

Física Atómica y Molecular

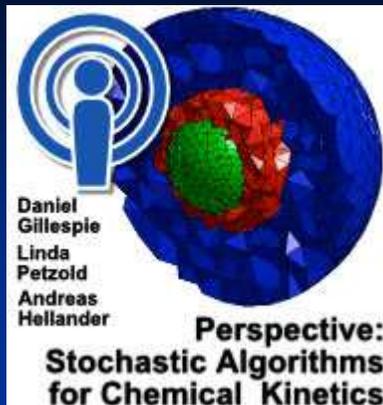
Química Cuántica

Estructura Molecular

- Organización de la materia a escala nanométrica
- Interacciones e-e y e-N en el rango “químico” y sus transformaciones
- Desde macromoléculas (10^6 átomos) hasta detalles de la interacción e-N (QED).(momento dipolar atómico)
- Física fundamental  establecida
- Falta de orden y simetrías... poco para hacer teóricamente en estructura y espectroscopías...

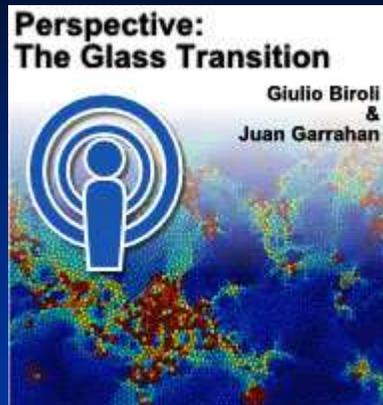
- Hoy: como en tantos otros campos, los medios computacionales permiten realizar química cuántica (casi) cuantitativa:
- Fármacos, biomoléculas, materiales, clusters...
- Implementación computacional de modelos teóricos.
- Sofisticación creciente de técnicas espectroscópicas
- Aplicaciones interdisciplinarias
- Trabajo: “Definir bien un problema en su rango de aplicación”.

Spotlight collections de JCP (AIP):



Perspective:
**Stochastic Algorithms
for Chemical Kinetics**

Daniel Gillespie
Linda Petzold
Andreas Hellander



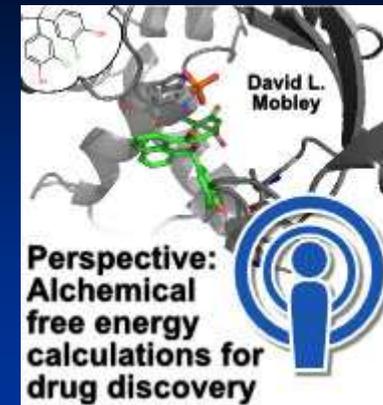
Perspective:
The Glass Transition

Giulio Biroli
&
Juan Garrahan



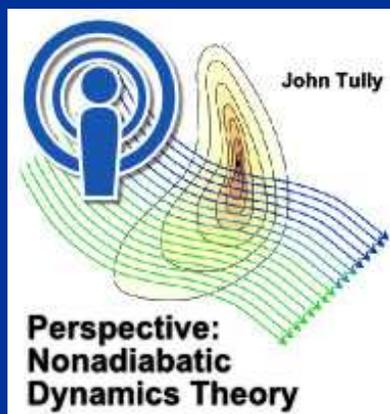
Perspective:
**Nanomotors without
moving parts that
propel themselves in
solution**

Raymond Kapral



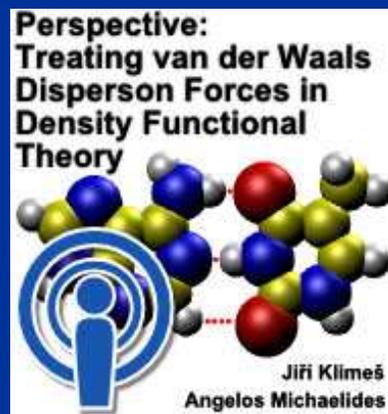
Perspective:
**Alchemical
free energy
calculations for
drug discovery**

David L. Mobley



Perspective:
**Nonadiabatic
Dynamics Theory**

John Tully



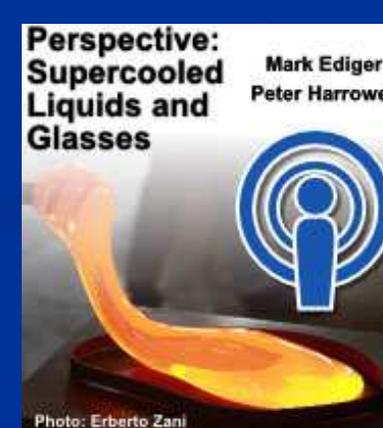
Perspective:
**Treating van der Waals
Dispersion Forces in
Density Functional
Theory**

