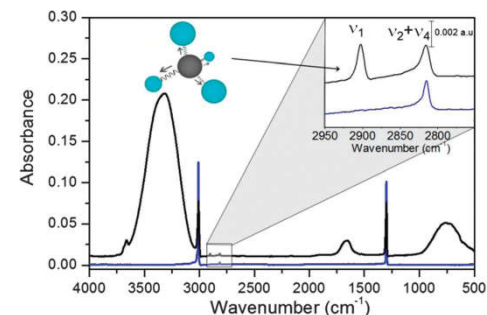
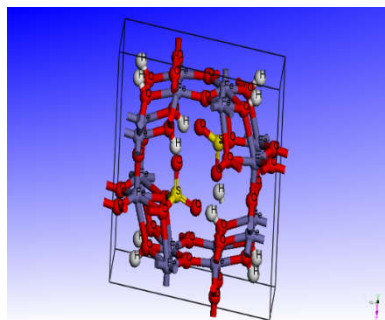
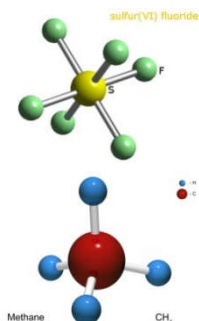


Departamento de Física Molecular

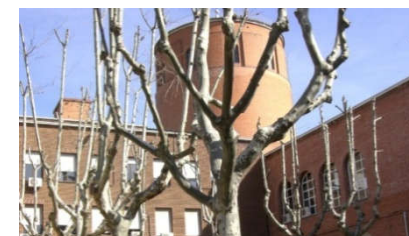


La simulación computacional atomística en físico-química de materiales



Vicente Timón

Instituto de Estructura de la Materia
Vicente.timon@csic.es



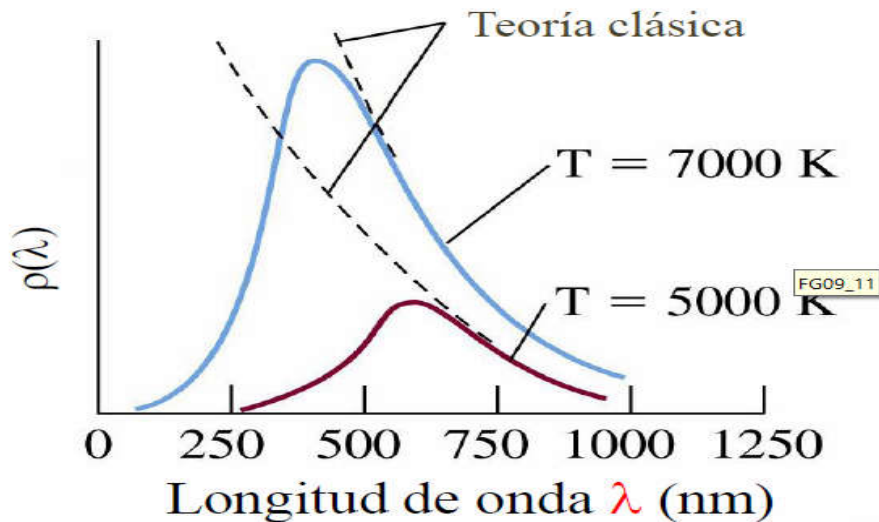
XVIII Curso de iniciación a la investigación

Antes de hablar de simulación veamos que sabemos ¿Cuando hablamos de física cuántica?

La radiación del cuerpo negro y la catástrofe ultravioleta.

Catástrofe UV

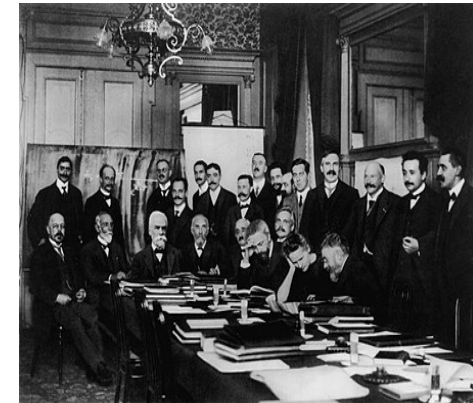
Algo no funciona...



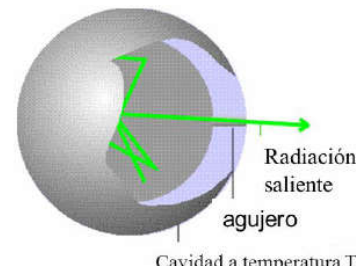
1918 P. Nobel de Físicas



Max Karl Ernst Ludwig Planck
1858-1947



La radiación y los cuantos:
Primer congreso de Solvay
año 1911



Max Planck, 1900: ***La energía, como la materia, es discontinua***

$$E = h\nu$$

$$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

cte Planck

Cuando hablamos de física cuántica hablamos de Schrodinger

Teniendo en cuenta la conservación de la energía y que $\lambda=h/p$, llegamos a:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

La ecuación de Schrödinger es la ecuación de las ondas materiales que se asocian a las partículas

Ψ es La **función de ondas** es una función de las coordenadas del sistema (por ejemplo un electrón), no es necesariamente real y no se atribuye significado especial. Toda la información sobre el sistema está contenida en ella.

V representa la **energía potencial** a la que está sometida la partícula en cada punto del espacio (por ejemplo al Potencial de Coulomb, en el caso de los átomos)

E es la Energía del sistema

Si definimos: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ como el **Hamiltoniano** del sistema (W.R. Hamilton, 1805-1865), tenemos:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ψ es La **función de ondas** de las coordenadas del sistema (todos los electrones). Tiene toda la información del sistema, y si la conocemos podemos **predecir todas las propiedades** (energía, geometría, reactividad, etc....)

