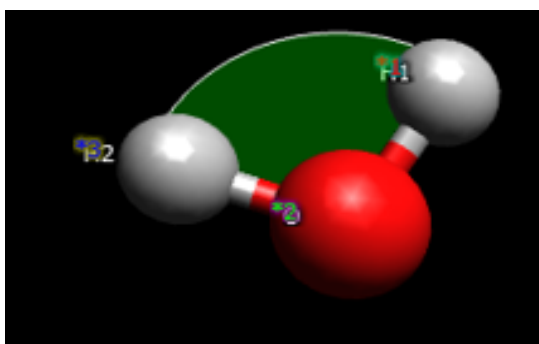


Ilustración 2 Molécula del agua

	Longitud enlace O-H	Angulo H-O
H_2O	1.346 Å	120°

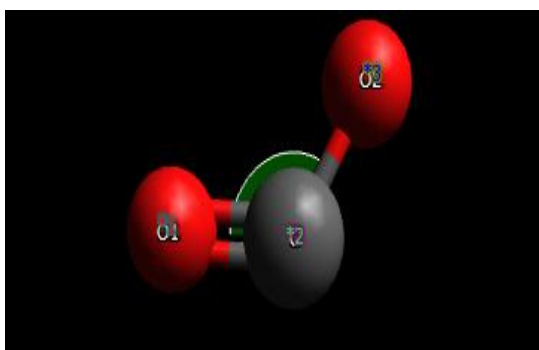


Ilustración 3 Molécula de CO₂

	Longitud enlace C-O	Angulo C-O
CO_2	1.346 Å	120°

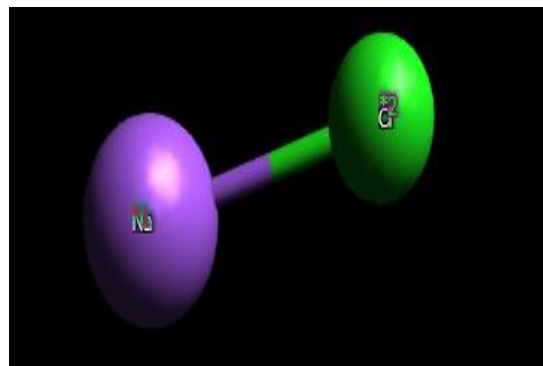


Ilustración 4 Molécula NaCl

	Longitud enlace Na-Cl	Angulo Na-Cl
$NaCl$	2.394 Å	180°

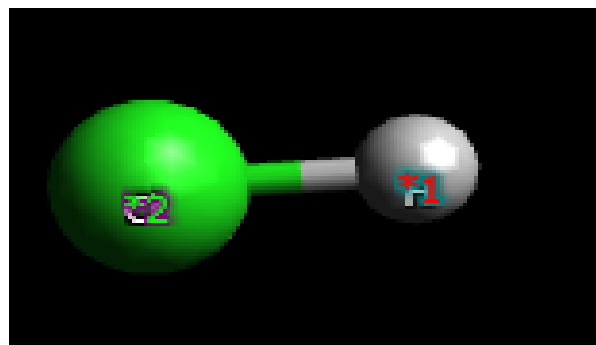


Ilustración 5 Molecula HCl

	Longitud enlace H-Cl	Angulo H-Cl
HCl	1.376 Å	180°

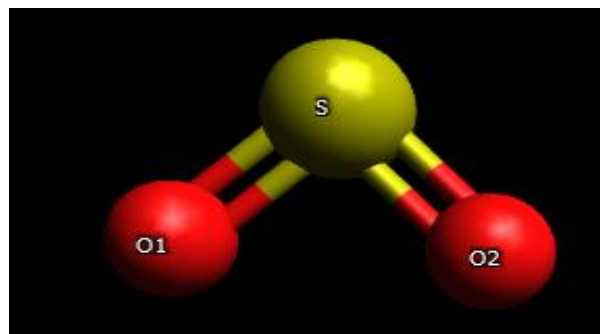


Ilustración 6 Molecula SO₂

	Longitud enlace S-O	Angulo S-O
SO_2	1.536 Å	92.1°

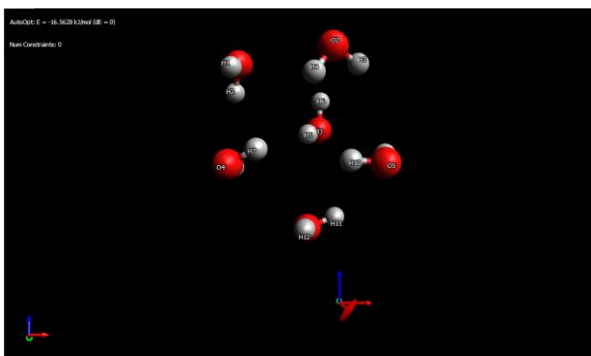


Ilustración 7 Sistema de seis moléculas de agua

	Longitud enlace H-O	Angulo
H_2O	990 Å	104.5°

En el caso del sistema con las 6 moléculas de agua al momento de poner en marcha el modelo UFF con todas las moléculas dispersadas al azar, estas se empezaron a acomodar de una manera donde no interfirieran las energías ya sea dipolo, dipolo, fuerzas electrostáticas, electronegatividad de las moléculas vecinas, hasta que llegaron a un estado donde fuera el de menor energía. Al ser 6 moléculas el programa se tomó algo de tiempo ya que al mover solo una molécula tenía que volver a calcular todas las energías hasta que en las 6 moléculas fuera el mismo De, y el menor posible.

Por último, se realizó una tabla con algunos hidrocarburos, para poder observar los ángulos y longitudes; C-H, C-C

Hidrocarburo	Longitud de enlace(C-H)	Longitud de enlace (C-C)	Angulo (C-H)	Angulo (C-C)
Metano (CH_4)	1.109 Å	N/A	109.5°	N/A
Etano (C_2H_6)	1.110 Å	1.519 Å	109.1°	N/A
Propano (C_3H_8)	1.110 Å	1.526 Å	109.5°, 108.7°, 109.2°	113°
Butano (C_4H_{10})	1.110 Å	1.533 Å	108.7°, 110°, 109.2°	113°, 111°
Pentano (C_5H_{12})	1.110 Å	1.529 Å, 1.537 Å	108.7°, 110°, 109.2°	113°, 111°
Hexano (C_6H_{14})	1.110, 1.109, 1.112 Å	1.529 Å, 1.537 Å	108.7°, 110°, 109.2°	113, 111°

5.-Conclusión

Se observó de manera interactiva como es que la mecánica molecular funcionaba, en un programa, y se pudo entender que era lo que ocurría por detrás del programa. Ayudándonos a tener una diferente perspectiva de cómo se utilizan los métodos computacionales ahora ya no en problemas escolares, si no más allá.

6.-Bibliografia:

[1] Andrés, J. and Beltrán, J. (2013). *Química teórica y computacional*. 1st ed. Universitat Jaume I. Servei de Comunicació i Publicacions, pp.437-447.

[2] Nicolas, M. Marin, E. (2006). *Algunos Aspectos Basicos de la Quimica Computacional* 1st ed. Universidad Nacional Autonoma de México.