

# Analize critice și dezvoltări teoretice fundamentale în chimia computațională

Acronim: CRAFT

Raport științific, 2017-2019

## I. Verificarea critică a seturilor de baza în uz. Testarea limitelor metodelor Densității Funcționale (DFT).

### I.A. Anunțarea problemelor existente cu bazele în uz. Testarea performanțelor spectrale ale bazelor de tip Gaussian existente pentru atomul de hidrogen

Chimia computațională<sup>1</sup> este o ramură distinctă a științelor fundamentale moderne și o contra-parte valoroasă a științelor aplicate ale materialelor, furnizând explicații și predicții, ca ghid pentru atingerea proprietăților dorite. Vasta majoritate a calculelor cuanto-chimice e bazată pe așa-numitele orbitale de tip Gaussian (Gaussian Type Orbitals -GTOs)<sup>2</sup>, ce reprezintă "betonul și oțelul" actualei dezvoltări a acestui câmp. Opțiuni alternative, precum orbitalele de tip Slater (Slater Type Orbitals -STOs) sînt rar folosite, în ciuda faptului că acestea ar reprezenta o alegere conceptual ratională. În problemele stării solide, dar aplicabil de asemenea (în anume circumstanțe) și la nivel molecular, undele plane (Plane Waves-PW) sînt adesea folosite.

Vom lansa aici o atenționare asupra problemelor drastice și limitărilor ascunse în utilizarea seturilor de bază gaussiene. Un test important al seturilor de bază este dat de cazul atomului de hidrogen, pentru care sînt cunoscute soluții analitice. În cadrul ecuației lui Schrödinger nerelativiste, funcțiile orbitale sînt date de polinoamele Laguerre, ce pot fi descrise drept combinații de componente  $r^k \cdot \exp(-Z \cdot r/n)$ , cu  $k$  rulînd de la 0 la  $n-1$ , pentru un număr cuantic  $n$  dat ( $Z$  fiind sarcina nucleară a atomului mono-electronic). Valorile proprii sînt  $E_n = -Z/(2n^2)$ , indiferent de numărul cuantic secundar  $l = 0, \dots, n-1$  subsecvent unui indice  $n$ . Din această scurtă descriere se poate întrevădea abordarea "inginerească" a problemei funcțiilor de undă ale atomului de hidrogen. Anume, chiar fără a ști de funcțiile Laguerre, avînd doar o sugestie că primitivele  $r^k \cdot \exp(-\zeta \cdot r)$  sînt apropiate de soluțiile căutate, atunci, atare funcții pot fi alese ca bază a reprezentării matriceale corespunzătoare hamiltonianului. Factorii  $r^k$ , avînd  $k > 0$  joacă un rol esențial în determinarea la distanță a formei radiale a orbitalelor atomice, anume în poziționarea nodurilor și extremelor la numere cuantice  $n$  relativ mari.

E bine-cunoscut că larga utilizare a GTO în locul STO implică un compromis, dar e tacit perceput că partea ce afectează este folosirea exponențialelor  $\exp(-\zeta \cdot r^2)$  în locul celor  $\exp(-\zeta \cdot r)$ . Totuși, handicapul ascuns este că, adresînd un strat cu număr cuantic  $l$ , funcțiile GTOs implică un cofactor  $r^l$  unic, în locul unei serii  $r^k$ , e.g. rulînd de la  $k=0$  la  $k=n-l-1$ , dacă ne inspirăm de la expansiunea polinoamelor Laguerre în primitive STO. Atunci, spre exemplu, funcțiile GTO de tip  $s$  constau doar într-o combinație lineară de exponențiale pure, fără nici un cofactor  $r^k$ . Aceasta impietează asupra profilelor radiale și a energiilor orbitale. Întrucît problema în lucru are o anumită specificitate, pentru a evita utilizarea întregii mașinării a unui cod de structură electronică, ne-am preparat propriul program pentru hamiltonianul atomului de hidrogen în reprezentare GTO, arătat în Tabelul I.1. Există o largă varietate de baze GTO (e.g. Pople,<sup>3</sup> Ahlrichs,<sup>4</sup> consistente la corelație cc-pv $n$ z,<sup>5</sup> Atomic Natural Orbitals ANO,<sup>6</sup> Effective Core Potential -ECP<sup>7</sup>), cele mai multe fiind deficitare, chiar în cazul atomului de hidrogen.

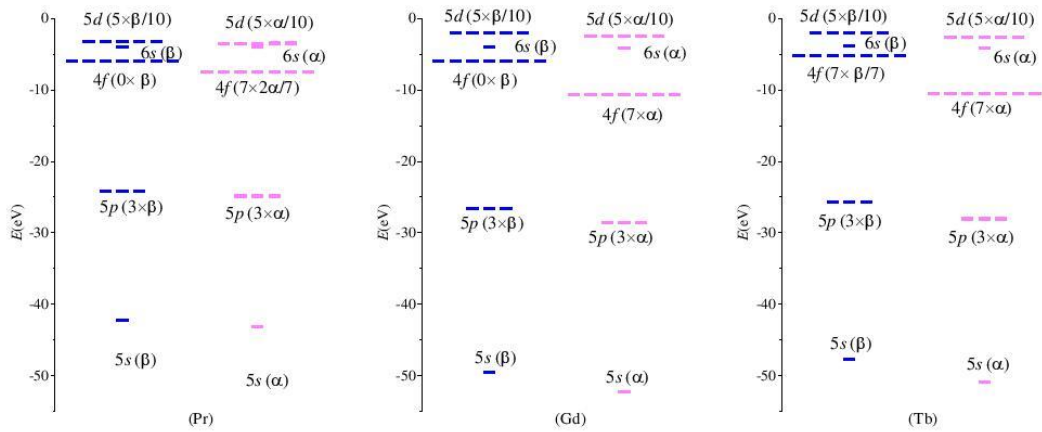
**Tabel I.1.** Cod Matlab-Octave pentru calculul atomui H în baze GTO generale (date ca fisier de input).

<pre>function [leig,e,c]=readgto1(filename) % e.g. filename='h-cc-pv5z.gto' fid=fopen(filename,'r'); titlel=fgetl(fid); linegto=fgetl(fid); endtest=length(findstr(linegto,'*')); nfct=0;nprim=0; while endtest==0 nfct=nfct+1; aaa=sscanf(linegto,'%s %i %g ',3); if char(aaa(1))=='S'   char(aaa(1))=='s' lshell=0; elseif char(aaa(1))=='P'   char(aaa(1))=='p' lshell=1; elseif char(aaa(1))=='D'   char(aaa(1))=='d' lshell=2; elseif char(aaa(1))=='F'   char(aaa(1))=='f' lshell=3; elseif char(aaa(1))=='G'   char(aaa(1))=='g' lshell=4; elseif char(aaa(1))=='H'   char(aaa(1))=='h' lshell=5; elseif char(aaa(1))=='I'   char(aaa(1))=='i' lshell=6; elseif char(aaa(1))=='K'   char(aaa(1))=='k' lshell=7; else lshell=-1; end ngto=aaa(2); lfct(nfct)=lshell; for i=1:ngto ac= fscanf(fid,'%g %g ',2); aexp(i)=ac(1); cexp(i)=ac(2); nprim=nprim+1; bas(nprim,1)=lshell+1; bas(nprim,2)=lshell; bas(nprim,3)=ac(1); cgto(nprim,nfct)=ac(2); end linegto=fgetl(fid); endtest=length(findstr(linegto,'*')); end % eig(hmat, smat) [c0,e0]=eig(hmat, smat); snl=diag(power(diag(c0'*smat*c0),-1/2)); c1=c0*snl; [e1,iord]=sort(diag(e0)); c2=c1(:,iord);  rmin=0; rmax=10; dr=0.05; r=rmin:dr:rmax;  for k=1:length(r) for i=1:nprim rbas(i,k)=rgto(bas(i,1),bas(i,3),r(k)); end:end rbasl=cgto'*rbas; end</pre>	<pre>ca=smat^(1/2)*c2; leiga=diag(ca'*diag(lfct)*ca); ea=e1; [leiga,ea] e=e'; [leig,e] reigl=c3'*rbasl; plot(r,reigl) c=smat^(1/2)*c3; leig=diag(c'*diag(lfct)*c);  reig=c2'*rbasl; kont=0; for i=1:nfct sg=1; if max(abs(reig(i,:)))==max(-(reig(i,:))) sg=-1; end c2(:,i)=sg*c2(:,i); if el(i)&lt;=0 kont=kont+1; c3(:,kont)=c2(:,i); e(kont)=el(i); end %disp(bas) Z=1; ngto=inline('sqrt((2^(3/2+n)*a^(1/2+n))/gamma(1/2+n))','n','a'); rgto=inline('sqrt((2^(3/2+n)*a^(1/2+n))/gamma(1/2+n))*power(r,n-1)*exp(-a.*r^2)','n','a','r');  for i=1:nprim for j=1:nprim n1=bas(i,1);l1=bas(i,2);a1=bas(i,3); n2=bas(j,1);l2=bas(j,2);a2=bas(j,3); if l1==l2 ; l=1;  s=(gamma((1/2)*(n1+n2+1)))/(a1+a2)^((1/2)*(n1+n2+1))*sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))/(gamma(n1+1/2)*gamma(n2+1/2))); h=((a2^2*(1+1^2+n1-n1^2)+a1*a2*(-1+2*1+2*1^2+n1+n2+2*n1*n2)+a1^2*(1+1^2+n2-n2^2))*gamma((1/2)*(-1+n1+n2))-2*(a1+a2)^(3/2)*Z*gamma((n1+n2)/2))*... (1/(2*(a1+a2)^((1/2)*(n1+n2+3))))*sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))/(gamma(n1+1/2)*gamma(n2+1/2)));  else h=0;s=0; end hmat0(i,j)=h; smat0(i,j)=s; end end hmat=cgto'*hmat0*cgto; smat=cgto'*smat0*cgto;</pre>
--	---

Tabelul I.A1 din Anexa I arată rezultatele obținute din testarea unei serii extinse, aproape exhaustive, de seturi de bază curente. Un tratament riguros ar trebui să dea doar energii negative,  $-1/(2n^2)$ . Valorile pozitive reprezintă un reziduu al tehnicii aplicate. Toate seturile de bază aproximează rezonabil, sau bine, energia -0.5 a.u. pentru 1s. Vasta majoritate eșuează în a găsi energie negative chiar și pentru nivelul 2s. Bazele cc-pVnZ ( $n=D, T, Q, 5, 6$ ), bine cotate, regăsesc energia negativă a 2s, dar cu o valoare absolută nepotrivită. O surpriză izolată este baza Sadlej+, descriind semnul și valori aproximative pînă la  $n=6$ . Situația punctează către viitoarea reconsiderare urmărită, a bazelor și codurilor de calcul.

## I.B. Verificarea performanțelor bazelor existente și limitelor DFT pentru ioni metalici de tip d și f. Corelații cu parametrii Slater-Condon.

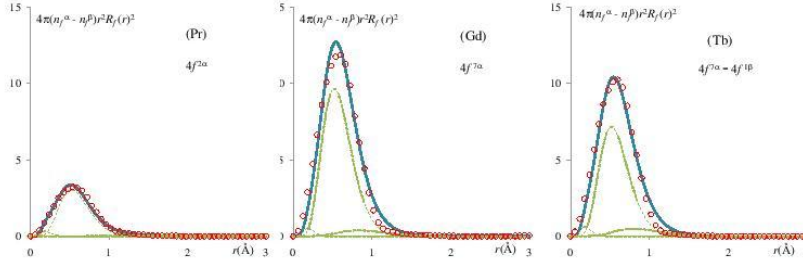
*Metode de unde plane ca sursă pentru profilele radiale ale orbitalilor atomici.* După ce am început cu cel mai simplu atom, hidrogenul, mergem către elemente grele, testînd cealaltă extremă a sistemului periodic. Ne-am dedicat atenția aspectelor metodologice legate de studiul structurii electronice a ionilor și complexilor cu lantanide, folosind, în special, metode bazate pe unde plane. În ciuda simplității aparente, calculele atomice pentru lantanide prezintă câteva aspecte în dezbatere.<sup>8,9</sup> Sîntem interesați, specific, de atom în configurația electronică  $6s^2 5d^1 4f^n$ . În cadrul metodei computaționale alese, unde plane proiectate augmentat (projected augmented wave -PAW), folosind codul VASP,<sup>10</sup> configurația atomilor de lantanide este  $[\text{Xe}]5s^2 5p^2 6s^2 5d^1 4f^n$ , electronii din miezul  $[\text{Xe}]$  fiind înlocuiți cu potențiale efective.



**Figura I.1.** Nivelele orbitale ale atomilor de lantanid selectați: Pr, Gd și Tb, calculate prin metoda DFT (funcțional PBE) în opțiunea gamma-zero, cu codul VASP, controlînd specific configurația non-*aufbau*.

Am considerat polarizarea de spin doar pentru nivelele f, în timp ce electronii din 4s și 5d sînt împerecheați pe nivelele lor. Pentru a menține natura sferică a atomilor, au fost luate în considerare ocupări fracționare pentru seturile incomplete de orbitale degenerate. Anume, pentru nivelul  $f^n$ , fiecare orbital atomic (AO) ar trebui să aibă o ocupație  $n/7$ . Pentru elementele din prima jumătate a seriei lantanidelor ( $n < 7$ ) sînt  $n/7$  electroni  $\alpha$ , iar subsistemul  $\beta$  este gol. De exemplu, ionului Pr(III) care are configurația electronică  $f^2$ , îi corespunde o populație de  $2/7 \sim 0.285714$  pe fiecare orbital atomic  $f$  de tip  $\alpha$ . La mijlocul seriei, Gd(III) are o ocupație întregă a AO, cu  $n=7$  și stratul f semiocupat,  $f^{7\alpha}$ . După mijlocul seriei, este păstrată subconfigurația  $f^{7\alpha}$ , ocuparea fracționară trecînd în partea  $\beta$ . De exemplu, ionul Tb(III), avînd configurația  $f^8 = f^{7\alpha} f^{1\beta}$  are  $1/7 \sim 0.142857$  electroni în fiecare orbital f de tip  $\beta$ . În toate cazurile, nivelul exterior 5d este considerat fără spin, folosind ocuparea fracționară avînd configurația  $0.5\alpha + 0.5\beta$ , electronul  $d^1$  fiind considerat în modul restrictiv. În figura I.1 sînt selectate câteva cazuri: atomii Pr, Gd și Tb. Practic, toate sistemele sînt non-*aufbau*, din moment ce orbitalele superioare 5s și 4d sînt populate, deasupra orbitalelor f partial ocupate sau vacante. Pentru atomul de Pr, acest lucru se întîmplă în ambele subsisteme  $\alpha$  și  $\beta$  (considerînd partea ocupată  $f^{2\alpha}$  și virtuală  $f^{0\beta}$ ). La semi-ocupare (i.e. Gd), sau după aceasta (Tb-Yb), situația non-*aufbau* este doar pentru electronii  $\beta$ . Am realizat calculele non-*aufbau* cu ajutorul cuvintelor cheie potrivite (FERWE și FERDO din VASP). Am verificat că secvențele non-*aufbau*, i.e.  $\{1,3,0,1,0.5\}$  pentru  $\beta$ - $\{5s,5p,4f,6s,5d\}$  pentru Pr(III) sau Gd(III) sînt mai joase energetic decît

seriile *aufbau* reordonate {5s,5p, 6s,5d 4f}, evitând deplasarea nivelului  $\beta$ -f deasupra orbitalelor ocupate. Deoarece proprietățile optice și magnetice în sistemele lantanidice, interesante în scopuri aplicative, se datorează caracteristicilor atomice, merită să ne concentrăm asupra detaliilor orbitalilor atomici f.



**Figura I.2.** Profilul radial al diferenței densității de spin, însumând 2 electroni pentru Pr, 7 electroni la Gd și 6 electroni în cazul atomului de Tb (proporțional cu aria de sub curbe). Rezultatele din calculele atomice VASP sînt reprezentate prin cercuri, iar linia continuă corespunde fitării cu o combinație de trei primitive de tip Slater (STO), reprezentate de linii punctate.

Un rezultat interesant, extras din calculul de mai sus, este profilul radial al părții sferice din volumul ocupat de electronii f. Acesta fost obținut din hărțile densităților de electroni  $\alpha$  minus  $\beta$ , fiind complet reprezentativ pentru stratul f. Profilul radial determinat prin calculele de unde plane ne permite să fixăm AO 4f (fără noduri) ca o combinație a orbitalilor de tip Slater (STOs) și, de aici, estimarea parametrilor bielelectronici Slater-Condon, care vor furniza parametrii Coulomb ( $U$ ) și de schimb ( $J$ ) care trebuie utilizați într-o schemă DFT+U. Astfel, cu funcțiile următoare:

$$R_{STO}(n, \zeta, r) = N_{STO}(n, \zeta) \cdot r^{n-1} \exp(-\zeta \cdot r), \quad N_{STO}(n, \zeta) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} \quad (I.1)$$

orbitalele atomice sînt obținute drept combinații liniare de STOs:

$$R_{AO}(r) = \sum_{i=1}^N a_i R_{STO}(n, \zeta, r) \quad (I.2)$$

Luînd pentru nivelul 4f trei componente cu  $n=4$ , pentru atomii selectați, parametrii rezultați sînt prezentați în Tabelul I.2.

**Tabelul I.2.** Parametrii stratului f obținuți prin calcule de tip unde-plane pentru lantanidele selecționate. Coeficienții ( $a_i$ ) și exponenții ( $\zeta_i$ ) celor trei primitive STO pentru fitarea profilului radial și estimarea parametrilor de interacție electron-electron Slater-Condon ( $F_k$ ).

	Pr	Gd	Tb
$a_1$	0.16784	0.10800	0.13298
$a_2$	0.84917	0.80185	0.74674
$a_3$	0.20868	0.19800	0.24380
$\zeta_1$	11.396	11.514	11.464
$\zeta_2$	4.043	4.080	4.065
$\zeta_3$	1.465	2.546	2.642
$F_0(\text{cm}^{-1})$	170997.17	171793.78	170254.73
$F_2(\text{cm}^{-1})$	368.15	393.86	383.14
$F_4(\text{cm}^{-1})$	48.35	52.79	51.04
$F_6(\text{cm}^{-1})$	5.18	5.70	5.50

Nivelul 4f tratat printr-o singură exponențială  $r^3 \exp(-\zeta r)$  conduce la următorii parametri Slater-Condon analitici :

$$F_0 = \frac{26333}{131072} \zeta, \quad F_2 = \frac{459}{917504} \zeta, \quad F_4 = \frac{697}{10092544} \zeta, \quad F_6 = \frac{697}{5622988} \zeta. \quad (I.3)$$

Raportul relativ al parametrilor, în ordinea creșterii indicelui  $k$ , este 26580.8:66.2:9.1:1. Pentru AO multi-exponențiale, expresiile devin mai complexe, dar încă rezolvabile. Apoi, cu parametrii radiali fițați se pot obține cantitățile Slater-Condon. Valorile calculate sînt relativ apropiate de cele experimentale, mai ales avînd în vedere că metodele tradiționale bazate pe funcții gaussiene conduc la o supraestimare sistematică a parametrilor  $F_k$ . Experimentele spectrale nu permit determinarea parametrului  $F_0$  (care dă o deplasare comună a tuturor termenilor spectrali). Pentru Pr(III), valorile experimentale ale parametrilor  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$  sînt, 316.7, 58.7, 5.5, (toate în  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>11</sup> Aceste cantități sînt comparabile cu cele estimate aici: 368.15, 48.35, 5.18 (în  $\text{cm}^{-1}$ ). Așa cum am menționat, metodele multiconfiguraționale bazate pe gaussiene supraestimează valorile parametrului  $F_2$ , avînd de exemplu, pentru Pr(III), valorile 439.9, 56.5, 6.0 ( $\text{cm}^{-1}$ ) folosind baza de tipul SBKJC, coroborat cu potențiale efective ale electronilor din miez, și valorile 431.8, 55.7, 5.9 ( $\text{cm}^{-1}$ ) atunci cînd s-a folosit baza SARC pentru toți electronii.

#### *Calculare non-standard de cîmp al liganzilor și interacții de schimb prin metode CAS și DFT în sisteme d-f.*

În cele ce urmează vom testa proprietăți modulate de calitatea setului de bază, anume parametrii de cîmp al liganzilor (Ligand Field -LF) și de cuplaj de schimb.<sup>12</sup>

Am considerat problema cuplajului de schimb d-f în sistemul binuclear Cu-Gd,<sup>13</sup> tratată prin metoda Broken Symmetry (BS)<sup>14,15</sup>. Pentru un complex Cu-Gd, metoda BS constă în două calcule nerestricțive, cu proiecțiile de spin  $S_z(\text{HS}) = 7/2 + 1/2 = 4$  și  $S_z(\text{BS}) = 7/2 - 1/2 = 3$  pentru așa-numitele stări de "spin înalt" (High Spin-HS) și de "simetrie ruptă" (Broken Symmetry-BS). Calculele s-au realizat cu ajutorul codului GAMESS,<sup>16</sup> folosind potențiale efective pentru miez și setul de bază SBKJC pentru Gd, în timp ce pentru Cu, baza 6-311G\*, iar pentru atomii C sau H, setul 6-31G. Structura moleculară este luată din sistemul experimental Cu-Tb,<sup>17</sup> presupunînd același schelet și pentru Cu-Gd. S-au efectuat calcule de teoria funcționalului densității (Density Functional Theory-DFT)<sup>18</sup>, în folosind funcționalul B3LYP.