Jiří Klimeš
Angelos Michaelides



Special Topic:
**Photochemistry at
Surfaces**

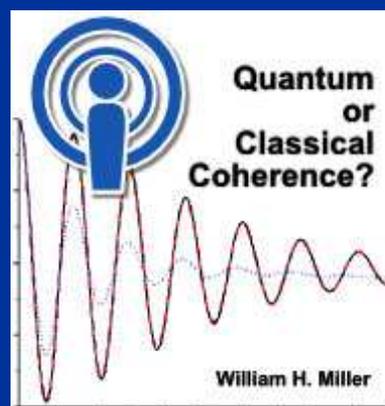
Horia Metiu



Perspective:
**Supercooled
Liquids and
Glasses**

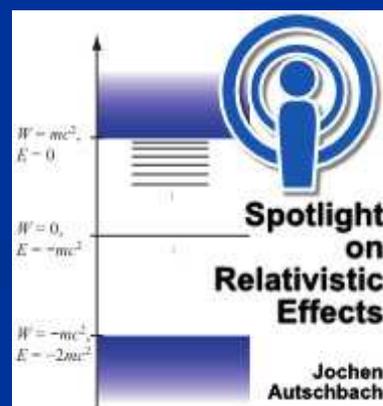
Mark Ediger
Peter Harrowell

Photo: Erberto Zani



**Quantum
or
Classical
Coherence?**

William H. Miller



**Spotlight
on
Relativistic
Effects**

Jochen Autschbach

$W = mc^2$
 $E = 0$

$W = 0$
 $E = -mc^2$

$W = -mc^2$
 $E = -2mc^2$

- “Definir” bien el problema:
- Poner la “lupa” sobre el aspecto particular a estudiar



- Dinámica molecular
 - Estructura electrónica
-
- Avances metodológicos
 - Aplicaciones

- Ej.: Estructura electrónica: MBPT. (gracias Horacio!)
- Enlace químico y props. sensibles a efectos de correlación electrónica. Spin. Magnetismo.
 - Funciones de onda de N electrones
 - Propagadores (funciones de Green)
 - DFT (Kohn, premio Nobel de química 1998)
- Escalamiento? – Precisión cuantitativa?
- Ej. de dificultad: definir puente de hidrógeno! (J. Phys. Chem. A)

Teoría de matrices de densidad reducida y ecuaciones contraídas de Schrödinger y Liouville-von Neumann



Dr. Diego R. Alcoba (DF, FCEN-UBA/IFIBA-CONICET)

Desarrollo de metodologías de primeros principios innovadoras y computacionalmente convenientes fundamentadas en la *teoría de matrices de densidad reducida* y *ecuaciones contraídas de Schrödinger y Liouville-von Neumann* que permiten caracterizar sistemas multi-electrónicos mediante el cálculo directo de matrices de densidad reducida y el posterior empleo de *descriptores cuánticos* de estructura y reactividad basados en la información contenida en dichas matrices, *evitando el uso de funciones de onda*.

Estudiantes de Grado y Postgrado (Argentina y Chile):

Lic. Eduardo M. Honoré (DF, FCEN-UBA) | Lic. Juan J. Torres Vega (DQ, FCE-UNAB, Chile)

Colaboraciones Científicas Actuales (Argentina, Chile, España y Bélgica):

Prof. Dr. Eduardo A. Castro (INIFTA-CONICET) | Prof. Dr. Gustavo E. Massaccesi (DE, CBC-UBA) | Dr. Ofelia B. Oña (INIFTA-CONICET) | Prof. Dr. Carmela Valdemoro (IFF-CSIC, España) | Prof. Dr. Josep M. Oliva (IQFR-CSIC, España) | Prof. Dr. Luis M. Tel, Prof. Dr. Encarnación Pérez-Romero (DQ, FC-USAL, España) | Prof. Dr. Luis Lain, Prof. Dr. Alicia Torre (DQF, FCT-UPV/EHU, España) | Prof. Dr. William Tiznado, Prof. Dr. Eduardo Chamorro (DQ, FCE-UNAB, Chile) | Prof. Dr. Patrick Bultinck (DQFQI, UGENT, Bélgica)

Publicaciones Selectas:

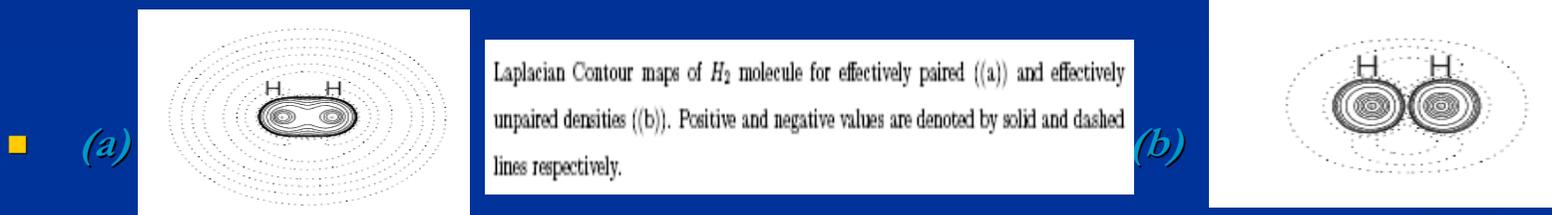
D.R. Alcoba, C. Valdemoro, *PRA* 64, 062105 (2001) | D.R. Alcoba, F.J. Casquero et al, *IJQC* 102, 620 (2005) | D.R. Alcoba, L. Lain et al *JCP* 123, 144113 (2007) | D.R. Alcoba, A. Torre et al, *JCTC* 7, 3560 (2011) | D.R. Alcoba, L. Lain et al, *PCCP* 15, 9594 (2013)

Descripción de la distribución electrónica en sistemas moleculares

Roberto C. Bochicchio

DF-FCEN-UBA; IFIBA-CONICET

- *Extracción de la información contenida en las funciones de estado moleculares: a partir de la descomposición en contribuciones de apareamiento y des apareamiento de la densidad electrónica derivada de aquellas (mantiene el concepto clásico del apareamiento de la química y la teoría del enlace) con el propósito de realizar el “trasvasamiento” de los conceptos de la física estadístico-cuántica a las magnitudes de la química clásica.*



- *Metodología. Descripción de la distribución electrónica mediante la topología de la densidad electrónica.*
- *Aplicaciones: interacciones complejas entre átomos, 2-electrones en 3-centros en sistemas de naturaleza inorgánica, orgánica y organo-metálica, en transiciones de protones intramolecular e intramoleculares, entre otras.*
- *Ulteriormente por necesidades que surgen de lo expuesto arriba, se estudian los sistemas con número no entero de electrones. Derivadas de la densidad y la energía.*
- *En colaboración con: R. Lobayan (DF-FACENA-UNNE), D. Rial (DM-FCEN-UBA), C. Pérez del Valle y A. Grand (Depart. Chimie Moleculaire, Univ. J-Fourier, Grenoble, Francia), R. A. Miranda-Quintana (Lab. Comp. and Theor. Chem., Fac. Chem., Univ. Havana, Cuba), C. Caputo (DF-FCEN-UBA)*

- Peor aún propiedades de respuesta ante interacciones electromagnéticas  Espectroscopías!
- Se requiere TP de órdenes 1-4 con correlación electrónica! Precisión experimental!!
- Ciertas espectroscopías, como RMN, “sensan” un área particular de la distribución electrónica. Métodos “ad hoc” en cada tipo. Físicamente, la relación espectroscopía – estructura puede analizarse profundamente. Trabajos de Rubén! Ideas originales provenientes de la física: mecanismos de transmisión de interacciones magnéticas intra e inter-moleculares.

Línea de R. H. Contreras

- I. Interdisciplinaria. Colaboración con los Ins. de Química de UNICAMP y USP (San Pablo, Brasil).
- II. Objetivos a largo plazo: Ampliar el uso de la RMN para estudiar diversos aspectos de las ciencias moleculares.
- III. Actividad actual: Estudiar estructuras electrónicas moleculares. Es trabajo teórico-experimental que se desarrolla en colaboración con la UNICAMP y la USP.
- IVa. Colaboración con centros del exterior . Se citan centros con quienes se ha colaborado entre 2000 y el presente: **USA**, Emory Univ., Florida Univ. (Gainesville), CUNY (Hunter Col.; **Australia** (Flinders Univ), **Rusia** (Angarsk Int. Tech. Irkutsk), **España**, UAM, Madrid y U. de Alicante, **Cuba** (La Habana).

IVb. Argentina (UNC, Fac. Química, UNS, Bahía Blanca, UNRC, Río Cuarto, UBA, FCEyN Depto. Química Orgánica, y FFYB).

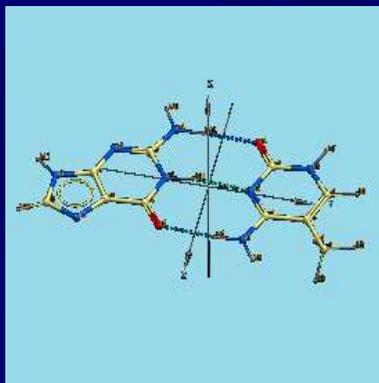
V. Trabajos publicados este año:

- ❖ a) Unexpected Geometrical Effects on Paramagnetic Spin–Orbit and Spin–Dipolar ${}^2J_{FF}$ Couplings. L. C. Ducati, R. H. Contreras, and C. F. Tormena. *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 4030-4933.
 - ❖ b) The electronic origin of unusually large ${}^nJ_{FN}$ coupling constants in Fluoroximes D. C. Favaro, R. H. Contreras and Cláudio F. Tormena, *Mag. Reson. Chem.* 2013, **51**,334-338.
 - ❖ c) **Libro:** High Resolution NMR Spectroscopy: Understanding Molecules and their Electronic Structures. Editor: R. H. Contreras, Editorial: Elsevier, ISBN 978-0-444-59411-2. Printed in Great Britain, June 2013, (RHC participó en cuatro de los 11 capítulos).
-

ESTUDIO TEÓRICO DEL ORIGEN ELECTRÓNICO DE PROPIEDADES DE RESPUESTA MOLECULARES

Claudia Giribet y Martín Ruiz de Azúa

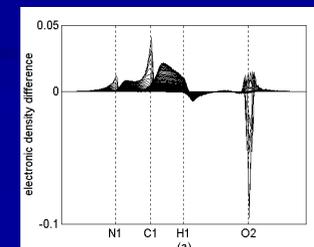
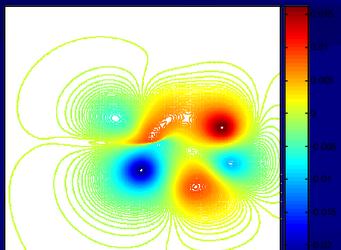
Análisis teórico de los procesos electrónicos que dan origen y caracterizan a las propiedades de respuesta moleculares a campos eléctricos y magnéticos (*polarizabilidades, parámetros espectrales, etc.*), aplicado a obtener una comprensión más profunda de ciertos fenómenos físicos, químicos, bioquímicos y biológicos. Empleo de *orbitales moleculares localizados*, dentro del esquema del *propagador de polarización*.



Interesan, fundamentalmente, las interacciones específicas tipo puente de hidrógeno, cuya importancia en la determinación de estructuras en biomoléculas, complejos intermoleculares o sólidos moleculares es altamente reconocida en la bibliografía.

Un par de publicaciones representativas:

1. CLOPPA-IPPP analysis of cooperative effects in H-bonded molecular complexes. 2. Application to the static molecular polarizability tensor, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa, *J. Phys. Chem. A* **114**, 1109-1117 (2010)
2. CLOPPA analysis of the molecular polarizability and the energy of strong intramolecular hydrogen bonds: Resonance assisted?, C. G. Giribet y M. C. Ruiz de Azúa, *J. Phys. Chem. A* **116**, 12175-12183 (2012)



- Y cuando se requiere TP de 3er o 4to orden? La importancia y complejidad se puede sostener sólo con fuerte apoyo institucional. Sin embargo.... Pagola!! Muy pocos programas de QC en el mundo tienen este tipo de posibilidades! (Hipersusceptibilidades y-o polarizabilidades de orden superior)
- Inclusión de efectos relativistas: última década. Más allá de la tercera fila, en espectroscopías que afectan la distribución electrónica cerca del núcleo los efectos relativistas pueden ser tales que cambian de modo cualitativo los espectros experimentales. (M. Ruiz de Azúa, J. I. Melo y C. Giribet)
- Sólo en la actualidad (y bien en los últimos años) la precisión numérica con métodos ab initio está alcanzando la precisión experimental. Un par de ejemplos....

TABLE IV: HX Non relativistic RPA M_N^{NR} , relativistic correction $\Delta^R M_N$, correlation effects $\Delta^{corr} M_N^{NR}$, "best estimate" and experimental values of the SR tensors in HX (in kHz)

| X | N | M_N^{NR} (RPA) | $\Delta^R M_N$ | $\Delta^{corr} M_N^{NR}$ ^a | $Best\ estimate$ ^c | M_N^{exp} |
|----|------------------|------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| H | ¹ H | 116.05 | 0.02 | -0.69 | 115.38 | 113.904 ^{de} |
| F | ¹ H | 70.79 | 1.04 | 1.61 | 73.43 | 71.128(24) ^f |
| | ¹⁹ F | -311.57 | -0.67 | 7.14 | -305.10 | -307.637(20) ^f |
| Cl | ¹ H | 41.12 | 2.12 | 0.18 | 43.42 | 41.877(139) ^g |
| | ³⁵ Cl | -54.39 | -0.04 | -0.07 | -54.50 | -53.829(53) ^g |
| Br | ¹ H | 32.47 | 8.95 | 0.41 | 41.83 | 41.27(31) ^h |
| | ⁷⁹ Br | -282.94 | 3.09 | -11.13 | -290.98 | -290.83(8) ^h |
| I | ¹ H | 25.79 | 21.48 | 0.61 | 47.89 | 49.22(22) ⁱ |
| | ¹²⁷ I | -344.81 | 22.20 | -24.33 | -346.95 | -351.1(3) ⁱ |

Efectos relativistas en props. Moleculares:

- M. Ruiz de Azúa, J. I. Melo, C. Giribet
- Colaboración: G. A. Aucar, UNNE.
- Tesis doctorales: J. I. Melo y G. D. Zaccari.
- Participación en REHE.
- Publicaciones: JCP, PRA.
- Último: implementación teoría SR en programas de gran difusión entre espectroscopistas.
- Spinors de 4-comp./Correlación/LRESC (Pauli).