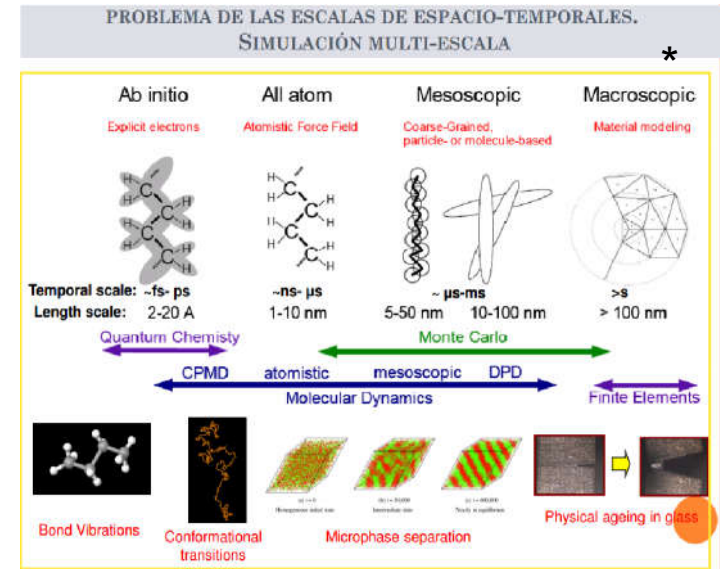
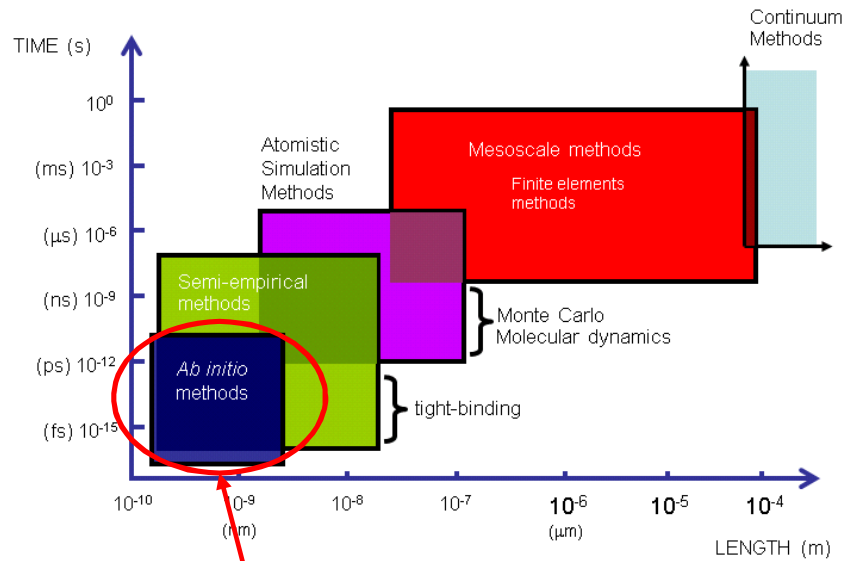
1933 P. Nobel de Física



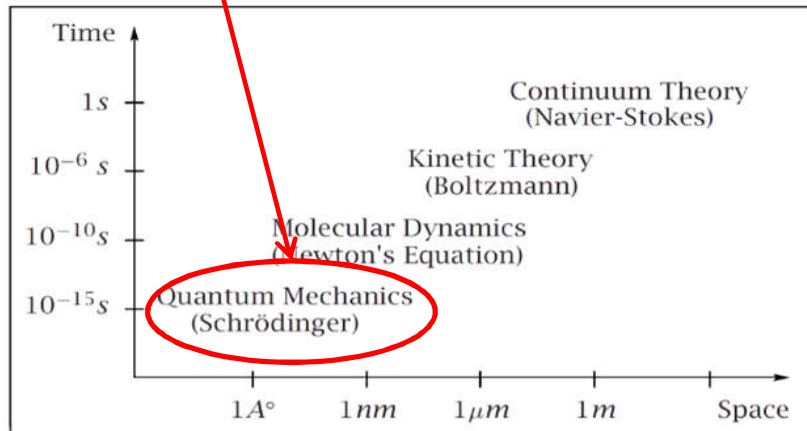
Erwin Schrödinger
(1887-1961)

Antecedentes: En el estudio de la materia simulaciones

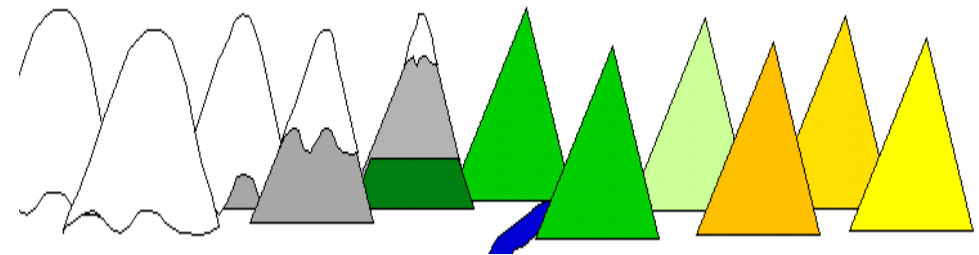
Desafío: Estudiar (simular) un o varios fenómenos físicos o químicos bajo una amplia gama de perspectivas, teniendo en cuenta el carácter atómico o macroscópico de nuestro sistema.



Different laws of physics:



* Javier Ramos (IEM-CSIC)



Estado del arte en métodos “*ab initio*”

Los métodos *ab initio* (primeros principios) no utilizan parámetros experimentales en el cálculo, están basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masas y cargas de electrones y núcleos, constante de Planck). Los cuales para un sistema atómico brindan las soluciones más precisas de la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista, sin llegar a la solución exacta.

Kinetic Energy + Potential Energy = E *

Classical
Conservation of Energy
Newton's Laws

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

Harmonic oscillator example.
 $F = ma = -kx$

Quantum
Conservation of Energy
Schrodinger Equation


In making the transition to a wave equation, physical variables take the form of "operators".

The energy becomes the Hamiltonian operator

$$H\Psi = E\Psi$$

Wavefunction
Energy "eigenvalue" for the system.

The form of the Hamiltonian operator for a quantum harmonic oscillator.

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$


Estado del arte en cálculos *tipo DFT*

Teoremas de Hohenberg y Kohn:

P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 864, B136.

