

Ecuación de Schrödinger

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

\hat{H} **Operador Hamiltoniano** Operador de la energía

$$E = T + V$$

$$= \frac{1}{2} m v^2 + V \quad p = m v \quad \therefore v = \frac{p}{m}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} + V \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

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

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

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

$$\hat{H}$$

En un átomo la V tiene 2 componentes como resultado de las interacciones electrostáticas entre cargas de diferente signo:

- atracciones núcleo – electrón
- repulsiones electrón – electrón

$$V = -\sum_i \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_i \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi = E \Psi$$

Ecuación de Schrödinger

$$H \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Z e^2}{r_{eN}} \right) \Psi = E \Psi$$

1 Núcleo, 1e-
 \therefore Válida para He^+ , Li^{2+} , ...
 átomos hidrogenoides

Soluciones exactas, separación de variables

H_2^+ **2 Núcleos, 1e-** Válida para HHe^{2+} , He_2^{3+} , ... **sist. multiatómicos unielectrónicos**

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla^2 - \frac{Z_1 e^2}{r_{eN_1}} - \frac{Z_2 e^2}{r_{eN_2}} + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{N_1 N_2}} \right) \Psi = E \Psi$$

Soluciones exactas, dentro de la aproximación de *Bohr-Openheimer*

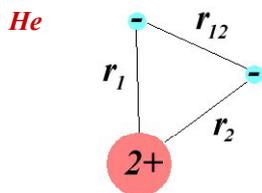
$$He \left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla^2 - \frac{Z e^2}{r_{e_1 N}} - \frac{Z e^2}{r_{e_2 N}} + \frac{e^2}{r_{e_1 e_2}} \right) \Psi = E \Psi$$

1 Núcleo, 2e-

NO \exists soluciones exactas, la separación de variables no es posible

Culpable: $\frac{e^2}{r_{12}}$

Ecuación de Schrödinger



Problema de 3 cuerpos

No tiene solución exacta

Tampoco para sistemas clásicos

Se resuelve por métodos aproximados

técnicas iterativas

de aproximaciones sucesivas

Sistemas atómicos multielectrónicos 1 Núcleo, + de 1e-

$$\left(-\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Ze^2}{r_{e_i N}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E\Psi$$

Sistemas multiatómicos multielectrónicos + de 1 Núcleo, + de 1e-

$$\left(-\sum_{i=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Z_l e^2}{r_{e_i N_l}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E\Psi \quad (\text{BO})$$

Problemas
de
n cuerpos

Método de Hartree:

$$\left(\sum_{i=1}^{n_e} \hat{H}_i + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{e_i e_j}} \right) \Psi = E\Psi \quad \hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 - \sum_{l=1}^N \frac{Z_l e^2}{r_{e_i N_l}}$$

Se sustituye por un operador monoeléctrico \hat{f}

$$\text{Para la interacción del } e_1 \text{ en } \varphi_a \longrightarrow J_b(1) = \int dx^2 |\varphi_b(2)|^2 \frac{1}{r_{12}}$$

con el e_2 en φ_b

En el que el electrón i interactúa con el campo electrostático debido a la presencia de cada uno de los otros e- Lo que permite la separación de variables

NO incluye correlación electrónica

$$\Psi = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \cdots \varphi_{n_e} = \prod_i \varphi_i \quad \text{Producto de Hartree}$$

El producto de Hartree para un átomo multielectrónico:

$$\Psi_{1,2,3,\dots,n_e} = \varphi_1(1) \varphi_1(2) \varphi_2(3) \varphi_2(4) \cdots \varphi_{n_e} \left(\frac{n_e-1}{2} \right) \varphi_{n_e} \left(\frac{n_e}{2} \right)$$

NO cumple con la condición de antisimetría o principio de exclusión de Pauli,

NO cambia de signo si se permutan dos electrones

y NO se hace nulo si dos e- tienen sus 4 números cuánticos iguales.

Método de Hartree:

Para cada electrón:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^{n_e} \hat{J}_{ij} \right) \varphi_i = E_i \varphi_i \quad \text{Ecuaciones de Hartree}$$

Operador de Hartree monoeléctrico

$$\text{Para el electrón 1:} \quad \left(h(1) + \sum_{j \neq i}^{n_e} \hat{J}_j(1) \right) \varphi_i(1) = E_i \varphi_i(1)$$

Procedimiento:

Se calcula la energía aproximada del electrón 1 y se mejora su función de onda con respecto a la función de prueba.

Se hace lo mismo para los electrones 2, 3, 4 ... n_e

Una vez resueltas n_e ecuaciones monoeléctricas se tienen n_e funciones de onda mejoradas.

Se empieza de nuevo con el electrón 1, se comparan las energías y las funciones de onda con las anteriores y se repite hasta que no haya cambio significativo entre dos iteraciones consecutivas.

Por esto se llama método SCF "Self Consistent Field"

Método de Hartree-Fock:**Aproximaciones básicas:**

- No relativista
- Bohr-Openheimer
- a cada e- en un sistema multielectrónico se corresponde una función unielectrónica, llamada espin-orbital

$$\varphi_i(r_i, m_{si}) = \psi_i(r_i) \eta(m_{si}) \quad \begin{array}{l} \eta(m_{si}) = \alpha \quad \text{para } m_s = +1/2 \\ \eta(m_{si}) = \beta \quad \text{para } m_s = -1/2 \end{array}$$

$$\Psi_{He}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} [(1s\alpha_1)(1s\beta_2) - (1s\beta_1)(1s\alpha_2)] \quad \text{Indistinguibilidad de los e-}$$

que puede representarse en forma de determinante de Slater

$$\begin{aligned} \Psi_{He}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \alpha_1) & \varphi_2(r_2, \alpha_2) \\ \varphi_1(r_1, \beta_1) & \varphi_2(r_2, \beta_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\alpha_1 & \psi_2(r_2)\alpha_2 \\ \psi_1(r_1)\beta_1 & \psi_2(r_2)\beta_2 \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s \alpha_1 & 1s \alpha_2 \\ 1s \beta_1 & 1s \beta_2 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

cumple con la condición de antisimetría o principio de exclusión de Pauli, cambia de signo si se permutan dos filas o dos columnas y se hace nulo si dos filas o columnas son iguales.

Es la forma más sencilla y útil de representar una función de onda multielectrónica.

Método de Hartree-Fock:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Operador de Hartree} & \text{Operador de Fock} \\
 \hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \hat{J}_{ij} & \hat{F}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \\
 & \downarrow \\
 & \text{intercambio}
 \end{array}$$

$$E_{total}^{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (J_{ij} - K_{ij})$$

$$\langle \varphi_i(1) | J_j(1) | \varphi_i(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2)$$

$$\langle \varphi_i(1) | K_j(1) | \varphi_i(1) \rangle = \int dx_1 dx_2 \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_i(2)$$

La diferencia entre el método de Hartree y el de Hartree-Fock es que en este último las ecuaciones monoeléctricas incluyen las integrales de intercambio, que aparecen debido al intercambio de partículas indistinguibles.

Los orbitales Hartree Fock son la mejor aproximación a los orbitales atómicos reales y son muy similares a los hidrogenoides.

Método de Hartree-Fock:**Procedimiento:**

Al igual que ara el método de Hartree se resuelven iterativamente las ecuaciones monoeléctricas hasta alcanzar la autoconsistencia (hasta que no haya cambios significativos entre las energías y funciones de onda de dos iteraciones consecutivas).

Método SCF "Self Consistent Field"

A las funciones de onda unielectricas que se obtienen por este procedimiento se les conoce como:

orbitales autoconsistentes u orbitales SCF

En principio existe un número infinito de soluciones a las ecuaciones HF
Y por tanto un número infinito de orbitales virtuales

En la práctica las ecuaciones HF se resuelven utilizando un conjunto finito de funciones espaciales por lo que se obtiene un número finito de orbitales virtuales, proporcional al número de funciones espaciales utilizadas.

Método de Hartree-Fock-Roothaan:

$$\hat{F}_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i \longrightarrow \{\psi_i\}^{SCF}, \{\epsilon_i\}^{SCF}$$

Si no conozco los orbitales (funciones) ¿Cuáles uso para empezar?