Juan Ignacio Melo

Propiedades magnéticas y efectos relativistas en sistemas moleculares y nanoscópicos.



Energía de anisotropía magnética y acoplamientos de intercambio magnético en imanes moleculares y sistemas con metales de transición.

Apantallamiento magnético nuclear, en moléculas con átomos pesados.

Developer de Dalton, invitado en 2011. ~ 1000 licencias aprox.

"The DALTON quantum chemistry program system", WIREs Computational Molecular Science (2013)

"Theoretical study of the nuclear spin-molecular rotation coupling for relativistic electrons and non-relativistic nuclei. II. Quantitative results in HX (X=H,F,Cl,Br,I) compounds", Journal of Chem. Phys. (2013)

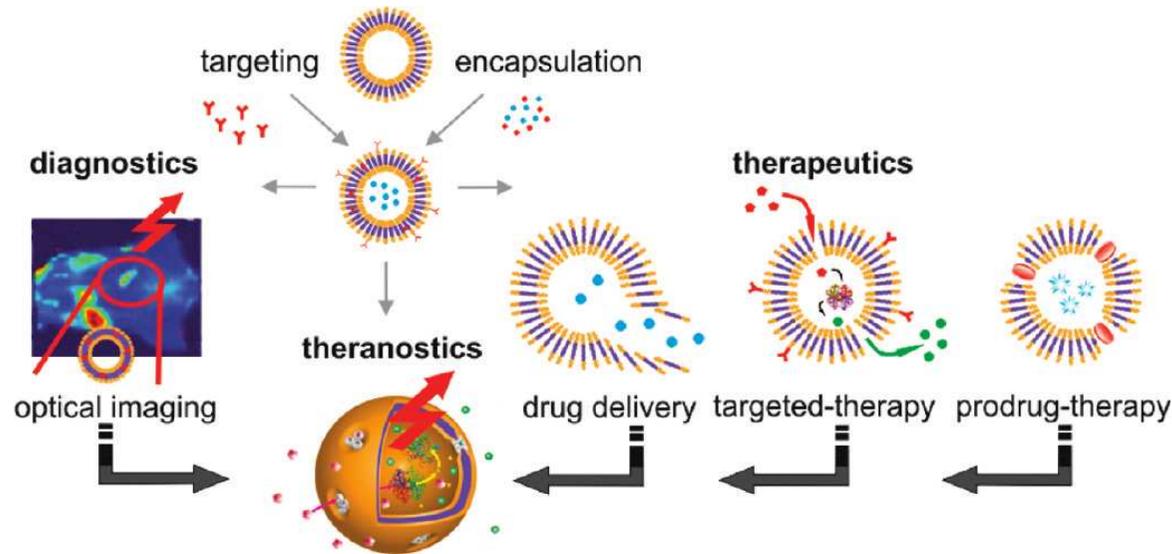
"Structural dependence of magnetic exchange coupling parameters in transition-metal complexes", Chemical Physics Lett. (2013)

- Como vemos a grandes rasgos, varios de nosotros trabajamos en temas que tienen que ver con la descripción fina de la distribución electrónica molecular.
- Las líneas de trabajo que se presentan a continuación corresponden a
 - Diseño y desarrollo de metodologías con aplicaciones interdisciplinarias.
 - Problemas que involucran la dinámica de los núcleos

Nanomedicina: Diseño eficiente y automatizado de Polimerosomas

D. Grillo (beca CONICET), M. Ferraro (DF), E. Mocskos (DC).

Colaboración: Department of Biomedical Informatics, University of Utah.

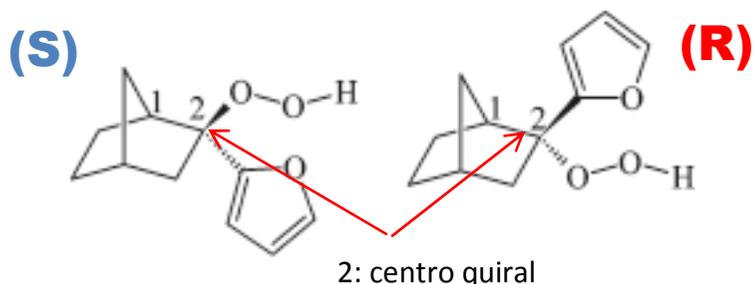


- **Polimerosomas:** Son vesículas artificiales poliméricas que se utilizan para encapsulamiento y transporte de diversas sustancias (moléculas, nanopartículas, proteínas, soluciones).
- **Aplicaciones biomédicas:** Administración controlada de medicamentos (drug delivery), targeting de partículas para diagnósticos por imágenes y métodos terapéuticos.
- **Herramientas informáticas:** Machine Learning, Text Mining para búsqueda automática de propiedades relevantes en bases de datos y publicaciones.
- Diseño de **modelos teóricos (físico químicos)** y **simulaciones computacionales** para determinar distintos mecanismos y comportamientos ante variación de parámetros y estímulos externos.