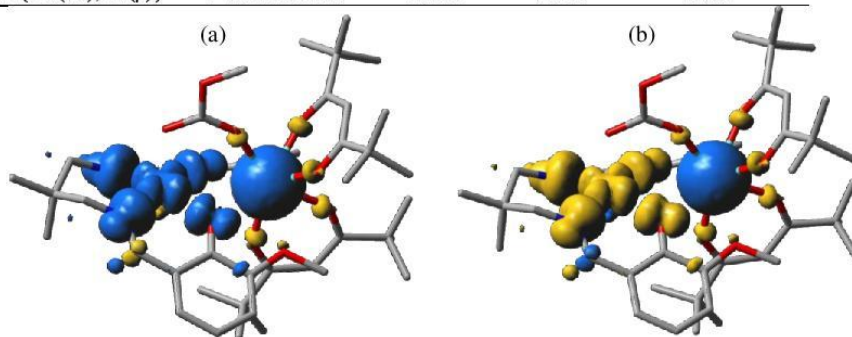
Considerăm două calcule ale, căror populații de spin pe centrele Cu și Gd reflectă inversarea de spin. Constanta cuplajului de schimb este obținută prin extragerea valorii energiei,  $E$ , și a valorii de așteptare a pătratului spinului,  $\langle S^2 \rangle$ , din calculele DFT nerestricțive, utilizînd formula Yamaguchi-Onishi<sup>19</sup>:

$$J = \frac{E_{BS} - E_{HS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (I.4)$$

Parametrul de schimb estimat cu B3LYP,  $J_{\text{CuGd}} = +1.85 \text{ cm}^{-1}$ , este în acord cu cel experimental,<sup>13</sup>  $J_{\text{CuGd}} = +2.1$  (în formalismul cu Hamiltonianul de schimb ca  $\hat{H} = -2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ ). Populația de spin Mulliken din tabelul I.2 atestază faptul că metoda computațională este în acord cu tratamentul BS, avînd valori asemănătoare configurațiilor  $\{\text{Gd}(7\alpha), \text{Cu}(\alpha)\}$  vs.  $\{\text{Gd}(7\alpha), \text{Cu}(\beta)\}$  pentru stările HS vs. BS. Această situație este bine indicată și de densitățile de spin ilustrate în figura 3. Se observă că hărțile de densitate sînt similare, în conturul absolut, dar BS are spinul inversat în jurul atomului de Cu. O parte din densitatea de spin de tip d din sfera de coordinare este delocalizată pe atomii din vecinătate. Densitatea de spin de pe centrul f este aproape perfect sferică, situație compatibilă cu simetria stratului pe jumătate ocupat.

**Tabellul I.3.** Detalii ale calculului teoretic BS-DFT cu funcționalul B3LYP pentru sistemul Cu-Gd

Stare	Energie (unități atomice)	$\langle S^2 \rangle$	Populația de spin Mulliken	
			Gd	Cu
HS{Gd(7 $\alpha$ ),Cu( $\alpha$ )}	-4440.30370943	20.013	7.030	+0.727
BS:{Gd(7 $\alpha$ ),Cu( $\beta$ )}	-4440.30365016	13.013	7.028	-0.725



**Figura I.3.** Harta densității de spin pentru calculele B3LYP pe complexul Cu-Gd: (a) situația HS, (b) cazul BS. Suprafața este trasată la  $0.001e/\text{Å}^3$ , în albastru densitatea de spin  $\alpha$  și în galben densitatea de spin  $\beta$ .

Pentru a confirma relația rezultatelor obținute cu factorii setului de bază, am urmat paradigma undelor plane, unde este posibil a mima cazul bazei infinite. Aici am folosit codul VASP, eșantionând spațiul  $k$  numai cu punctul Gamma, focalizându-ne pe aspectele moleculare, nu pe modelul structurii de bandă.

Dacă cluster-ul este plasat într-o cutie cubică de dimensiune 30 Å, un prim set de calcule nu converge. Dimensiunea cutiei se pare a fi prea mare și costul computațional este prohibitiv. De aceea, am decis reducerea cutiei la dimensiunea de 20 Å, și- după ce s-a verificat convergența corespunzătoare și s-au setat parametrii cheie, s-au reluat calculele într-o cavitate mai mare (25 Å – celulă cubică), cu scopul de a evalua efectele dimensiunii celulei. Potențialul folosit (POTCAR) este de tip PBE. Pentru Gd, potențialele de semi-miez al stărilor s și and p sînt incluse ca stări de valență: potențialul pentru Gd are 18 electroni de valență, în configurația electronică  $(5s^2p^6)(4f^7)(6s^25d^1)$ , în timp ce potențialul pentru Cu are 11 electroni de valență, în configurația  $(3d^{10})(4s^1)$ .

Pentru a trata corelația electronică pentru atomii de Gd și Cu, ca procedură standard în DFT, am folosit abordarea GGA+U, în formalismul Dudarev.<sup>20</sup> Am inclus, ca parametru Hubbard, următoarele valori U:  $U_{Gd-f} = 6$  eV,  $U_{Cu-d} = 6$  eV. Pragul de energie (*cut-off*) pentru setul de bază al undelor plane a fost fixat la 400 eV, iar punctul Gamma a fost luat în considerare pentru integrarea în zona Brillouin.

Calculele sînt efectuate mai întii pentru starea paramagnetică (fără polarizare de spin) a clusterului binuclear Cu-Gd, apoi densitatea de sarcină și funcțiile de undă au fost folosite pentru realizarea convergenței celor două stări magnetice, cu polarizare de spin (HS și BS), cu inițializări corespunzătoare a momentelor magnetice atomice pentru atomii de Gd și Cu, și cu limitarea momentelor magnetice totale la valorile preconizate, și anume  $8\mu_B$  pentru starea HS și  $6\mu_B$  pentru starea BS. Din păcate, metoda undelor plane nu oferă valoarea de așteptare a operatorului de spin pătrat, limitîndu-ne la o formulă de tipul Ising în analiza rezultatelor BS:

$$J = \frac{E_{BS} - E_{HS}}{4S_1S_2} \quad (I.5)$$

În cazul nostru, numitorul este egal cu  $4 \times (1/2) \times (7/2) = 7$ . Luînd, comparativ, numitorul de la formulele anterioare de tip Yamaguchi, observăm că este exact 7, asigurîndu-ne că și

estimarea de tip Ising este valabilă. Calculele descrise mai sus duc apoi la o constantă de cuplaj  $J=2.65 \text{ cm}^{-1}$ , relativ apropiată de calculul DFT de tip Gaussian și de valorile experimentale. Apoi, am evaluat efectul mărimii celei de simulare asupra cuplajului de spin magnetic al complexilor Cu-Gd, prin efectuarea aceluiași set de calcule pentru un cluster într-o cutie cu dimensiunea de 25 Å (vezi Tabelul I.4a).

**Tabelul I.4a.** Reglarea cutiei moleculare în calculele PW-BS-DFT.

Marime cub (Å)	20	25
$\Delta E_{\text{BS-HS}}$ (meV)	2.30	2.29
$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2.65	2.64

Se constată o ușoară micșorare a energiei de schimb magnetic ( $\sim 0,4\%$ ), prin mărirea dimensiunii casetei. Aceasta pare o diferență neglijabilă și vom continua să lucrăm cu modelul cutiei de dimensiune 20 Å. Apoi, am evaluat convergența  $\Delta E_{\text{BS-HS}}$  cu privire la valoarea *cut-off*-ul energiei pentru setul de bază al undelor plane utilizat. Am verificat convergența pentru trei valori limită: 350, 400 și 450 eV. (Tabel I.4b).

**Tabelul I.4b.** Efectul potrivirii parametrului *cut-off* în calculele PW-BS-DFT.

En-Cutoff (eV)	350	400	450
$\Delta E_{\text{BS-HS}}$ (meV)	2.32	2.30	2.30
$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2.67	2.65	2.65

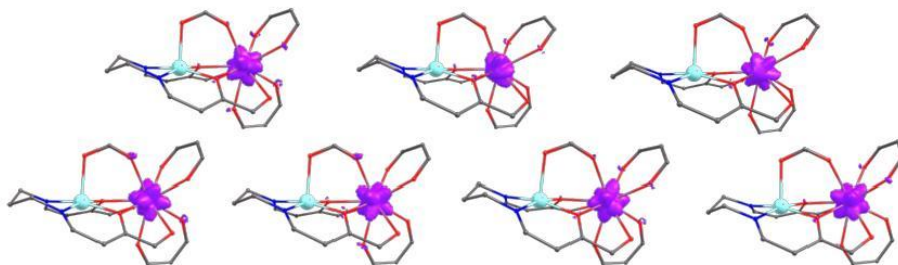
Convergența este atinsă pentru o valoare *cut-off* de 400 eV, folosită în toate calculele. Această valoare poate fi luată ca independentă de bază, în evaluarea cuplajului de schimb. Am evaluat apoi și efectul parametrului de corelație  $U$  pentru schimbul magnetic și am calculat  $\Delta E_{\text{BS-HS}}$  pentru cazurile: GGA (fără corelație inclusă),  $U_{\text{Cu-d}}$ ,  $U_{\text{Gd-f}}$  făcând comparația cu calculul anterior ( $U_{\text{Cu-d}}$  și  $U_{\text{Gd-f}}$ ), după cum se vede în Tabelul I.4c.

**Tabelul I.4c.** Efectul ajustării parametrului corelației Coulombiene în calculele DFT+U.

U-corelație	GGA	$U_{\text{Cu-d}}=6\text{eV}$	$U_{\text{Gd-f}}=6\text{eV}$	$U_{\text{Cu-d}}=U_{\text{Gd-f}}=6\text{eV}$
$\Delta E_{\text{BS-HS}}$ (meV)	0.74	1.23	3.29	2.30
$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0.85	1.42	3.79	2.65

Aici, momentele magnetice totale sînt neschimbate, pentru stările HS și BS, 8 și respectiv 6  $\mu\text{B}$ . Starea magnetică fundamentală este dată de cuplajul fero pentru Cu-Gd, pentru toate cazurile  $U$  considerate, observînd că includerea corelației în centrele Cu și Gd are efecte contradictorii: în timp ce corelația crescută a site-ului Gd favorizează în mod clar cuplajul fero ( $\Delta E$  trece de la 0.74 la 3.29 meV), includerea corelației  $U$  pentru Cu favorizează calea de schimb antiferomagnetic ( $\Delta E$  se reduce la 2.30 meV).

Vom explora în continuare limitele abordării DFT, încercînd a produce diferite componente, originînd din efectul scindării în cîmp de liganzi (Ligand Field -LF)<sup>21</sup> a multipletului  $^7F$ , folosind ca pîrghie permutarea orbitalelor inițiale. Anume, luînd orbitalele naturale generate de calculul pentru Cu-Gd (i.e. manipulînd post-computațional funcții avînd ocupare aproximativ 1.0, în format restrictiv), preparăm initializarea input-ului în cîteva moduri, rulînd orbitalul electron  $\beta$  al configurației  $f^8$  a Tb(III). În acest mod, investigăm posibilitatea de a mima natura de multiplet, dacă stările cu orbitali de start diferiți converg către soluții distincte. Faptul că obținem configurații diferite în aceste procese SCF e ilustrat în figura I.4, luînd hărțile de diferență de densitate în raport de referința Cu-Gd. Considerăm această manieră globală de caracterizare, întrucît electronul  $\beta$  de tip  $f$  este distribuit între cîteva orbitale moleculare și nu există procedeu simplu de caracterizare orbitală grafică.



**Figura I.4.** Diferențe de densitate obținute scăzând densitatea totală a sistemului Cu-Gd din seria corespunzătoare diferitelor configurații orbitale ale congenerului Cu-Tb. Formele suprefețelor (contururi cu șase sau opt lobi) sugerează găzduirea electronului  $\beta$  în MO de tip  $f$ , când se compară sistemele  $f^8$  și  $f^7$ .

**Tabel I.5.** Emularea DFT a nivelelor asociate cu scindarea Ligand Field a termenului  $^7F$  al Tb(III), inițiind calculele DFT cu orbitale permutate. Comparativ, sînt ilustrate datele CAS.

	DFT				CAS		
	$\Delta E_{HS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E_{BS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		$\Delta E_{HS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E_{BS}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$J$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	0.0	9.5	1.59		0.0	5.3	0.76
2	170.6	180.4	1.62		11.7	16.7	0.72
3	228.5	238.2	1.61		211.0	216.1	0.73
4	259.4	270.4	1.84		272.5	277.5	0.72
5	363.1	373.3	1.70		597.7	602.6	0.70
6	1517.9	1531.1	2.21		626.3	632.2	0.85
7	2363.9	2375.1	1.87		813.8	819.6	0.83

Pentru fiecare din cele șapte configurații luate ca surrogat al nivelelor termenului  $F$ , am considerat calcule HS și BS, controlînd polarizarea de spin pe centrul de cupru. Energiile configurațiilor (vezi Tabelul I.5) într-o stare de spin data (HS or BS), formează o serie măsurînd scindarea LF a stratului  $f$  pe centrul Tb. Spațierile între energiile HS și BS la o anumite configurație dau constanta de cuplaj de schimb. E interesant a vedea că magnitudinea parametrilor de cuplaj e aproape aceeași pe toate cele șapte stări de tip LF. Scindările LF, totală sau successive, sînt supra-estimate, în comparație cu ordinul de mărime așteptat (scindare totală de cîteva sute de  $\text{cm}^{-1}$ ). Probabil cauza stă în faptul că, în cadru nerrestrictiv, separația energiilor orbitale  $\alpha$  și  $\beta$  nu este conformă paradigmei modelării LF. În schimb, metodele CAS (*Complete Active Space*) regăsesc regimul LF.



## II. Reconstrucția seturilor de bază. Noi baze, la nivel conceptual și tehnic.

### II.A. 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)

Pentru a aborda obiectivele îndrăznețe ale proiectului, trebuie să concepem propriile noastre coduri, deoarece îmbunătățirile preconizate depășesc oferta programelor existente pentru atomi și molecule. Pentru a atinge generalitatea completă în cadrul teoriei funcțiilor de undă, procedura trebuie să fie echivalentă cu stările mediate pe spații active complete (Complete Active Space- CAS), cu ocupări arbitrare ale straturilor atomice. În cazul atomului, medierea stărilor asigură obiecte cu simetrie sferică. Procedura poate fi convertită în optimizare orbitală de tipul self-consistent field (SCF), admițând numere de ocupare generale,  $p_{li}$ , pe întregul set de straturi, unde  $l$  indică numărul cuantic și  $i$  numără repetarea tipului de strat dat:

$$E = \sum_l \sum_i p_{li} h_{li} + \sum_l \sum_i \left\{ \frac{1}{2} p_{li} (p_{li} - 1) F_{li li}^0 + e_x [p_{li}, p, \sigma_{li}, J_{li li}] \right\} + \sum_{l \leq l'} \sum_{i \neq i'} \left\{ p_{li} p_{l'i'} \left( F_{li l'i'}^0 - \frac{1}{2} J_{li l'i'} \right) - 2 \sigma_{li} \sigma_{l'i'} \cdot J_{li l'i'} \right\} \quad (II.1)$$

Elementele  $h_{li}$  sînt energiile orbitale ale unui electron (părțile cinetice și electron-nucleare),  $F_{li li}^0$  și  $F_{li l'i'}^0$  sînt, respectiv, integralele Coulomb intra- și între-straturi, în timp ce  $J_{li li}$  și  $J_{li l'i'}$  sînt mediile integralelor de schimb. Pentru o sub-configurație  $l^n$ , avînd  $n \equiv p_{li}$  electroni în stratul  $li$ , mai exact cu  $n_\alpha$  particule cu spinul în sus și  $n_\beta$  particule cu spinul în jos, variabila  $\sigma_{li} = (n_\alpha - n_\beta)/2$  denotă spinul net al stratului. Cantitățile de spin distribuite pe strat se adună, formînd spinul total al atomului  $S = \sum_l \sum_i \sigma_{li}$ .

Un ingredient-cheie în energia atomică totală este schimbul din interiorul unui strat dat, notat  $e_x$  în expresia anterioară. Prin inducție pe o serie de cazuri particulare, am ajuns la următoarea ecuație:

$$e_x[l, p, \sigma, J_{ll}] = -\frac{2l+1}{2l+2} J_{ll} \sigma(\sigma+1) - p \cdot \left( \frac{1}{4} (p-2) + \frac{p-4l-2}{8(l+1)} \right) J_{ll} \quad (II.2)$$

În clasa specială de situații, dar totuși un cadru suficient de mare, cînd toate populațiile de parțiale ale straturilor au aceeași polarizare, partea de schimb se transformă în:

$$e_x[l, p, \sigma, J_{ll}] = -\frac{p}{8(l+1)} [(2l+3)p - 2(4l+3)] J_{ll} - \frac{2l+1}{2l+2} \sigma \cdot (\sigma+1) J_{ll} \quad (II.3)$$

unde  $J_{ll}$  sînt valorile medii ale integralelor de schimb peste toate cuplurile orbitale dintr-un strat dat. Pentru respectivele cazuri s, p, d și f, aceste cantități sînt:

$$J_{ss} = 0 \quad (II.4.a)$$

$$J_{pp} = \frac{1}{5} F_{pp}^2 = 5 F_{pp}^2 \quad (II.4.b)$$

$$J_{dd} = \frac{1}{14} F_{dd}^2 + \frac{1}{14} F_{dd}^4 = \frac{7}{2} (F_2^{dd} + 9 F_4^{dd}) \quad (II.4.c)$$

$$J_{ff} = \frac{2}{45} F_{ff}^2 + \frac{1}{33} F_{ff}^4 + \frac{50}{1287} F_{ff}^6 = 10 F_2^{ff} + 33 F_4^{ff} + 286 F_6^{ff} \quad (II.4.d)$$

ca funcție de parametri radiali Slater-Condon.<sup>22</sup> Sînt două convenții pentru parametri Slater-Condon, cu indicii  $k$  adnotați superior sau la subsol, convertite reciproc de factori specifici. În cazul parametrilor intra-strat, relațiile  $F_{li}^k$  vs.  $F_k^{ll}$  sînt subînțelese din formulele prezentate mai sus. Tabelul 1 prezintă formulele pentru integralele de schimb inter-strat. De menționat că diagonala conține același tip de straturi, dar diferite funcții orbitale.

**Tabel II.1.** Formulele generice pentru integralele de schimb mediate inter-strat.

	s	p	D	F
s	$J_{s_1s_2} = G_{n_1s n_2}^0$			
p	$J_{ps} = J_{sp} = \frac{1}{3} G_{sp}^1$	$J_{p_1p_2} = \frac{1}{3} G_{n_1p n_2p}^0 + \frac{2}{15} G_{n_1p n_2p}^2$		
d	$J_{ds} = J_{sd} = \frac{1}{5} G_{sd}^2$	$J_{dp} = J_{pd} = \frac{2}{15} G_{dp}^1 + \frac{3}{35} G_{dp}^3$	$J_{d_1d_2} = \frac{1}{5} G_{n_1d n_2d}^0 + \frac{2}{35} G_{n_1d n_2d}^2 + \frac{2}{35} G_{n_1d n_2d}^4$	
f	$J_{fs} = J_{sf} = \frac{1}{7} G_{sf}^3$	$J_{fp} = J_{pf} = \frac{3}{35} G_{fp}^2 + \frac{4}{63} G_{fp}^4$	$J_{fd} = J_{df} = \frac{3}{35} G_{fd}^1 + \frac{4}{105} G_{fd}^3 + \frac{10}{231} G_{fd}^5$	$J_{f_1f_2} = \frac{1}{5} G_{n_1f n_2f}^0 + \frac{2}{35} G_{n_1f n_2f}^2 + \frac{2}{77} G_{n_1f n_2f}^4 + \frac{100}{3003} G_{n_1f n_2f}^6$

Integralele Coulomb și cele de schimb sînt descompuse în integrale de patru orbitale cu doi electroni peste elementele primitive ale bazei date. Am investit un efort extins realizînd programe pentru formulele corespunzătoare orbitalilor de tip Slater (STO) și orbitalilor de tip Gaussian (GTO). O integrală bielectronică generală (fie în bazele STO sau GTO) este:

$$R^k(n_a l_a, n_b l_b, n_c l_c, n_d l_d) = \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} R_{n_a l_a}(r_1) R_{n_c l_c}(r_1) R_{n_b l_b}(r_2) R_{n_d l_d}(r_2) \frac{\min(r_1, r_2)^k}{\max(r_1, r_2)^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (\text{II.5})$$

Integralele de tip  $G_{n_a l_a, n_b l_b}^k$  (vezi Tabelul II.1) rezultă din formula de mai sus în cazul  $n_a l_a = n_c l_c$  și  $n_b l_b = n_d l_d$ . În situația  $n_a l_a = n_c l_c = n_b l_b = n_d l_d$ , putem obține integralele  $F_{n_a l_a, n_a l_a}^k$ . Integralele de tip  $F^k$  și  $G^k$  pentru vectorii proprii sînt dezvoltate în elementele generale  $R^k$  peste primitivele din bază.

Din cîte știm, o formulă pentru energia corpului atomic, funcție a numerelor de ocupare generale ale straturilor, nu este prezentată în literatura de specialitate, particularmente, nu în ceea ce privește termenii de schimb intra-strat. Considerațiile de mai sus sînt valabile pentru abordarea de tipul teoriei funcțiilor de undă (Wave Function Theory, WFT) a corpurilor atomice. Un cod Matlab-Octave pentru această metodă este dat în Anexa II. Pentru a trece la teoria funcționalului densității (DFT) trebuie să se adapteze termenii de schimb cu elementele reprezentînd funcționalul de schimb-corelație:

$$E = \sum_l \sum_i p_{li} h_{li} + \frac{1}{2} \sum_{l,l'} \sum_{i,i'} \{ p_{li} (p_{l'i'} - \delta(l_i, l'_i)) F_{l_i l'_i}^0 + p_{li} p_{l'i'} \cdot J_{l_i l'_i} \} \quad (\text{II.6})$$

unde

$$J_{n_i l_i, n_j l_j} = \int_{r=0}^{\infty} R_{n_i l_i}(r) R_{n_j l_j}(r) V_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) r^2 dr,$$

în timp ce  $\rho_\alpha$  și  $\rho_\beta$  sînt densitățile pentru spinul în sus, respectiv în jos. Ne-am limitat la cea mai simplă funcțională, *Local Density Approximation* (LDA). În timp ce în versiunea WFT toate integralele sînt rezolvate analitic, termenii  $J$  în versiunea DFT sînt integrați prin cvadratură numerică.