Roothaan:

Los orbitales desconocidos se expanden en una serie de funciones conocidas, ϕ_v , llamadas funciones de base.

Dado un conjunto finito y conocido de funciones $\{\phi_v\}$ cada orbital desconocido puede ser representado como combinación lineal de los orbitales conocidos:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^m c_{vi} \phi_v$$

En la medida en que se emplee un conjunto de funciones de base más amplio, la representación de los orbitales ψ_i será más exacta
(*los orbitales convergen a aquellos que son funciones propias del operador de Fock*)

La solución de las ecuaciones HFR se reduce a determinar los coeficientes de expansión.

Comparación Métodos Post HF

Ab-initio: o de primeros principios, no incluyen parámetros

Exactitud relativa:

$$HF < MP2 < CISD \cong MP4 \cong CCSD < CCSD(T) < Full CI$$

Fuentes de error:

1. La aproximación de Born-Oppenheimer
2. El uso de conjuntos de base incompletos
3. Correlación electrónica incompleta
4. No inclusión de efectos relativistas

Desventaja: Computacionalmente caros

Ventaja: Para moléculas muy pequeñas (<15 e-) resultados muy exactos
Para muchas moléculas de interés real, resultados de exactitud comparable al experimento

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Los métodos DFT se basan en la premisa de que la energía de una molécula en su estado basal puede determinarse a partir de la densidad electrónica en lugar de usar la función de onda. Lo cual es computacionalmente mucho más eficiente.

Funcional:

una función de una función

$$F = f(g) = f(g(r)) \quad g = f(r)$$

Una función es una regla para ir de una variable a un número

Un funcional es una regla para ir de una función a un número

$$F[g] = \text{número}$$

Teoremas de Hohenberg y Kohn:

- 1.- Para un sistema multi-electrónico estable y aislado, la densidad mono-electrónica exacta del estado basal tiene una relación unívoca con el potencial externo, y por lo tanto también con el operador Hamiltoniano y la energía.
- 2.- Usando la densidad electrónica como un parámetro, existe un principio variacional análogo al de la mecánica ondulatoria. Dada una densidad electrónica aproximada ρ' (cantidad entera positiva) que integra al número de electrones, la energía dada por esta densidad es superior a la energía exacta del estado base, siempre y cuando se utilice el funcional exacto.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 1133, A140.

Mostraron como se puede obtener la ρ a partir de la solución de un conjunto de ecuaciones tipo HF y presentaron la relación matemática entre E y ρ

Sistema de referencia (s) con
e⁻ que no interactúan:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right]$$

\hat{h}_i^{KS} Hamiltoniano Kohn-Sham unieletrónico

Sistema real con
e⁻ que sí interactúan:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \sum_{i=1}^n [v_\lambda(r_i)] + \lambda \hat{V}_{ee}$$

$$E_{Total}^{electrónica} = T_e^{(s)} - V_{ne} + \frac{1}{2} V_{ee}^{Coulombica} + E_{xc}$$

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}$$

$$E_{xc}(\rho) = \Delta T(\rho) + \Delta V_{ee}(\rho)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T = T - T^{(s)} \\ \Delta V_{ee} = V_{ee} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \end{array} \right\}$$

La calidad de los resultados DFT depende de cómo se defina el término V_{xc}

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad E_{XC} = F[\rho(r)]$$

Local Density Approximation (LDA)

La densidad se modela como la de un gas electrónico homogéneo con densidad electrónica ρ

Funciona bien para sólidos pero no para moléculas (subestima 10%)

$$E_X^{LDA} = c_X \int \rho(r)^{4/3} dr \quad c_X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$

Generalized Gradient Approximation (GGA)

Toma en cuenta la densidad electrónica ρ y su gradiente (variación de la densidad con la posición).

Funciona bien para sólidos y para moléculas

$$E_X^{GGA} = \int \rho(r)^{4/3} g(x) dr \quad x = |\nabla \rho| \rho^{-4/3}$$

$$\text{Si: } g(x) = \alpha = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \longrightarrow E_X^{GGA} = E_X^{LDA}$$

Funcionales de Intercambio, E_x :

-Slater (LSDA): coeficiente teórico, **Local**, (< 10%)

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr$$

-Xa: coeficiente empírico, se usa cuando no se incluye E_c , **Local**

$$E_X^{Xa} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} b \int \rho(r)^{4/3} dr$$

-Becke88: Local + correcciones que incluyen **gradiente**

$$g^{Becke88}(x) = \alpha - \frac{bx^2}{1 + 6bx \sinh^{-1}(x)} \quad \sinh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{1+x^2})$$

$$= \alpha - bx^2 + 6b^2x^4 - \dots \quad x = |\nabla \rho| \rho^{-4/3}$$

-Perdew-Wang 91: incluye **gradiente**, mejora a Becke88 para límites de pequeñas y grandes x

$$g^{PW91}(x) = \alpha - \frac{bx^2 - (b-\beta)x^2 e^{-1.6455x^2} - 10^{-6}x^4}{1 + 6bx \sinh^{-1}(x) - 10^{-6}x^4 / \alpha} = \alpha - \beta x^2 - 0.00375x^4 - \dots$$

-Barone: Modificación de PW91, **gradiente** (diferentes valores de los parámetros)

-Gill96: Incluye **gradiente** $g^{G96}(x) = \alpha - bx^{3/2}$

Funcionales de Correlación, E_c :

Contiene la parte no coulombica de V_{ee} + la diferencia entre T y $T^{(s)}$

$$E_C = E_C^{Op} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta}$$

-**VWN**: Vosko, Wilk, and Nusair, **Local Spin Density (LSD)** Correlation

-**LYP**: Lee, Yang, and Parr, **Local y Gradiente**

-**Perdew81**: **Local**

-**Perdew86**: **Local** + correcciones de **gradiente**

-**PW91**: Perdew-Wang, incluye correcciones de **gradiente**

-**Becke96**: incluye correcciones de **gradiente**

$$\varepsilon_c^{VWN}[\rho] = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

x_0, b, c son parámetros $X(x) = x^2 + bx + c$ $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ $x = \rho^{1/2}$

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1+d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho}$$

$$-ab \int \omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla \rho_\beta|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\}$$

a, b, c, d parámetros $\omega = \frac{e^{-c\rho^{1/3}}}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}$ $\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}}$ $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$

Funcionales más comunes:

B3LYP: Funcional **Híbrido**

$$AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke88} + CE_C^{LYP} + (1-C)E_C^{VWN}$$

A, B y C son parámetros obtenidos empíricamente de modo que los resultados ajusten 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas, y 10 energías atómicas correspondientes a elementos de la 1ra fila
A=0.80, B=0.72 y C=0.81

B3P86: Funcional **Híbrido**

$$AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke88} + E_C^{VWN} + CE_C^{P86}$$

A, B y $C = B3LYP$, la E_c no-local correspondiente a Perdew86

B3PW91: Funcional **Híbrido**

$$AE_X^{Slater} + (1-A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke88} + E_C^{VWN} + CE_C^{PW91}$$

A, B y $C = B3LYP$, la E_c no-local correspondiente a Perdew-Wang 91

Funcionales más comunes:**B1B96:** Funcional *Híbrido*, de un solo parámetro

$$c_{op} = 0.0031 \quad c_{\alpha\alpha} = c_{\beta\beta} = 0.038$$

BHandHLYP: Funcional *Híbrido*,

$$0.5E_X^{HF} + 0.5E_X^{LSDA} + E_C^{LYP}$$

$$0.5E_X^{HF} + 0.5E_X^{LSDA} + 0.5E_X^{Becke88} + E_C^{LYP}$$

Funcionales definidos por el usuario:

$$P_2E_X^{HF} + P_1 \left(P_4E_X^{Slater} + P_3E_X^{no-local} \right) + P_6E_C^{Local} + P_5E_C^{no-local}$$

Funcionales de la Densidad

Pierre
Hohenberg



Walter
Kohn



Lu
Sham



Robert
Parr



José Luis
Gázquez



Axel D. Becke
Becke88



John Perdew
PW91



Kieron Burke
PBE



Matthias
Ernzerhof
PBE



Gustavo E.
Scuseria
TPSS



Donald G.
Truhlar
M05, M06

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Ventajas con respecto a cálculos ab-initio

La función de onda de un sistema de N electrones tiene 3N variables
La densidad electrónica tiene 3 variables (x,y,z) para cualquier sistema sin importar su tamaño \therefore DFT reduce considerablemente el costo computacional (N³ máx, MP2: N⁴, CI: N⁶ ó N₇).