Actividad Óptica en sistemas quirales

M. Ferraro (colaboración con UNNE (Corrientes), Universidad de Copenhagen (Dinamarca), Instituto de Química Médica, CSIC, (España)).

Ej.: enantiómeros (1S,2S(R), 4R-3)

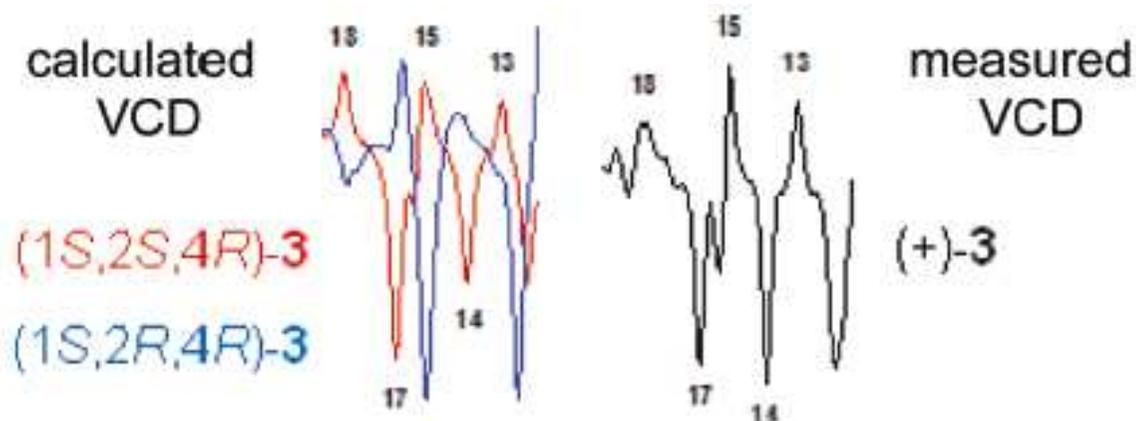


Importancia de obtener la configuración absoluta (AC):

Los *enantiómeros* presentan actividad farmacéutica diferente.

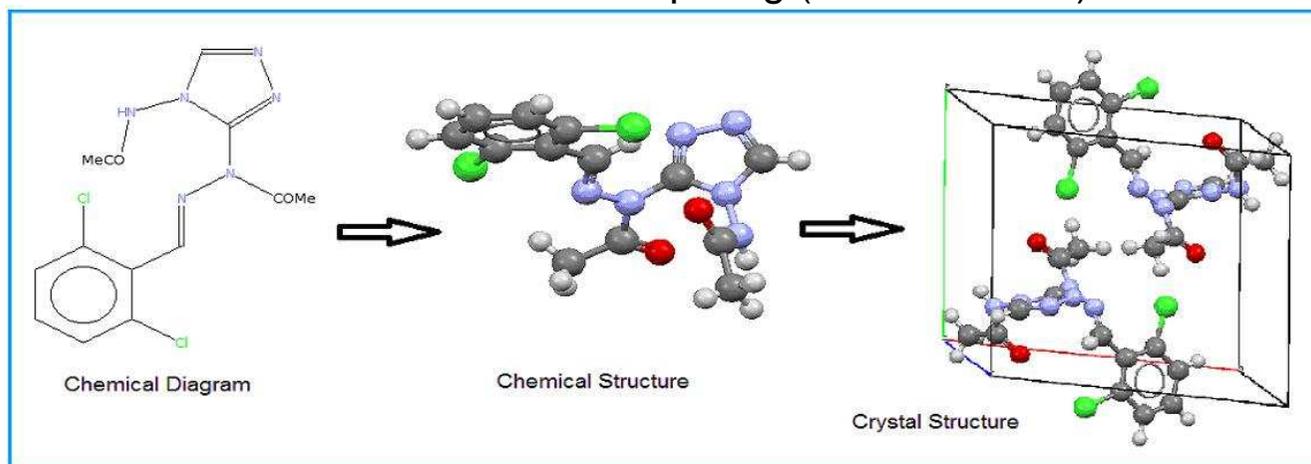
Ambos deben ser evaluados clínicamente para obtener la **droga óptima**

