

Titlul:

Analize critice și dezvoltări teoretice fundamentale în chimia computațională

Cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2016-0689

Nr. contractului: 108

Durată: 2017-2019 (30 de luni)

Buget: 850.000,00

Finantare: UEFISCDI

Rezumat:

Avansăm o curajoasă revizuire a unor fundamente ale chimiei computaționale, considerând aspecte conceptuale și tehnice ale seturilor de bază și contribuții inovatoare în Teoria Funcționalului Densității (DFT).

Orbitalele de tip Gaussian (GTOs) vin, din zorii chimiei computaționale, ca înlocuitori ai funcțiilor de tip Slater. Compromisul făcut în acest sens a rămas, între timp, ascuns și ignorat, întrucât intensă rutină în GTO a părut un garant tacit al calității. Totuși, handicapul și limitările seturilor GTO sînt serioase, denunțate în acest proiect, urmînd un plan rațional de amendare a situației. O chestiune majoră este limitarea factorilor radiali la puteri r^l , fixate de numărul cuantic secundar l al unui strat dat, impietind descrierea profilurilor radiale ale nivelurilor orbitale superioare. Bazele considerate bogate sînt supradimensionare, spre a compensa aceste deficiențe, în timp ce introducerea factorilor radiali de ordin superior ar fi o mai bună alternativă. Am proiectat o strategie de a trasa seturi de bază punînd în ecuație termenii spectrali, cu ajutorul integralelor Slater-Condon produse prin facturizare radial-angulară (o regularitate eludată în practica GTO).

În DFT, punctăm inconsistențele rezultînd din Aproximația Densității Locale (LDA) ce presupune un gol-de-schimb sferic, valabil pentru gazul electronic omogen, dar încălcînd simetria atomului, cînd este plasat în poziție general acentrică. Metodele corectate de gradient ameliorează doar parțial acest efect. Propunem un nou principiu, impunînd, pentru atomi, un gol schimb-corelație în forma de crustă sferică și profil „cusp” acut. Luînd energia corpului atomic ca o funcție continuă a populației pe straturi, trasăm strategii inedite de a testa derivate de tip DFT ale energiei, bazate pe spectroscopia experimentală sau calcule multi-configuraționale. Principiul conduce la o nouă generație de metode approximate de tip Density Functional Tight Binding (DFTB), potrivite pentru sisteme la nanoscală.