Se obtienen propiedades de significado químico como electronegatividad (potencial químico), dureza (blandura), funciones de Fukui, etc

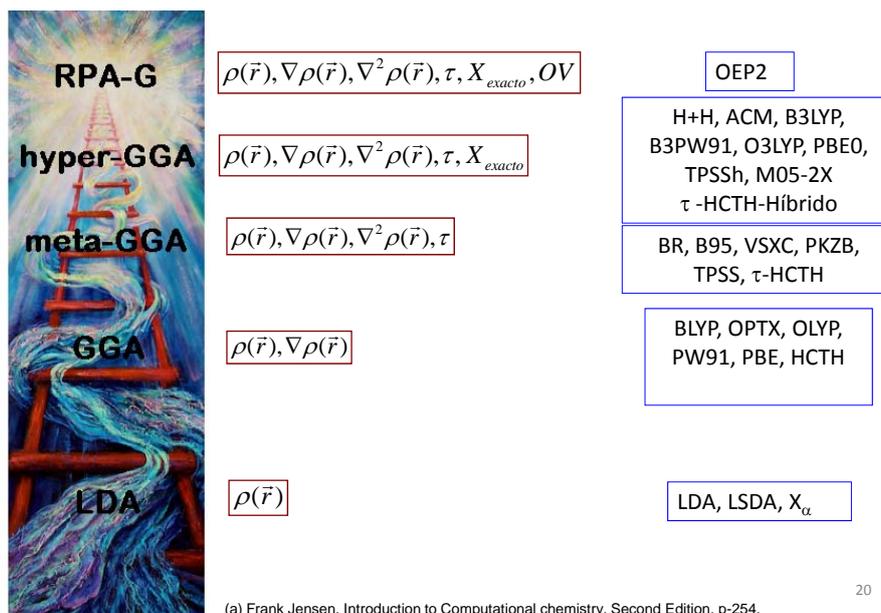
Desventajas con respecto a cálculos ab-initio

No existe una forma universal conocida para expresar la E como funcional de la densidad. La estrategia a seguir es emplear aproximaciones, pero no hay un modo sistemático de mejorar los resultados obtenidos (a diferencia de *ab-initio*), aunque seguir la escalera de Jacob es una buena estrategia.

DFT está formulada para sistemas en su estado base, por lo que su extensión a estados excitados no es obvia.

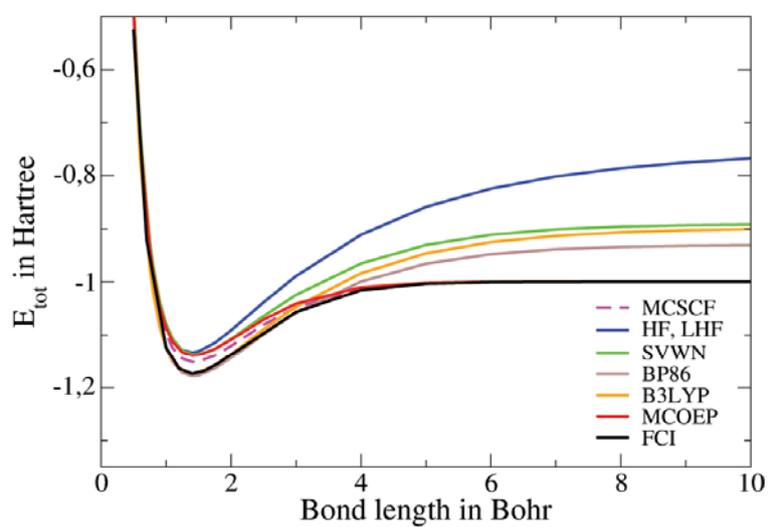
ESCALERA DE JACOB

(a) Clasificación de Perdew para funcionales de intercambio y correlación.

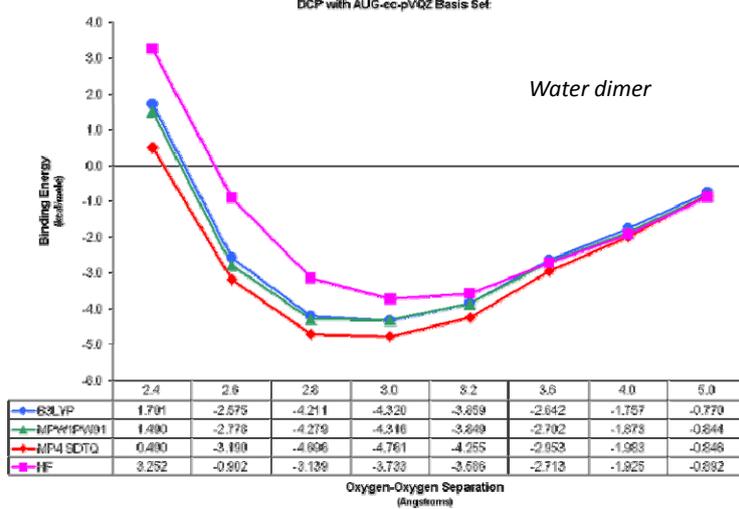


(a) Frank Jensen, Introduction to Computational chemistry, Second Edition, p-254.

20

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

DENSITY FUNCTIONAL BINDING ENERGY COMPARISON
DFT vs MP4 SDTQ and HF
 DCP with AUG-cc-pVQZ Basis Set:



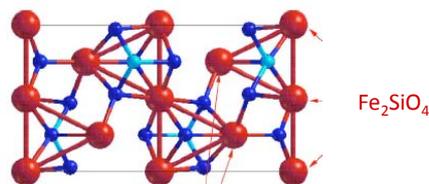
Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

TABLE II. The relaxed lattice parameters

	a [a.u.]	b [a.u.]	c [a.u.]	ΔE [ryd/cell]
Expt.	19.79	11.50	9.11	
LSDA	18.36 (-7.2%)	10.77 (-6.3%)	9.42 (+3.4%)	
σ -GGA	19.78 (-0.1%)	11.29 (-1.8%)	9.36 (+2.7%)	

