

**I. Caracterización de mínimos sobre la
superficie de energía potencial en agregados
de gases nobles**

1. INTRODUCCION

La simulación, o modelado computacional, es una herramienta poderosa que se ha desarrollado y generalizado hacia áreas muy variadas, dentro de la necesidad de obtener mayor información sobre fenómenos extrapolados a diferentes escalas, y a nuevos y mejores niveles en cuanto a exactitud, seguridad y manipulación se refiere. En muchos casos, estos estudios no hubieran podido llevarse a cabo por otro medio. La creciente asistencia de la simulación dentro de la investigación en ciencias tanto básicas como aplicadas ha fortalecido los conocimientos teóricos en que estas disciplinas se apoyan. Actualmente se ha hecho necesario incluir dentro de la metodología de investigación, en casi cualquier cuestionamiento científico, el aspecto de un análisis teórico como apoyo necesario a la observación experimental, aún en las áreas originalmente de esta índole como la química y física.

Tanto la aplicación como los resultados obtenidos de la simulación computacional, han extendido los límites de exploración de dichas ciencias, permitiendo el desarrollo de nuevas áreas interdisciplinarias. Los conocimientos teóricos, aplicados a través de algoritmos computacionales, son los elementos medulares de la simulación. La implementación adecuada de estos algoritmos a través de un lenguaje de programación permite lograr el grado de simulación deseado de un sistema en cuestión.

Dentro de la química, el modelado molecular ha auxiliado en gran medida al discernimiento, comprensión y predicción de procesos químicos, así como al estudio de especies de difícil manipulación por tener poca estabilidad y presentarse en cantidades difíciles de cuantificar (por ejemplo, estados de transición e intermedarios). Como área relativamente nueva, la simulación sigue un constante desarrollo, teniendo como meta la obtención del mejor pronóstico del fenómeno, y como limitante principal el tiempo invertido en el proceso. En muchos casos, la calidad de los resultados de un proceso de simulación dependerán del tiempo computacional invertido.

La interpretación de los resultados numéricos de la simulación proporciona información útil acerca de varios parámetros fisicoquímicos de un sistema molecular, como su geometría y su energía, revelando interacciones y dependencias con otros miembros o parámetros del sistema. Los sistemas que han sido favorecidos con el apoyo de esta herramienta han sido muy variados.

Sin embargo, siempre se debe de tomar en cuenta la relación directa entre la dificultad en obtener resultados de mayor veracidad —producto de una simulación más real— y el grado de complejidad química del sistema.

Moléculas muy grandes, tales como proteínas que poseen sustituyentes con cargas y especies con interacciones de diferente tipo, presentarán los suficientes grados de libertad como para hacer de su simulación una tarea extremadamente compleja. La necesidad de partir de sistemas relativamente sencillos para probar la eficiencia de algún método de cálculo para una simulación, ha de ser el primer paso para su posterior aplicación a sistemas más complicados.

Entre los sistemas que se han estudiado aplicando métodos de simulación, se pueden mencionar aquellos que están formados por la interacción entre dos o más átomos o moléculas (denominados clusters o agregados). El modelado de estos agregados, que pueden ser tan simples como agrupaciones de gases nobles, hasta interacciones de tipo soluto-disolvente, ha permitido conocer diversos aspectos de estos sistemas. Entre ellos podemos mencionar geometrías particulares y la naturaleza de las interacciones que los mantienen unidos. El entendimiento de los resultados de las simulaciones de agregados, promueven y facilitan la comprensión de diversos fenómenos fisicoquímicos que dependen de las propiedades intrínsecas de estas especies químicas. Entre estos fenómenos podemos mencionar cambios de fase, análisis de diferentes fases de materiales coloidales, la acción de catalizadores en la química de superficies y el reconocimiento de especies orgánicas interestelares involucradas en la generación y regulación de nuevos componentes astroquímicos.

Entre los sistemas modelo más sencillos utilizados para el estudio de diferentes aspectos de los agregados tenemos aquellos constituidos por una sola especie de átomo, es decir, sistemas homoatómicos. De éstos, los agregados de gases nobles han sido ampliamente estudiados como sistemas ideales van der Waals, dado que las interacciones presentes a nivel intramolecular, por ser relativamente sencillas, pueden simularse mediante modelos matemáticos relativamente simples.

El modelado por computadora ha asistido grandemente a la obtención de información fidedigna sobre la fisicoquímica de los agregados. De esta información, el conocimiento y caracterización de la geometría espacial del agregado es trascendental para la comprensión posterior de aspectos como la manera en que las partículas empiezan a formar un cristal, o como comienza a ocurrir la condensación de un gas.

Las geometrías posibles que puede adoptar un agregado (análogas a los confórmers y conformaciones a nivel molecular) no es posible definir las mas que en términos probabilísticos,

toda vez que las conformaciones más probables son aquellas con un menor contenido energético en relación a las otras.

