

Proyecto I - Biofísica Molecular

Dra. Alexandra Deriabina

Emmanuel Ramirez Bañuelos

Octubre 2023

Índice

Capítulos	Página
1. Modelo TIP3P de dos moléculas de agua.	3
1.1. Cálculo de la energía total, modelo clásico.	3
1.2. Cálculo de la energía total, modelo cuántico	6
1.3. Cálculo de la energía electrostática	8
1.4. Conclusiones.	9

1. Modelo TIP3P de dos moléculas de agua.

1.1. Cálculo de la energía total, modelo clásico.

El siguiente programa de python calcula la energía potencial total entre dos moléculas de agua, en el modelo TIP3P. La energía total se compone de la contribución electrostática y del término de Lennard-Jones entre los dos oxígenos, que en la fórmula siguiente constituiría el último término con valores A y C :

$$\epsilon_{12} = \sum_j^M \sum_i^N R \frac{q_j q_i}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{C}{r_{OO}^6}$$

En este caso los valores de la parte de Lennard-Jones se obtuvieron del artículo de Jorgensen, con $A = 582.0 \times 10^{-3}$ y $C = 595.0$ (con $[A] = kcal \text{\AA}^{12}/mol$ y $[C] = kcal \text{\AA}^6/mol$). En este caso, R toma el valor de $332 \text{ metros/faradios}$.

Para este propósito, adoptamos dos configuraciones, la primera en la cuál los cuatro hidrógenos de ambas moléculas apuntan hacia la izquierda, a la misma le llamaremos **configuración ordinaria**. La **segunda configuración** se caracteriza en que los dos hidrógenos de una molécula apuntan en dirección opuesta a los hidrógenos de la otra, a esta configuración le llamamos **configuración invertida**.¹

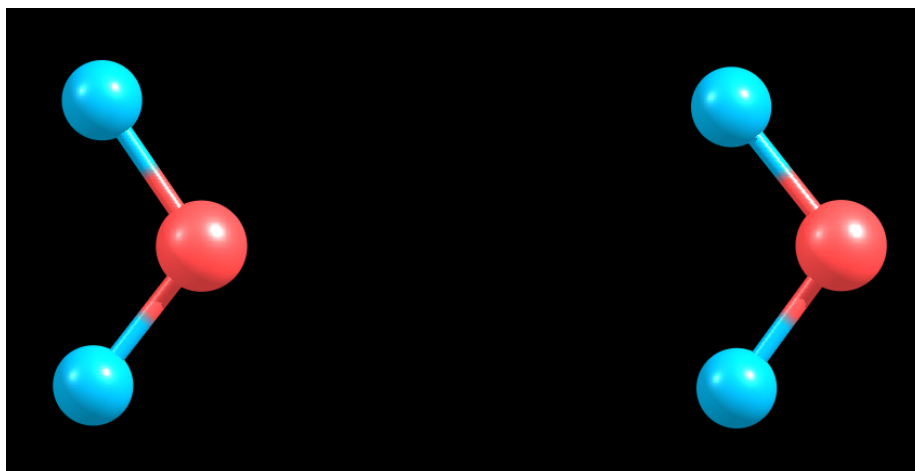


Figura 1: **Configuración ordinaria**. Distancia de separación inicial: 7\AA .

¹Mediremos la energía total de este sistema a diferentes separaciones partiendo desde los 7\AA , la idea es captar cómo es el cambio de la energía total al ir acercando ambas moléculas.