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

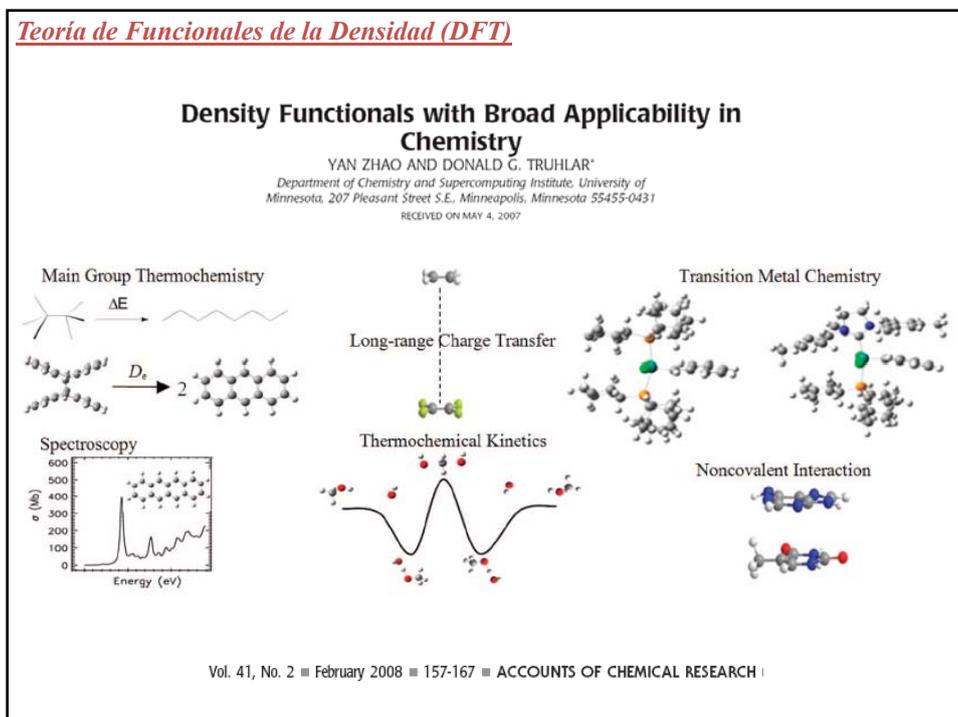
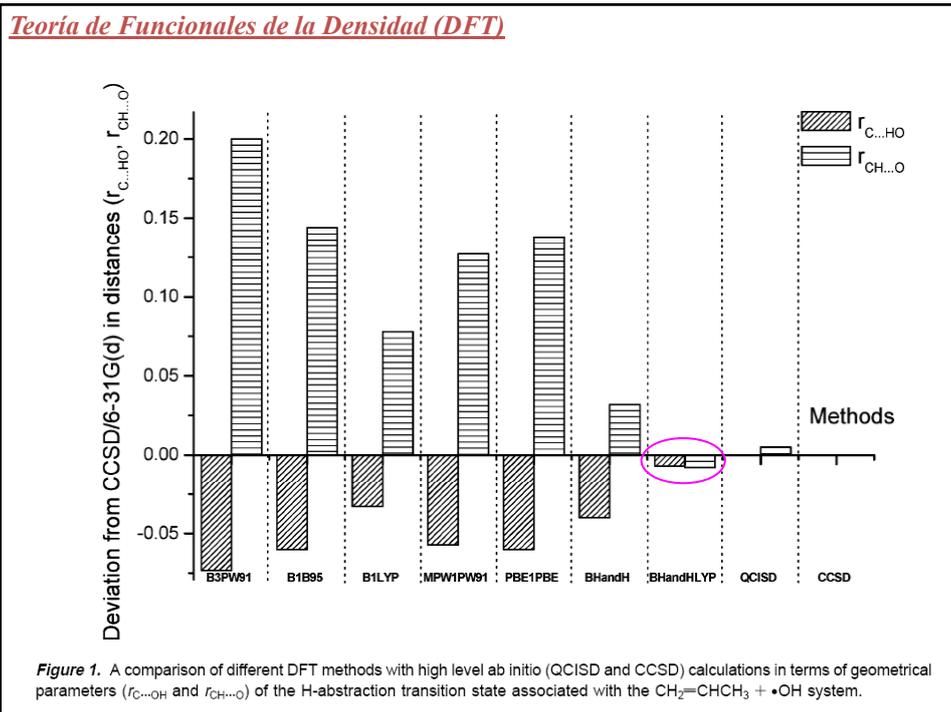
J. Chem. Theory Comput. **2006**, *2*, 1575–1586

JCTC Journal of Chemical Theory and Computation

Allylic H-Abstraction Mechanism: The Potential Energy Surface of the Reaction of Propene with OH Radical

Milan Szori,[†] Christa Fittschen,[‡] Imre G. Csizmadia,^{†,§} and Bela Viskolcz*,[†]

Department of Chemistry and Chemical Informatics, Faculty of Education, University of Szeged, Szeged, Boldogasszony sgt. 6, Hungary 6725, PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère - UMR 8522, Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications Université de Lille 1, F-59655 Villeneuve d'Ascq, Cedex, France, and Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada M5S 3H6

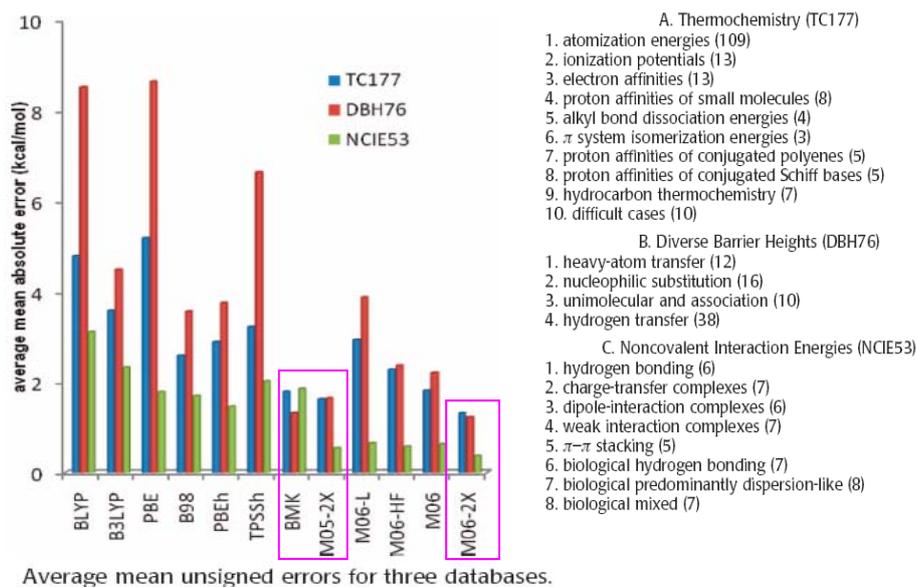


Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

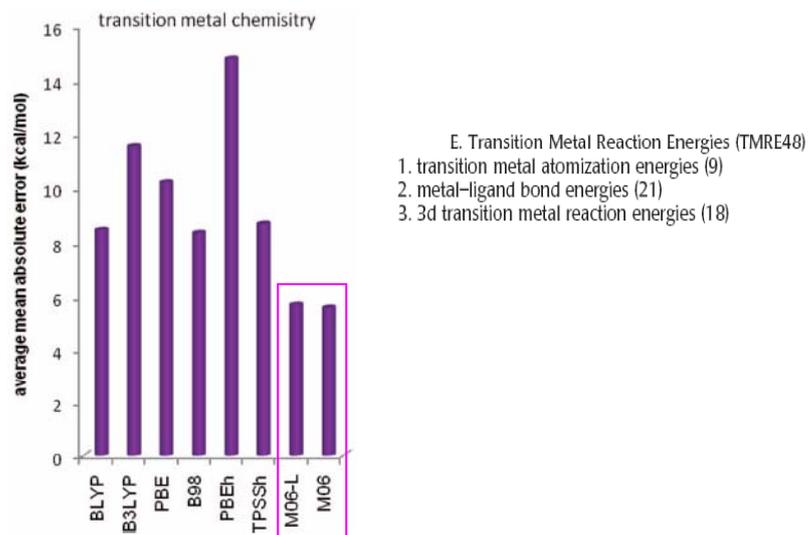
The tests include barrier heights, conformational energy, and the trend in bond dissociation energies of Grubbs' ruthenium catalysts for olefin metathesis. Based on these tests, we recommend:

- (1) the M06-2X, BMK, and M05-2X functionals for **main-group thermochemistry and kinetics**,
- (2) M06-2X and M06 for systems where **main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions** are all important,
- (3) M06-L and M06 for **transition metal thermochemistry**,
- (4) M06 for problems involving multireference rearrangements or reactions where both **organic and transition-metal bonds are formed or broken**,
- (5) M06-2X, M05-2X, M06-HF, M06, and M06-L for the study of **noncovalent interactions**,
- (6) M06-HF when the use of full Hartree-Fock exchange is important, for example, to avoid the error of self-interaction at long range,
- (7) M06-L when a local functional is required, because a local functional has much lower cost for large systems.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)



Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)



Average mean unsigned errors for the TMRE48 database.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

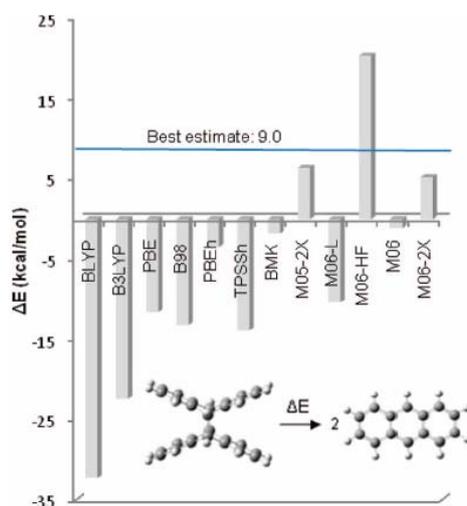


FIGURE 4. Reaction energies of a retro [4 + 4] cycloaddition reaction. The MG3S basis set and M06-2X/6-31+G(d,p) geometries are employed. The best estimate is from Grimme.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