El cálculo mecánico cuántico **preciso** y **confiable** del poder rotatorio (**ORP**), espectro de absorción vibracional (**VCD**) y electrónico (**ECD**) permite identificar las bandas de los espectros medidos y determinar la configuración absoluta (**AC**)



Predicción de estructuras de cristales de interés farmacológico

G. I. Pagola, M. B. Ferraro. **Colaboración:** Center for High Performance Computing (Univ. De Utah)



APLICACIONES:

- diseño de bio-moléculas y fármacos.
- diseño de sistemas altamente energéticos.
- tratamiento de co-cristales (ej: cristal + excipiente, cristal + solvente).
- Determinación de polimorfismo y eliminación de formas cristalinas no deseadas.

HERRAMIENTAS:

- **Simulaciones** efectuadas con un código propio que emplea **algoritmos genéticos** (GA) en combinación con cálculos **mecánico-cuánticos**.
- Alto nivel de **paralelización** en clusters computacionales de última generación.
- **Clasificación de soluciones** mediante métodos teóricos de cristalografía.

Efectos de Solvente en Propiedades Moleculares Magnéticas

Cristina Caputo

El estudio mediante mecánica cuántica de las propiedades de moléculas aisladas, o sea en fase gaseosa, es un área bien establecida. Pero:

- Muchas mediciones espectroscópicas, como RMN, tienen lugar en fase líquida o sólida.
- Las reacciones químicas y procesos biológicos de interés ocurren en medio líquido.

El solvente genera un entorno cambiante que modifica la situación, respecto a fase gaseosa, por la interacción del soluto con las moléculas del líquido.

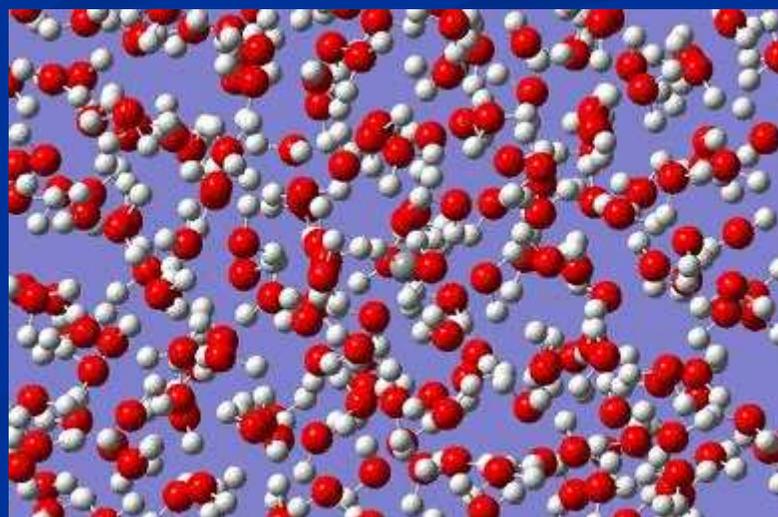
Por medio de simulaciones Monte Carlo, con descripción explícita de las moléculas del solvente, estudiamos los cambios inducidos por el líquido en las propiedades magnéticas (Método MC/QM).

Sistemas estudiados:

- Formamida líquida:
enlace peptídico
- Peróxido de hidrógeno en agua:
mecanismos de oxidación
- Glicina en agua:
efectos biológicos en aminoácidos

Colaboraciones: R. Bochicchio - S.Canuto (Br)
K. Coutinho (Br)- P. Lazzeretti (It) - P. Provasi –
S. Sauer (Di)