Demostraron que la E y otras propiedades de cualquier sistema químico están unívocamente definidos por la densidad electrónica. Ya que la energía de un gas de electrones inhomogeneo en presencia de un potencial externo es un funcional de la densidad electrónica.

$$E = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho]$$

El potencial electrónico externo (funcional densidad electrónica), $V_{ext}(\mathbf{r})$, de un sistema con N e^- está determinado unívocamente por su $\rho(\mathbf{r})$ + una constante. Si incluimos explícitamente la dependencia de E con el potencial externo

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] - V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(r)v(r)dr + \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} \\ &= \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \end{aligned}$$

Funcional F es independiente del potencial externo
Cuando se tiene su forma explícita se puede aplicar a cualquier sistema

donde: $V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{Término no clásico}$

Repulsión clásica

Que ellos no definen y que incluye la mayor parte de la E de correlación e intercambio

Estado del arte en cálculos *ab initio* DFT

Teoremas de Kohn y Sham formulación del DFT:

W. Kohn, W. Sham L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1132.

La búsqueda del variacional de la densidad suministra la energía más baja

$$E = T_o[\rho] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]$$

$E_{cinética}$
non interactuan

E_{ne}

$E_{coulomb}$ E_{ee}

E_{xc} intercambio-correlacion

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} h |\psi_i(r)|^2$$

Electrones son fermiones (función de onda antisimétrica): La densidad es la suma del cuadrado de los orbitales

Para toda densidad de prueba, tal que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ Se cumple que:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(r)]$$

Análogo al principio variacional
Para la función de onda

Esta aproximación permite formular el problema como un conjunto de ecuaciones de una partícula como en la teoría Hartree-Fock.

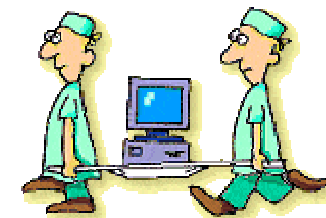
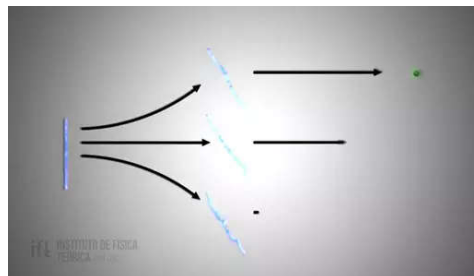
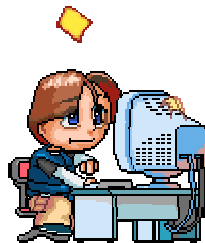
Simulación: Uso de herramientas mecano-cuánticas

Estamos hablando de software científico que opera en ordenadores.

Se trata de una herramienta que se puede usar en muchos campos



La física cuántica tiene aplicaciones en muchísimos campos: Farmacología, biología, bioquímica, botánica, ciencia de los materiales, astroquímica, etc



Experimentos computacionales

Medida y Experimento:

- Muestra
- Instrumento
- Calibración
- Medición



Experimento computacional¹

- Modelo
- Programa
- Prueba del programa
- Cálculos
- Resultados (análisis datos)



Ventajas:

- Mas baratos que los experimentos.
- Uso en condiciones extremas.
- Son predictivos.
- No interacción con aparato medida.

Inconvenientes:

- Tamaño del sistema.
- Modelo
- Tiempo.
- Aproximaciones teoría.



[1] William J. Kaufmann y Larry L. Smarr, Supercomputing and the Transformation of Science, Scientific American Library, New York, 1993.

Como son nuestros materiales: Sólidos periódicos, moléculas y amorfos

Tenemos acceso a calcular la energía del sistema sin hacer uso de datos empíricos en la entrada.

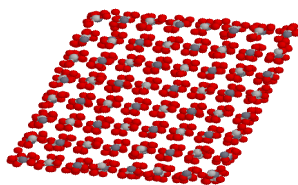
Con un pequeño esfuerzo las fuerzas se pueden calcular mediante el teorema de Hellman-Feynman

$$\mathbf{F}_i = -\int \rho(\mathbf{r}) \nabla v_i(\mathbf{r} - \mathbf{P}_i) d\mathbf{r}$$

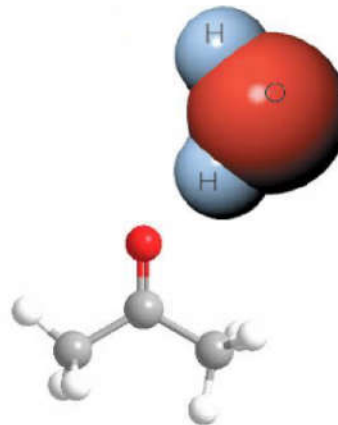
Estructura cristalina



Periódica

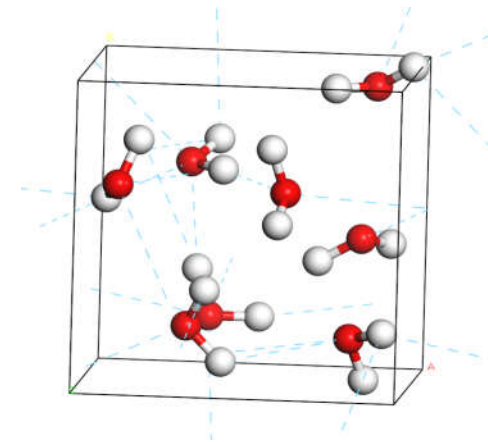


Moléculas



Moléculas: colección de N núcleos y n electrones sometidos a las leyes de la mecánica cuántica

Amorfos



Hielo amorfo baja densidad o tipo LDA

(investigación propia)

Ejemplos prácticos de todo esto

Desafío: Estudiar (simular) un o varios fenómenos físicos o químicos bajo una amplia gama de perspectivas, teniendo en cuenta el carácter atomístico de nuestro sistema.

Propiedades electrónicas: diagramas de bandas, enlace químico, hibridación, caracter aislante o metálico, etc.

Propiedades estructurales: estructuras cristalinas, diagramas de difracción de rayos-x, predicción de estructuras bajo condiciones extremas, transiciones de fase y análisis de estructuras hipotéticas, estudio de superficies, etc

Propiedades mecánicas: Elasticidad y compresibilidad.

Propiedades dielectricas: hibridaciones, cargas dinámicas atómicas, susceptibilidades dieléctricas, polarización, coeficientes no lineales, tensor piezoeléctrico.

Propiedades espectroscopicas: Modos activos e inactivos de vibración infrarrojo y raman, simetría y análisis de esos modos, bandas combinación, sobretonos, etc.