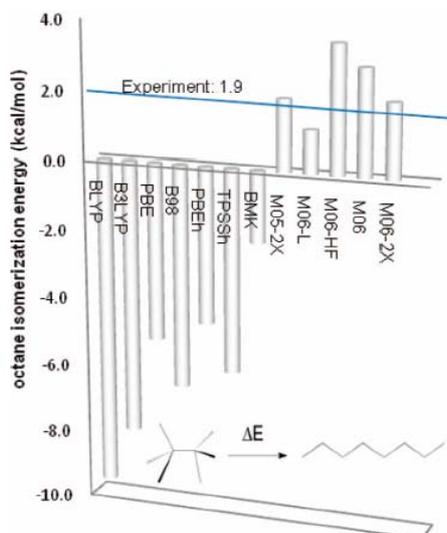


FIGURE 3. Isomerization energy of octane. The MG3S basis and MP2/6-311+G(d,p) geometries are employed. The best estimate is from Grimme.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

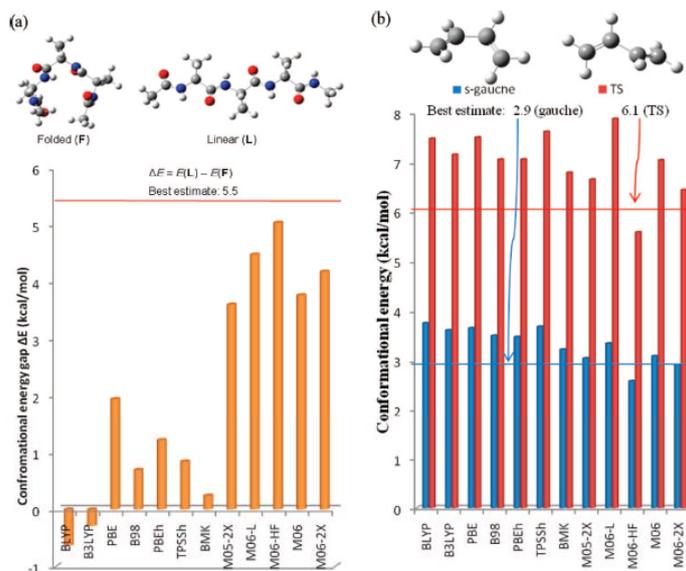


FIGURE 5. (a) Conformational energy difference of alanine tetrapeptide. The 6-31+G(d,p) basis set was employed with RI-MP2/cc-pVTZ geometries.⁷⁶ The best estimate was derived by RI-MP2/CBS + Δ CCSD(T)/6-31(0.25)G, where CBS denotes complete basis set. (b) Torsional energies of two conformers of 1,3-butadiene relative to the global *s-trans* minimum. The best estimates are from Karpfen and Parasuk.⁷⁷

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

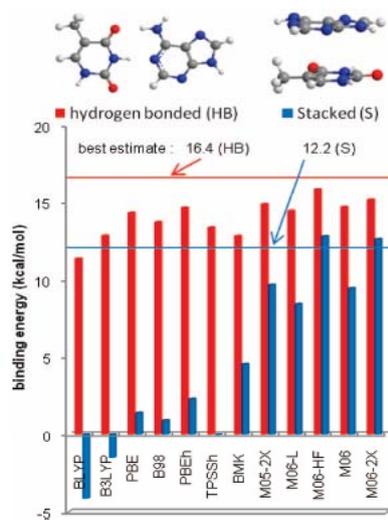


FIGURE 6. Interaction energies of the hydrogen-bonded and stacked adenine...thymine dimers (kcal/mol). The 6-31+G(d,p)⁷⁸ basis and counterpoise-corrected MP2/TZVP geometries⁵⁹ were employed for all calculations. The best estimates are from Jurecka et al.⁵⁹ The methods are listed in the same order as the order of the predicted potentials at 4.5 Å.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

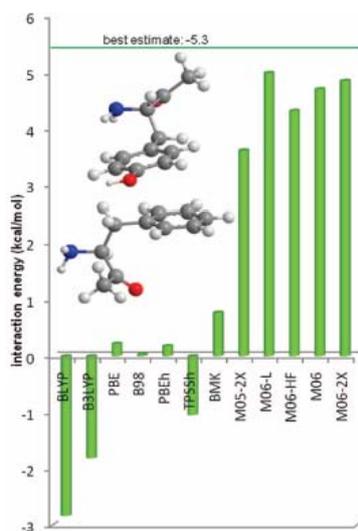
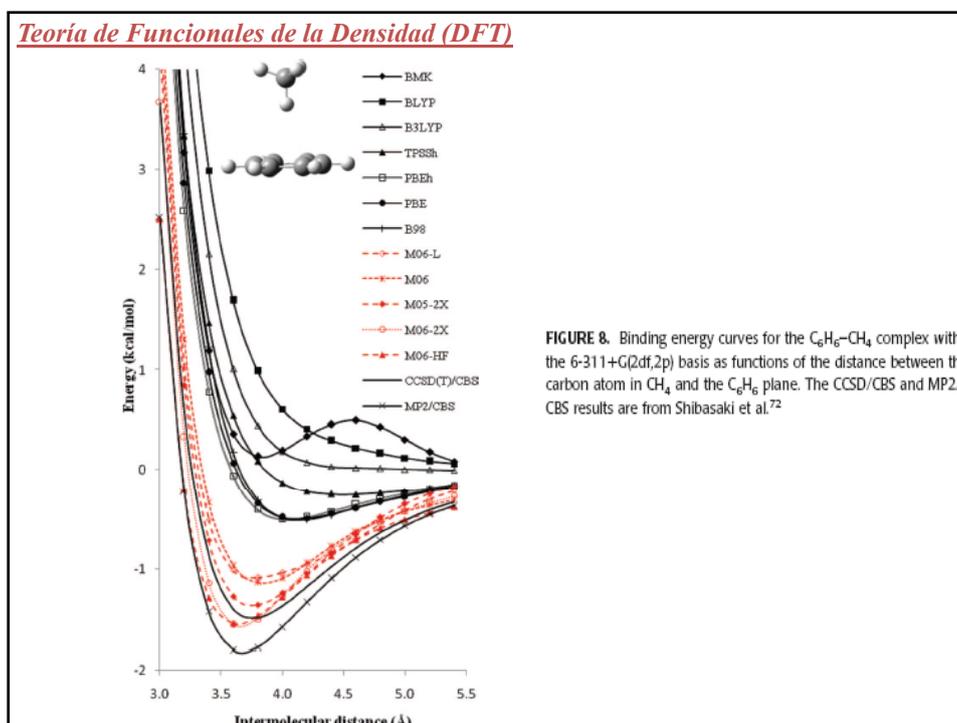
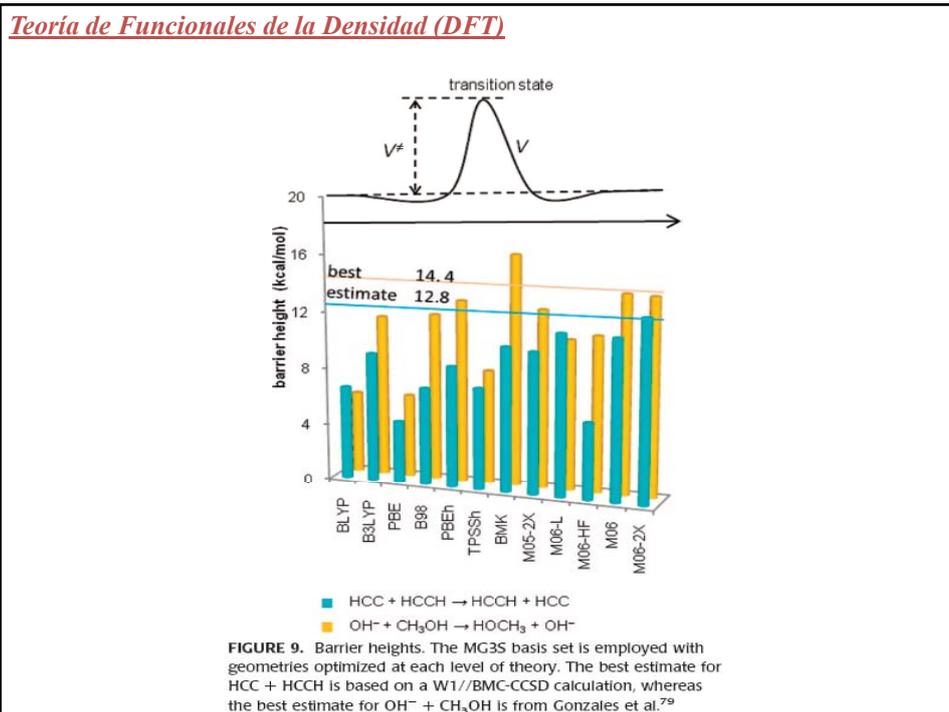