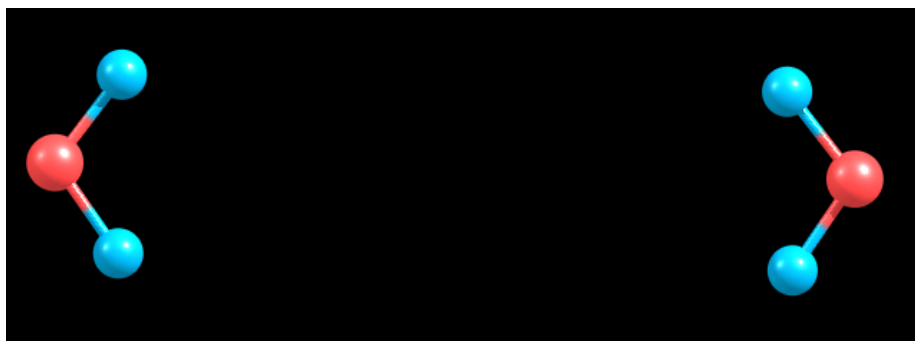


Figura 2: **Configuración invertida.** Distancia de separación inicial: 7 \AA .

Elaboramos un código con python que nos permite construir ambas configuraciones y graficar la energía del sistema a diferentes distancias. Puede dar un vistazo al mismo através de Github: [H2O repository](#).

La siguiente pieza de código dentro de cualesquiera de las configuraciones nos permite calcular la energía electrostática de todas las contribuciones por cada uno de los pares de átomos en el sistema:

Listing 1: Este fragmento de código está dentro de la función de tot energy.

```
#To calculate the sum of all
#the atomic contributions of electrostatic energy,
#we use the following for cycle...

for i in [0,1,2]:
    for j in [3,4,5]:
        rij = matrix_rij[i, j]
        if atom_index[i] == '1':
            qi = 0.417
        elif atom_index[i] == '8':
            qi = -0.417 * 2
        if atom_index[j] == '1':
            qj = 0.417
        elif atom_index[j] == '8':
            qj = -0.417 * 2

        Eij = ((qi * qj) / rij) * 332
        electrostatic_energy_matrix_rij[i, j] = Eij
        E_total_electrostatic += Eij
```

Y para hallar la energía de Lennard-Jones entre los oxígenos, usamos el siguiente script, de la misma manera este código se utilizó para ambos arreglos:

Listing 2: Este fragmento de código también está dentro de la función de tot energy. La línea al final es simplemente la suma de la electrostática total obtenida del último ciclo más el término de Lennard-Jones.

```
# To calculate the sum of all
#the atomic contributions of
#Lennard-Jones potential energy, we use the following...

r00 = matrix_rij[1, 4]
E00 = ((582000 / r00 ** 12) - (595.0 / r00 ** 6))
E_Lennard_Jones = E00

E_total = E_total_electrostatic + E_Lennard_Jones
```

El gráfico de la energía para la **configuración ordinaria**, se muestra así:

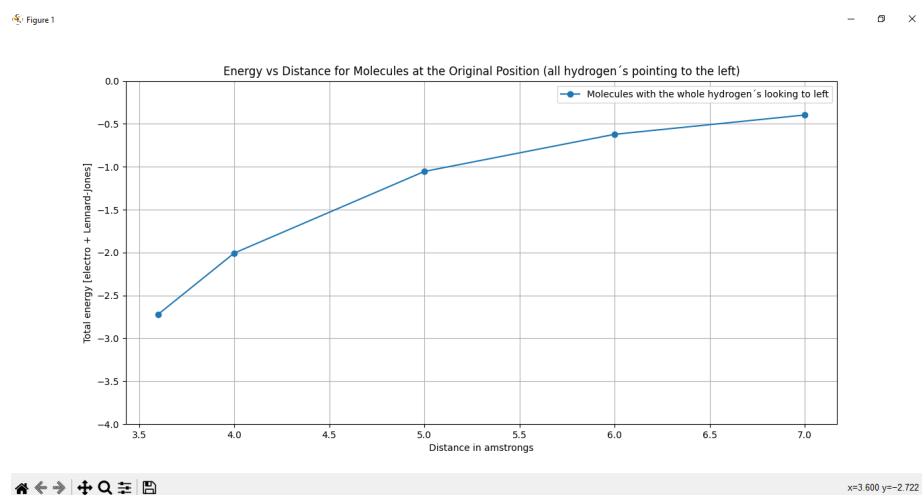


Figura 3: **Energía total de la configuración ordinaria.** Estos son los resultados de nuestro modelo programado en python.