## II.B. Optimizarea unor noi seturi de bază de tip Gaussian pentru primele serii de atomi ușori. (Obj. D.2.1.2)

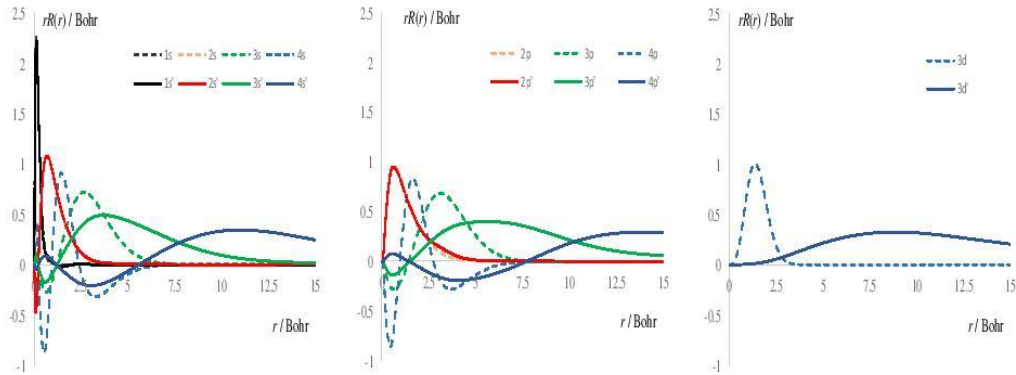
Marea majoritate a calculelor de chimie cuantică este bazată pe așa-numitele orbitale de tip Gaussian (GTO).<sup>23,24</sup> Forma radială a unei primitive atomice GTO, ca funcție de raza  $r$ , depinde de parametrul din interiorul exponențialului ( $\zeta$ ) și de un anumit factor ca putere a razei,  $r^{k-1}$ , după cum urmează:

$$R_{\text{GTO}}(k, \zeta, r) = \left( \frac{2(2\zeta)^{\frac{2k+1}{2}}}{\Gamma(\frac{2k+1}{2})} \right)^{1/2} \cdot r^{k-1} \cdot \exp(-\zeta \cdot r^2) \quad , \quad (\text{II.7})$$

unde  $\Gamma$  este funcția incompletă Gamma.<sup>25</sup> Este o varietate bogată de baze GTO, toate având un defect ascuns. Problema cu GTO-urile nu ține doar de partea  $\exp(-\zeta r^2)$ , așa cum cvasitotalitatea utilizatorilor (și chiar a dezvoltatorilor) pare să creadă, ci într-un *design* greșit al cofactorilor polinomiali. Anume, pentru toate seturile de bază Gaussian utilizate, factorul  $k$  din formula de mai sus este strict limitat la valoarea  $l+1$  în raport cu numărul cuantic  $l$  specific unui strat ( $l=0, 1, 2 \dots$  pentru s, p, d etc). În etapa anterioară am discutat în detaliu acest aspect pentru atomul de hidrogen. Acum vom avansa spre o serie constituită din primele elemente ale tabelului periodic. Propunem o schemă bine proporționată luând  $m$  elemente de formă  $r^{k-1} \cdot \exp(-\zeta r^2)$  pentru fiecare subset  $k$  aparținând unui strat  $l$ , cu  $k$  în intervalul  $l+1:n$ , limitând valoarea  $n$  la nivelul maxim pentru care se dorește o bună descriere a spectrului.

**Tabel II.2.** Adaptarea funcțiilor GTO  $R_{\text{GTO}}(k, \zeta, r)$  pentru a doua serie a tabelului periodic. Prima coloană conține definiția factorilor pre-exponențiali, conținutul tabelului constând în parametrii exponențiali  $\zeta$  (în Bohr<sup>-2</sup>).

$k$	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
s	1	0.00221	0.01371	0.00401	0.07071	0.00540	0.00629	0.00727	0.00991
	1	0.24895	1.07233	0.58312	3.94029	0.87066	1.07033	1.29241	1.66180
	1	28.10699	83.85794	84.71342	219.57834	140.28768	182.13684	229.78998	278.75371
	2	0.00287	0.00534	0.00865	0.02728	0.00634	0.00735	0.00833	0.00907
	2	0.14176	0.33489	0.43243	1.27506	0.47877	0.58858	0.70496	0.81221
	2	7.00890	21.00679	21.60758	59.60180	36.14519	47.13183	59.65897	72.72299
	3	0.00353	0.00220	0.00503	0.00891	0.00733	0.00852	0.00961	0.01008
	3	0.08887	0.12259	0.18738	0.44144	0.29270	0.36066	0.43139	0.48842
	3	2.23826	6.81691	6.98521	21.88176	11.68365	15.27249	19.36171	23.67305
p	2	0.00764	0.01525	0.01749	0.00941	0.00780	0.00859	0.02872	0.02639
	2	0.05404	0.32359	0.44032	1.06329	0.29523	0.34774	0.78835	0.84922
	2	0.38239	6.86518	11.08270	120.17749	11.17023	14.08015	21.63916	27.33244
	3	0.00921	0.00843	0.00836	0.01140	0.00549	0.00604	0.00560	0.00766
	3	0.06526	0.14110	0.18189	0.42871	0.13807	0.16239	0.21428	0.26619
	3	0.46268	2.36271	3.95736	16.12051	3.47500	4.36262	8.19443	9.24446
	4	0.00352	0.00371	0.00390	0.00518	0.00611	0.00673	0.00656	0.00956
	4	0.04357	0.06433	0.08315	0.16886	0.09101	0.10611	0.15800	0.19305
d	3	0.00872	0.00897	0.00909	0.00903	0.00894	0.00888	0.00883	0.00880
	3	0.02464	0.02586	0.02646	0.02614	0.02573	0.02540	0.02517	0.02501
	3	0.06964	0.07454	0.07701	0.07569	0.07400	0.07267	0.07174	0.07109



**Figura II.1.** Profilele  $rR(r)$  pentru atomul Ne, cu GTOs, obținute prin metoda LDA. Linii punctate: rezultatele din seturile de bază standard 6-31+G\*. Liniile continue: bazele noi (vezi Tabel II.2).

Am ales optimizarea exponenților din seria Li-Ne în cadrul metodei DFT, luând schema funcțională LDA, restricționată, fără spin. Pentru orbitalii de tip s am convenit să folosim trei primitive cu  $k=1$ , trei cu  $k=2$  și trei cu  $k=3$ , vizînd ajustarea orbitalilor 1s-4s (i.e. doi virtuali). La stratul p, am considerat trei primitive pentru  $k=2$ , trei pentru  $k=3$ , și, de asemenea, trei elemente pentru  $k=4$ , optimizînd straturile 2p-4p. Stratul 3d este tratat cu trei GTO-uri cu  $k=3$ . Rezultatele sînt prezentate în Tabelul 2. Figura 1 compară noua bază cu una consacrată, 6-31+G\*, luînd atomul Ne. Se observă că, deși orbitele atomice ocupate (1s, 2s, 2p) sînt similare în ambele tratamente, noua bază permite orbitale virtuale mai extinse radial, așa cum s-a dovedit corect, în etapa anterioară a proiectului.

### II.C. 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)

Opțiuni alternative pentru seturile de bază atomice sînt reprezentate de orbitalii de tip Slater (Slater Type Orbitals- STO),<sup>26</sup>

$$R_{\text{STO}}(k, \zeta, r) = \left( \frac{(2\zeta)^{2k+1}}{(2k)!} \right)^{1/2} \cdot r^{k-1} \cdot \exp(-\zeta \cdot r), \quad (\text{II.8})$$

Acestea sînt utilizate rar,<sup>27</sup> deși ele ar reprezenta o alegere rațională, sugerată de soluția exactă cunoscută pentru atomul de hidrogen. Folosind pentru factorii radiali un tipar similar celui discutat mai sus în cazul GTO, am optimizat seturile STO pentru aceeași serie de atomi ușori. Optimizarea a fost realizată pentru orbitali numerici produși prin rezolvarea cîmpului mediu DFT ca o ecuație diferențială, urmînd metodologiile datorate lui C. Daul, inspirate din generarea de potențiale efective pentru codurile de unde plane.<sup>28</sup> Punctele integrării numerice sînt stabilite printr-un șablon exponențial, mai dens la origine și rar la distanțe mari:

$$r_k = \delta r_0 \frac{\exp(kh) - 1}{\exp(h) - 1}, \quad (\text{II.9})$$

unde  $h$  este un parametru de asimetrie, iar  $\delta r_0$  este prima scindare, de la punctul  $r=0$ . Numărul maxim de puncte plasat sub o limită radială  $r_{\text{max}}$  este:

$$n_{\text{max}} = \frac{1}{h} \ln \left( 1 + r_{\text{max}} \frac{\exp(h) - 1}{\delta r_0} \right), \quad (\text{II.10})$$

unde parantezele care conțin membrul din partea dreaptă reprezintă întregul valorii compuse.

Ecuatiile diferențiale sînt formulate ca o problemă de valori proprii, cu amplitudinile  $P_k = r_k R(r_k)$  drept funcții radiale în polii  $r_k$ . Ca funcție de potențialele Coulomb (C) și de schimb-corelație ( $x_c$ ), în următoarea ecuație sînt aduse la o formă de matrice tri-diagonală:

$$\left( \frac{-1}{(r_{k+1}-r_{k-1})(r_k-r_{k-1})}, \frac{1}{(r_{k+1}-r_k)(r_k-r_{k-1})} - \frac{Z}{r_k} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r_k^2} + V_C[\rho(r_k)] + V_{xc}[\rho(r_k)], \frac{-1}{(r_{k+1}-r_{k-1})(r_{k+1}-r_k)} \right) \cdot (P_{k-1}, P_k, P_{k+1})^T = E_l P_k. \quad (\text{II.11})$$

Elementele non-diagonale efectuează estimarea numerică a celei de-a doua derivate, implicate de energia cinetică. Profilele numerice  $R(r)$  au fost fitate cu primitive STO, optimizînd atît coeficienții de amestecare, cît și exponenții  $\zeta$ . Rezultatele sînt prezentate în Tabelul II.3.

**Tabel II.3.** Fitarea funcțiilor STO  $R_{\text{STO}}(k, \zeta, r)$  pentru a doila serie a tabelului periodic. Prima coloană conține definiția factorilor pre-exponențiali, conținutul tabelului constînd în parametrii exponențiali  $\zeta$ . (in Bohr<sup>-2</sup>).

$k$		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
s	1	0.09247	0.01757	0.18381	0.00142	0.04903	0.17461	0.17903	0.18328
	1	0.57217	0.19232	0.95161	0.17892	1.21377	1.57709	1.77752	1.97487
	1	3.54033	2.10483	4.92668	22.47745	30.04607	14.24447	17.64808	21.27933
	2	0.04092	0.02020	0.02943	0.01445	0.00398	0.00698	0.00645	0.00608
	2	0.32886	0.20219	0.92925	0.44556	0.24988	0.27554	0.29034	0.30544
	2	2.64295	2.02414	29.34064	13.73827	15.69802	10.87256	13.06884	15.34886
	3	0.08605	0.02430	0.05428	0.00834	0.00965	0.01471	0.01376	0.01304
	3	0.39638	0.24507	0.52379	0.26595	0.30001	0.34438	0.36179	0.37880
	3	1.82589	2.47149	5.05437	8.48351	9.33021	8.06016	9.51219	11.00226
p	2	0.02142	0.01604	0.01122	0.21174	0.00196	0.01791	0.03108	0.36664
	2	0.11627	0.14593	0.88038	1.04239	1.30552	1.72735	0.36959	1.52949
	2	0.63100	1.32742	69.05852	5.13163	870.45106	166.59155	4.39468	6.38044
	3	0.02690	0.01803	0.02421	0.01224	0.02483	0.02513	0.03059	0.06472
	3	0.54397	0.77470	0.40438	0.25999	0.48322	0.51546	0.29616	0.56845
	3	10.99940	33.29156	6.75468	5.52122	9.40591	10.57383	2.86759	4.99317
	4	0.03241	0.02094	0.01882	0.02247	0.01700	0.03209	0.06219	0.02485
	4	0.37985	0.45269	0.25752	0.28780	0.29133	0.30098	0.32482	0.31508
d	3	0.03053	0.07363	0.07000	0.06248	0.05580	0.05024	0.04577	0.04192
	3	0.33337	0.33450	0.33503	0.33476	0.33439	0.33409	0.33388	0.33372
	3	3.64033	1.51967	1.60354	1.79366	2.00372	2.22181	2.43564	2.65663

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

Părțile radiale ale orbitalilor atomici determină direct așa-numiții parametri Slater-Condon, care, la rîndul lor, stabilesc spectroscopia speciilor atomice. Am elaborat coduri pentru calcularea și ajustarea parametrilor Slater-Condon, ca funcție de seturi de bază date. Vom trata atomii cîtorva elemente nemetalice reprezentative.

În cazul atomului de carbon, nivelele cele mai joase sînt date de configurația de valență  $(2s)^2(2p)^2$ . Evitînd pentru început participarea explicită a părții  $(2s)^2$ , se pot trata efectiv doar cei doi electroni în stratul triplu degenerat p. Există trei tipuri de termeni spectrali care rezultă din configurația  $p^2$ ,  $^1S$ ,  $^1D$  și  $^3P$ , cu următoarele energii:

$$E[{}^3P] = F_0^{2p,2p} - 5F_2^{2p,2p} \quad (\text{II.12.a})$$

$$E[{}^1D] = F_0^{2p,2p} + F_2^{2p,2p} \quad (\text{II.12.b})$$

$$E[{}^1S] = F_0^{2p,2p} + 10F_2^{2p,2p} \quad (\text{II.12.c})$$

Luînd în considerare că parametrii Slater-Condon sînt pozitivi, se poate vedea că termenul  $^3P$  este termenul fundamental. Scindarea experimentală dată de cuplajul spin-orbită este mică, cu stările  $J=0, 1$  și  $2$  la aproximativ  $0, 16.4$  și  $43.4 \text{ cm}^{-1}$  (NIST).<sup>29</sup> Scăzînd baricentrul multipletului spin-orbită, celelalte stări  $^1D$  și  $^1S$  apar la  $10163 \text{ cm}^{-1}$  și  $21618 \text{ cm}^{-1}$ . Luînd scindările formale ale acestor stări, în raport cu starea fundamentală  $^3P$ , ca  $6F_2^{2p,2p}$ , respectiv  $15F_2^{2p,2p}$ , se observă două estimări pentru  $F_2^{2p,2p}$ :  $1693 \text{ cm}^{-1}$  și  $1441 \text{ cm}^{-1}$ . Luînd baricentrul stărilor excitate (ponderate cu multiplicitatea lor), se observă media estimată  $F_2^{2p,2p} = 1609.62 \text{ cm}^{-1}$ . Cu vectorul propriu obținut prin tratamentul LDA și primitivele STO optimizate mai sus, se obține  $F_2^{2p,2p} = 1911.10 \text{ cm}^{-1}$ , i.e. o ușoară supraestimare. Parametrul poate fi adus cu exactitate la media experimentală, printr-o rotație a orbitalelor canonice  $2p$  și  $3p$  cu vectorul  $\{0.98534, 0.17057\}$ .

Ajungînd la atomul de azot, înfîlîm situația în care stratul p este ocupat pe jumătate, în configurația  $(2s)^2(2p)^3$ . Termenii care rezultă din această configurație sînt  $^4S$  (stare fundamentală rezultată din aplicarea principiului *aufbau*, cu toți electronii paraleli),  $^2P$  și  $^2D$ , avînd următoarele energii:

$$E[{}^4S] = 3F_0^{2p,2p} - 15F_2^{2p,2p}, \quad (\text{II.13.a})$$

$$E[{}^2D] = 3F_0^{2p,2p} - 6F_2^{2p,2p}, \quad (\text{II.13.b})$$

$$E[{}^2P] = 3F_0^{2p,2p} \quad (\text{II.13.c})$$

În raport cu starea fundamentală  $^4S$ , energiile  $^2D$  și  $^2P$  sînt aproximativ  $19228 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $28839 \text{ cm}^{-1}$ . Dacă luăm baricentrul lor și îl egalăm cu  $(45/4)F_0^{2p,2p}$ , se obține valoarea  $2029.52 \text{ cm}^{-1}$  pentru parametrul Slater-Condon  $2p-2p$ . Orbitalul canonic  $2p$  din fitarea STO de mai sus duce la o valoare supraestimată de  $2355.15 \text{ cm}^{-1}$ , ajustarea fiind realizată prin rotația cu  $\{0.98680, 0.16193\}$ , asupra perechii  $2p$  și  $3p$ .

Cazul oxigenului este, din punct de vedere algebric, similar cu atomul de carbon, de vreme ce configurația  $p^4$  poate fi considerată ca fiind două vacanțe plasate într-un strat complet cu  $p^6$ , paralel cu situația  $p^2$ , energiile formale fiind:

$$E[{}^3P] = 6F_0^{2p,2p} - 15F_2^{2p,2p} \quad (\text{II.14.a})$$

$$E[{}^1D] = 6F_0^{2p,2p} - 9F_2^{2p,2p} \quad (\text{II.14.b})$$

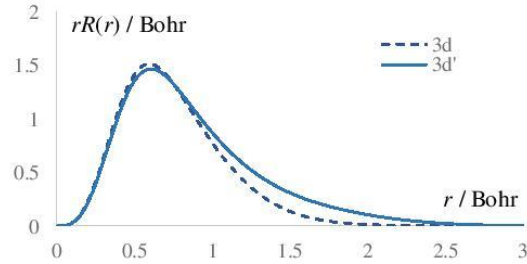
$$E[{}^1S] = 6F_0^{2p,2p} \quad (\text{II.14.c})$$

Numerele de undă ale stărilor excitate, termenii  $^1D$  și  $^1S$ , se regăsesc la  $15815 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $33740 \text{ cm}^{-1}$ . Termenii diferiți dau două estimări a parametrului intra-strat  $F_2^{2p,2p}$ , respectiv  $2636 \text{ cm}^{-1}$  și  $2249 \text{ cm}^{-1}$ , sau  $2507 \text{ cm}^{-1}$  raportat la baricentrul lor. Estimarea directă STO duce la o valoare de  $2790.31 \text{ cm}^{-1}$ , ajustată la valoarea exactă prin transformarea vectorului  $\{0.99097, 0.13409\}$  între  $2p$  și  $3p$ , rezultînd astfel o aproximare a bazei corelate  $2p$ .

## II.E. Ajustarea de seturi de bază pentru elemente de tip d și f prin reproducerea optimă a spectrelor atomice și parametrilor Slater-Condon din date experimentale. (Obj. D.2.1.4)

Vom exemplifica tratamentul elementelor de tranziție de tip d, pe cazul ionului liber Ni(II). Datele experimentale pentru ionul Ni(II) (NIST) arată o vizibilă scindare spin-orbită a termenului de bază  ${}^3F_J$ , cu valori relative 0, 1360.7  $\text{cm}^{-1}$  și 2269.6  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv, pentru sub-multipleții  $J = 4, 3$  și 2. Baricentrul acestui set, estimat ca medie cu ponderi  $2J + 1$ , este de 993.9  $\text{cm}^{-1}$ . Prin extragerea acestei valori din energiile altor termeni (și aceștia mediați, atunci când apar multipleți spin-orbită), nivelele înregistrate sînt  $E({}^1D) = 13037.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E({}^3P) = 15836.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E({}^1G) = 22114.7 \text{ cm}^{-1}$  și  $E({}^1S) = 51538.0 \text{ cm}^{-1}$ . Expresiile analitice din tabelul încapsulat în Figura II. 2 pot fi fitate prin metoda celor mai mici pătrate, obținîndu-se parametrii Racah  $B = 1154.5 \text{ cm}^{-1}$  și  $C = 3946.6 \text{ cm}^{-1}$ , ducînd la următoarele aproximații numerice:  $E_{\text{fit}}({}^1D) = 13665.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{fit}}({}^3P) = 17317.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{\text{fit}}({}^1G) = 21747.3 \text{ cm}^{-1}$  și  $E_{\text{fit}}({}^1S) = 53025.5 \text{ cm}^{-1}$ .

<i>L</i> <i>S</i>	<i>S</i> =0	<i>S</i> =1
<i>S</i>	$28A-28B+28C$	0
<i>P</i>	0	$28A-35B+21C$
<i>D</i>	$28A-45B+23C$	0
<i>F</i>	0	$28A-50B+21C$
<i>G</i>	$28A-38B+23C$	0

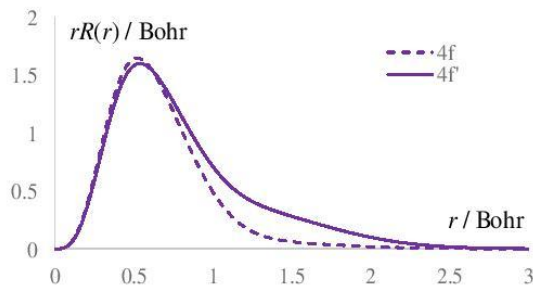


**Figura II. 2.** Sinopsisul tratamentului pentru Ni(II), ilustrativ pentru elementele tranziționale de tip d. Partea stîngă: tabelul formulelor analitice pentru termenii spectrali, funcție de parametrii Racah. Partea dreaptă: profilul radial  $rR(r)$  al orbitalului canonic 3d (linia punctată) comparativ cu cele ajustate la parametrii experimentali Racah.

Calculul realizat cu primitive STO optimizate (construite cu ajutorul unui tratament numeric de tip LDA) conduce la valorile  $B = 1214.82 \text{ cm}^{-1}$  și  $C = 4450.47 \text{ cm}^{-1}$ . Acestea pot fi ajustate reamestecînd funcțiile 3d și 4d, prin cuplarea  $\{0.99275, 0.12017\}$ , obținîndu-se valorile  $B = 1092.58 \text{ cm}^{-1}$  și  $C = 3962.27 \text{ cm}^{-1}$ , mai apropiate de datele experimentale. Din partea dreaptă a figurii 2, se observă că parametrii ajustați sînt obținuți cu un profil ușor mai extins spre raze mai mari (notat 3d'), în comparație cu funcția 3d canonică.

Seria de lantanide va fi exemplificată prin cazul ionului liber Nd(III), efectuînd proceduri similare cu cele expuse în discuția anterioară despre ioni metalici de tip d. În primul rînd, vor fi luate în considerare datele experimentale obținute din manipularea multipleților din spectre optice. Toți termenii cvartet de spin- și o parte a dubleților- au formule lineare simple ca funcții de parametrii Slater-Condon (vezi partea stîngă a Figurii II.3). Există date disponibile pentru termenii:  ${}^4F$ ,  ${}^4G$  și  ${}^2K$ , situați, în raport cu starea fundamentală  ${}^4I$ , la baricentrele 10207  $\text{cm}^{-1}$ , 16040  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv 17210  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste date sînt suficiente pentru a estima parametrii experimentali:  $F_2^{fff} = 362.79 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_4^{fff} = 44.81 \text{ cm}^{-1}$  și  $F_6^{fff} = 6.86 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\begin{aligned}
E[{}^4I] &= 0 \\
E[{}^4F] &= 35F_2^{ff} + 42F_4^{ff} - 637F_6^{ff} \\
E[{}^4S] &= 35F_2^{ff} + 42F_4^{ff} - 637F_6^{ff} \\
E[{}^4G] &= 55F_2^{ff} + 66F_4^{ff} - 1001F_6^{ff} \\
E[{}^4D] &= 90F_2^{ff} + 108F_4^{ff} - 1638F_6^{ff} \\
E[{}^2K] &= 25F_2^{ff} + 142F_4^{ff} + 259F_6^{ff} \\
E[{}^2P] &= 40F_2^{ff} + 97F_4^{ff} + 364F_6^{ff}
\end{aligned}$$



**Figure II.3.** Sinopsisul tratamentului Nd(III), ilustrativ pentru elementele de tip f. Partea stângă: formule analitice pentru termenii spectrali, ca funcție de parametrii Slater-Condon. Partea dreaptă: profilul radial  $rR(r)$  al orbitalului canonic 4f (linie punctată) comparativ cu cele ajustate la recuperarea parametrilor experimentali  $F_{ff}^k$ .