FIGURE 7. Interaction energies of an amino acid residue pair in the hydrophobic core of a small FeS protein, rubredoxin.⁷⁰ The 6-31+G(d,p) basis was employed. Geometries are from Vondrasek et al.⁷⁰ The best estimate was derived using MP2/CBS + side chain ΔCCSD(T).⁷⁰



Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

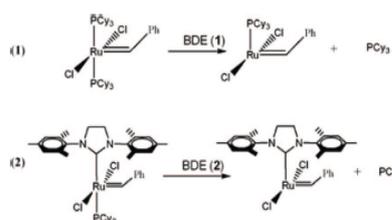
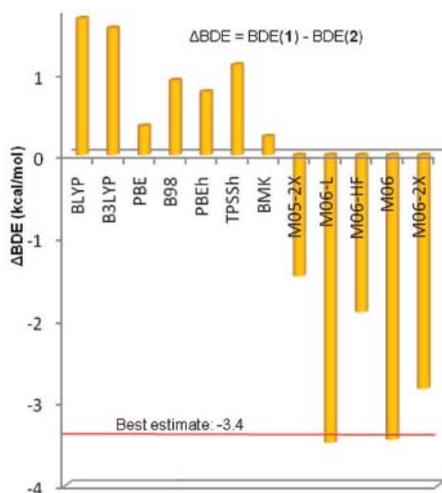


FIGURE 10. Difference of phosphine dissociation energies of precatalysts. The DZQ basis^{33,34} was employed. The best estimate was inferred from experiment.^{30,31,73}

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)



Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics

Ying Zhang^a, Xin Xu^{a,1}, and William A. Goddard III^{b,1}

^aDepartment of Chemistry, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Center for Theoretical Chemistry, College for Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; and ^bMaterials and Process Simulation Center (139-74), California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125

Contributed by William A. Goddard III, February 6, 2009 (sent for review November 25, 2008)

PNAS | March 31, 2009 | vol. 106 | no. 13 | 4963–4968

(Proceedings of the National Academy of Sciences)

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Table 1. Accuracy of various QM methods for predicting standard enthalpies of formation ($\Delta_f H_{298}^0$, kcal/mol) for the experimental data of 223 molecules in the G3/99 set

Functional	MAD	Max (+)	Max (-)
DFT			
XYG3*	1.81	16.67 (SF ₆)	-6.28 (BCl ₃)
M06-2X*	2.93	20.77 (O ₃)	-17.39 (P ₄)
M06*	4.17	11.25 (O ₃)	-25.89 (C ₂ F ₆)
B2PLYP*	4.63	20.37 (n-octane)	-8.01 (C ₂ F ₄)
B3LYP*	4.74	19.22 (SF ₆)	-8.03 (BeH)
M06-L*	5.82	14.75 (PF ₅)	-27.13 (C ₂ Cl ₄)
BLYP†	9.49	41.0 (C ₈ H ₁₈)	-28.1 (NO ₂)
PBE†	22.22	10.8 (Si ₂ H ₆)	-79.7 (azulene)
LDA†	121.85	0.4 (Li ₂)	-347.5 (azulene)
Ab initio			
HF*	211.48	582.72 (n-octane)	-0.46 (BeH)
MP2*	10.93	29.21 (Si(CH ₃) ₄)	-48.34 (C ₂ F ₆)
QCISD(T)‡	15.22	42.78 (n-octane)	-1.44 (Na ₂)
G2‡	1.88	7.2 (SiF ₄)	-9.4 (C ₂ F ₆)
G3‡	1.05	7.1 (PF ₅)	-4.9 (C ₂ F ₄)

MAD=mean absolute deviation

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Table 2. Accuracy of various QM methods for energy barriers

Functional	All (76)	HT38	HAT12	NS16	UM10
DFT					
XYG3*	1.02	0.75	1.38	1.42	0.98
M06-2X†	1.20	1.13	1.61	1.22	0.92
B2PLYP*	1.94	1.81	3.06	2.16	0.73
M06†	2.13	2.00	3.38	1.78	1.69
M06-L†	3.88	4.16	5.93	3.58	1.86
B3LYP*	4.28	4.23	8.49	3.25	2.02
BLYP†	8.23	7.52	14.66	8.40	3.51
PBE†	8.71	9.32	14.93	6.97	3.35
LDA†	14.88	17.72	23.38	8.50	5.90
Ab initio					
HF‡	11.28	13.66	16.87	6.67	3.82
MP2‡	4.57	4.14	11.76	0.74	5.44
QCISD(T)‡	1.10	1.24	1.21	1.08	0.53

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Table 3. Accuracy of various QM methods for predicting noncovalent interactions

Functional	Total	HB6/04	CT7/04	DI6/04	WI7/05	PP55/05
DFT						
M06-2X*	0.30	0.45	0.36	0.25	0.17	0.26
XYG3†	0.32	0.38	0.64	0.19	0.12	0.25
M06*	0.43	0.26	1.11	0.26	0.20	0.21
M06-L*	0.58	0.21	1.80	0.32	0.19	0.17
B2PLYP†	0.75	0.35	0.75	0.30	0.12	2.68
B3LYP†	0.97	0.60	0.71	0.78	0.31	2.95
PBE‡	1.17	0.45	2.95	0.46	0.13	1.86
BLYP‡	1.48	1.18	1.67	1.00	0.45	3.58
LDA‡	3.12	4.64	6.78	2.93	0.30	0.35
Ab initio						
HF†	2.08	2.25	3.61	2.17	0.29	2.11
MP2‡	0.64	0.99	0.47	0.29	0.08	1.69
QCISD(T)‡	0.57	0.90	0.62	0.47	0.07	0.95

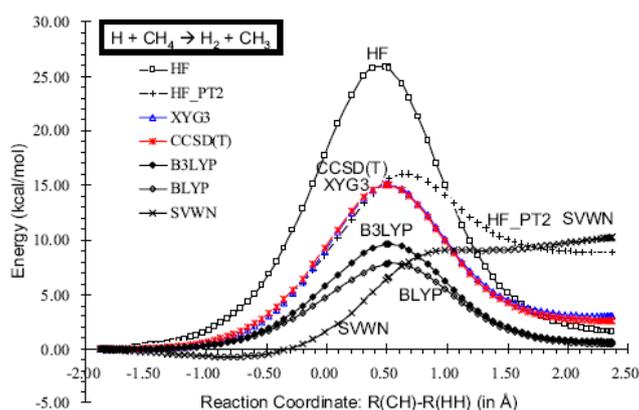
Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Fig. 1. Accuracy of various QM methods for calculating the potential energy surface for the $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ reaction coordinate [defined as $R(\text{CH}) - R(\text{HH})$]. The CCSD(T) calculations using the 6-311++G(3df,2pd) basis set, are expected to be the most accurate. B3LYP calculations were performed self-consistently by using the 6-311+G(3df,2p) basis set. All other results (HF, HF_PT2, XYG3, BLYP, and SVWN) used the density and orbitals from the B3LYP calculation. The XYG3 results superimpose nearly exactly on the CCSD(T) curve.