Propiedades dinámicas: fonones, inestabilidades de red, estudios de transiciones de fase, propiedades termodinámicas, etc.

Software para que os suene

Mecánica cuántica:

QM-HF/DFT (No periódicos)- **Gaussian**, **GameSS**, NewChem, Turbomole,...

QM-HF (Periódicos)- Crystal

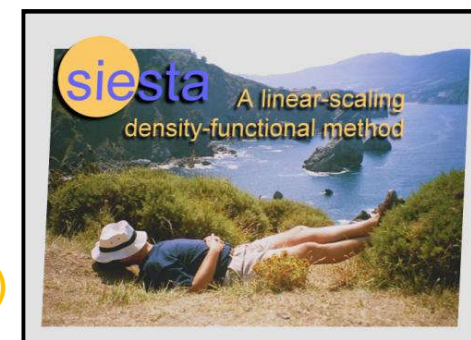
QM-DFT (Periódicos)- **SIESTA**, **VASP**, **WIEN**, **CASTEP**,...

Dinámica molecular:

MM: Gulp, **DL_POLY**, QM: **CPMD**, **CASTEP-MD**, **SIESTA-MD**,...

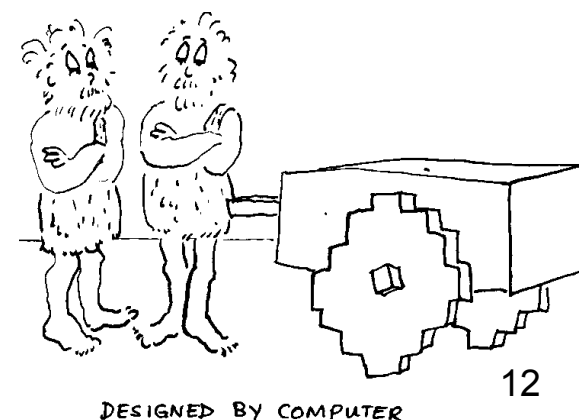
Visualización:

Materials Studio, **GDIS**, **Molekel**, *Códigos de pago (licencia)

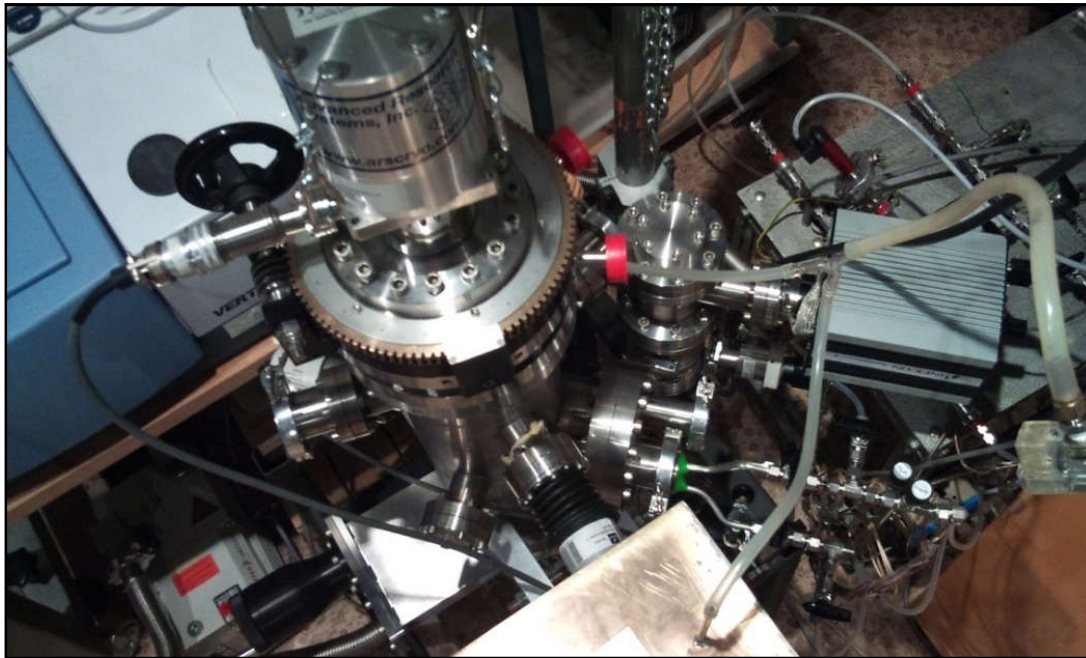


Todos estos métodos dan los mismos resultados cuando se hacen bien los cálculos

- Fortran 90-95: (Unas líneas hasta 100000)
- Arquitecturas 64 bits (Entornos UNIX)
- Librerías matemáticas: Blas, Lapack,
- MPI. Open MPI
- Cloud
- Machine learning . I. A



Laboratorio de hielos



Simulación de entornos astrofísicos



CO₂ Hielo seco (-78,6 °C)

Definición Científica

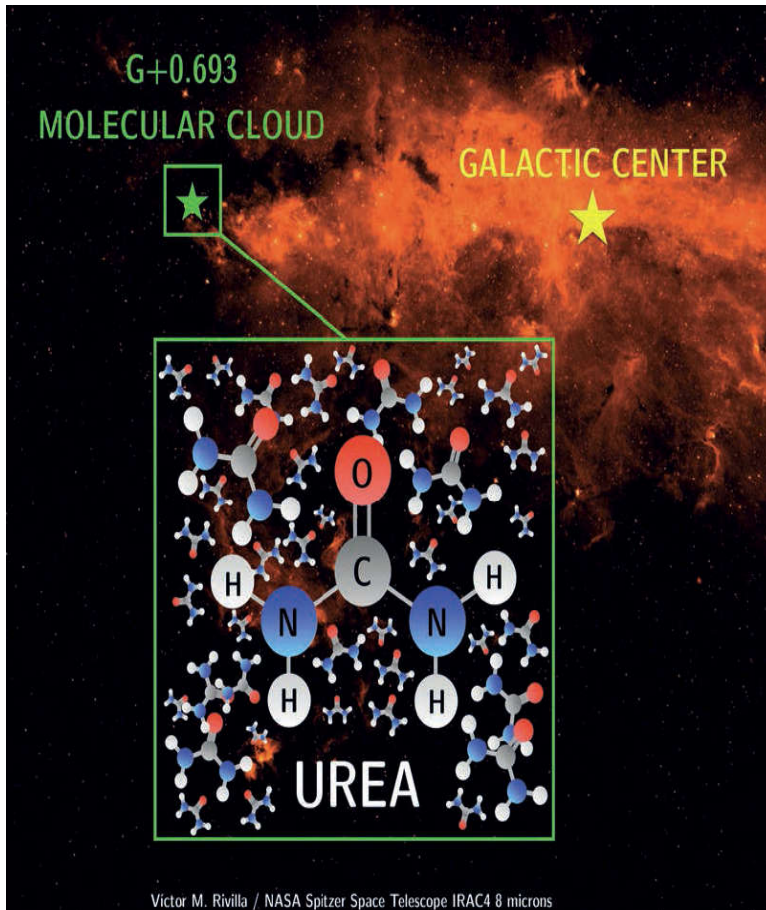
Hielo: se dice de una fase sólida de una sustancia que se presenta en estado líquido o gas a temperatura ambiente. Por ejemplo: metanol (CH₃OH), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), nitrógeno (N₂)...