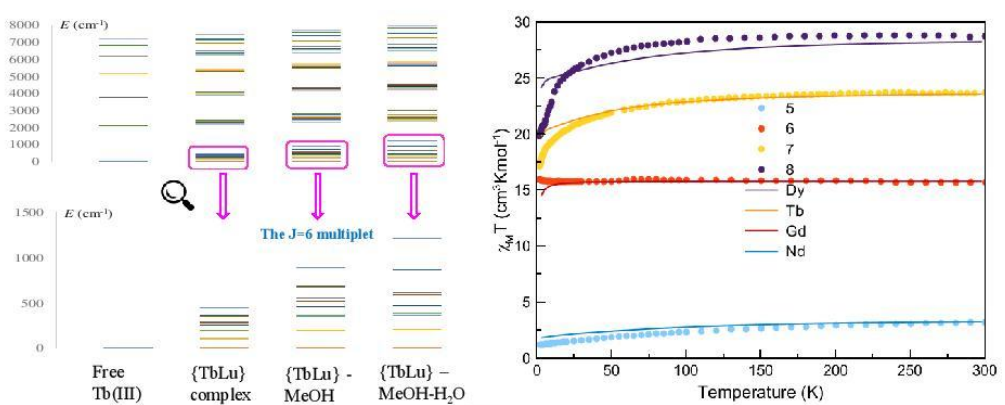
Am optimizat un set de bază avînd trei primitive STO cu factorii preexponențiali  $k=4$  și setul de exponenți  $\zeta = \{0.138, 1.067, 8.277\}$ , alături de două primitive cu  $k=5$  și  $\zeta = \{0.006, 4.415\}$ . Orbitalele canonice 4f conduc la o anumită supraestimare a parametrilor Slater-Condon, ca în toate cazurile menționate mai sus, avînd  $F_2^{ff} = 466.85 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F_4^{ff} = 60.40 \text{ cm}^{-1}$  și  $F_6^{ff} = 6.42 \text{ cm}^{-1}$ . Continuînd, așa cum a procedat anterior, printr-o rotația cuplată a orbitalilor 4f și 5f, se obține un nou strat 4f' cu valori  $F_k^{ff}$  apropiate de setul experimental, la  $362.81 \text{ cm}^{-1}$ ,  $46.36 \text{ cm}^{-1}$  și  $4.91 \text{ cm}^{-1}$ , pentru parametrii descriși. Partea dreaptă a Figurii II.3 arată că aceste rezultate implică o anumită "respirație" a stratului f, ajungînd la o formă radială ușor extinsă. Orbitalii canonici au profil radial oarecum comprimat, ca urmare a unui efect de compensare: formele cu extensie radială redusă cresc energia pozitivă a repulsiei între electroni, în timp ce măresc modulul energiei negative a atracției electron-nucleare. Ajustarea către parametrii experimentali ai spectrelor electronice ameliorează bazele cu o mai bună reflectare a efectelor de corelație.<sup>30</sup>

## II.F. Corelații între datele structurale calculate și experimentale (geometrie moleculară, spectre, magnetism). (Obj. D.2.1.4).

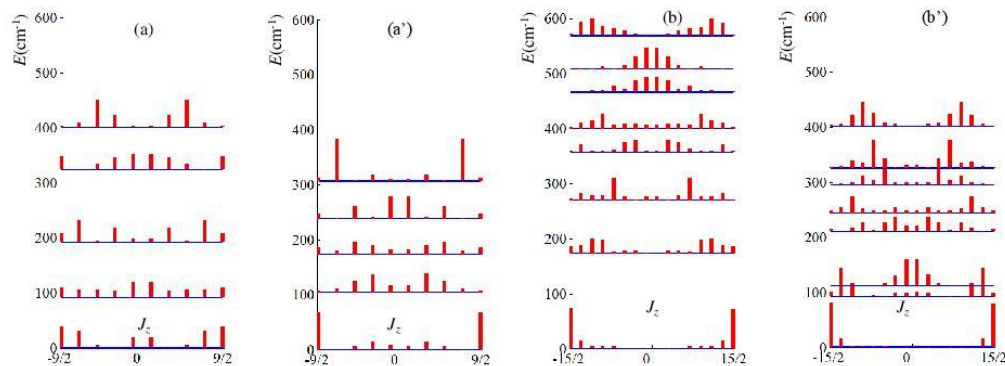
Partea de aplicație se referă la magnetismul unei noi serii de compuși complecși cu punți de cianură, de tipul  $\{\text{KH}[\text{Ln}_2(2,3\text{-pzdc})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7][\text{M}(\text{CN})_8]\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd, Gd, Tb, Dy}$ ;  $\text{M}^{4+} = \text{Mo, W}$ ).<sup>31</sup> Realizarea calculului *ab initio* în cazul complecșilor cu lantanid nu este o sarcină trivială, partea delicată fiind stabilirea orbitalilor de pornire. Soluția găsită de noi constă într-un set inițial produs prin concatenarea funcțiilor obținute, în prealabil, pentru ionul liber de lantanid și pentru restul moleculei. Această abordare este adecvată situației de interacție slabă a stratului f cu exteriorul. Am obținut componentele orbitale ale hamiltonianului Zeeman extragînd date suplimentare din cutia neagră a calculului, anume elementele matriciale ale operatorilor  $L_x$ ,  $L_y$  și  $L_z$ . Această parte, alături Hamiltonianul de spin de tip Zeeman, au permis implementarea explicită a dependenței Hamiltonianului de cîmpul magnetic și simularea *ab initio* a proprietăților magnetice și optice ale sistemelor considerate. Așa cum se vede în partea dreaptă din Figura II.4, simularea susceptibilității magnetice din principii prime conduce la curbe foarte apropiate de cele experimentale, un fapt remarcabil, dat fiind complexitatea intrinsecă a corelațiilor magneto-structurale în complecșii de tip f. Partea stîngă din Figura II.4 ilustrează simularea completă a multipleturilor spectrale de tip f (în partea de sus), și detaliile pentru nivelele cele mai joase (în partea de jos). Scindarea multipletului fundamental este, în principiu, vizibilă ca detaliu în spectrele optice. Cu toate că măsurătorile efective nu au atins o rezoluție suficientă, creditul garantat prin buna reproducere a proprietăților magnetice, permite calculului, ca instrument bun de predicție, să înlocuiească



informațiile experimentale deficitare. Astfel, se poate prezice (cum arată seria de date prezentată în partea stîngă-jos în Figura II.4) o dependență puternică a structurii fine a spectrului de sfera de coordinare a ionilor de lantanid. Sistemele considerate aparțin clasei de arhitecturi metalo-organice (MOF), avînd o structură 3D relativ puternică și, de asemenea, niște liganzi labili (care pot fi parțial eliminați sau adăugați ulterior). Sensibilitatea proprietăților spectrale și magnetice la această schimbare de geometrie permite speculații privind funcționalitatea lor ca senzori pentru molecule mici, cuprinse în golurile rețelei MOF.



**Figura II.4.** Panoul stîng: multipletii spectrali calculați pentru complecși la diferite geometrii de coordinare, după eliminarea liganzilor de apă și metanol slab legați, considerînd -pentru simplificare- faptul că situsul 1 este ocupat de Lu inactiv spectral, în timp ce situsul 2 are ionul Tb. Panoul din partea dreaptă: dependența  $T$  vs.  $\chi_M T$  față de pentru compușii  $\{KH[Ln_2(2,3\text{-pzdc})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7][\text{W}(\text{CN})_8]\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ( $Ln = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ). Linia continuă marchează curbele simulate *ab initio*.



**Figura II.5.** Spectrul Cîmpului Liganzilor (Ligand Field) pentru multipletului  $J$  fundamental al ionilor  $Ln(III)$  în complecși izomorfi (în jumătatea stîngă, a și a' - Nd; în partea dreaptă, b și b' -Dy). Panourile a și b corespund centrului 1, în timp ce b și b' reprezintă centrul 2. Barele verticale la fiecare nivel marchează procentul de proiecții  $J_z$  care contribuie la starea dată.

Pe lîngă parametrii Slater-Condon, discutați anterior, proprietățile ionilor lantanidelor în molecule sau structuri sînt determinate de parametrii de cuplaj spin-orbită (SO) și de cei ai

Cîmpului Liganzilor (Ligand Field- LF), determinați de înconjurarea chimică află. Cu toate că tratamentele DFT pot fi aplicate, cu precauții speciale, compușilor lantanidelor, abordarea adecvată aparține teoriilor funcțiilor de undă, și anume prin intermediul metodelor CAS. Într-o analiză avansată, am arătat compoziția fiecărei stări din spectrul  $J$  determinat de LF, în proiecții  $J_z$  (vezi Figura 5). Histogramele desenate la fiecare nivel corespund procentului relativ al elementelor  $J_z$  din funcția de undă respectivă. Diagramele sînt simetrice în raport de perechile  $\pm J_z$ . Se observă că stările fundamentale sînt realizate preponderent din elemente apropiate de proiecțiile maxime,  $J_z = \pm J$ . O astfel de situație este bine pusă în evidență în cazul Dy, unde, pentru ambele centre cristalografice, starea fundamentală constă aproape exclusiv în componente de  $\pm 15/2$ . În mod comparativ, sistemul cu Nd are o stare fundamentală cu spin amestecat, cu participarea comparabilă a termenilor  $\pm 9/2$  și  $\pm 7/2$  și o mica parte de elemente  $\pm 1/2$ . Acest lucru sugerează că, în cazul Nd(III), stratul f este mai perturbat de mediul înconjurător, în timp ce în Dy(III), efectul de contracție în seria lantanidică duce la un profil radial mai retras (așa cum arată considerațiile noastre în cazul bazelor) și un caracter mai mult atomic a ionului în moleculă.

### III. Noi funcționale și funcționalități în metodele bazate pe densitate electronică

**III.A&B. Elaborarea teoriei unui nou tip de funcțional de densitate, respectînd simetria sferică a atomului. (Obj. D.2.2.1). Relaționarea cu parametrii Slater-Condon / 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)**

Cîteva dintre instrumentele auxiliare, necesare pentru a descrie energia de schimb și funcționalele asociate, sînt descrise în cele ce urmează. O primă etapă este reprezentată de descompunerea termenilor bielectronici în componente, prin evaluarea acestora ca integrare numerică, folosind o rețea de noduri și compararea rezultatelor cu cele obținute integrînd analitic aceleași cantități. La integrarea funcțiilor cu profil exponențial s-a folosit o rețea radială descrisă ca (Weber et al.<sup>32</sup>):

$$r_m = \delta r_0 \frac{\exp(mh) - 1}{\exp(h) - 1}, \quad (\text{III.1})$$

depinzînd de distanța dintre primul punct și origine,  $\delta r_0$ , și de un factor de scală,  $h$ . În funcție de distanța maximă considerată față de origine,  $r_{max}$ , numărul maxim de noduri de integrare este:

$$m_{max} = \left[ \frac{1}{h} \ln \left( 1 + r_{max} \frac{\exp(h) - 1}{\delta r_0} \right) \right], \quad (\text{III.2})$$

Nodurilor de integrare le sînt asociate factori de scală:

$$w_m = h \cdot \delta r_0 \frac{\exp(mh)}{\exp(h) - 1}, \quad (\text{III.3})$$

astfel încît integrarea numerică a unei funcții date,  $f(r)$ , se poate formula ca o sumă ponderată a valorilor funcției calculate pentru fiecare nod din rețea:

$$\int_{r=0}^{\infty} f(r) dr \approx \sum_{m=1}^{m_{max}} w_m \cdot f(r_m), \quad (\text{III.4})$$

iar o integrală în două dimensiuni se traduce printr-o sumă dublă (ponderată) după cele două coordonate de integrare. Astfel, la calculul numeric al unui element de schimb dat,  $J_{ab}$ , elementele care trebuie integrate într-o rețea bidimensională de noduri sînt:

$$X_{mn}^{ab} = r_m^2 r_n^2 R_a(r_m) R_b(r_m) R_a(r_n) R_b(r_n) \sum_{m=1}^{m_{max}} \chi_{ab}^k \cdot \frac{\min(r_m, r_n)^k}{\max(r_m, r_n)^{k+1}} \quad (\text{III.5})$$

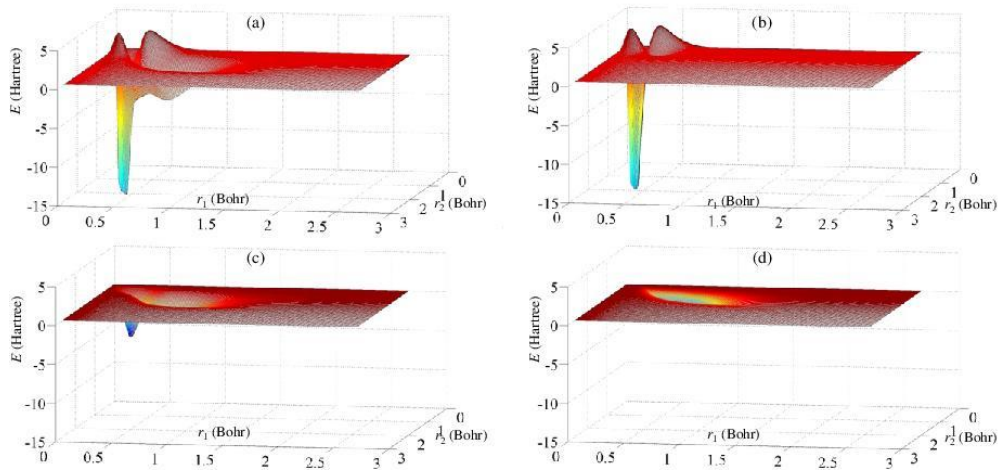
Coefficienții  $\chi_{ab}^k$  exprimă integralele  $J_{ab}$  pentru o pereche de substraturi,  $ab$ , prin parametrii Slater-Condon cu indicele  $k$ . Prin convenție, indicii  $m$  și  $n$  corespund electronilor etichetați cu 1 și respectiv 2. O însumare parțială, echivalentă cu o integrare după coordonatele electronului #2, corespunde operatorului uni-electronic în abordarea de câmp mediu a unui element de schimb:

$$Y_m^{ab} \approx \sum_{n=1}^{n_{max}} X_{mn}^{ab} w_n \rightarrow \widehat{J}_{ab}(r_1), \quad (\text{III.6})$$

iar cantitățile obținute prin integrare parțială sînt folosite în estimarea numerică a integralelor de schimb:

$$J_{ab} \approx \sum_{m=1}^{m_{max}} w_m \cdot Y_m^{ab} = \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{m=1}^{m_{max}} w_m \cdot w_n \cdot X_{mn}^{ab} \quad (\text{III.7})$$

În calculele numerice descrise în secțiunea următoare am comparat valorile obținute prin integrare numerică, utilizînd tehnica de mai sus cu o rețea de 300 de noduri avînd  $\delta r_0=0.001$  Bohr,  $r_{max}=20$  Bohr și  $h=0.02$ , cu cele corespunzător calculate analitic. Estimarea numerică a integralelor de schimb conduce la valori care diferă de cele obținute analitic prin cel mult de  $10^{-4}$  sau chiar mai puțin (valori în unități atomice).



**Figura III.1.** Dependența energiei de schimb a atomului de Ne de coordonatele radiale ale electronilor etichetați formal cu 1 și 2. (a) energia de schimb totală; (b) energia de schimb s-s; (c) cuplajul de schimb s-p; (d) energia de schimb în substratul p.

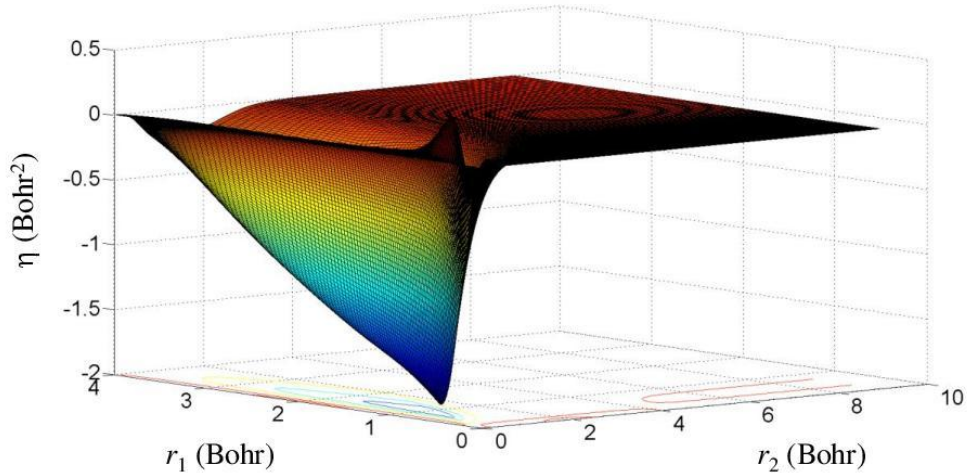
Pe baza relației (III.6) se pot separa termenii de schimb integrați după coordonatele câte unui electron:

$$V_x^{ll'}(r_1) = \sum_{l \leq l'} \sum_{l_i \neq l'_i} \left\{ -p_{l_i} p_{l'_i} \left( \frac{1}{2} + 2\sigma_{l_i} \sigma_{l'_i} \right) \cdot \hat{J}_{l_i l'_i}(r_1) \right\} , \quad (\text{III.8})$$

$$V_x^l(r_1) = \sum_{l_i} [\alpha_{l_i} \cdot p_{l_i} + \beta_{l_i} \cdot p_{l_i}^2 + \gamma_{l_i} \cdot \sigma_{l_i} (\sigma_{l_i} + 1)] \hat{J}_{l_i l_i}(r_1) , \quad (\text{III.9})$$

iar însumînd toți termenii corespunzători interacțiunilor de schimb intra- și inter-substrat obținem energia de schimb,  $V_x$ .

În Figura III.1 sînt reprezentate componentele  $X_{nm}$  ale energiei de schimb, evaluate, ca test pentru atomul de neon. Alți atomi din aceeași serie au alura asemanătoare a hărților discutate. În panoul (a) este reprezentată suma tuturor contribuțiilor de schimb, calculată pentru fiecare nod din rețeaua de integrare bidimensională. Contribuțiile distincte s-s, s-p și p-p sînt reprezentate în panourile (b)-(d). Panoul (b) reprezintă interacțiunea de schimb dintre două substraturi s, corespunzătoare termenului  $X_{mn}^{1s,2s}$ . Termenul are valori pozitive în regiunile în care produsul  $1s(r_1)2s(r_2)$  este negativ datorită anulării semnelui energiei de schimb din formula energiei totale,  $-2J_{1s,2s}$ . Pe ansamblu, energia de schimb este negativă datorită valorilor pozitive ale parametrilor se schimb. Energia de schimb dintre substraturile s și p, corespunzătoare  $X_{mn}^{1s,2p} + X_{mn}^{2s,2p}$ , este reprezentată în panoul (c). Panoul (d) ilustrează interacțiunea de schimb din substratul p, de amplitudine mai redusă comparativ cu celelalte componente.



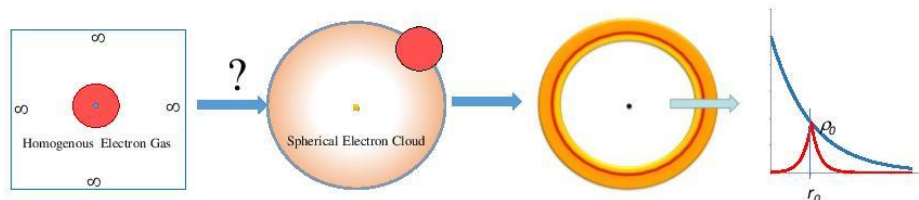
**Figura III.2.** Reprezentarea grafică a cantității propuse în relația (III.10) pentru a reprezenta media sferică a golului Fermi

Un profil care emulează media sferică a golului Fermi, ilustrat în Figura III.2, poate fi obținut dacă pe parcursul integrării numerice, după însumarea termenilor contribuind la energia totală, se folosește cantitatea propusă prin formula de mai jos, obținută transformînd primitivale Slater-Condon astfel:

$$u_{ab}(r_1) = \frac{1}{\rho(r_1)} R_{n_a l_a}(r_1) R_{n_b l_b}(r_1) \cdot \int_{r_2=0}^{\infty} R_{n_a l_a}(r_2) R_{n_b l_b}(r_2) \frac{\min(r_1, r_2)^k}{\max(r_1, r_2)^k} r_2^2 dr_2 \quad (\text{III.10})$$

Harta obținută prin aplicarea transformării de mai sus asupra suprafeței de energie din Figura III.1.a este trasată în Figura III.2. Acesta este un rezultat important, reprezentînd practic

derivarea golului Fermi ca o distribuție sferică. Realizăm astfel o mutație de paradigmă, întrucât viziunea densității locale derivată din gazul uniform nu este conformă naturii atomului, violând simetria sferică globală. Profilul înregistrat după coordonata  $r_2$  în Figura III.2 sugerează golul Fermi sferic ca un profil de tip Gaussian, în secțiune. Am realizat astfel, prin analiza cantitativă ideea de la care am pornit inițial, reprezentată în schema dată în Figura III.3.



**Figura III.3.** Sinopsis al schimbării de paradigmă realizate: tratamentul consacrat al golului Fermi este neadecvat atomilor, plasarea sa acentrică violând simetria sferică. Jumătatea dreaptă a schemei sugerează înlocuirea golului cu o crustă sferică cu profil Gaussian or analog Slater.

### III.C. Implementarea noilor tipuri de funcționale de densitate în rutinele unui cod open-source. (Obj. D.2.2.1-D.2.2.2)

Tehnologia utilizată în prezent în calculele de structură electronică, bazate pe GTO, a eliminat practic conceptul de separabilitate dintre partea radială și cea angulară a funcției de undă și de dependența explicită a efectelor Coulombian, de schimb și de corelație de parametrii Slater-Condon. Pentru a descuraja utilizarea metodelor de structură electronică în paradigma „black box”, am implementat tratamentul general în script-uri Matlab-Octave, accesibile în format academic, la cerere.