En el caso de la **configuración invertida**, los resultados del modelo para respectivos softwares lucen de la siguiente manera:

Figure 1

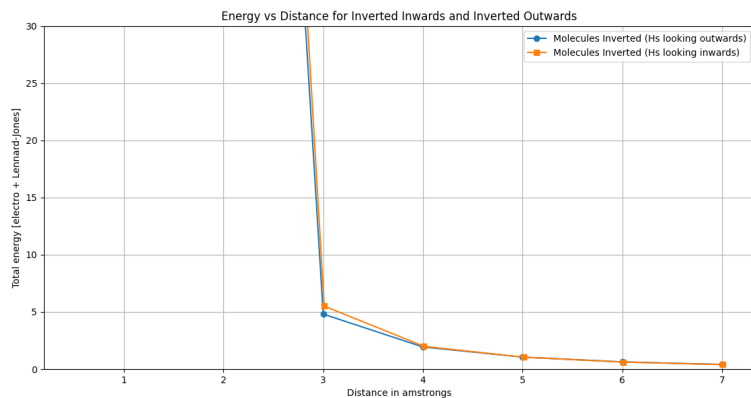


Figura 4: **Energía total de la configuración invertida.** Estos son los resultados de nuestro modelo programado en python, la nomenclatura **color naranja** es para la configuración con los hidrogenos apuntando hacia el centro de masa, la **color azul**, es para el caso contrario (apuntando hacia afuera del cm).

1.2. Cálculo de la energía total, modelo cuántico.

A continuación, se muestra la dinámica de la energía para distintas separaciones de los mismos modelos tratados anteriormente, sin embargo, utilizaremos Gaussian 9 para considerar dichas configuraciones desde el enfoque cuántico.

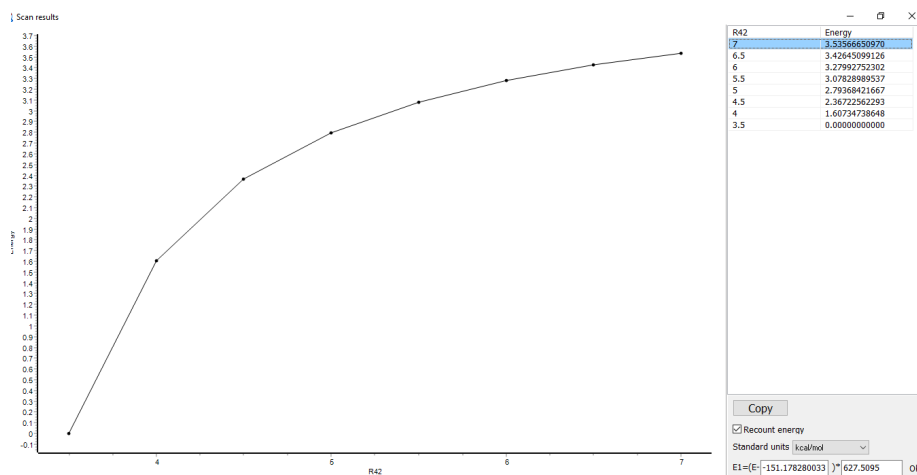


Figura 5: **Energía total de la configuración ordinaria, modelo cuántico.** Estos son los resultados del modelo habiendo creado la configuración en Gaussian 9 y barriendo un escaneo en chemcraft, partiendo de la posición inicial de 7 angstrom hasta los 3.5. Las unidades usadas, como se puede apreciar en la parte inferior derecha de la configuración del gráfico, se encuentran en kcal/mol.