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

11974

J. Phys. Chem. A 2009, 113, 11974–11983**Performance of Ab Initio and Density Functional Methods for Conformational Equilibria of C_nH_{2n+2} Alkane Isomers ($n = 4-8$)[‡]**

David Gruzman, Amir Karton, and Jan M. L. Martin*

Department of Organic Chemistry, Weizmann Institute of Science, IL-76100 Rehovot, Israel

Received: April 21, 2009; Revised Manuscript Received: July 13, 2009

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)**TABLE 3: Comparison between Various DFT Functionals (pc-2 basis set, without dispersion correction) and Our Best Conformer Energies (kcal/mol) for *n*-Butane, *n*-Pentane, and *n*-Hexane**

	ref ^a	B1B95	B3LYP	BLYP	M06L	M06	M06-2X	PBE0	PBE	PW6B95	B2GP-PLYP	B2K-PLYP	B2-PLYP	BMK	B3PW91	MP2 ^b
<i>n</i> -Butane																
T	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
G	0.598	0.778	0.898	0.925	0.393	0.466	0.522	0.820	0.813	0.712	0.986	0.990	0.986	0.703	0.968	0.561
<i>n</i> -Pentane																
TT	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TG	0.614	0.771	0.912	0.938	0.439	0.526	0.578	0.826	0.813	0.712	0.749	0.724	0.790	0.595	0.922	0.548
GG	0.961	1.239	1.665	1.737	0.339	0.449	0.581	1.444	1.433	1.079	1.383	1.294	1.537	1.048	1.665	0.778
GX ⁻	2.813	3.131	3.459	3.417	2.433	2.467	2.585	3.345	3.220	2.947	3.226	3.174	3.312	2.868	3.565	2.783
<i>n</i> -Hexane																
TTT	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
GTT	0.595	0.768	0.905	0.928	0.355	0.427	0.502	0.820	0.803	0.702	0.726	0.699	0.773	0.651	0.914	0.517
TGT	0.604	0.808	0.942	0.960	0.441	0.500	0.541	0.861	0.839	0.745	0.750	0.719	0.804	0.745	0.957	0.517
TGG	0.934	1.361	1.763	1.839	0.400	0.527	0.641	1.542	1.536	1.193	1.410	1.306	1.586	1.143	1.769	0.706
GFG	1.178	1.548	1.834	1.884	0.783	0.893	1.004	1.665	1.640	1.415	1.477	1.417	1.580	1.326	1.855	1.011
G ⁺ T ⁺ G	1.302	1.608	1.871	1.908	0.845	1.065	1.178	1.714	1.669	1.479	1.563	1.517	1.641	1.454	1.890	1.179
GGG	1.250	1.823	2.595	2.728	0.390	0.594	0.751	2.238	2.252	1.561	1.983	1.822	2.258	1.586	2.597	0.914
G ⁺ X ⁻ T ⁺	2.632	3.019	3.421	3.390	2.241	2.303	2.339	3.260	3.148	2.820	3.066	3.001	3.177	2.919	3.502	2.554
T ⁺ G ⁺ X ⁻	2.740	3.122	3.449	3.419	2.325	2.359	2.468	3.318	3.181	2.922	3.130	3.068	3.233	2.907	3.549	2.684
G ⁺ X ⁻ G	3.283	3.737	4.313	4.317	2.647	2.815	2.953	4.051	3.915	3.498	3.818	3.730	3.966	3.488	4.371	3.143
X ⁺ G ⁺ G	3.083	3.713	4.376	4.422	2.216	2.432	2.631	4.072	3.947	3.386	3.725	3.613	3.915	3.270	4.497	2.912
X ⁺ G ⁺ X ⁻	4.925	5.566	6.227	6.207	4.199	4.480	4.514	5.957	5.734	5.199	5.593	5.501	5.750	5.179	6.406	4.860
rmsd ^c		0.44	0.90	0.93	0.57	0.41	0.31	0.69	0.61	0.22	0.47	0.38	0.61	0.20	0.97	0.16
With Standard “-D” Dispersion Correction																
rmsd ^d		0.86	0.90	1.13	0.91	0.84	0.31	0.52	0.69	0.64	0.21	0.13	0.34	0.92	0.09	0.15
s _e		0.75	1.05	1.20	0.20	0.25	0.00	0.70	0.75	0.50	0.40	0.30	0.55	0.65	1.10	(-0.16)
With Ad Hoc Dispersion Correction																
rmsd ^d		0.04	0.03	0.06	0.06	0.06	0.04	0.03	0.05	0.04	0.02	0.02	0.05	0.06	0.05	
s _e		0.25	0.52	0.54	(-0.33)	(-0.24)	(-0.18)	0.40	0.35	0.13	0.28	0.22	0.36	0.11	0.56	

*Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)**J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2420–2435

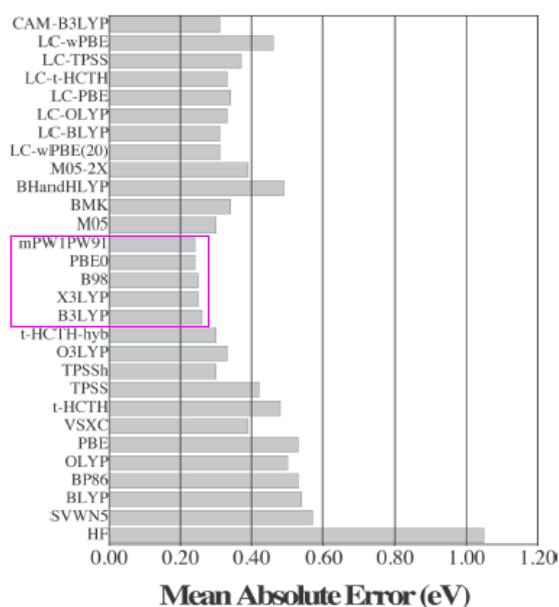
JCTC

Journal of Chemical Theory and Computation

Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules

 Denis Jacquemin,^{*,†} Valérie Wathelet,[†] Eric A. Perpète,[†] and Carlo Adamo^{*,‡}

Groupes de Chimie-Physique Théorique et Structurale, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgium, and Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire Electrochimie et Chimie Analytique, UMR CNRS-ENSCP no. 7575, 11, rue Pierre et Marie Curie, F-75321 Paris Cedex 05, France

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 914 (2009) 100–105



Contents lists available at ScienceDirect

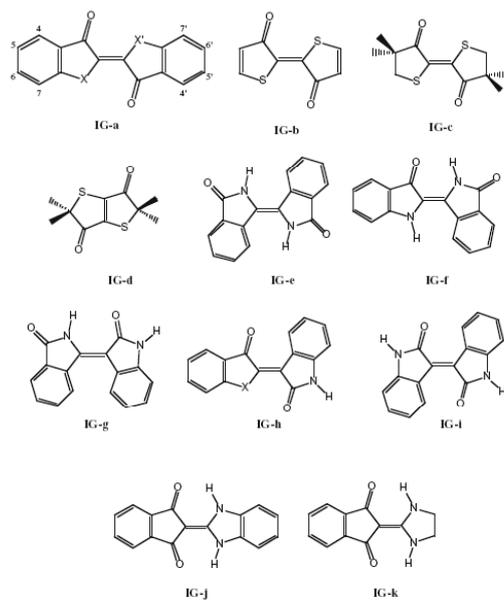
Journal of Molecular Structure: THEOCHEM