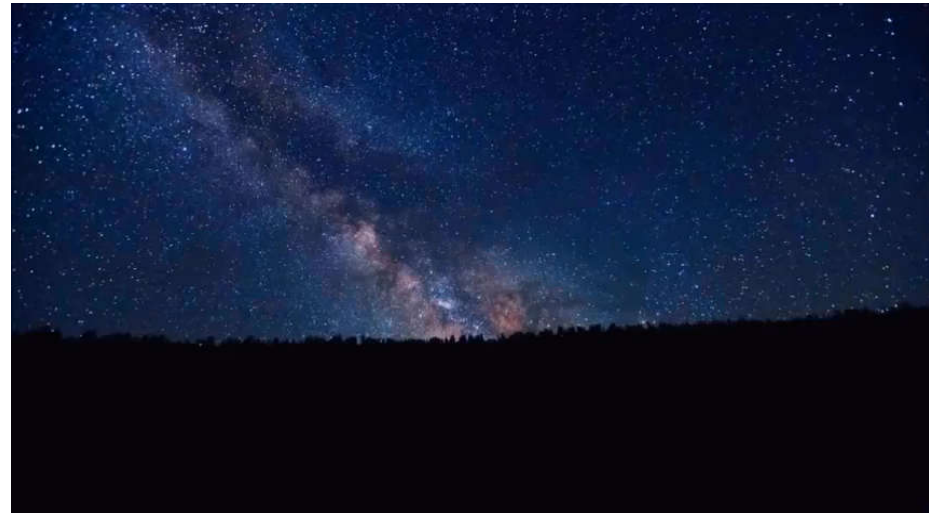
H₂O Hielo agua (0 °C)

Hielos en nubes moleculares

Son nubes gigantes de moléculas en zonas donde nacen las estrellas



Hidrógeno (verde), Oxígeno III (azul), Azufre II (rojo)



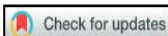
Video algunas nubes moleculares

- Pilares de la creación. Nebulosa del Águila
- (Se extinguirán 3 mil años)
- Barnard 33 (B33)-Nebulosa Caballo
- G+0,693 cerca centro Vía Lactea

Urea: Amorfa-cristalina en el espacio

PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 22344

Infrared spectra of amorphous and crystalline urea ices†

Vicente Timón, Belén Maté, * Victor J. Herrero and Isabel Tanarro

Urea is a molecule of great interest in chemistry and biology. In particular, it is considered a key building block in prebiotic chemistry on Earth. The hypothesis of its possible exogenous origin has been reinforced after the recent detection of this molecule in the interstellar medium, where it is believed to form in the ice mantles of dust grains. In this work the infrared spectra of urea ices and urea:H₂O ice mixtures have been studied both experimentally and theoretically. Urea ices were generated by vapour deposition at temperatures between 10 K and 270 K. It was found that an amorphous phase is formed at temperatures below 200 K. A theoretical modelling of crystalline urea and of a tentative amorphous urea solid phase, as well as of amorphous urea:H₂O ice mixtures, has been performed. The corresponding infrared spectra were simulated with density functional theory. The main spectral features observed in the various solid samples are interpreted with the help of the theoretical results. Infrared band strengths are also provided for amorphous and crystalline urea. The infrared spectroscopic information given in this work is expected to be useful for the detection and quantification of urea in astrophysical ices.

Received 30th July 2021,
Accepted 27th September 2021

DOI: 10.1039/d1cp03503g

rsc.li/pccp

1 Introduction

Urea (NH₂CONH₂) was the first organic compound synthesized from inorganic precursors in the laboratory.¹ Due to its importance in many applied and fundamental research fields related to chemistry and biology, its infrared spectrum and structure have been thoroughly studied. Urea is a polycrystalline powder under standard conditions. A list of experimental frequencies in the infrared spectrum of crystalline urea

Both experimentally and theoretically it is now well established that urea molecules present a planar structure in the solid crystalline state, where they form a three-dimensional network of hydrogen bonds, each urea molecule participating in eight H-bonds and being connected to six adjacent urea molecules. Interestingly, the geometry of the urea molecule in the gas phase is nonplanar.⁷

Urea is considered a key building block in prebiotic chemistry,⁸ and could have been one of the relevant species



PCCP

Paper

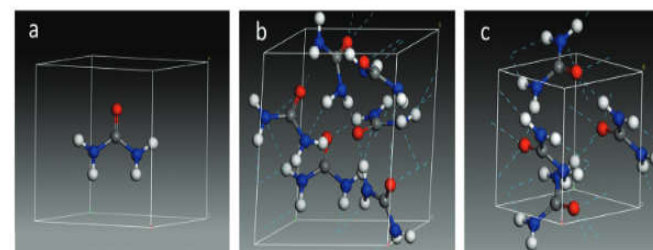


Fig. 4 Optimized structures of the urea molecule (a), an amorphous unit cell (b), and a crystalline unit cell (c) of urea.