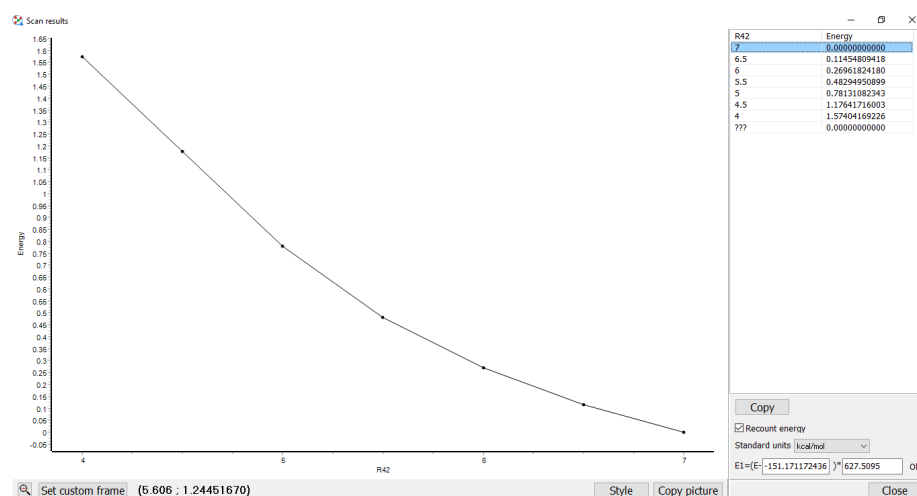


Figura 6: **Energía total de la configuración invertida, modelo cuántico.** Estos son los resultados del modelo, habiendo creado la configuración en Gaussian 9 y barriendo un escaneo en chemcraft, partiendo de la posición inicial de 7 angstrom hasta los 4. Las unidades usadas, como se puede apreciar en la parte inferior derecha de la configuración del gráfico, se encuentran en kcal/mol. Al acercar las molecular a una distancia menor a 4, el programa no arroja ningún resultado y el escaneo muestra cómo una de las moléculas ha dado un giro abrupto.

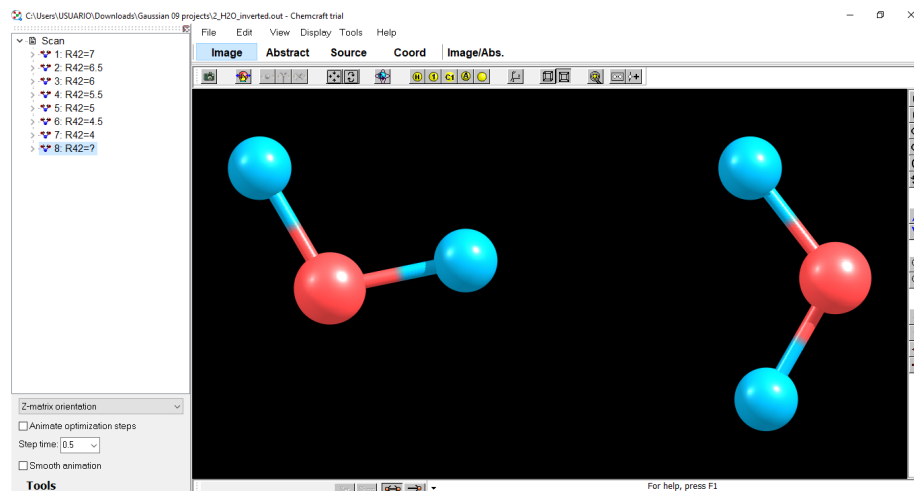


Figura 7: El software de chemcraft, al intentar determinar la energía asociada a una distancia menor a 4 angstroms, muestra un giro repentino en la molécula izquierda dado a la inestabilidad del sistema para esta configuración y las elevadas fuerzas electrostáticas.