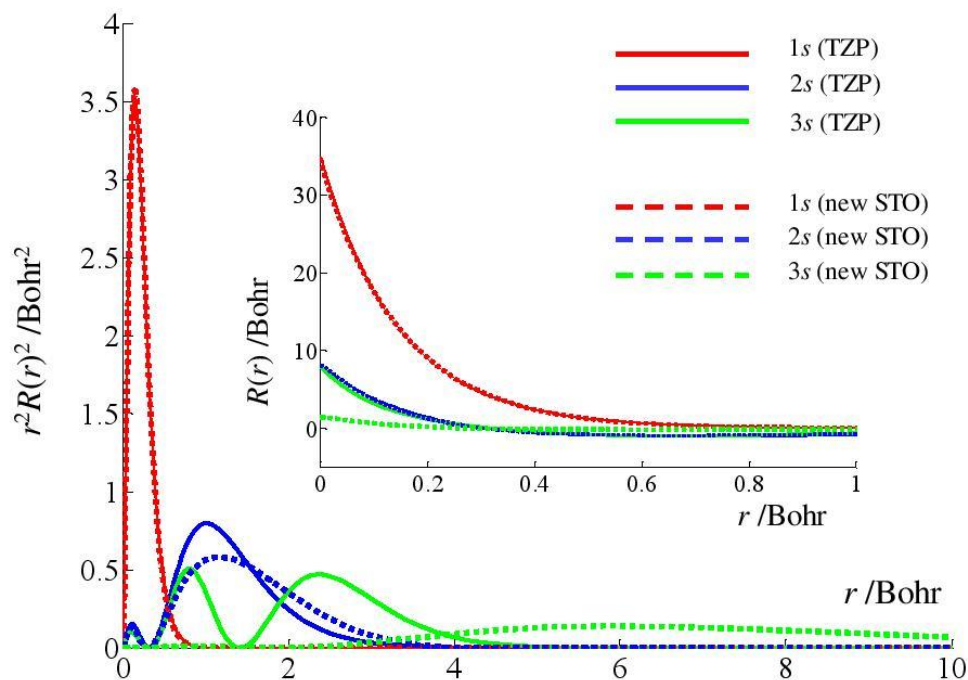
### III.D&G. Corelații între datele structurale calculate și experimentale (geometrie moleculară, spectre, magnetism). (Obj. D.2.2.3) / Implementarea noilor tipuri de seturi de baza în rutinele unui cod open-source. (Obj. D.2.1.2)

În cele ce urmează vom aborda printr-o serie de experimente computaționale problematica spectroscopiei EPR, în speță a cuplajului hiperfin. Un interes special este cazul izotopului abundent  $^{14}\text{N}$ , care are un moment nuclear  $I = 1$ . Nu ne vom concentra atenția asupra factorului  $g$ , din moment ce în cazul sistemelor cu nitroxizi stabili acesta nu prezintă variații spectaculoase, atât în ceea ce privește aspecte experimentale cât și teoretice, rămânând în genere isotropic și apropiat valorii electronului liber.<sup>33,34</sup> Cu toate că este mică, din punctul de vedere al energiei, valoarea calculată a termenului hiperfin este foarte sensibilă la setul de bază selectat. În general este un truism faptul că datele obținute teoretic sînt strins dependente de metoda și setul de bază folosite, dar în cazul constantei de cuplaj hiperfin provocările sînt notabile. În principal, cuplajul este măsurat la poziția nucleului, între spinul nuclear și densitatea de spin adiacentă, care este sensibilă la efecte cu rază mare de acțiune, cum ar fi interacțiunea cu solventul.

De aceea setul de bază ce contabilizează parametrii  $A$  trebuie să aibă o acuratețe ridicată atât în vecinătatea imediată a nucleului cât și la periferia atomului. Majoritatea seturilor de bază descriu cu precădere densitățile din registrul razelor covalente sau ionice, pot ignora detaliile ce se petrec la nivelul nucleului. Din această pricină, în calculele ce implică orbitali de tip gaussian se folosesc seturi de bază speciale, explicit denumite EPR-II sau EPR-III atunci cînd

este urmărită descrierea cuplajelor hiperfine. Cu toate acestea, îndrăznim să remarcăm că aproape nici un set de bază folosit în mod uzual nu ia în calcul efectele cu rază lungă de acțiune.

Aici producem un nou set de bază de tip STO, având performanțe optime în estimarea parametrilor de contact hiperfin.

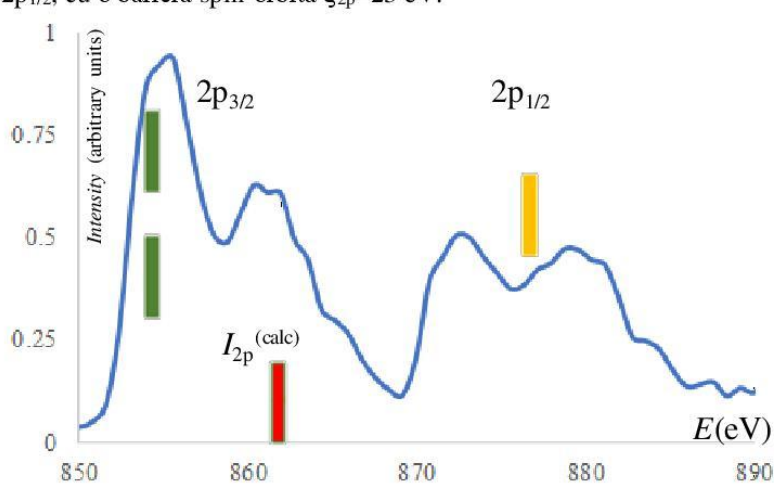


**Figura III.4.** Profiluri radiale ale orbitalilor atomici de tipul 1s, 2s, și 3s ale azotului, calculate cu funcții de tip Slater și funcționala BLYP folosind codul ADF. Liniile continue corespund setului de bază standard TZP, liniile punctate ilustrează rezultate preliminare cu un set de bază nou ce prezintă maxime la distanță cu funcția  $r^2 R(r)^2$ . Inserțul arată variația  $r$  vs.  $R(r)$  din apropierea nucleului.

Figura III.4 ilustrează noul set de bază pentru stratul 3s (în reprezentarea  $r$  vs.  $r^2 R(r)^2$ ) cu un maxim dincolo de raza atomică, la o distanță de aproximativ 6 Bohr. Stratul 3s în implementarea standard a setului de bază TZP din suita ADF sare în medie o extensie radială apropiată startului 2s, lucru ce nu este tocmai rezonabil. Straturile 1s sînt foarte similare în cazul celor două baze, în timp ce cele 2s au profile ce conțin diferențe minore. Straturile 1s și 2s manifestă curburi similare atunci cînd sînt comparate în apropierea nucleului. Stratul 3s are valori mai mici față de 3s din setul de bază TZP la  $r=0$  (care în cazul de față coincide accidental cu curba stratului 2s). Acest fapt este rezonabil din moment ce orbitele mai mari se presupune că au amplitudini mai mici la raze mai mici. Cu alte cuvinte, densitatea trebuie să fie investită la periferia atomică, pe cheltuiala descrierii părții interioare. Ne limităm la discuția orbitalilor de tip s, deoarece densitățile nenule din preajma nucleului sînt direct responsabile de fenomenul de contact Fermi care determină cuplajul isotropic hiperfin.

O tranzație referitoare la orbitalele de miez este cazul spectroscopiei fotoelectronice cu raze X (XPS). În continuarea discuției din secțiunea II.E despre termenii spectrali determinați de stratul de valență ai ionilor de metal de tranziție de tip d, luînd ca exemplu cazul Ni(II), vom examina comparația cu datele prototipice XPS. Setul de bază este același obținut anterior, cu accent pe stratul d, luînd în considerare acum orbitalele interioare 2p. Datele experimentale au

fost obținute prin cooperarea interioară în cadrul institutului nostru (grație Simonei Somacescu), înregistrând domeniul corespunzător într-un eșantion de oxid de nichel (NiO cu structură de NaCl). Figura III.5 prezintă profilul XPS înregistrat experimental (linie continuă) suprapus energiei orbitale calculate (marcată cu bare). Linia experimentală prezintă două formațiuni principale, atribuibile orbitalelor relativiste  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$ , distanța lor corespunzând parametrului de cuplaj spin-orbită. Divizarea interioară în interiorul fiecărui pic (din cauza efectelor ulterioare ale mediului și a altor posibile cuplaje spin-orbită) sînt neglijate, luînd în considerare baricentrele experimentale la aproximativ 857.8 eV și 880.8 eV pentru  $2p_{3/2}$  și, respectiv,  $2p_{1/2}$ , cu o barieră spin-orbită  $\xi_{2p}=23$  eV.



**Figura III.5.** Datele experimentale XPS care dezvăluie separarea spin-orbită în interiorul stratului 2p al atomului de nichel în structura NiO, față de poziția calculată a potențialului de ionizare non-relativist ( $I_{2p}$ ), în afară de componentele relativiste  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$  (marcate cu bare); Distanța dintre barele  $2p_{3/2}$  și  $2p_{1/2}$  reprezintă parametrul de cuplaj spin-orbită  $\xi_{2p}$ .

Pentru calcularea parametrului de cuplaj spin-orbită într-un strat numit în mod generic „a”, am folosit bine-cunoscuta formulă<sup>22</sup>:

$$\xi_a = \alpha^2 \int_{r=0}^{r=\infty} R_a(r) \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} R_b(r) r^2 dr \quad , \quad (\text{III.11})$$

unde  $\alpha$  este constanta structurii fine ( $\alpha = 1/137.036$  unități atomice) și  $V(r)$  este potențialul electrostatic din interiorul corpului atomic. Pentru setul de bază fitat aici pentru atomul de nichel, am obținut valoarea calculată  $\xi_{2p}=22.4$  eV, care este în excelent acord cu evaluarea experimentală. Deși acest calcul este realizat pentru ionul liber, este de așteptat ca influența mediului la distanță lungă să aibă un impact mic asupra gradientului potențialului electric și asupra funcției atomice radiale, pentru un astfel de strat interior. De altfel, se întâmplă ca potențialul de ionizare calculat (luat ca negativ al energiei orbitale *selfconsistent* pentru 2p) să se încadreze foarte bine în gama de date experimentale. Acest lucru este mai mult sau mai puțin norocos, deoarece aici se poate spera doar la un acord semicantitativ. Am neglijat din nou efectul de structură. Subliniem că aici rezultatul important este magnitudinea parametrului spin-orbită, direct dependent de calitatea setului de bază, mai puțin influențat de factorii structurii de rețea.

**III.E&F. Elaborarea teoriei unei varietăți semiempirice a DFT, bazate pe energia corpurilor atomice ca funcție de sarcini și populații. (Obj. D.2.2.4)/ Parametrizarea teoriei semiempirice DFT cu date de spectroscopie atomică, experimentale și calculate. (Obj. D.2.2.4 și D.2.2.5)**

În cele ce urmează, vom construi un model DFT fenomenologic, capabil să includă explicit derivatele energiei, electronegativitate, duritate chimică (electrorigiditate) și numere de ocupare fracționale. Anume, propunem să evidențiem energiile corpurilor atomice ca funcții continue ale populațiilor straturilor. Mai exact, deoarece configurația de tip  $s^s$  este un caz banal, vom lua în considerare atomii cu straturile de valență  $s^s p^p$  și  $s^s p^p d^d$ . Cel din urmă, definind atomii metalelor tranziționale, este izomorf cu cazul  $s^s d^d f^f$  al lantanidelor și actinidelor. Datele pe care se bazează modelul pot fi furnizate prin spectroscopie atomică experimentală sau prin calcule de diferite tipuri (nu neapărat DFT). Ideea producerii funcției de energie dorite este acela de a realiza interpolările stărilor spectrale cu diferite numere de ocupare a straturilor (valori întregi), extinzând dependența la populații fracționale generale și continuitate.

Cazul simplu  $s^s$  implică fitarea pătratică a energiilor configurațiilor  $s^2$ ,  $s^1$  și  $s^0$ . Acest model poate avea în vedere atomii și ionii metalelor alcaline (stările fundamentale atomice  $s^1$ ) sau elemente alcalino-pământoase (starea fundamentală  $s^2$ ).

Mai departe, trecem la cazul elementelor din grupele principale, descrise de straturi de valență  $ns np$ , urmărind proiectarea unei funcții energetice continue a ocupanților straturilor  $s$  și  $p$ , mai exact pentru o configurație  $s^s p^p$ . Să adoptăm următoarea notație a tipurilor de configurație:

$$\omega_2 = s^2 p^{n-2}, \omega^1 = s p^{n-1}, \omega^0 = p^n \quad (\text{III.12})$$

Indicii superiori marchează ocuparea de tip întreg a stratului  $s$ , în timp ce ocuparea lui  $p$ ,  $p = n - s$ , variază concomitent, cu sarcina  $Q$  a atomului în cauză (depinzând de asemenea de sarcina nucleară  $Z$ ). Presupunând că știm energiile configurațiilor  $\omega_i$  cu  $i=0, 1, 2$  și  $n$  număr întreg, propunem funcțiile interpolate după cum urmează:

$$E(s, p) = C_0(s)E(\omega_0) + C_1(s)E(\omega_1) + C_2(s)E(\omega_2) \quad (\text{III.13})$$

Coefficienții  $C_i(s)$  fac interpolarea, descriind populația fracționară a stratului  $s$ , în timp ce valoarea generală a lui  $p$  este implicită prin balanța  $n=s+p$ , fitată pe toate valorile întregi ale lui  $n$  pentru atomul dat. Condițiile impuse pentru coeficienți sînt să devină 1 dacă o ocupare întregă a stratului  $s$  egalează indicii săi, în timp ce, simultan, ceilalți doi factori dispar:  $C_i(k) = \delta_{ik}$  pentru  $i$  și  $k$  egali cu 0, 1 și 2. Cu alte cuvinte, vrem, ținînd cont de ecuațiile (III.12) și (III.13), să refacem relațiile tautologice  $E(s^2 p^{n-2}) = E(\omega_2)$ ,  $E(s^1 p^{n-1}) = E(\omega_1)$  și  $E(p^n) = E(\omega_0)$ . Aceste cerințe sînt îndeplinite cu:

$$\begin{aligned} C_0(s) &= \frac{1}{2} s(s-1) \\ C_1(s) &= s(2-s) \\ C_2(s) &= \frac{1}{2} (s-1)(s-2) \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

În plus, coeficienții respectă următoarele proprietăți de pondere:



$$\begin{aligned}
\sum_i C_i(s) &= 1 \\
\sum_i i \cdot C_i(s) &= s \\
\sum_i i^2 C_i(s) &= s^2
\end{aligned}
\tag{III.15}$$

Energiile  $E(\omega_i)$  pentru un număr întreg  $n$  în straturile de valență sînt obținute ca medie a termenilor spectrali. Modelul poate furniza energii atomice pentru ocupații fracționate  $s$  și  $p$ , imitînd apoi, din punct de vedere experimental, ce poate face un calcul DFT. Luînd derivatele, se pot obține electronegativitățile straturilor  $s$  și  $p$ , electronigiditățile lor sau electrorigiditățile între straturi (derivata de ordin doi în raport cu variația  $dsp$ ). Termenii spectrali pot proveni, de asemenea, dintr-un calcul multi-configurațional, în acest caz modelul intermediînd conversia la o fenomenologie DFT. Calculele DFT pot furniza direct energiile configurațiilor și derivatele lor, după cum se va discuta ulterior pentru atomul de azot, de exemplu.

În cele ce urmează, vom construi funcția de interpolare pentru cazul stratului de valență  $sppdd$ , specific atomilor metalelor tranziționale. Configurațiile reprezentative sînt definite după cum urmează:

$$\begin{aligned}
\omega_{00} &= d^n, & \omega_{10} &= sd^{n-1}, & \omega_{01} &= pd^{n-1}, \\
\omega_{20} &= s^2d^{n-2}, & \omega_{11} &= spd^{n-2}, & \omega_{02} &= p^2d^{n-2},
\end{aligned}
\tag{III.16}$$

folosind drept componente pentru următoarea interpolare:

$$\begin{aligned}
E(s, p, d) &= C_{00}(s, p)E(\omega_{00}) + C_{10}(s, p)E(\omega_{10}) + C_{01}(s, p)E(\omega_{01}) \\
&\quad + C_{11}(s, p)E(\omega_{11}) + C_{20}(s, p)E(\omega_{20}) + C_{02}(s, p)E(\omega_{02})
\end{aligned}
\tag{III.17}$$

Coeficienții sînt funcții explicite ale populațiilor  $s$  și  $p$ , dependența de  $d=n-s-p$  fiind încorporată în amestecul între configurațiile  $E(\omega_{ij})$ . Indicii marchează situațiile cu numere întregi de ocupare ale straturilor  $s$  și  $p$ . Coeficienții sînt obținuți din condiția  $C_{ij}(k, l) = \delta_{ik} \delta_{jl}$ , parametrii  $i, j, k$  și  $l$  luînd valorile 0, 1 și 2, ceea ce înseamnă că funcțiile devin energia unei primitive din setul (5), la valori întregi ale ocupațiilor straturilor  $s$  și  $p$ . Expresiile lor sînt:

$$\begin{aligned}
C_{00}(s, p) &= \frac{1}{2}(1-s-p)(2-s-p), & C_{11}(s) &= sp, \\
C_{10}(s, p) &= s(2-s-p), & C_{20}(s) &= \frac{1}{2}s(s-1), \\
C_{01}(s, p) &= p(2-s-p), & C_{02}(s) &= \frac{1}{2}p(p-1).
\end{aligned}
\tag{III.18}$$

Interesant este că sînt respectate următoarele regularități:

$$\begin{aligned}
\sum_{i+j \leq 2} C_{ij} &= 1, & \sum_{i+j \leq 2} i \cdot j \cdot C_{ij} &= s \cdot p, \\
\sum_{i+j \leq 2} i \cdot C_{ij} &= s, & \sum_{i+j \leq 2} i^2 C_{ij} &= s^2, \\
\sum_{i+j \leq 2} j \cdot C_{ij} &= p, & \sum_{i+j \leq 2} j^2 C_{ij} &= p^2.
\end{aligned}
\tag{III.19}$$

La fel ca în cazul precedent, energiile configurațiilor  $E(\omega_{ij})$  în care valoarea ocupării straturilor  $n=s+p+d$  este de tip întreg presupun date experimentale sau calcule de diferite tipuri, necesitând o interpolare polinomială care materializează ideea dependenței continue de  $n$ , echivalent cu ocupații fracționale  $d$ , în timp ce valorile fracționale pentru  $s$  și  $p$  sînt emulate cu ponderile (III.18). Procedura pentru ionii metalelor tranziționale poate fi extinsă pentru lantanide cu straturi  $s^s d^{df}$ , unde, într-o manieră izomorfă, rolul anterior al lui  $d$  este preluat de  $f$ , în timp ce  $d$  se comportă, algebric vorbind, ca anteriorul strat  $p$ .

Este de reținut că, în modelul elaborat, ecuațiile (III.13) și (III.17) corespund perspectivei în care numerele de ocupare fracționate din DFT sînt concepute ca suprapunere de stări (ca medie, nu ca interacție a configurațiilor).

În cele ce urmează, va fi exemplificat atomul cu configurația  $s^s p^p$ , luînd atomul de azot. Termenii spectrali sînt luați din baza de date a nivelelor atomice NIST. Vizăm un model fenomenologic, în care energiile unei configurații sînt definite ca medie a tuturor termenilor  $2S+1[L]$  rezultați dintr-o anumită configurație  $\omega$ , de exemplu una din lista (III.12) sau (III.16). În această privință, energiile termenilor sînt ponderate cu multiplicitatea lor totală, orbitală și de spin,  $(2L+1)(2S+1)$ , avînd:

$$E(\omega) = \frac{\sum_{L,S} (2L+1)(2S+1)E^{(2S+1)[L] \in \omega}}{\sum_{L,S} (2L+1)(2S+1)} \quad (\text{III.20})$$

Bazele de date pentru o anumită sarcină a atomului raportează nivelurile în raport cu starea sa fundamentală. Pentru scopul nostru, este necesar ca orice termen să fie legat de un nivel convenabil unic, atomul neutru, de exemplu. Termenii ionilor pozitivi trebuie deplasați cu suma limitelor spectrale ale tuturor stărilor anterioare cu sarcină, pînă la atomul neutru. Limita spectrală este valoarea care reprezintă energia de ionizare a stării fundamentale, aducînd-o la starea fundamentală a atomului încărcat cu o sarcină pozitivă.

Tabel 3.1. Termenii spectrali valabili pentru atomul de azot, la  $Q=0$ , în raport cu configurațiile inițiale și cu manevrarea ulterioară prin mediere și deplasare a energiei. Prima linie dă termenul fundamental, în timp ce ultima, limita spectrală. Toate valorile sînt exprimate în  $\text{cm}^{-1}$ .

Cfg.	Termeni	Media multipleților J	În raport cu starea fundamentală	Energia mediată a configurațiilor (vs. starea fundamentală $N^0$ )	În raport cu media $2s^2.2p^3$
	$4S$	0	0		
$2s^2.2p^3$	$4S$	0	0	18266	0
$2s^2.2p^3$	$2D$	19228	19228		
$2s^2.2p^3$	$2P$	28839	28839		
$2s.2p^4$	$4P$	88129	88129	103161	84896
$2s.2p^4$	$2D$	121201	121201		
Limită		117356			

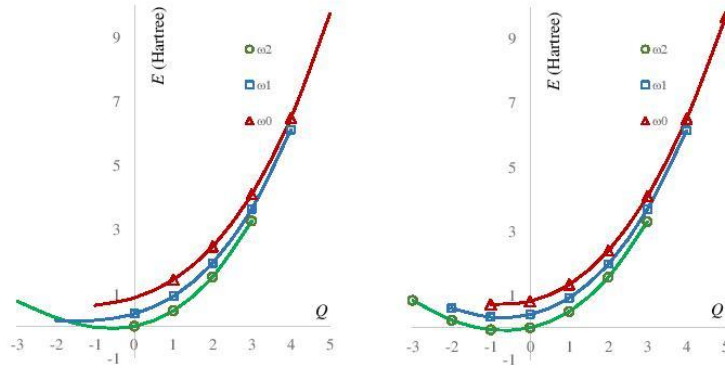
Tabel 3.2. Termenii spectrali valabili pentru atomul de azot, la  $Q=1$ , în raport cu configurațiile inițiale și cu manevrarea ulterioară prin mediere și deplasare a energiei. Prima linie dă termenul fundamental, în timp ce ultima, limita spectrală. (valorile în  $\text{cm}^{-1}$ )

Cfg.	Termeni	Media multipleților J	În raport cu starea fundamentală	Energia mediată a configurațiilor (vs. starea fundamentală NO)	În raport cu media $2s^2.2p^3$
	$^3P_0$	0	117356		
$2s^2.2p^2$	$^3P$	103	117460	124703	106438
	$^1D$	15316	132673		
	$^1S$	32689	150045		
$2s.2p^3$	$^5S$	46785	164141	224535	206270
	$^3D$	92244	209600		
	$^3P$	109217	226574		
	$^1D$	144188	261544		
	$^3S$	155127	272483		
	$^1P$	166766	284122		
$2p^4$	$^3P$	220293	337650	337650	319384
Limită		238750			

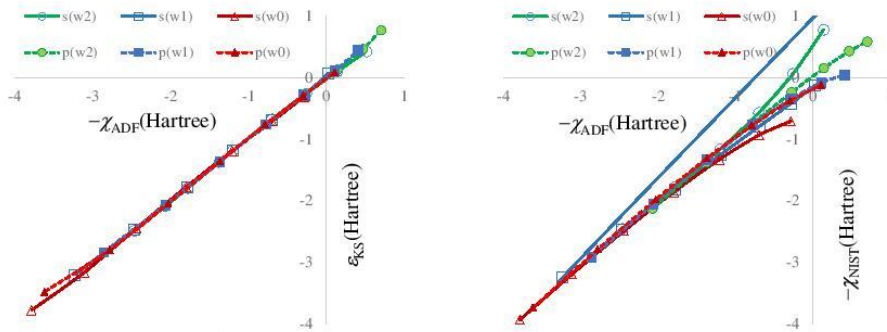
Tabelele III.1 și III.2 ilustrează datele pentru seria atomului de azot cu sarcinile 0 și 1. Pe prima linie a tabelului se regăsesc termenii fundamentali ai fiecărui sistem. După medierea după multipleții J, valoarea termenului poate fi ușor deplasat din valoarea zero local, cum este cazul  $^3P$  în Tabelul III.2, valoarea de  $103 \text{ cm}^{-1}$  rezultând din ponderea de 0,49 și  $131 \text{ cm}^{-1}$ , pentru  $J=0, 1$  și  $2$ . O altă modificare are loc la sfârșit, dată în ultima coloană a fiecărui tabel, scăzând media configurației  $2s^2.2p^3$ , ea însăși fiind deplasată de la zero, din cauza termenilor excitați  $2P$  și  $2D$  pe care îi încorporează. Realizând o medie a diferitelor stări de spin reprezintă o limită convențională a modelului. Mai exact, fiecare configurație  $s^s p^p$  este considerată tacit ca jumătate de spin în sus,  $s^{s\alpha/2} p^{p\alpha/2}$  plus jumătate de spin în jos,  $s^{s\beta/2} p^{p\beta/2}$ .

