

Rezumat/Obiective:

Avansăm o curajoasă revizuire a unor fundamente ale chimiei computaționale, considerînd 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, întrucît intensa 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, împiedicînd descrierea profilurilor radiale ale nivelurilor orbitale superioare. Bazele considerate bogate sînt supradimensionate, 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 factorizare 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.

Obiective

Proiectul revizitează și revizuieste componente fundamentale ale chimiei computaționale, avînd două ramuri mari, dedicate seturilor de bază (notate în text Obj. D.2.1.1-D.2.1.5) și funcționalelor densității, formulate și ca funcții al sarcinii și populației electronice (Obj. D.2.2.1-D.2.2.4).

Astfel, urmărim:

-Punctarea critică a neajunsurilor bazelor gaussiene în uz. Problema nu este în partea exponențială, cît în limitarea factorilor radiali la puteri r^l , unde l este numărul cuantic secundar al stratului, fiind necesară o plajă mai largă de termeni r^k (cel puțin, $k=0..l$)

-Conceperea algoritmilor și scrierea codurilor (în variate limbaje de programare) pentru producerea unor noi seturi de bază, de tip Gaussian și Slater. Inițial se va aborda problema atomului hidrogenoid, tratînd apoi, succesiv, serii din sistemul periodic.

-În cadrul teoriei funcționalului densității (DFT) încercăm a elimina dependența de aproximația densității locale, nepotrivită situației atomului, propunînd o formă de crustă sferică a golului Fermi. Elaborarea teoriei, scrierea algoritmilor și testarea metodelor.

-Elaborarea și testarea unei versiuni semiempirice a DFT în care dependența de densitate este simplificată în forma funcțiilor de sarcină și populație pe straturile atomilor în moleculă.

Obiective - etapa 2017

Etapa 1 -Verificarea critică a seturilor de baza în uz.

Testarea limitelor metodelor Densitatii Functionale (DFT)

Act. 1.1 - Anuntarea problemelor existente cu bazele in uz. (Obj.D.2.1.1)

Testarea performantelor spectrale ale bazelor de tip Gaussian existente pentru atomul de hidrogen.

Act 1.2 - Verificarea performanțelor bazelor existente si limitelor DFT pentru ioni metalici de tip d si f. Calcule non-standard de cimp al liganzilor si interactii de schimb prin metode CAS si DFT in sisteme d-f. Corelatii cu parametri Slater-Condon.

-1 Articol ISI

-Participare la conferint

Obiective - etapa 2018

Act. 2.1 Conceperea și scrierea algoritmilor pentru tratarea atomului cu mai mulți electroni în cadrul teoriilor funcțiilor de undă și funcționalului densității. (Obj. D.2.1.1 și D.2.1.2).

Act. 2.2 Optimizarea unor noi seturi de bază de tip Gaussian pentru primele serii de atomi ușori. (Obj. D.2.1.2).

Act. 2.3 Optimizarea unor noi seturi de bază de tip Slater pentru primele serii de atomi ușori. (Obj. D.2.1.3) Relația cu seturi de bază numerice. (Obj. D.2.1.5).

Act. 2.4 Realizarea corelației între seturile de bază și parametrii Slater-Condon intra- și inter-straturi atomice (Obj. D.2.1.4).

Act. 2.5 Ajustarea de seturi de bază pentru elemente de tip d și f prin reproducerea optimală a spectrelor atomice și parametrilor Slater-Condon, din date experimentale (Obj. D.2.1.4).

Act. 2.6 Corelații între datele structurale calculate și experimentale (geometrie moleculară, spectre magnetism) (Obj. D.2.1.4).

-1 Articol ISI

-Capitol în carte publicată la o editură internațională

-Participare la conferințe.

Obiective - etapa 2019

Act 3.1 – Elaborarea teoriei unui nou tip de funcțional de densitate, respectând simetria sferică a atomului. (Obj. D.2.2.1).

Act 3.2 – Elaborarea codurilor de tratare a atomilor cu noile forme ale funcționalului densității în seturi de bază de tip Gaussian, Slater sau numeric pentru serii extinse de atomi. (Obj. D.2.2.2)

Act 3.3 – Implementarea noilor tipuri de funcționale de densitate în rutinele unui cod open-source. (Obj. D.2.2.1 - D.2.2.2)

Act 3.4 – Corelație între datele structurale calculate și experimentale (geometrie molecular, spectre magnetism). Relaționarea cu parametrii Slater-Condon. (Obj. D.2.2.3)

Act 3.5 – Elaborarea teoriei unui varietăți semiempirice a DFT, bazate pe energia corpurilor atomice ca funcție de sarcini și populații. (Obj. D.2.2.4)

Act 3.6 – Parametrizarea teoriei semiempirice DFT cu date de spectroscopie atomică, experimentale și calculate. (Obj. D.2.2.4 - D.2.2.5)

Act 3.7 – Implementarea noilor tipuri de seturi de bază în rutinele unui cod open-source. (Obj. D.2.1.2)

- 3 Articole ISI

-Participare la conferințe