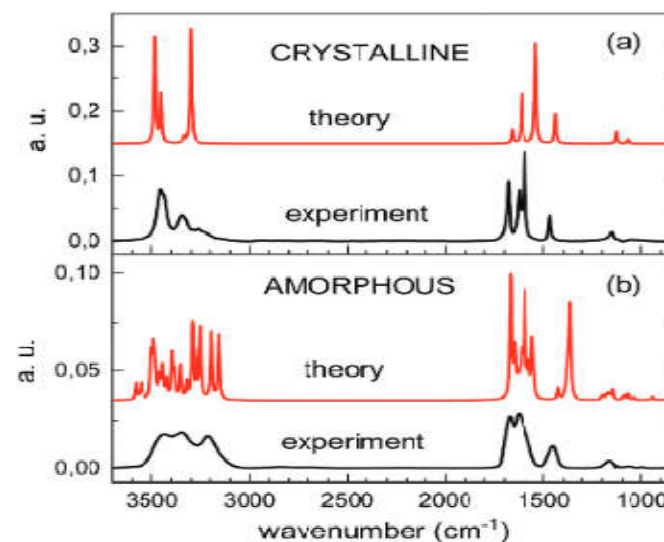


Fig. 6 Comparison of calculated (red trace) and experimental (black trace) spectra for crystalline (a) and amorphous (b) vapor deposited urea.

Arcillas marcianas y posible supervivencia de aminoácidos

Radiación ultravioleta:

En el planeta Marte hay arcillas férricas derivadas de las bentonitas

En el Marte actual, el flujo UV total integrado de más de 200-400 nm es comparable al de la Tierra. Sin embargo, en Marte, las longitudes de onda más cortas aportan una proporción mucho mayor de este flujo UV. Estos rangos de longitud de onda, como UVC (200-280 nm) y UVB (280-315 nm) son particularmente dañinos desde el punto de vista biológico. *.



Mast Camera (Mastcam) on NASA's Curiosity Mars rover on Mount Sharp in Mars
Credit: NASA/JPL-Caltech

Gran diferencia temperaturas ≈ -100 to 20 °C

Baja presión ≈ 6 mbar

*Patel, M.R.; Zarecki, J.C. and Catling, D.C. (2002). Ultraviolet radiation on the surface of Mars and the Beagle 2 UV sensor. *Planetary and Space Science*, 50(9) pp. 915–927.

Experimento

Estudio de la glicina adsorbida en bentonite mezcla irradiada:



Glicina

+



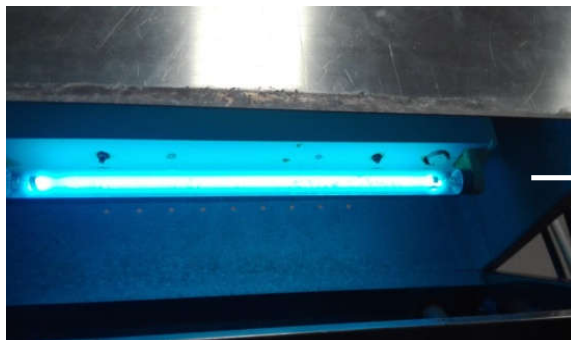
Bentonita

=



Mezcla

UV

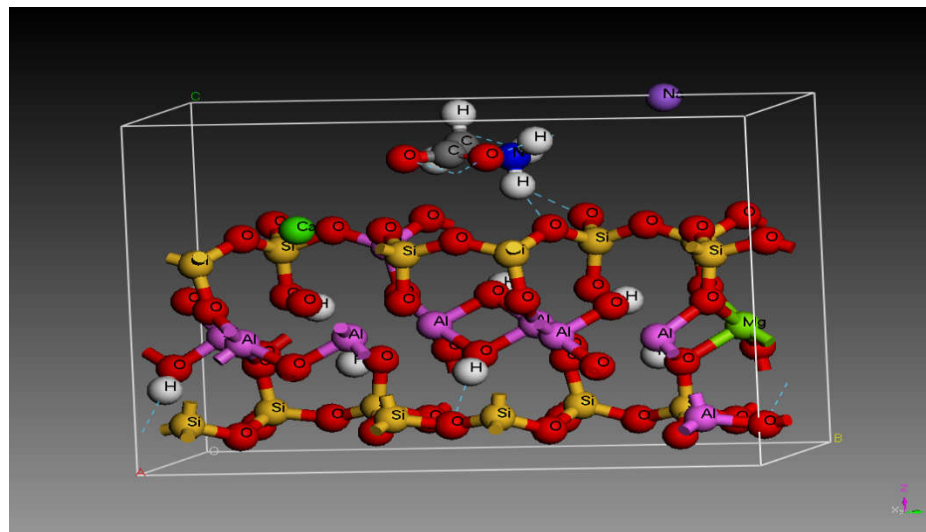


Mid-IR



Simulación

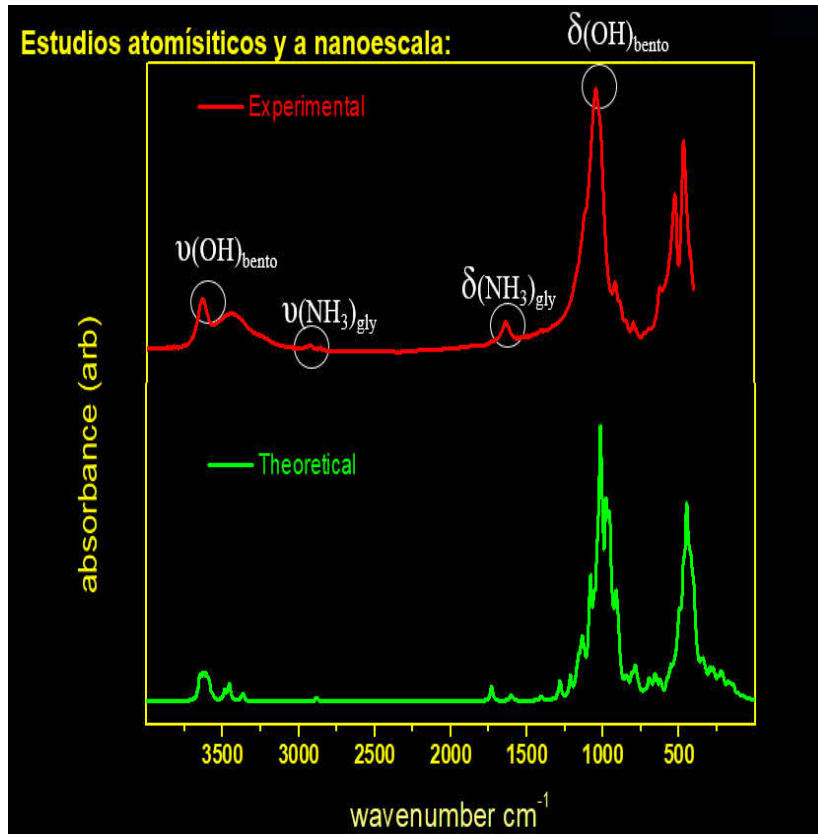
Model	a (Å)	b (Å)	c (Å)			Volume (Å ³)
				α, γ	β	
Theoretical bentonite	5.20	8.98	9.84	90,90	103	450.07
Experimental bentonite*	5.31	9.20	9.55,9.96	90	100	459.44
Theoretical bentonite + glycine	5.21	9.01	12.23	90.7,90.4	98.6	565.25