Următorul pas este fitarea datelor valabile cu un polinom convenabil. Operația este ilustrată în Figura III.6. Anumite configurații nu sînt realizate în cazul anumitor sarcini, așa cum este  $\omega_0$  pentru atomul neutru în cazul  $p^5$ . De asemenea,  $\omega_2$  este imposibilă pentru  $Q=4$ , deoarece sistemul are un singur electron. Nici pentru ionii negativi nu sînt date disponibile. Avînd pentru fiecare serie cel puțin patru puncte valabile, datele pot fi fitate cu un polinom cubic, rezultatele fiind reprezentate ca linii continue, trecînd prin punctele marcate din stînga figurii, și extrapolate pentru sarcinile negative ale atomului.

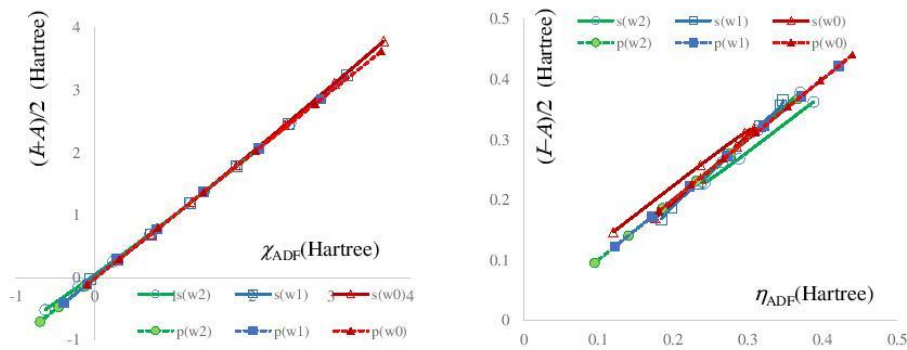
Informația experimentală este completată cu energiile configurațiilor calculate, reprezentate în dreapta figurii III.6. Spre deosebire de experiment, se pot obține toate configurațiile posibile, cu populația totală de la  $n=0$  ( $Q=5$ ) la  $n=8$  ( $Q=-3$ ). Un cod de calcul potrivit este ADF (Amsterdam Density Functional), de vreme ce permite controlul explicit al populației orbitalilor, folosind ocupații fracționare. După cum se poate vedea, comparînd cele două părți ale figurii III.6, calculul trasează o paralelă destul de bună la datele experimentale valabile și simulează partea necunoscută într-o manieră mult mai bună decît extrapolarea din experiment. Acest lucru este de subliniat mai ales dacă ținem cont de faptul că a fost utilizat cel mai simplu funcțional, LDA, împreună cu baza TZP.



**Figura III.6** Energiile configurațiilor  $\omega_2 = s^2p^{n-2}$ ,  $\omega_1 = sp^{n-1}$  și  $\omega_0 = p^n$  de la atomul de azot. Panoul din stînga: datele obținute experimental. Punctele marcate sînt valori colectate din date spectrale, în timp ce liniile reprezintă fitul lor cu un polinom cubic, ca funcție de populația totală ( $n$ ) sau sarcina atomului  $Q$ . Panoul din dreapta: configurațiile calculate direct în DFT, cu codul ADF (funcționala LDA, setul de bază TZP).



**Figura III.7** Partea stîngă: Evaluarea teoremei Janak, i.e. egalitatea derivatelor energetice (atribuite ca negativul electronegativității,  $\chi$ ) cu energiile actuale  $\epsilon_{KS}$  pentru straturile 2s și 2p, ambele bazate pe calcule de tip LDA/TZP cu codul ADF. Partea dreaptă: compararea derivatelor energiei (etichetate ca  $-\chi$ ) cu date din calcule DFT-ADF versus interpolarea punctelor experimentale (NIST).



**Figura III.8** Compararea electronegativității (partea stîngă) și electronegativității (partea dreaptă) calculate ca derivatele energiei (abscise) versus aproximațiile de tip Mulliken (semi-suma și semi-diferența potențialelor de ionizare și afinităților electronilor). Toate datele provin din calcule de tip DFT cu codul ADF.

Cu modelul și datele discutate putem face diverse experimente numerice. Figura III.7 arată, în partea dreaptă, o verificare a teoremei Janak: găsește o serie de linii cu panta practic egală cu unitatea, atunci când se trasează energii orbitale, ca rezultat direct din calculele DFT față de derivatele efectuate cu modelul energetic continuu. Sînt șase curbe, trei corespunzătoare stratului s, de la configurațiile  $\omega_i$  ( $i=0,1,2$ ), la sarcini întregi  $Q=-3$  to  $+5$ , și trei pentru stratul p. Punctele sînt practic suprapuse și liniile nu foarte vizibile, în seriile lor, dar ne propunem aici să vedem îndeplinirea globală a corelației, fără detalii despre fiecare curbă. Panoul din partea dreaptă compară derivatele din calculul direct DFT cu modelul bazat pe punctele NIST. Se poate trage concluzia unei bune potriviri, abaterile apărînd la punctele care intră în regim de extrapolare, în modelul bazat pe experiment, în special în colțul din dreapta sus, care corespunde stabilizării orbitale slabe sau chiar energiilor pozitive ale straturilor din sisteme încărcate negativ. Această analiză este relevantă, deoarece nu există date experimentale inițiale care să fie comparate direct cu energiile orbitale Kohn-Sham, fiind nevoie de suportul interimar al unui model precum cel prezentat aici. În conformitate cu cunoștințele noastre, aceasta este o ilustrare fără precedent a unei astfel de probleme fundamentale.

În Figura III.8, verificăm validitatea aproximației Mulliken pentru electronegativitate și forma relaționată a electrorigidității, respectiv  $(I+A)/2$  și  $(I-A)/2$ , ca funcție de potențialul de ionizare și afinitatea electronică. În acest scop am utilizat doar datele calculate, întrucît ne propunem să verificăm o consecvență a teoriei cu ea însăși și, în afară de aceasta, avem mai multe puncte reprezentate decît în limita experimentală. Ionizarea și afinitatea stratului s sînt realizate cu ajutorul funcției III.13, ca următoarele diferențe:  $I_s(s,p)=E(s-1,p)-E(s,p)$  și  $A_s(s,p)=E(s,p)-E(s+1,p)$ , acestea fiind considerate ca funcții continue. Analogii pentru p sînt  $I_p(s,p)=E(s,p-1)-E(s,p)$  și  $A_p(s,p)=E(s,p)-E(s,p+1)$ . Există zone în care definițiile nu sînt valabile nominal: de exemplu ionizarea lui s din configurații fracționale cu  $s < 1$  ar duce la populații negative, în timp ce afinitatea pentru  $s > 1$  ar reprezenta o configurație imposibilă, cu mai mult de doi electroni în orbitalul s. Cu toate acestea, marginile non-fizice pot fi ignorate în mod oficial, odată folosite pentru a produce aproximații la funcțiile derivate care sînt permise în întregul interval  $0 < s < 2$ . Partea stîngă a Figurii III.8 dovedește că electronegativitatea (luată ca derivată a energiei totale) este foarte bine aproximată de formula  $(I+A)/2$ , pentru toate situațiile posibile. Cele șase linii (două straturi pentru fiecare din cele trei tipuri de configurații) sînt toate suprapuse ca o pantă diagonală. Nu este important faptul că seriile nu sînt vizibile individual, punctul de reținut fiind valabilitatea generală, aproximativă, dar bună, a formulei Mulliken. Reprezentanțele  $(I-A)/2$  în funcție de derivatele de ordinul doi pentru straturile s și p arată o ușoară deviere de la panta unitară. Acest lucru este normal, deoarece se estimează că derivatele mai mari vor purta detalii mai avansate ale structurii electronice intime, mimată cu o extensie mai mică prin aproximări ale diferenței finite. Cu toate acestea, corelația este bună, validînd apoi apropierea și simplitatea aproximărilor de tip Mulliken la electronegativitate și electrorigiditate.

Modelul DFT fenomenologic parametrizabil din date spectrale este o unealtă versatilă, complementară calculelor complete și complexe.

## Concluzii

Am abordat problema reconsiderării elementelor de bază ale seturilor de bază, testând situații prototipice de la începutul și sfârșitul tabelului periodic. Anume, descrierea energiilor orbitale ale atomului de hidrogen, cu stocul existent de orbitale de tip gaussian, a fost exhaustiv cartografiată, constatănd o performanță nesatisfăcătoare quasi-generală, justificând proiectul curent de ameliorare. Totodată, seturi de bază pentru stratul  $f$  al lantanidelor au fost produse prin metode de unde plane, considerînd că acest cadru poate fi extrapolat la dimensiune infinită. Am discutat proprietăți specifice ionilor de lantanide în moleculă, parametri *ligand field* și de cuplaj se schimb, a căror descriere computațională e implicit determinată de baza de tip  $f$ .

Am continuat cu elaborarea unei noi teorii și a algoritmului corespunzător tratamentului atomului mediat sferic, în cadrele teoriilor funcțiilor de undă și funcționalei densității. Revizuirea seturilor de bază a continuat cu serii de atomi și ioni de diferite tipuri: non-metale, tranziționale  $d$  și lantanide, prezentînd noi principii și rezultate, atît în format Gaussian cît și Slater. O atenție specială a fost acordată ajustării fine a bazelor, pentru a reproduce stări excitate și parametrii relaționați, Slater-Condon sau Racah. Sînt prezentate aplicații în spectroscopie și magnetism. Întregul demers a implicat un efort semnificativ în scrierea de noi coduri, acoperind chestiunile metodologice dezvoltate.

Am inventat noi principii în construcția și analiza funcționalelor densității, respectînd simetria sferică a corpurilor atomice. În plus, o nouă versiune fenomenologică a teoriei funcționalului densității a fost concepută, ce poate fi alimentată cu date spectroscopice experimentale, ori prin calcule alternative din teoriile bazate pe funcții de undă. Coroborat cu revizuirea drastică a principiilor și metodelor privind bazele orbitale atomice, am realizat descoperiri importante, ce urmează să fie consolidate și în lucrări viitoare.

\*  
\*\*  
\*\*\*  
\*\*\*\*

## Anexa I

**Tabel I.A1.** Energii orbitale (în Hartree) pentru atomul H, într-o serie extinsă de baze GTO.

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6	
Exact	-0.5000	-0.1250	-0.0556	-0.0313	-0.0200	-0.0139	etc
STO-2G	-0.4544						
STO-3G	-0.4666						
STO-6G	-0.4710						
3-21G	-0.4962	0.5865					
3-21GSP	-0.4970	0.3739					
3-21++G	-0.4978	-0.1154	0.7329				
4-31G	-0.4982	0.4609					
4-22GSP	-0.4993	1.8297					
6-31G	-0.4982	0.4609					
6-31G*	-0.4982	0.4609					
6-31G**	-0.4982	0.4609	1.6342				
6-31+G	-0.4982	0.4609					
6-31+G*	-0.4982	0.4609					
6-31+G**	-0.4982	0.4609	1.6342				
6-31++G	-0.4988	-0.1164	0.6184				
6-31++G*	-0.4988	-0.1164	0.6184				
6-31++G**	-0.4988	-0.1164	0.6184	1.6342			
6-31++G** <sup>-J</sup>	-0.4996	-0.1166	0.4537	1.6342	4.2383	34.2144	
6-31G(2df, p)	-0.4982	0.2806	0.4609	3.3265			
6-31G(3df, 3pd)	-0.4982	0.0067	0.4609	1.3796	2.6489	7.7471	
6-311G	-0.4998	0.0259	1.8865				
6-311G*	-0.4998	0.0259	1.8865				
6-311G**	-0.4998	0.0259	0.9537	1.8865			
6-311+G	-0.4998	0.0259	1.8865				
6-311++G	-0.4998	-0.1188	0.1797	2.0356			
6-311+G*	-0.4998	0.0259	1.8865				
6-311+G**	-0.4998	0.0259	0.9537	1.8865			
6-311++G*	-0.4998	-0.1188	0.1797	2.0356			
6-311++G**	-0.4998	-0.1188	0.1797	0.9537	2.0356		
6-311+G(2d, p)	-0.4998	0.0259	0.9537	1.8865			
6-311++G(2d, 2p)	-0.4998	-0.1188	0.1797	0.2806	2.0356	3.3265	
6-311++G(3df, 3pd)	-0.4998	-0.1188	0.0067	0.1797	1.3796	2.0356	
6-311G(2df, 2pd)	-0.4998	0.0259	0.2806	1.8865	2.6489	3.3265	
MINI (Huzinaga)	-0.4970						
MINI (Scaled)	-0.4659						
MIDI (Huzinaga)	-0.4970	0.3741					
MIDI!	-0.4970	0.3741					
SV (Dunning-Hay)	-0.4976	0.5267					
SVP (Dunning-Hay)	-0.4976	0.5267	1.4362				
SVP + Diffuse (Dunning-Hay)	-0.4993	-0.1023	0.7406	1.4362			

DZ (Dunning)	-0.4976	0.5267					
DZP	-0.4991	0.1530	1.0543				
DZP (Dunning)	-0.4976	0.5267	1.4362				
DZP + Diffuse (Dunning)	-0.4993	-0.1023	0.7406	1.4362			
DZP-DKH	-0.4991	0.1455	1.0543				
DZVP (DFT)	-0.4982	0.4165					
DZVP2 (DFT)	-0.4982						
Ahlrichs VDZ	-0.4993	0.1817					
Ahlrichs pVDZ	-0.4993	0.1817	1.0485				
Ahlrichs VTZ	-0.4998	0.0271	1.8981				
ADZP	-0.4991	-0.1231	-0.0379	0.2770	1.3698		
ATZP	-0.4998	-0.1233	-0.0950	0.1612	0.3834	0.4502	etc
AQZP	-0.5000	-0.1231	-0.1037	0.1660	0.2262	0.3631	etc
A5ZP	-0.5000	-0.1244	-0.0825	0.0721	0.1634	0.3595	etc
IGLO-II	-0.4998	0.0213	0.7673	1.8494			
IGLO-III	-0.4999	-0.0462	0.2100	0.8126	2.8174	5.3558	
ANO-RCC Roos Augmented Double Zeta ANO	-0.5000	-0.1231	-0.0905	0.0848	0.3924	0.5052	etc
Roos Augmented Triple Zeta ANO	-0.4999	-0.1201	-0.0438				
Sadlej pVTZ	-0.4998	-0.1208	-0.0885	0.4219	0.6171	0.8124	etc
Sadlej+	-0.4998	-0.1246	-0.1094	-0.0547	-0.0442	-0.0247	etc
SBKJC (p,2d)	-0.4978	-0.0874	-0.0792	0.8377	4.9982		
SBKJC VDZ ECP	-0.4962	0.5865					
LANL2DZ ECP	-0.4976						
LANL2DZdp ECP	-0.4993	-0.1004	0.2552	0.7478			
CRENBL ECP	-0.4993	0.1205	2.6702	21.7667			
Def2-SV(P)	-0.4993	0.1817					
Def2-SVP	-0.4993	0.1817	1.0485				
Def2-SVPD	-0.4993	-0.0735					
Def2-TZVP	-0.4998	0.0271	1.0485	1.8981			
Def2-TZVPD	-0.4998	-0.0927	0.0271	1.2027	1.8981		
Def2-TZVFP	-0.4998	0.0271	0.2985	1.8981	2.8245	3.1992	
Def2-TZVFPD	-0.4998	-0.0923	0.0271	0.5376	1.8981	2.8245	etc
Def2-QZVP	-0.5000	-0.0525	0.1359	0.7307	1.5534	1.8026	etc
Def2-QZVPD	-0.5000	-0.1015	-0.0525	0.3599	0.7307	1.5534	etc
Def2-QZVFP	-0.5000	-0.0525	0.1359	0.7307	1.5534	1.8026	etc
Def2-QZVFPD	-0.5000	-0.1015	-0.0525	0.3599	0.7307	1.5534	etc
cc-pVDZ	-0.4993	0.1819	0.9104				
cc-pVDZ-F12	-0.4998	0.0258	0.1414	1.8863	2.3221		
cc-pVDZ-F12 MP2 Fit	-0.4992	0.0329	0.2448	0.9623	1.3875	1.8923	etc
cc-pVDZ-F12_OPTRI	-0.4912	0.3931	0.7874	1.0003	3.9845	4.6009	etc



cc-pVDZ-fit2-1	<b>-0.4995</b>	<b>-0.1232</b>	<b>-0.0633</b>	0.0186	0.2159	0.3371	etc
cc-pVDZ-RI	<b>-0.4802</b>	1.0214	1.1876	3.1809	6.0417	8.5253	
cc-pVTZ	<b>-0.4998</b>	0.0258	0.2985	1.8863	2.8245	3.1992	
cc-pVTZ-F12	<b>-0.4999</b>	<b>-0.0239</b>	0.0155	1.0091	1.0466	1.0920	etc
cc-pVTZ-F12 MP2 Fit	<b>-0.4971</b>	0.1512	0.1742	0.4522	1.2970	1.6761	etc
cc-pVTZ-F12_OPTRI	<b>-0.4942</b>	0.1590	0.2599	0.5422	2.4530	2.4753	etc
cc-pVTZ-fit2-1	<b>-0.4998</b>	<b>-0.1241</b>	<b>-0.0993</b>	0.0014	0.0586	0.2345	etc
cc-pVTZ-RI	<b>-0.4823</b>	0.5016	0.5145	2.5279	3.1536	3.3391	etc
cc-pV(T+d)Z+	<b>-0.4998</b>	0.0258	0.2985	1.8863	2.8245	3.1992	
cc-pVQZ	<b>-0.4999</b>	<b>-0.0239</b>	0.1359	1.0091	1.5534	1.8026	etc
cc-pVQZ-F12	<b>-0.5000</b>	<b>-0.0729</b>	<b>-0.0129</b>	0.5255	0.6936	0.8703	etc
cc-pVQZ-F12 MP2 Fit	<b>-0.4994</b>	<b>-0.0313</b>	0.0631	0.6508	0.7024	1.0746	etc
cc-pVQZ-F12_OPTRI	<b>-0.4788</b>	0.6313	0.7743	1.1684	3.5389	4.8766	etc
cc-pVQZ-RI	<b>-0.4933</b>	0.0325	0.3014	1.0349	1.0482	2.2041	etc
cc-pV5Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.0729</b>	0.0681	0.5255	1.0126	1.3290	etc
cc-pV5Z-RI	<b>-0.4933</b>	0.1587	0.3080	1.0848	1.5672	1.8068	etc
cc-pV6Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.0957</b>	0.0250	0.3026	0.6929	1.0557	etc
cc-pV6Z-RI	<b>-0.4995</b>	<b>-0.0152</b>	<b>-0.0008</b>	0.6383	0.7164	0.7670	etc
cc-pV8Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1091</b>	<b>-0.0460</b>	0.1822	0.4655	0.5892	etc
aug-cc-pVDZ	<b>-0.4993</b>	<b>-0.1219</b>	<b>-0.0479</b>	0.3185	1.2144		
aug-cc-pVDZ_OPTRI	<b>-0.4903</b>	<b>-0.0242</b>	0.1225	1.4415	1.8462	2.3176	etc
aug-cc-pVTZ	<b>-0.4998</b>	<b>-0.1240</b>	<b>-0.0869</b>	0.1387	0.4356	0.5574	etc
aug-cc-pVTZ_OPTRI	<b>-0.4880</b>	0.3390	0.7808	1.4136	2.8398	5.1228	etc
aug-cc-pVQZ	<b>-0.4999</b>	<b>-0.1244</b>	<b>-0.1010</b>	0.0850	0.2842	0.3622	etc
aug-cc-pVQZ_OPTRI	<b>-0.4952</b>	0.2299	0.4999	0.8309	2.8120	2.9838	etc
aug-cc-pV5Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1248</b>	<b>-0.1083</b>	0.0271	0.1979	0.2715	etc
aug-cc-pV5Z_OPTRI	<b>-0.4773</b>	0.7687	1.2259	1.6821	1.8836	4.5608	etc
aug-cc-pV6Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1249</b>	<b>-0.1127</b>	<b>-0.0015</b>	0.1282	0.2115	etc
aug-mcc-pVTZ	<b>-0.4998</b>	<b>-0.1246</b>	<b>-0.0879</b>	0.1121	0.4367	0.5556	etc
aug-mcc-pVQZ	<b>-0.4999</b>	<b>-0.1247</b>	<b>-0.1024</b>	0.0641	0.2786	0.3577	etc
aug-mcc-pV5Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1248</b>	<b>-0.1083</b>	0.0271	0.1979	0.2715	etc
aug-mcc-pV6Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1246</b>	<b>-0.1133</b>	0.0089	0.1235	0.2041	etc
aug-mcc-pV7Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1246</b>	<b>-0.1156</b>	<b>-0.0049</b>	0.0779	0.1695	etc
aug-mcc-pV8Z	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1247</b>	<b>-0.1195</b>	<b>-0.0293</b>	0.0796	0.1075	etc
aug-pc-0	<b>-0.4964</b>	0.3239					
aug-pc-1	<b>-0.4986</b>	0.1313	1.4362				
aug-pc-2	<b>-0.4999</b>	<b>-0.0554</b>	0.3977	1.1427	3.4235	3.7542	
aug-pc-3	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1037</b>	0.0142	0.2950	1.0691	1.5122	etc
aug-pc-4	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1140</b>	<b>-0.0437</b>	0.1641	0.5226	0.7139	etc
pc-0	<b>-0.4964</b>	0.3239					
pc-1	<b>-0.4986</b>	0.1313	1.4362				
pc-2	<b>-0.4999</b>	<b>-0.0554</b>	0.3977	1.1427	3.4235	3.7542	
pc-3	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1037</b>	0.0142	0.2950	1.0691	1.5122	etc
pc-4	<b>-0.5000</b>	<b>-0.1140</b>	<b>-0.0437</b>	0.1641	0.5226	0.7139	etc