1.3. Cálculo de la energía electrostática, modelo clásico.

Con el propósito de simplemente obtener la energía total electrostática del sistema, únicamente borramos el término $E_{Lennard-Jones}$ de la ecuación E_{total} , la cuál se encuentra al final de la función **def tot_energy**:

Listing 3: Este fragmento de código está al final y dentro de la función de tot energy.

```
E_total = E_total_electrostatic + E_Lennard_Jones

return E_total
```

Listing 4: We replace the above by this one:

```
E_total = E_total_electrostatic

return E_total
```

Tras realizar esta modificación, los resultados de la energía electrostática en python para ambas configuraciones, lucen de la siguiente manera:

Figure 1

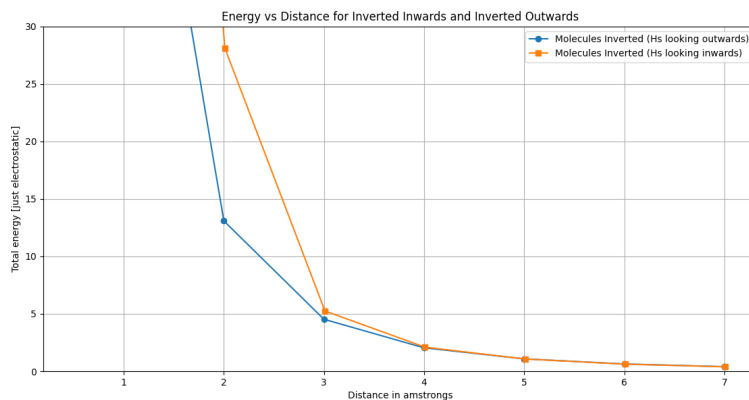


Figura 8: Resultados para observar el cambio, únicamente en la energía electrostática, para la **configuración de moléculas invertidas** en python.

Figure 1

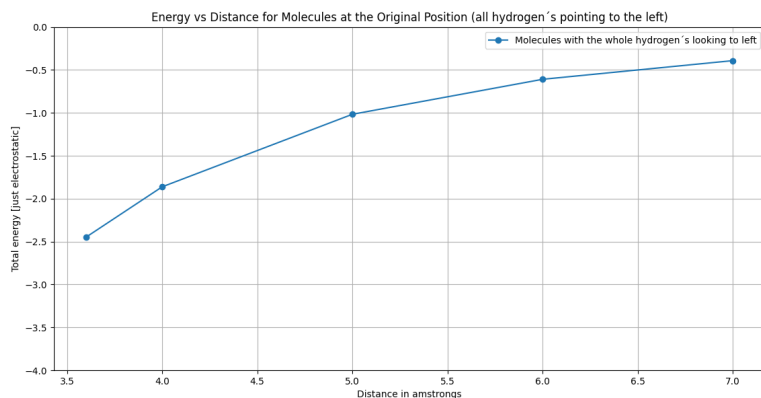


Figura 9: Resultados para observar el cambio, únicamente en la energía electrostática, para la **configuración ordinaria** en python.

1.4. Conclusiones.

Tanto nuestro modelo clásico, elaborado en python, como el cuántico en chemcraft, coinciden en que, para la **configuración invertida**, la energía total debería de aumentar a medida que las moléculas se acercan y debería caer en el caso de la **configuración original u ordinaria** (es decir, todos los hidrógenos

apuntan en la misma dirección). Podemos decir que la dinámica de ambos modelos es similar. Sin embargo, hay una enorme diferencia al comparar los valores obtenidos en el caso clásico y cuántico en el caso de **configuración ordinaria**. En python, obtenemos valores negativos y en Gaussian/Chemcraft positivos, aunque la magnitud de la caída de la energía es similar: $\Delta E_{clásico} = 3.02$ y $\Delta E_{cuántica} = 3.5$ en $[E] = Kcal/mol$. Evidentemente, la presencia de otras consideraciones en el modelo cuántico respecto al limitado modelo clásico del cual hacemos uso, considerando solamente contribuciones electrostáticas y de Van Der Waals a través de la representación matemática del potencial Lennard-Jones, manifiestan una diferencia en los resultados.