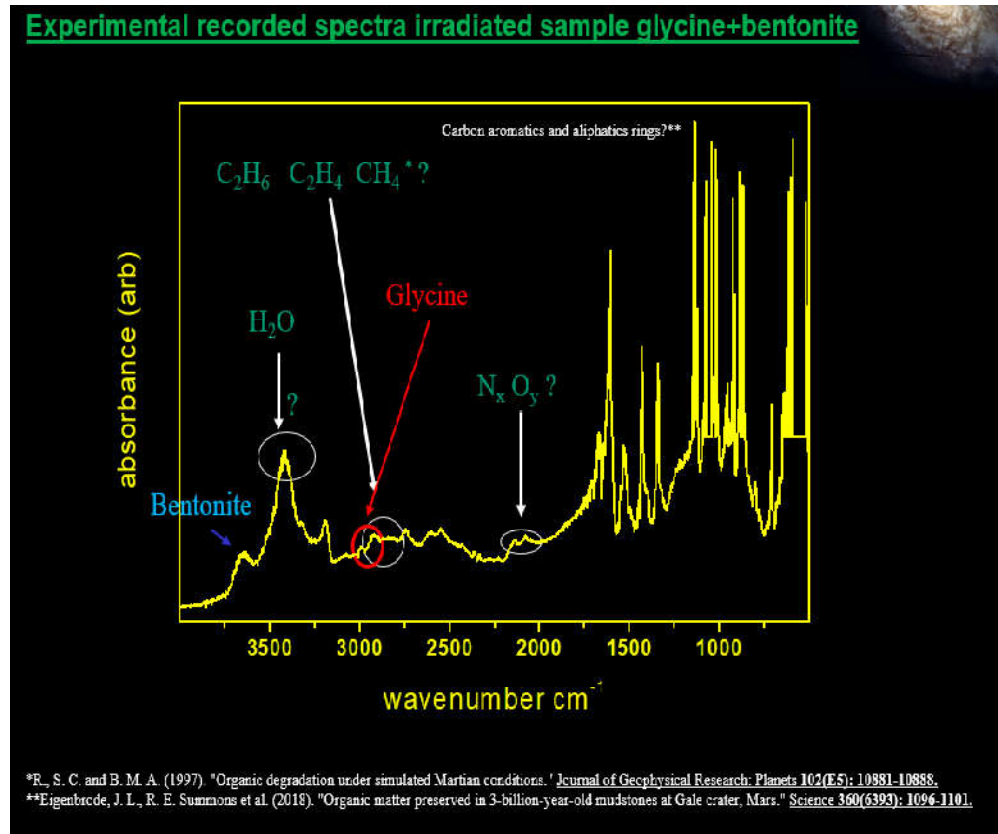
* George D. Brunton, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 36, No. 1, 94-95, 1988

La UV destruye la glicina que hay en la bentonite o no

ANTES



DESPUES



Óxidos de hierro

También hay en Marte óxidos de hierro el mas común la hematita $Fe_2 O_3$

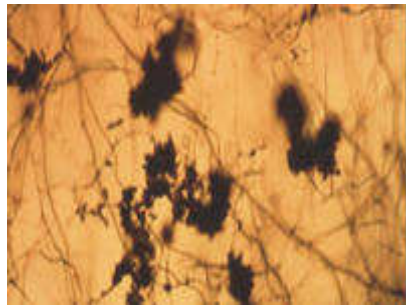
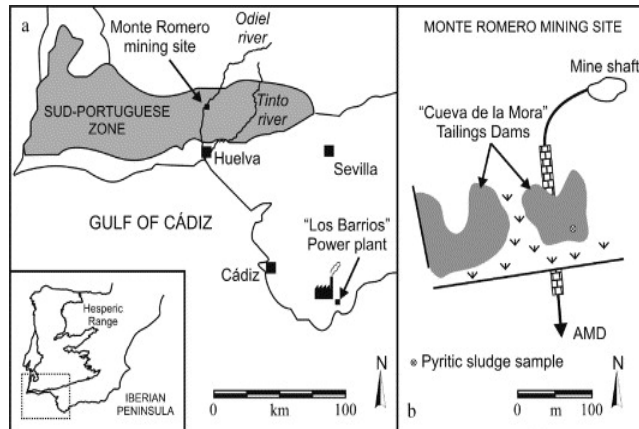


Credit: NASA/JPL-Caltech

XVIII Curso de iniciación a la investigación

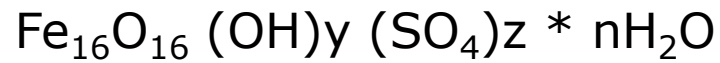
Antecedentes de cálculos IACT: Hongo acidofílico y schwertmannita

Mina de Monte Romero (Huelva) pH =2 [1]