pcS-0	-0.4965	0.3190					
pcS-1	-0.4987	0.1292	1.4803				
pcS-2	-0.4999	-0.0552	0.3990	1.1247	3.4235	3.8450	
pcS-3	-0.5000	-0.1037	0.0142	0.2951	1.0701	1.5122	etc
pcS-4	-0.5000	-0.1140	-0.0437	0.1641	0.5226	0.7140	etc
pcseg-0	-0.4964	0.3239					
pcseg-1	-0.4986	0.1313	1.4362				
pcseg-2	-0.4999	-0.0553	0.3977	1.1434	3.4235	3.7542	
pcseg-3	-0.5000	-0.1032	0.0142	0.3040	1.0691	1.5122	etc
pcseg-4	-0.5000	-0.1141	-0.0437	0.1673	0.5226	0.7139	etc
pcSseg-0	-0.4964	0.3239					
pcSseg-1	-0.4986	0.1313	1.4803				
pcSseg-2	-0.4999	-0.0553	0.3990	1.1434	3.4235	3.8450	
pcSseg-3	-0.5000	-0.1032	0.0142	0.3040	1.0701	1.5122	etc
pcSseg-4	-0.5000	-0.1141	-0.0437	0.1673	0.5226	0.7140	etc
pcemd-2	-0.4995	0.0892	3.0773	3.5674			
pcemd-3	-0.5000	-0.1144	0.1630	1.0902	3.5674	4.1774	etc
pcemd-4	-0.5000	-0.1250	-0.0534	0.0301	0.3586	0.5799	etc
aug-pcS-0	-0.4965	-0.1225	0.4345				
aug-pcS-1	-0.4987	-0.1232	-0.1051	0.2496	1.5651		
aug-pcS-2	-0.4999	-0.1246	-0.1127	0.0502	0.0582	0.5334	etc
aug-pcS-3	-0.5000	-0.1249	-0.1181	-0.0099	0.0297	0.1712	etc
aug-pcS-4	-0.5000	-0.1250	-0.1199	-0.0259	0.0166	0.1063	etc
aug-pcseg-0	-0.4964	-0.1185	0.4715				
aug-pcseg-1	-0.4986	-0.1230	-0.1036	0.2560	1.5262		
aug-pcseg-2	-0.4999	-0.1246	-0.1128	0.0500	0.0580	0.5320	etc
aug-pcseg-3	-0.5000	-0.1249	-0.1181	-0.0094	0.0295	0.1709	etc
aug-pcseg-4	-0.5000	-0.1250	-0.1199	-0.0260	0.0164	0.1061	etc
aug-pcSseg-0	-0.4964	-0.1185	0.4715				
aug-pcSseg-1	-0.4986	-0.1230	-0.1035	0.2560	1.5709		
aug-pcSseg-2	-0.4999	-0.1246	-0.1128	0.0500	0.0580	0.5332	etc
aug-pcSseg-3	-0.5000	-0.1249	-0.1181	-0.0094	0.0295	0.1710	etc
aug-pcSseg-4	-0.5000	-0.1250	-0.1199	-0.0260	0.0164	0.1061	etc
2ZaPa-NR	-0.4993	-0.1209	0.4265	1.0698			
3ZaPa-NR	-0.4999	-0.1243	-0.0785	0.1151	0.6444	1.8782	etc
4ZaPa-NR	-0.5000	-0.1250	-0.0868	-0.0472	0.1625	0.3628	etc
5ZaPa-NR	-0.5000	-0.1250	-0.0970	-0.0493	0.1022	0.2296	etc
6ZaPa-NR	-0.5000	-0.1250	-0.1047	-0.0518	0.0698	0.1946	etc
7ZaPa-NR	-0.5000	-0.1250	-0.1021	-0.0521	0.0590	0.2105	etc
G3LargeXP	-0.4998	-0.1188	0.1797	0.2806	2.0356	3.3265	
G3MP2large	-0.4998	-0.1188	0.1797	0.2806	2.0356	3.3265	
G3MP2LargeXP	-0.4998	-0.1188	0.1797	0.2806	2.0356	3.3265	

**Anexa II. Exemplu de cod Matlab-Octave pentru Wave-Function Theory (WFT) a atomului sferic mediat cu baze GTO generalizate.**

```

function etot=
hformatgtol(Z,nbas,nocc,bas,cgto,cmo0,ps,pp,pd,pf)
t0=cputime
nprim=length(bas(:,1));
ns=nbas(1);np=nbas(2);nd=nbas(3);nf=nbas(4);
nsocc=nocc(1);npocc=nocc(2);ndocc=nocc(3);nfocc=noc
cc(4); nprims=0; nprim=0; nprimd=0; nprimf=0;
    for iprim=1:nprim
lshell=bas(iprim,2);
if lshell==0
nprims=nprims+1;
sbas(nprims,1)=bas(iprim,1);
sbas(nprims,2)=bas(iprim,2);
sbas(nprims,3)=bas(iprim,3);
end
if lshell==1
nprim=nprim+1;
pbas(nprim,1)=bas(iprim,1);
pbas(nprim,2)=bas(iprim,2);
pbas(nprim,3)=bas(iprim,3);
end
if lshell==2
nprimd=nprimd+1;
dbas(nprimd,1)=bas(iprim,1);
dbas(nprimd,2)=bas(iprim,2);
dbas(nprimd,3)=bas(iprim,3);
end
if lshell==3
nprimf=nprimf+1;
fbas(nprimf,1)=bas(iprim,1);
fbas(nprimf,2)=bas(iprim,2);
fbas(nprimf,3)=bas(iprim,3);
end; end
cgto=cgto(1:nprims,1:ns);
cgtop=cgto(nprims+1:nprims+nprim,ns+1:ns+np);
cgtod=cgto(nprims+nprim+1:nprims+nprim+nprimd,
ns+np+1:ns+np+nd);
cgtof=cgto(nprims+nprim+nprimd+1:nprims+nprim+nprimd+nprimf,
ns+np+nd+1:ns+np+nd+nf);
cmo0s=cmo0(1:ns,1:ns);
cmo0p=cmo0(ns+1:ns+np,ns+1:ns+np);
cmo0d=cmo0(ns+np+1:ns+np+nd,ns+np+1:ns+np+nd);
cmo0f=cmo0(ns+np+nd+1:ns+np+nd+nf,ns+np+nd+1:ns+np
+nd+nf);
cs1=cgto*cmo0s; cpl=cgtop*cmo0p;
cd1=cgtod*cmo0d; cfl=cgtof*cmo0f;
disp('calcul hmat0s')
disp(cputime-t0)
if ns>0
for i=1:nprims
n1=sbas(i,1);a1=sbas(i,3);
nrmgtos(i)=sqrt((2^(3/2+n1)*a1^(1/2+n1))/gamma(1/2
+n1));
end
for i=1:nprims    for j=1:i
n1=sbas(i,1);a1=sbas(i,3);
n2=sbas(j,1);a2=sbas(j,3);
l=0;s=(gamma((1/2)*(n1+n2+1))/(a1+a2)^((1/2)*(n1+n
2+1)))*
sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))/(gamma(n1+1
/2)* gamma(n2+1/2)));
fh=(1/(2*(a1+a2)^((1/2)*(n1+n2+3))))*
sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))
/(gamma(n1+1/2)*gamma(n2+1/2)));
hk0=(a2^2*(1+1^2+n1-n1^2)+a1*a2*
(-1+2*1+2*1^2+n1+n2+2*n1*n2)+a1^2*(1+1^2+n2-
2^2))*gamma((1/2)*(-1+n1+n2));
v0=-2*Z*(a1+a2)^(3/2)*gamma((n1+n2)/2);
h=(hk0+v0)* fh;
hmat0s(i,j)=h; smat0s(i,j)=s;
hmat0s(j,i)=h; smat0s(j,i)=s;end; end
[csn,esn]=eig(hmat0s,smat0s);
csn=csn'; end
if np>0
for i=1:nprim
n1=pbas(i,1);a1=pbas(i,3);
nrmgtop(i)=sqrt((2^(3/2+n1)*a1^(1/2+n1))/gamma(1/2
+n1)); end
for i=1:nprim;    for j=1:i
n1=pbas(i,1);a1=pbas(i,3);
n2=pbas(j,1);a2=pbas(j,3);
l=1;
s=(gamma((1/2)*(n1+n2+1))/(a1+a2)^((1/2)*
(n1+n2+1)))*sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(
n2+1/2))/(gamma(n1+1/2)*gamma(n2+1/2)));
fh=(1/(2*(a1+a2)^((1/2)*(n1+n2+3))))*
sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))
/(gamma(n1+1/2)*gamma(n2+1/2)));
hk0=(a2^2*(1+1^2+n1-n1^2)+a1*a2*(-
1+2*1+2*1^2+n1+n2+2*n1*n2)+a1^2*(1+1^2+n2-2^2))*
gamma((1/2)*(-1+n1+n2));
v0=-2*Z*(a1+a2)^(3/2)*gamma((n1+n2)/2);
h=(hk0+v0)* fh;
hmat0p(i,j)=h; smat0p(i,j)=s;
hmat0p(j,i)=h; smat0p(j,i)=s;
end; end
[cpn,epn]=eig(hmat0p,smat0p);
cpn=cpn';
end
if nd>0
for i=1:nprimd
n1=dbas(i,1);a1=dbas(i,3);
nrmgtod(i)=sqrt((2^(3/2+n1)*a1^(1/2+n1))
/gamma(1/2+n1));
end
for i=1:nprimd
for j=1:i
n1=dbas(i,1);a1=dbas(i,3);
n2=dbas(j,1);a2=dbas(j,3);
l=2;
s=(gamma((1/2)*(n1+n2+1))/(a1+a2)^((1/2)
*(n1+n2+1)))*sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)
^(n2+1/2))/(gamma(n1+1/2)*gamma(n2+1/2)));
fh=(1/(2*(a1+a2)^((1/2)*(n1+n2+3))))
*sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))
/(gamma(n1+1/2)*gamma(n2+1/2)));
hk0=(a2^2*(1+1^2+n1-n1^2)+a1*a2*
(-1+2*1+2*1^2+n1+n2+2*n1*n2)+a1^2*(1+1^2+n2-
2^2))*gamma((1/2)*(n1+n2+3));
v0=-2*Z*(a1+a2)^(3/2)*gamma((n1+n2)/2);
h=(hk0+v0)* fh;
hmat0d(i,j)=h; smat0d(i,j)=s;
hmat0d(j,i)=h; smat0d(j,i)=s;
end
end
[cdn,cdn]=eig(hmat0d,smat0d);
cdn=cdn';
end
if nf>0
for i=1:nprimf
n1=fbas(i,1);a1=fbas(i,3);
nrmgtof(i)=sqrt((2^(3/2+n1)*a1^(1/2+n1))/gamma(1/2
+n1)); end
for i=1:nprimf
for j=1:i
n1=fbas(i,1);a1=fbas(i,3);
n2=fbas(j,1);a2=fbas(j,3); l=3;
s=(gamma((1/2)*(n1+n2+1))/(a1+a2)^((1/2)*(n1+n2+1)
))*
sqrt(((2*a1)^(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))/(gamma(n1+1
/2)*gamma(n2+1/2)));

```

```

fh=(1/(2*(a1+a2)^(1/2)*(n1+n2+3)))*sqrt((2*a1)^(
(n1+1/2)*(2*a2)^(n2+1/2))/(gamma(n1+1/2)
*gamma(n2+1/2)));
hk0=(a2^2*(1+1^2+n1-n1^2)+a1*a2*(-1+2*1+2*1
^2+n1+n2+2*n1*n2)+a1^2*(1+1^2+n2-n2^2))
*gamma(1/2)*(-1+n1+n2);
v0=-2*Z*(a1+a2)^(3/2)*gamma((n1+n2)/2);
h=(hk0+v0)* fh;
hmatOf(i,j)=h; smatOf(i,j)=s;
hmatOf(j,i)=h; smatOf(j,i)=s;
end; end
[cfn,efn]=eig(hmatOf,smatOf);
cfn=cfn';
end
csn=cs1'; cpn=cpl'; cnd=cdl'; cfn=cf1';
if ns>0
hmatsn=csn*hmat0s*csn';
end
if np>0
hmatpn=cpn*hmat0p*cpn';
end
if nd>0
hmatdn=cdn*hmat0d*cdn';
end
if nf>0
hmatfn=cfn*hmat0f*cfn';
endfor i=1:ns
hs(i)=hmatsn(i,i);
end
for i=1:np
hp(i)=hmatpn(i,i);
end
for i=1:nd
hd(i)=hmatdn(i,i);
end
for i=1:nf
hf(i)=hmatfn(i,i);
end
if ns>0 & np>0
r0fsp=r0fgtol(sbas,pbas);
rkgsf=rkggtol(sbas,pbas);
Jshsp=rkgsf(1:nprims,1:nprimf,1:nprims,1:nprimf,1)/
3;
End
if ns>0 & nd>0
r0fsd=r0fgtol(sbas,dbas);
rkgsd=rkggtol(sbas,dbas);
Jshsd=rkgsd(1:nprims,1:nprimd,1:nprims,1:nprimd,1)/
5;
end

if ns>0 & nf>0
r0fsf=r0fgtol(sbas,fbas);
rkgsf=rkggtol(sbas,fbas);
Jshsf=rkgsf(1:nprims,1:nprimf,1:nprims,1:nprimf,1)/
7;
end

if np>0 & nd>0
r0fpd=r0fgtol(pbas,dbas);
rkgsd=rkggtol(pbas,dbas);
Jshpd = (2/15)*rkgsd(:, :, :, 1)+
(3/35)*rkgsd(:, :, :, 2);
end
if np>0 & nf>0
r0fpf=r0fgtol(pbas,fbas);
rkgsf=rkggtol(pbas,fbas);
Jshpf = (3/35)*rkgsf(:, :, :, 1)+
(4/63)*rkgsf(:, :, :, 2);
end
if nd>0 & nf>0
r0fdf=r0fgtol(dbas,fbas);
rkgsd=rkggtol(dbas,fbas);
Jshdf = (3/35)*rkgsd(:, :, :, 1)+
(4/105)*rkgsd(:, :, :, 2)
+ (10/231)*rkgsd(:, :, :, 3);
end
if ns>0
r0fss=r0fgtol(sbas,sbas);
rkgsd=rkggtol(sbas,sbas);
Jshs1s2=rkgsd(:, :, :, 1);
end
if np>0
r0fpp=r0fgtol(pbas,pbas);
rkgsd=rkggtol(pbas,pbas);
Jshp1p2= rkgsd(:, :, :, 1)/3 +
2*rkgsd(:, :, :, 2)/15;
Jshpp=(1/5)*rkgsd(:, :, :, 2) ;
end
if nd>0
r0fdd=r0fgtol(dbas,dbas);
rkgsd=rkggtol(dbas,dbas);
Jshd1d2=rkgsd(:, :, :, 1)/5 +
2*rkgsd(:, :, :, 2)/35
+ 2*rkgsd(:, :, :, 3)/35;
Jshdd = (1/14)*rkgsd(:, :, :, 2)+
(1/14)*rkgsd(:, :, :, 3)
end
if nf>0
r0fff=r0fgtol(fbas,fbas);
rkgsd=rkggtol(fbas,fbas);
Jshf1f2= rkgsd(:, :, :, 1)/7 +
4*rkgsd(:, :, :, 2)/105
+ 2*rkgsd(:, :, :, 3)/77 +
100*rkgsd(:, :, :, 4)/3003;
Jshff = (2/45)*rkgsd(:, :, :, 2) +
(1/33)*rkgsd(:, :, :, 3)
+ (50/1287)*rkgsd(:, :, :, 4);
end
disp('calcul F0sp')
disp(cputime-t0)
if ns>0 & np>0
Fs0sp=zeros(nprims,nprims,np);
Fp0sp=zeros(nprimf,nprimf,ns);
for k1=1:nprims
for l1=1:nprims
for k2=1:nprimf
for l2=1:nprimf
s0sp(k1,l1,j)=Fs0sp(k1,l1,j)+cpn(j,k2)*cpn(j,l2)
)*r0fsp(k1,l1,k2,l2);
end
for i=1:ns
Fp0sp(k2,l2,i)=Fp0sp(k2,l2,i)+csn(i,k1)*csn(i,l1)
)*r0fsp(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end;
disp('calcul Gksp')
disp(cputime-t0)
Js_sp=zeros(nprims,nprims,np);
Jp_sp=zeros(nprimf,nprimf,ns);
for k1=1:nprims
for k2=1:nprims
for l1=1:nprimf
for l2=1:nprimf
for j=1:np
Js_sp(k1,k2,j)=Js_sp(k1,k2,j)+cpn(j,l1)
)*cpn(j,l2)*Jshsp(k1,l1,k2,l2);
end
for i=1:ns
Jp_sp(l1,l2,i)=Jp_sp(l1,l2,i)+csn(i,k1)
)*csn(i,k2)*Jshsp(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end; end
disp('calcul F0sd')
disp(cputime-t0)
if ns>0 & nd>0