También se debe tener en cuenta que la energía del agregado es función tanto de su geometría como de otras variables, por ejemplo, el ambiente químico en que se encuentran. El conocimiento de las geometrías permite identificar aquella que tenga la mayor probabilidad de presentarse, es decir, la geometría de menor energía: El mínimo global.

El conocimiento del mínimo global, y de otras geometrías de menor energía, permite la elucidación de propiedades del sistema, en este caso del agregado, permitiendo con esto el desarrollo de nuevos y mejores métodos de elucidación para dichos sistemas, por ejemplo, bajo métodos espectroscópicos. La tarea de caracterizar el mínimo global por medio de métodos computacionales no es tan simple, pues requiere de la obtención inicial de los mínimos locales. Si bien existe una mayor probabilidad de identificar al mínimo global con la obtención de un mayor número de mínimos locales, la obtención de éstos depende, finalmente, de la eficiencia del algoritmo computacional utilizado para determinar los diferentes mínimos.

Parte del problema del modelado molecular consiste en determinar una relación energética específica para cada interacción existente en el agregado e interpretarla en forma matemática mediante funciones que relacionen los parámetros involucrados en dicha relación. Estas funciones matemáticas de la energía potencial de un sistema, conocidos como potenciales de energía, pueden aplicarse a la obtención de la energía del agregado en función de su geometría. Se han desarrollado una gran cantidad de potenciales que permiten obtener la información energética de un sistema determinado, dependiendo de su geometría y naturaleza.

En lo que se refiere a los agregados de gases nobles, se han desarrollado potenciales que permiten la simulación de las interacciones van der Waals entre los miembros del agregado. Entre ellos, el potencial de Müller-Brown, el potencial de Lennard-Jones y el potencial de Morse, han demostrado proveer de información adecuada con respecto a la relación geometría-energía. Para la localización de mínimos es necesario pues, la utilización de un potencial adecuado dentro de un algoritmo de búsqueda de mínimos eficiente. El hecho de que la energía de un sistema molecular esté determinada por su geometría, hace que a la vez determine la superficie de energía potencial. Cada punto de esta superficie corresponde a una geometría particular del sistema. Se puede hacer una analogía de esta superficie con una malla que presenta deformaciones similares a la topografía de un terreno con altibajos de picos y valles, en donde los picos representan a máximos locales y los valles a mínimos locales.

Entre mejor conocimiento se tenga de la topología de esta superficie de energía potencial, mayor probabilidad se tendrá de localizar el mínimo global. Así mismo, se tendrá un conocimiento más profundo y exacto del sistema bajo estudio. La localización de las geometrías de un sistema, correspondientes a mínimos en la superficie de energía potencial, involucra entonces la exploración de esta superficie.

Por lo tanto, los métodos implementados para dicha exploración son métodos iterativos que analizan un número muy grande de geometrías posibles del sistema. Sobre cada geometría se llevan a cabo optimizaciones o minimizaciones de energía con el potencial escogido para simular el sistema, asumiendo que estas optimizaciones nos llevarán a mínimos locales. Si el proceso se repite con un número suficiente de geometrías iniciales, existe una probabilidad muy grande de localizar el mayor número de mínimos presentes sobre la superficie de energía potencial del sistema. La comparación entre los resultados obtenidos con diferentes métodos de exploración de superficies de energía potencial nos permite determinar cuales de ellos presentan una mayor eficiencia.

En el trabajo que aquí se reporta, se presenta el uso de un algoritmo computacional, conocido como el método de búsqueda aleatoria de Martin Saunders, o también llamada búsqueda estocástica, en la exploración de superficies de energía potencial de agregados de gases nobles. Dicho método ha mostrado una alta eficiencia en la obtención de conformaciones estables para diferentes sistemas moleculares; sin embargo, hasta ahora no se ha reportado su uso en el estudio de agregados. El objetivo principal de este trabajo contempla el estudio de la superficie de energía potencial de agregados de gases nobles, utilizando el método de búsqueda aleatoria de Martin Saunders, con el potencial de Morse. Este potencial, en relación con el potencial de Lennard-Jones presenta un parámetro adicional, conocido como el intervalo de la interacción.

La variación del intervalo de interacción del potencial de Morse modifica la distancia máxima a la cual dos átomos presentan una interacción atractiva. En la literatura se ha reportado que la modificación en el valor de este parámetro cambia de manera sustancial la superficie de energía potencial de un agregado, modificando el número de mínimos presentes en ella.

Nuestros objetivos contemplan llevar a cabo un análisis de la superficie de energía potencial de agregados de gases nobles en función del cambio en el intervalo de interacción del potencial de Morse, y compararlos con los resultados del potencial de Lennard-Jones, ambos utilizados en el método de búsqueda estocástica. Se reportan también los resultados de dos

procesos de búsqueda con el algoritmo computacional citado, variando tanto el potencial utilizado como algunos otros parámetros de dicho algoritmo, con el fin de concluir con un análisis cuantitativo del número de mínimos locales presentes en agregados de argón de seis a doce miembros.