Simulación de una solución acuosa



EFFECTOS NO CLASICOS EN MODELOS DE SPIN NO LINEALES

Horacio Grinberg

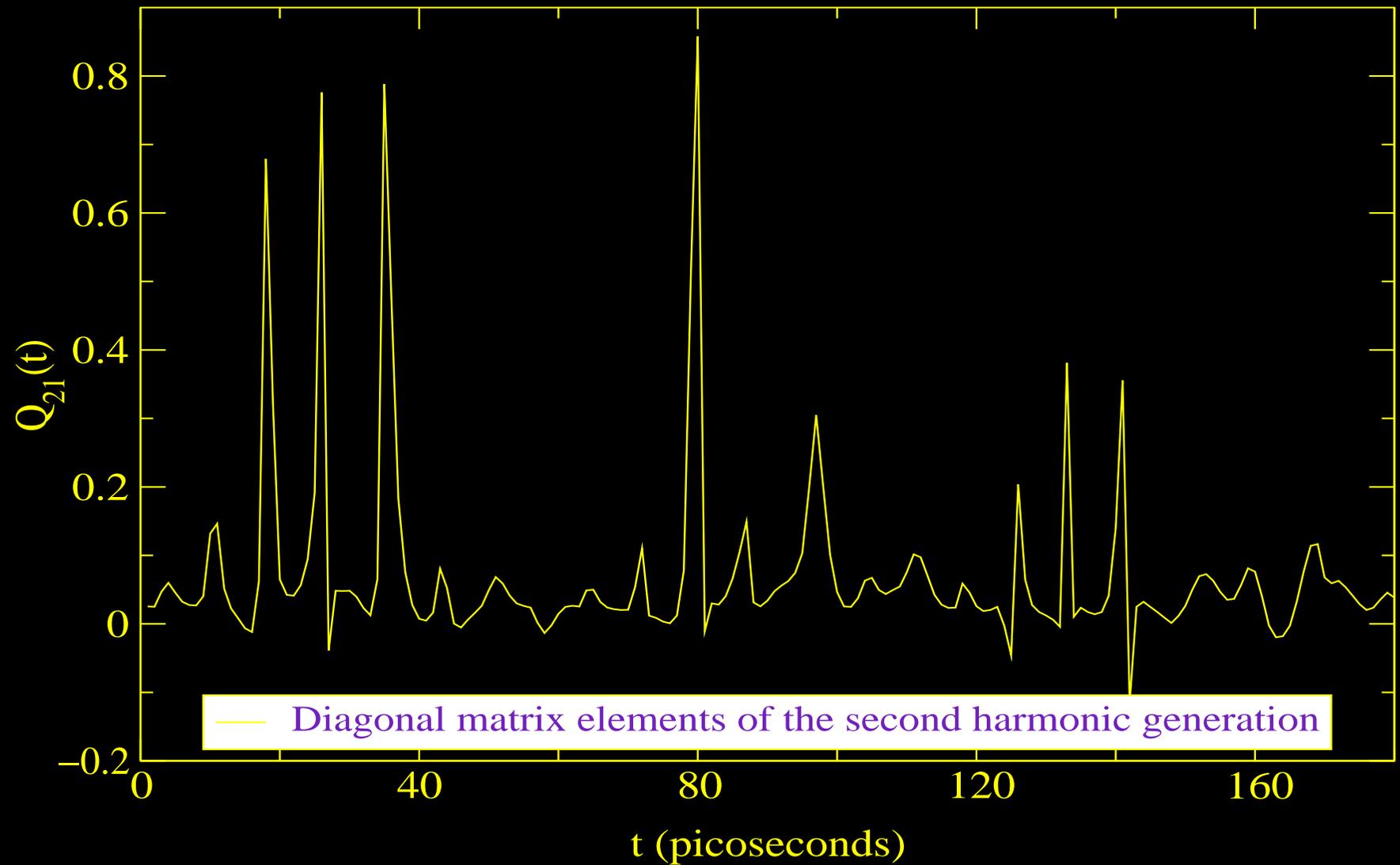
Departamento de Física, IFIBA, CONICET

Se investiga el efecto de squeezing no clásico que emerge a partir de un modelo de acoplamiento no lineal de un átomo de dos niveles interactuando con una cavidad bimodal, via transiciones de dos fotones.

Colaboración: CSIC, España

Ref.: H. Grinberg, Phys. Lett. A, Int. J. Mod.
Phys. B, Annals Phys.

Time evolution of the fourth order squeezing Two mode two photon process. Resonant state



- Conclusión: el área “física atómica y molecular” describe la física en muy diversos campos de fenómenos, tamaños y técnicas específicas. Exceptuando cosmología y partículas elementales, obviamente la física fundamental a esa escala está claramente establecida!
- Cada uno trabaja en temas diferentes, en muchos casos ni siquiera cercanos entre sí.
- Las técnicas y modelos se aplican a variados fenómenos en áreas interdisciplinarias de inmensa importancia, en los que se requiere precisión (casi) cuantitativa.
- Los enfoques son de fundamentos y generación de herramientas de análisis y cálculo desde la Física, y no aplicaciones de paquetes computacionales preexistentes a problemas físicos y químicos (sin ser excluyente, claro).
- De este modo esperamos realizar contribuciones que se conviertan en herramientas de uso en áreas interdisciplinarias, especialmente grupos experimentales.
- El dpto. de Física debería cuidar que al promover la interdisciplina, no se pierda lo “propio” que los físicos tienen para aportar. Más fundamental, menos sistemático, pero más general.

Revistas representativas...

- J. Chem. Phys., AIP
- Phys. Rev. A, APS.
- J. Phys. Chem. A y B, ACS.
- J. Chem. Theory Comput., ACS.
- Phys. Chem. Chem. Phys., RSC.
- Int. J. Quantum Chem., Wiley.
- Chem. Phys. Lett., Elsevier.
- Theor. Chem. Acc., Springer
- Acta Crystallographica B, Crystal Growth,