

Las aproximaciones modernas de la teoría del funcional de la densidad están mal diseñadas para calcular propiedades moleculares

Prof. Eduard Matito

*Donostia Inter. Physics Center (DIPC), Donostia, Euskadi, Spain. Ikerbasque
Foundation for Science, Bilbao, Euskadi, Spain*

ematito@dipc.org

Mostramos que las propiedades de moléculas con modos de baja frecuencia calculadas con aproximaciones de la teoría del funcional de la densidad (DFAs, por sus siglas en inglés) sufren oscilaciones espurias a lo largo de la coordenada de desplazamiento nuclear [1]. En ocasiones, este problema puede aliviarse utilizando rejillas de integración extensas, lo que compromete la favorable relación costo-precisión de las DFAs. Dado que las oscilaciones espurias son difíciles de predecir o identificar, las DFAs están expuestas a errores importantes en el cálculo de intensidades y frecuencias de espectros IR y Raman, así como en otras propiedades moleculares [2,3].

Utilizando análisis espectral de Fourier y técnicas de procesamiento digital de señales, identificamos y cuantificamos el error debido a estas oscilaciones en 45 DFAs ampliamente utilizadas, indicando si los funcionales de intercambio o de correlación son responsables de dicho error [4]. Finalmente, mostramos que las oscilaciones espurias ocurren porque las DFAs para la energía de intercambio-correlación están mal diseñadas, presentando oscilaciones espurias locales en la densidad de energía de intercambio-correlación. Presentamos una modificación de los funcionales B97 y ω B97XD, que reduce drásticamente las oscilaciones espurias, preservando la precisión de los funcionales originales [5]. Esta última estrategia puede aplicarse al diseño de DFAs modernas que no sufran de este problema.

[1] Sitkiewicz, S.P.; Zalesny, R., Ramos-Cordoba, E., Luis, J.M., Matito, E.; "How reliable are density functional approximations to compute vibrational spectroscopies?" *J. Phys. Chem. Lett.* 2022, 13, 5963.

[2] Zalesny, R. *et al.* "Can Density Functional Theory Be Trusted for High-Order Electric Properties? The Case of Hydrogen-Bonded Complexes." *J. Chem. Theory Comput.* 2019, 15, 3570.

[3] Sitkiewicz, S.P.; Matito, E.; Luis, J.M., Zalesny, R.; "Pitfall in simulations of vibronic TD-DFT spectra: Diagnosis and assessment." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, 25, 30193.

[4] Sitkiewicz, S.P.; Ferradás, R.R.; Ramos-Cordoba, E.; Zalesny R.; Matito, E.; Luis, J.M.; "Spurious Oscillations Caused by Density Functional Approximations: Who is to Blame, Exchange or Correlation?" *J. Chem. Theory Comput.* 2024, 20, 3144.

[5] Paulau, A.; Luis, J.M.; Salvador, P.; Ramos-Cordoba, E.; Matito, E.; Modern density functional approximations ill-designed to compute molecular properties, *in preparation*.