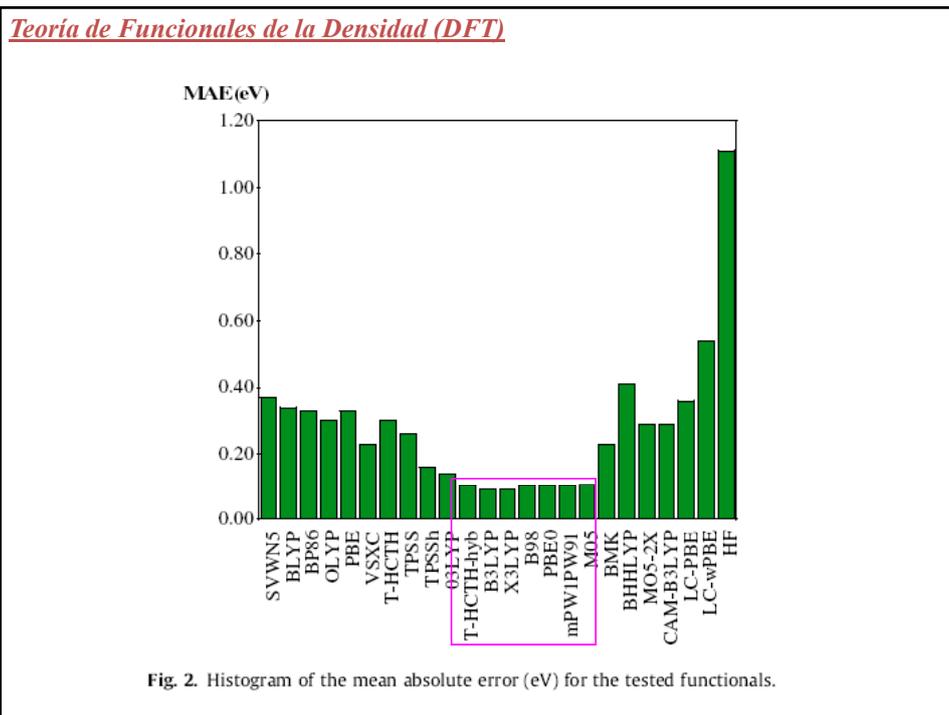
journal homepage: www.elsevier.com/locate/theochem

TD-DFT benchmark for indigoïd dyes

Eric A. Perpète¹, Denis Jacquemin^{*2}

Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée, Groupe de Chimie Physique, Théorique et Structurale, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)



Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

J. Chem. Theory Comput. **2009**, 5, 993–1003

JCTC Journal of Chemical Theory and Computation

“Mindless” DFT Benchmarking

Martin Korth and Stefan Grimme*

*Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster, Corrensstrasse 40,
D-48149 Münster, Germany*

Received November 26, 2008

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

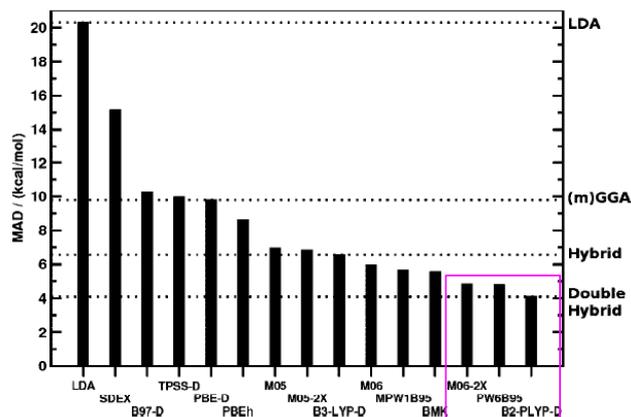


Figure 5. MAD of different density functionals for the MB08-165 set.

MB08-165. This set contains 39 open-shell systems of which nine have a significant amount of spin contamination (>0.03 deviation from the expected $\langle \hat{S}^2 \rangle$ value of 0.75 at the HF-level).

Del H al Cl

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

Table 2. Statistical Performance Indicators (in kcal/mol) for the MB08-931, MB08-ORG, and Both (MB08-165) Benchmark Sets

entry	method	MB08-931 QZVP		MB08-ORG QZVP		MB08-165							
		MAD	rmsd	MAD	rmsd	TZVPP			QZVP				
						MAD	MD	rmsd	$\Delta_{\text{Min-Max}}$	MAD	MD	rmsd	$\Delta_{\text{Min-Max}}$
						DFT							
1	S-VWN	22.4	28.7	17.9	24.4	19.4	14.1	25.5	134.9	20.3	16.2	26.8	138.5
2	Slater-Dirac	16.2	20.9	14.2	18.6	14.9	7.6	19.4	112.5	15.1	9.9	19.8	95.9
3	PBE-D	10.0	12.4	9.6	12.0	9.6(9.2) ^a	2.8	12.4	86.0	9.8	4.9	12.2	69.6
4	B97-D	9.7	12.3	10.9	14.6	11.5	-5.7	15.2	92.3	10.3	-3.5	13.5	87.1
5	TPSS-D	9.2	11.8	10.7	13.7	10.4(11.1) ^a	-2.7	14.1	79.5	10.0	-0.7	12.8	66.3
6	PBEh	8.0	10.0	9.1	12.0	9.3	-2.9	12.7	86.9	8.6	-0.5	11.1	69.6
7	B3-LYP-D	6.2	8.0	7.0	9.4	7.8(10.0) ^a	-4.8	10.5	55.4	6.6	-2.7	8.8	49.1
8	M05	6.4	8.0	7.5	9.6	8.0	-3.7	10.1	58.7	7.0	-1.3	8.9	57.6
9	M05-2X	7.8	11.3	5.7	8.2	6.3	1.2	8.9	70.0	6.8	3.5	9.9	72.2
10	BMK	5.1	6.3	5.9	8.0	6.5	-2.8	8.8	54.4	5.5	-1.1	7.3	50.9
11	MPW1B95	5.6	6.9	5.6	7.3	6.1	-1.9	8.2	54.7	5.6	0.1	7.1	40.8
12	M06	6.3	8.1	5.6	7.0	7.2	-4.3	9.6	48.5	6.0	-2.2	7.6	40.4
13	M06-2X	5.0	7.1	4.6	6.0	4.6	2.1	6.2	44.6	4.8	3.9	6.6	33.1
14	PW6B95	4.5	5.8	5.1	6.5	5.5	-2.8	7.7	48.6	4.8	-0.7	6.1	33.9
15	B2-PLYP-D	3.7	4.8	4.5	6.1	6.2(7.9) ^a	-5.6	8.4	38.7	4.1	-2.6	5.5	29.7
						WFT							
16	HF	24.0	29.6	28.0	37.0	26.6	-23.0	33.6	133.2	26.1	-22.4	33.7	158.7
						MAD	MD	rmsd	$\Delta_{\text{Min-Max}}$				
17	CCSD/cc-pVQZ					5.6	-5.2	7.7	34.3				
18	CCSD(T)/cc-pVDZ					14.2	-13.9	18.2	78.3				
19	CCSD(T)/cc-pVTZ					5.5	-5.3	7.0	24.6				
20	CCSD(T)/cc-pVQZ					2.6	-2.5	3.4	11.8				
21	CCSD(T)/cc-pV(DT)Z					2.8	-2.4	3.8	17.8				

^a Values without DFT-D²⁶ dispersion correction in parentheses.

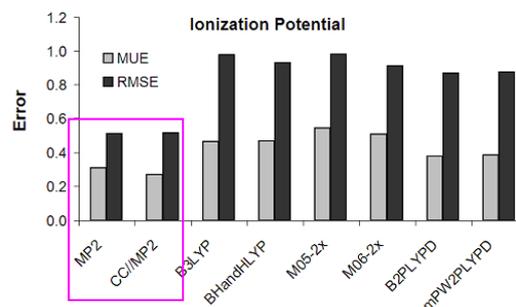
*Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)**Química Cuántica*

Figure 3. Mean unsigned errors (MUE) and root mean square errors (RMSE) for IE of the free molecules with respect to the values recommended by the National Institute of Standards and Technology (NIST).³³

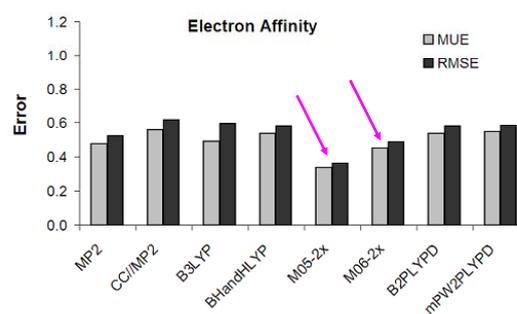
*Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)**Química Cuántica*

Figure 4. Mean unsigned errors (MUE) and root mean square errors (RMSE) for EA of the free molecules with respect to the experimental values provided in Table 2S.