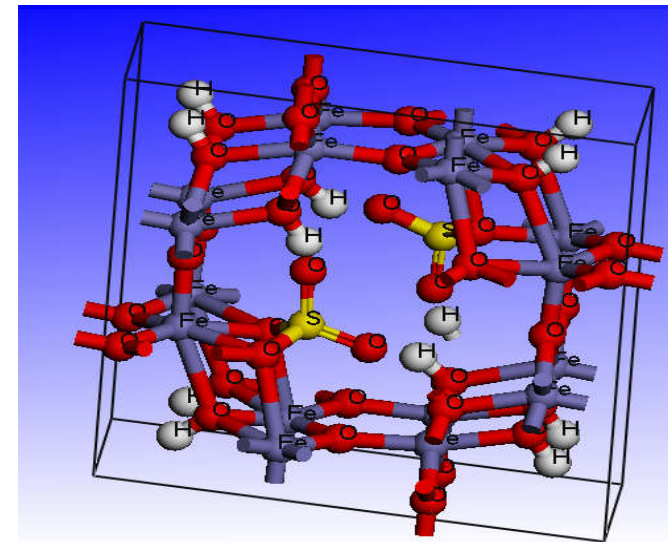
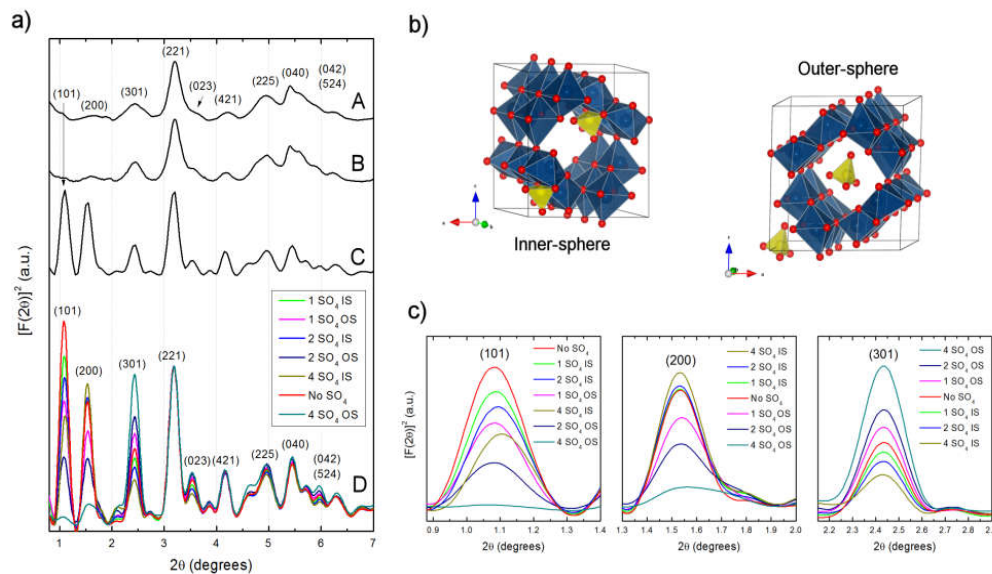


La schwertmannita

La Schwertmannita [1]



$$16 - y = 2z \quad 2.0 \leq z \leq 3.5$$



[1] Alejandro Fernandez-Martinez, Vicente Timon, Gabriela Roman-Ross, Gabriel J. Cuello, John E. Daniels, Carlos Ayora, The structure of schwertmannite, a nanocrystalline iron oxyhydroxysulfate, American Mineralogist, Aug 1, 2010; 95 (809)

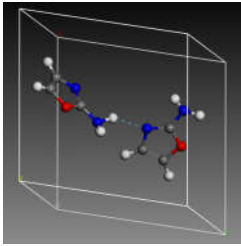
OTROS MATERIALES

THE ASTROPHYSICAL JOURNAL, 909:123 (16pp), 2021 March 10
© 2021. The American Astronomical Society. All rights reserved.

2-aminooxazole in Astrophysical Environments: IR Spectra and Destruction Cross Sections for Energetic Processing

Belén Maté¹, Ricardo Carrasco-Herrera¹, Vicente Timón², Isabel Tanarro³, Victor J. Herrero¹, Héctor Carrascosa², Guillermo M. Muñoz Caro², Cristóbal González-Díaz² and Leaskun Jiménez-Serra²
¹Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC, Serrano 121-123, E-28006 Madrid, Spain; belen.mate@csic.es
²Centro de Astrobiología, INTA-CSIC, Carretera de Ajalvir, km 4, Torrejón de Ardoz, E-28850 Madrid, Spain
Received 2020 October 9; revised 2021 January 11; accepted 2021 January 13; published 2021 March 11

Abstract
2-aminooxazole (2AO), a N-heterocyclic molecule, has been proposed as an intermediate in the synthesis of nucleobases. It has been demonstrated that it can be synthesized from small molecules such as cyanide and formaldehyde.



ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

View PDF Version

Previous Article

Next Article

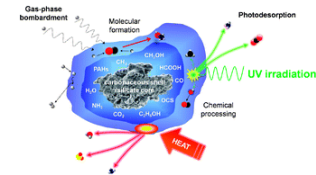
DOI: 10.1039/D0RA04596A (Paper) *RSC Adv.*, 2020, 10, 31947-31960

Full crystal structure, hydrogen bonding and spectroscopic, mechanical and thermodynamic properties of mineral uranopilite[†]

Francisco Colmenero¹, Jakub Pláčil², Vicente Timón¹ and Jiří Cejka²
¹Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), C/ Serrano, 113, 28006 Madrid, Spain. E-mail: francesco.colmenero@icm.csic.es
²ASCR, v.v.i., Na Slovance 2, 182 21, Praha 8, Czech Republic

Phys Chem Minerals (2006) 33,655-666
DOI: 10.1007/s00269-006-0120-x

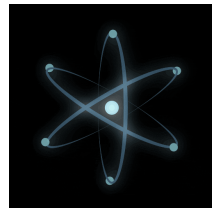
ORIGINAL PAPER



DFT study of the cation arrangements in the octahedral and tetrahedral sheets of dioctahedral 2:1 phyllosilicates

Alfonso Hernández-Laguna · Elizabeth Escamilla-Roa · Vicente Timón · Martín T. Dove · C. Ignacio Sainz-Díaz

Received: 7 April 2006 / Accepted: 4 September 2006 / Published online: 25 October 2006
© Springer-Verlag 2006



Vicente Timón

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA MOLECULAR

INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA

Gracias..!