```

<pre> Fs0sd=zeros(nprims,nprims,nd); Fd0sd=zeros(nprimd,nprimd,ns); for k1=1:nprims for k2=1:nprimd for l1=1:nprims for l2=1:nprimd for j=1:nd Fs0sd(k1,l1,j)=Fs0sd(k1,l1,j)+cdn(j,k2)*cdn(j,l2) *r0fsd(k1,l1,k2,l2); end for i=1:ns Fd0sd(k2,l2,i)=Fd0sd(k2,l2,i)+csn(i,k1)*csn(i,l1) *r0fsd(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; disp('calcul Gksd') disp(cputime-t0) Js_sd=zeros(nprims,nprims,nd); Jd_sd=zeros(nprimd,nprimd,ns); for k1=1:nprims for k2=1:nprims for l1=1:nprimd for l2=1:nprimd for j=1:nd Js_sd(k1,k2,j)=Js_sd(k1,k2,j)+cdn(j,l1)*cdn(j,l2)*Jshsd(k1,l1,k2,l2); end for i=1:ns Jd_sd(l1,l2,i)=Jd_sd(l1,l2,i)+csn(i,k1)*csn(i,k2)*Jshsd(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul F0sf') disp(cputime-t0) if ns&gt;0 &amp; nf&gt;0 Fs0sf=zeros(nprims,nprims,nf); Ff0sf=zeros(nprimf,nprimf,ns); for k1=1:nprims for k2=1:nprimf for l1=1:nprims for l2=1:nprimf for j=1:nf Fs0sf(k1,l1,j)=Fs0sf(k1,l1,j)+cfn(j,k2) *cfn(j,l2)*r0fsf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:ns Ff0sf(k2,l2,i)=Ff0sf(k2,l2,i)+csn(i,k1) *csn(i,l1)*r0fsf(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end disp('calcul Gksf') disp(cputime-t0) Js_sf=zeros(nprims,nprims,nf); Jf_sf=zeros(nprimf,nprimf,ns); for k1=1:nprims for k2=1:nprims for l1=1:nprimf for l2=1:nprimf for j=1:nf Js_sf(k1,k2,j)=Js_sf(k1,k2,j)+cfn(j,l1) *cfn(j,l2)*Jshsf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:ns Jf_sf(l1,l2,i)=Jf_sf(l1,l2,i)+csn(i,k1) *csn(i,k2)*Jshsf(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul F0pd') disp(cputime-t0) if np&gt;0 &amp; nd&gt;0 Fp0pd=zeros(nprimp,nprimp,nd); Fd0pd=zeros(nprimd,nprimd,np); for k1=1:nprimp for k2=1:nprimd for l1=1:nprimp for l2=1:nprimd for j=1:nd Fp0pd(k1,l1,j)=Fp0pd(k1,l1,j)+cdn(j,k2)*cdn(j,l2)*r0fpd(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Fd0pd(k2,l2,i)=Fd0pd(k2,l2,i)+cpn(i,k1)*cpn(i,l1) *r0fpd(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end disp('calcul Gkpd') disp(cputime-t0) Jp_pd=zeros(nprimp,nprimp,nd); Jd_pd=zeros(nprimd,nprimd,np); for k1=1:nprimp for k2=1:nprimp for l1=1:nprimd for l2=1:nprimd for j=1:nd Jp_pd(k1,k2,j)=Jp_pd(k1,k2,j)+cdn(j,l1)*cdn(j,l2)*Jshpd(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Jd_pd(l1,l2,i)=Jd_pd(l1,l2,i)+cpn(i,k1)*cpn(i,k2) *Jshpd(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul F0pf') disp(cputime-t0) if np&gt;0 &amp; nf&gt;0 Fp0pf=zeros(nprimp,nprimp,nf); Ff0pf=zeros(nprimf,nprimf,np); for k1=1:nprimp for k2=1:nprimf for l1=1:nprimp for l2=1:nprimf for j=1:nf Fp0pf(k1,l1,j)=Fp0pf(k1,l1,j)+cfn(j,k2)*cfn(j,l2)*r0fpf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Ff0pf(k2,l2,i)=Ff0pf(k2,l2,i)+cpn(i,k1)*cpn(i,l1) *r0fpf(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul Gkpf') disp(cputime-t0) Jp_pf=zeros(nprimp,nprimp,nf); Jf_pf=zeros(nprimf,nprimf,np); for k1=1:nprimp for k2=1:nprimf for l1=1:nprimf for l2=1:nprimf for j=1:nf Jp_pf(k1,k2,j)=Jp_pf(k1,k2,j)+cfn(j,l1) *cfn(j,l2)*Jshpf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Jf_pf(l1,l2,i)=Jf_pf(l1,l2,i)+cpn(i,k1) *cpn(i,k2)*Jshpf(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul F0df') disp(cputime-t0) if nd&gt;0 &amp; nf&gt;0 Fd0df=zeros(nprimd,nprimd,nf); Ff0df=zeros(nprimf,nprimf,nd); for k1=1:nprimd for k2=1:nprimf for l1=1:nprimd for l2=1:nprimf for j=1:nf Fd0df(k1,l1,j)=Fd0df(k1,l1,j)+cfn(j,k2) *cfn(j,l2)*r0fdf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:nd Ff0df(k2,l2,i)=Ff0df(k2,l2,i)+cdn(i,k1) *cdn(i,l1)*r0fdf(k1,l1,k2,l2); </pre>	<pre> for j=1:nd Fp0pd(k1,l1,j)=Fp0pd(k1,l1,j)+cdn(j,k2)*cdn(j,l2)*r0fpd(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Fd0pd(k2,l2,i)=Fd0pd(k2,l2,i)+cpn(i,k1)*cpn(i,l1) *r0fpd(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end disp('calcul Gkpd') disp(cputime-t0) Jp_pd=zeros(nprimp,nprimp,nd); Jd_pd=zeros(nprimd,nprimd,np); for k1=1:nprimp for k2=1:nprimp for l1=1:nprimd for l2=1:nprimd for j=1:nd Jp_pd(k1,k2,j)=Jp_pd(k1,k2,j)+cdn(j,l1)*cdn(j,l2)*Jshpd(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Jd_pd(l1,l2,i)=Jd_pd(l1,l2,i)+cpn(i,k1)*cpn(i,k2) *Jshpd(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul F0pf') disp(cputime-t0) if np&gt;0 &amp; nf&gt;0 Fp0pf=zeros(nprimp,nprimp,nf); Ff0pf=zeros(nprimf,nprimf,np); for k1=1:nprimp for k2=1:nprimf for l1=1:nprimp for l2=1:nprimf for j=1:nf Fp0pf(k1,l1,j)=Fp0pf(k1,l1,j)+cfn(j,k2)*cfn(j,l2)*r0fpf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Ff0pf(k2,l2,i)=Ff0pf(k2,l2,i)+cpn(i,k1)*cpn(i,l1) *r0fpf(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul Gkpf') disp(cputime-t0) Jp_pf=zeros(nprimp,nprimp,nf); Jf_pf=zeros(nprimf,nprimf,np); for k1=1:nprimp for k2=1:nprimf for l1=1:nprimf for l2=1:nprimf for j=1:nf Jp_pf(k1,k2,j)=Jp_pf(k1,k2,j)+cfn(j,l1) *cfn(j,l2)*Jshpf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:np Jf_pf(l1,l2,i)=Jf_pf(l1,l2,i)+cpn(i,k1) *cpn(i,k2)*Jshpf(k1,l1,k2,l2); end; end; end; end; end; end disp('calcul F0df') disp(cputime-t0) if nd&gt;0 &amp; nf&gt;0 Fd0df=zeros(nprimd,nprimd,nf); Ff0df=zeros(nprimf,nprimf,nd); for k1=1:nprimd for k2=1:nprimf for l1=1:nprimd for l2=1:nprimf for j=1:nf Fd0df(k1,l1,j)=Fd0df(k1,l1,j)+cfn(j,k2) *cfn(j,l2)*r0fdf(k1,l1,k2,l2); end for i=1:nd Ff0df(k2,l2,i)=Ff0df(k2,l2,i)+cdn(i,k1) *cdn(i,l1)*r0fdf(k1,l1,k2,l2); </pre>
--	--

```

end; end; end; end; end
disp('calcul Gkdf') disp(cputime-t0)
Jd_df=zeros(nprimd,nprimd,nf);
Jf_df=zeros(nprimf,nprimf,nd);
for k1=1:nprimd
for k2=1:nprimd
for l1=1:nprimf
for l2=1:nprimf
for j=1:nf
Jd_df(k1,k2,j)=Jd_df(k1,k2,j)+cfn(j,l1)
*cfn(j,l2)*Jshdf(k1,l1,k2,l2);
end
for i=1:nd
Jf_df(l1,l2,i)=Jf_df(l1,l2,i)+cdn(i,k1)
*cdn(i,k2)*Jshdf(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul F0s1s2')
disp(cputime-t0)
if ns>0
Fs0s1s2=zeros(nprims,nprims,ns);
for k1=1:nprims
for k2=1:nprims
for l1=1:nprims
for l2=1:nprims
for j=1:ns
Fs0s1s2(k1,l1,j)=Fs0s1s2(k1,l1,j)+csn(j,k2)
*csn(j,l2)*rOfss(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul Gks1s2')
disp(cputime-t0)
Js_s1s2=zeros(nprims,nprims,ns);
for k1=1:nprims
for k2=1:nprims
for l1=1:nprims
for l2=1:nprims
for j=1:ns
Js_s1s2(k1,k2,j)=Js_s1s2(k1,k2,j)+csn(j,l1)
*csn(j,l2)*Jshs1s2(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul F0ss')
disp(cputime-t0)
Fs0ss=zeros(nprims,nprims,ns);
for k1=1:nprims
for k2=1:nprims
for l1=1:nprims
for l2=1:nprims
for i=1:ns
Fs0ss(k1,l1,i)=Fs0ss(k1,l1,i)+csn(i,k2)*csn(i,l2)
*rOfss(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul F0p1p2')
disp(cputime-t0)
if np>0
Fp0p1p2=zeros(nprimp,nprimp,np);
for k1=1:nprimp
for k2=1:nprimp
for l1=1:nprimp
for l2=1:nprimp
for j=1:np
Fp0p1p2(k1,l1,j)=Fp0p1p2(k1,l1,j)+cpn(j,k2)
*cpn(j,l2)*rOfpp(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul Gk1p2')
disp(cputime-t0)
Jp_p1p2=zeros(nprimp,nprimp,np);
for k1=1:nprimp
for k2=1:nprimp
for l1=1:nprimp
for l2=1:nprimp
for j=1:np
Jp_p1p2(k1,k2,j)=Jp_p1p2(k1,k2,j)+cpn(j,l1)*
cpn(j,l2)*Jshp1p2(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul F0pp')
disp(cputime-t0)
Jp_pp=zeros(nprimp,nprimp,np);
for k1=1:nprimp
for k2=1:nprimp
for l1=1:nprimp
for l2=1:nprimp
for i=1:np
Jp_pp(k1,k2,i)=Jp_pp(k1,k2,i)+cpn(i,l1)*
cpn(i,l2)*Jshpp(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul F0d1d2')
disp(cputime-t0)
if nd>0
Fd0d1d2=zeros(nprimd,nprimd,nd);
for k1=1:nprimd
for k2=1:nprimd
for l1=1:nprimd
for l2=1:nprimd
for j=1:nd
Fd0d1d2(k1,l1,j)=Fd0d1d2(k1,l1,j)+cdn(j,k2)
*cdn(j,l2)*rOfdd(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul Gkd1d2')
disp(cputime-t0)
Jd_d1d2=zeros(nprimd,nprimd,nd);
for k1=1:nprimd
for k2=1:nprimd
for l1=1:nprimd
for l2=1:nprimd
for j=1:nd
Jd_d1d2(k1,k2,j)=Jd_d1d2(k1,k2,j)+cdn(j,l1)
*cdn(j,l2)*Jshd1d2(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul F0dd')
disp(cputime-t0)
Fd0dd=zeros(nprimd,nprimd,nd);
for k1=1:nprimd
for k2=1:nprimd
for l1=1:nprimd
for l2=1:nprimd
for i=1:nd
Fd0dd(k1,l1,i)=Fd0dd(k1,l1,i)+cdn(i,k2)
*cdn(i,l2)*rOfdd(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul Gkdd')
disp(cputime-t0)
Jd_dd=zeros(nprimd,nprimd,nd);
for k1=1:nprimd
for k2=1:nprimd
for l1=1:nprimd
for l2=1:nprimd
for i=1:nd
Jd_dd(k1,k2,i)=Jd_dd(k1,k2,i)+cdn(i,l1)
*cdn(i,l2)*Jshdd(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul F0f1f2')
disp(cputime-t0)
if nf>0
Ff0f1f2=zeros(nprimf,nprimf,nf);
for k1=1:nprimf
for k2=1:nprimf
for l1=1:nprimf
for l2=1:nprimf
for j=1:nf
Ff0f1f2(k1,l1,j)=Ff0f1f2(k1,l1,j)+cfn(j,k2)
*cfn(j,l2)*rOfff(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end
disp('calcul Gk1f2'); disp(cputime-t0)
Jf_f1f2=zeros(nprimf,nprimf,nf);
for k1=1:nprimf
for k2=1:nprimf
for l1=1:nprimf
for l2=1:nprimf
for j=1:nf
Jf_f1f2(k1,k2,j)=Jf_f1f2(k1,k2,j)+cfn(j,l1)
*cfn(j,l2)*Jshf1f2(k1,l1,k2,l2);
end; end; end; end; end

```

```

disp('calcul F0ff')
disp(cputime-t0)
Ff0ff=zeros(nprimf,nprimf,nf);
for i=1:nf
    for k1=1:nprimf
        for k2=1:nprimf
            for l1=1:nprimf
                for l2=1:nprimf
                    Ff0ff(k1,l1,i)=Ff0ff(k1,l1,i)+cfn(i,k2)
                    *cfn(i,l2)*rkgff(k1,l1,k2,l2);
                end; end; end; end; end
                disp('calcul Gkff')
disp(cputime-t0)
Jf_ff=zeros(nprimf,nprimf,nf);
for k1=1:nprimf
    for k2=1:nprimf
        for l1=1:nprimf
            for l2=1:nprimf
                for i=1:nf
                    Jf_ff(k1,k2,i)=Jf_ff(k1,k2,i)+cfn(i,l1)
                    *cfn(i,l2)*Jshff(k1,l1,k2,l2);
                end; end; end; end; end; end
                disp('calcul S')
disp(cputime-t0)
for i=1:nsocc
    if ps(i)<1.0
        Ss(i)=ps(i)/2;
    else
        Ss(i)=1-(ps(i))/2;
    end; end
for i=1:npocc
    if pp(i)<3.0
        Sp(i)=pp(i)/2;
    else
        Sp(i)=3-(pp(i))/2 ;
    end
end
for i=1:ndoacc
    if pd(i)<5.0
        Sd(i)=pd(i)/2;
    else
        Sd(i)=5-(pd(i))/2 ;
    end
end
for i=1:nfocc
    if pf(i)<7.0
        Sf(i)=pf(i)/2;
    else
        Sf(i)=7-(pf(i))/2 ;
    end; end
for i=nsocc+1:ns
ps(i)=0; Ss(i)=0;
end
for i=npocc+1:np
pp(i)=0; Sp(i)=0;
end
for i=ndoacc+1:nd
pd(i)=0; Sd(i)=0;
end
for i=nfocc+1:nf
pf(i)=0; Sf(i)=0;
end
disp('calcul E')
disp(cputime-t0)
ps pp pd
Ss Sp Sd
fmatsn=zeros(ns,ns);
fmatpn=zeros(np,np);
fmatdn=zeros(nd,nd);
fmatfn=zeros(nf,nf);
fmatnsl=zeros(ns,ns);
fmatpnl=zeros(np,np);
fmatdnl=zeros(nd,nd);
fmatfnl=zeros(nf,nf);
Es=0;
for i=1:nsocc
add1=csn(i,:)*Fs0ss(:,i)*csn(i,:);
fmatnsl(i,i)=fmatnsl(i,i)+(ps(i)-1)*add1;
Es=Es+ps(i)*hs(i)+ps(i)*fmatnsl(i,i);
end
h1s=hmatsn(1,1);
h2s=hmatsn(2,2);
F01s=csn(1,:)*Fs0ss(:,1)*csn(1,:);
F02s=csn(2,:)*Fs0ss(:,2)*csn(2,:);
Ep=0;
for i=1:npocc
    add1=cpn(i,:)*Fp0pp(:,i)*cpn(i,:);
    add2=cpn(i,:)*Jp_pp(:,i)*cpn(i,:);
    fmatpn(i,i)=fmatpn(i,i)+(pp(i)-1)*add1-(1/16)*
    (10*pp(i)-19)*add2;
    fmatpnl(i,i)=fmatpnl(i,i)-
    (3/16)*(4*Sp(i)+1)*add2;
    Ep=Ep+pp(i)*hp(i)+pp(i)*fmatpn(i,i)+Sp(i)
    *fmatpnl(i,i);
end
h2p=hmatsn(1,1);
F02p=add1(1,1);
J2p=add2(1,1);
Ed=0;
for i=1:ndoacc
    add1=cdn(i,:)*Fd0dd(:,i)*cdn(i,:);
    add2=cdn(i,:)*Jd_dd(:,i)*cdn(i,:);
    fmatdn(i,i)=fmatdn(i,i)+2*(1/2)*(pd(i)-1)*
    add1-2*(1/24)*(7*pd(i)-22)*add2;
    fmatdnl(i,i)=fmatdnl(i,i)-
    2*(5/6)*(Sd(i)+1)*add2;
    Ed=Ed+pd(i)*hd(i)+pd(i)*fmatdn(i,i)+Sd(i)
    *fmatdnl(i,i);
end
Ef=0;
for i=1:nfocc
    add1=cfn(i,:)*Ff0ff(:,i)*cfn(i,:);
    add2=cfn(i,:)*Jf_ff(:,i)*cfn(i,:);
    fmatfn(i,i)=fmatfn(i,i)+2*(1/2)*(pf(i)-1)
    *add1-2*(1/32)*(9*pf(i)-30)*add2;
    fmatfnl(i,i)=fmatfnl(i,i)-
    2*(7/8)*(Sf(i)+1)*add2;
    Ef=Ef+pf(i)*hf(i)+pf(i)*fmatfn(i,i)+Sf(i)
    *fmatfnl(i,i);
end
Esp=0;
if nprims>0
for i=1:npocc
    add1=csn*Fs0sp(:,i)*csn';
    add2=csn*Js_sp(:,i)*csn';
    fmatsn=fmatsn+pp(i)*add1-(1/2)*pp(i)*add2;
    fmatnsl=fmatnsl-2*Sp(i)*add2;
for j=1:ns; Esp=Esp+ ps(j)*(pp(i)*add1(j,j)-
(1/2)
*pp(i)*add2(j,j)); end
end; end
F01s2p=add1(1,1);
J1s2p=add2(1,1);
F02s2p=add1(2,2);
J2s2p=add2(2,2);
if nprimf>0
for i=1:nsocc
    add1=cpn*Fp0sp(:,i)*cpn';
    add2=cpn*Jp_sp(:,i)*cpn';
    fmatpn=fmatpn+ps(i)*add1-(1/2)*ps(i)*add2;
    fmatpnl=fmatpnl-2*Ss(i)*add2;
for j=1:np; Esp=Esp+ ps(j)*(ps(i)*add1(j,j)-
(1/2)
*ps(i)*add2(j,j)); end
end; end
if nprims>0
for i=1:ndoacc
    add1=cdn*Fs0sd(:,i)*cdn';
    add2=cdn*Js_sd(:,i)*cdn';
    fmatsn=fmatsn+pd(i)*add1-(1/2)*pd(i)*add2;
    fmatnsl=fmatnsl-2*Sd(i)*add2;
end; end

```

<pre> if nprimd&gt;0 for i=1:nsocc add1=cdn*Fd0sd(:, :, i)*cdn'; add2=cdn*Jd_sd(:, :, i)*cdn'; fmatdn=fmatdn+ps(i)*add1-(1/2)*ps(i)*add2; fmatdnl=fmatdnl-2*Ss(i)*add2; end; end if nprims&gt;0 for i=1:nfocc add1=csn*Fs0sf(:, :, i)*csn'; add2=csn*Js_sf(:, :, i)*csn'; fmatsn=fmatsn+pf(i)*add1-(1/2)*pf(i)*add2; fmatsnl=fmatsnl-2*Sf(i)*add2; end; end if nprimf&gt;0 for i=1:nsocc add1=cfn*Ff0sf(:, :, i)*cfn'; add2=cfn*Jf_sf(:, :, i)*cfn'; fmatfn=fmatfn+ps(i)*add1-(1/2)*ps(i)*add2; fmatfnl=fmatfnl-2*Ss(i)*add2; end; end if nprimp&gt;0 for i=1:ndocc add1=cpn*Fp0pd(:, :, i)*cpn'; add2=cpn*Jp_pd(:, :, i)*cpn'; fmatpn=fmatpn+pd(i)*add1-(1/2)*pd(i)*add2; fmatpnl=fmatpnl-2*Sd(i)*add2; end; end if nprimd&gt;0 for i=1:npocc add1=cdn*Fd0pd(:, :, i)*cdn'; add2=cdn*Jd_pd(:, :, i)*cdn'; fmatdn=fmatdn+pp(i)*add1-(1/2)*pp(i)*add2; fmatdnl=fmatdnl-2*Sp(i)*add2; end; end if nprimp&gt;0 for i=1:nfocc add1=cpn*Fp0pf(:, :, i)*cpn'; add2=cpn*Jp_pf(:, :, i)*cpn'; fmatpn=fmatpn+pf(i)*add1-(1/2)*pf(i)*add2; fmatpnl=fmatpnl-2*Sf(i)*add2; end; end if nprimf&gt;0 for i=1:npocc add1=cfn*Ff0pf(:, :, i)*cfn'; add2=cfn*Jf_pf(:, :, i)*cfn'; fmatfn=fmatfn+pp(i)*add1-(1/2)*pp(i)*add2; fmatfnl=fmatfnl-2*Sp(i)*add2; end; end if nprimd&gt;0 for i=1:nfocc add1=cdn*Fd0df(:, :, i)*cdn'; add2=cdn*Jd_df(:, :, i)*cdn'; fmatdn=fmatdn+pf(i)*add1-(1/2)*pf(i)*add2; fmatdnl=fmatdnl-2*Sf(i)*add2; end; end if nprimf&gt;0 for i=1:ndocc add1=cfn*Ff0df(:, :, i)*cfn'; add2=cfn*Jf_df(:, :, i)*cfn'; fmatfn=fmatfn+pd(i)*add1-(1/2)*pd(i)*add2; fmatfnl=fmatfnl-2*Sd(i)*add2; end; end Es1s2=0; if nprims&gt;0 for i=1:nsocc add1=csn*Fs0s1s2(:, :, i)*csn'; add2=csn*Js_s1s2(:, :, i)*csn'; add1(i, i)=0; add2(i, i)=0; fmatsn=fmatsn+ps(i)*add1-(1/2)*ps(i)*add2; fmatsnl=fmatsnl-2*Ss(i)*add2; for j=1:ns; Es1s2=Es1s2+ ps(j)*(ps(i)*add1(j, j) -(1/2)*ps(i)*add2(j, j)); end end; end F01s2s=add1(1, 1); </pre>	<pre> J1s2s=add2(1, 1); Eplp2=0; if nprimp&gt;0 for i=1:npocc add1=cpn*Fp0plp2(:, :, i)*cpn'; add2=cpn*Jp_plp2(:, :, i)*cpn'; add1(i, i)=0; add2(i, i)=0; fmatpn=fmatpn+pp(i)*add1-(1/2)*pp(i)*add2; fmatpnl=fmatpnl-2*Sp(i)*add2; for j=1:np; Eplp2=Eplp2+ pp(j)*(pp(i)* add1(j, j)-(1/2)*pp(i)*add2(j, j)); end end; end if nprimd&gt;0 for i=1:ndocc add1=cdn*Fd0d1d2(:, :, i)*cdn'; add2=cdn*Jd_d1d2(:, :, i)*cdn'; add1(i, i)=0; add2(i, i)=0; fmatdn=fmatdn+pd(i)*add1-(1/2)*pd(i)*add2; fmatdnl=fmatdnl-2*Sd(i)*add2; end; end if nprimf&gt;0 for i=1:nfocc add1=cfn*Ff0f1f2(:, :, i)*cfn'; add2=cfn*Jf_f1f2(:, :, i)*cfn'; add1(i, i)=0; add2(i, i)=0; fmatfn=fmatfn+pf(i)*add1-(1/2)*pf(i)*add2; fmatfnl=fmatfnl-2*Sf(i)*add2; end; end if ns&gt;0 fmatsn=hmatsn+fmatsn; end if np&gt;0 fmatpn=hmatpn+fmatpn; end if nd&gt;0 fmatdn=hmatdn+fmatdn; end if nf&gt;0 fmatfn=hmatfn+fmatfn; end Etot=0; for i=1:nsocc Etot=Etot+0.5*ps(i)*(hmatsn(i, i)+fmatsn(i, i)) +0.5*Ss(i)*fmatsnl(i, i); end for i=1:npocc Etot=Etot+0.5*pp(i)*(hmatpn(i, i)+fmatpn(i, i)) +0.5*Sp(i)*fmatpnl(i, i); end for i=1:ndocc Etot=Etot+0.5*pd(i)*(hmatdn(i, i)+fmatdn(i, i)) +0.5*Sd(i)*fmatdnl(i, i); end for i=1:nfocc Etot=Etot+0.5*pf(i)*(hmatfn(i, i)+fmatfn(i, i)) +0.5*Sf(i)*fmatfnl(i, i); end Etot disp('final') disp(cputime-t0) </pre>
---	---



## Referințe

- <sup>1</sup> Jensen, F. *Introduction to Quantum Chemistry*, Wiley, New York, **2002**.
- <sup>2</sup> (a) Hehre, W.J.; Stewart, R.F.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657-64. (b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2266.
- <sup>3</sup> Gordon, M. S.; Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797-803.
- <sup>4</sup> (a) Schaefer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. (b) Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835; (c) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- <sup>5</sup> (a) Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023 (b) Woon, D.E.; Dunning Jr., T.H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358-1371.
- <sup>6</sup> (a) Widmark, P. O.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291-306. (b) Roos, B.O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *108*(15), 2851-2858. (c) Roos, B.O.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Veryazov, V.; Widmark, P. O. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6575-6579.
- <sup>7</sup> (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283. (b) Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612-630.
- <sup>8</sup> Ferbinteanu, M.; Cimpoesu, F.; Tanase, S. *Structure and Bonding* **2015**, *163*, 185-229
- <sup>9</sup> Ramanantoanina, H.; Urland, W.; Herden, B.; Cimpoesu, F.; Daul, C.. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9116-9125.
- <sup>10</sup> Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169-11186.
- <sup>11</sup> NIST: Atomic Spectra Database - Energy Levels Form, [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)
- <sup>12</sup> Ferbinteanu, M.; Stroppa, A.; Scarozza, M.; Humelnicu, I.; Maftai, D.; Frecus, B.; Cimpoesu, F. *Inorg. Chem.*, 2017, *56* (16), 9474–9485, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00587
- <sup>13</sup> Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A. and Laurent, J.-P. *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 1525-1529.
- <sup>14</sup> Noodleman, L.; Peng, C.Y.; Case, D.A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 199-244., Ruiz, E. *Struct. Bonding* **2004**, *113*, 71-102.
- <sup>15</sup> Cremades, E.; Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10532-10542.
- <sup>16</sup> Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
- <sup>17</sup> Costes, J.-P.; Dahan, F.; and Wernsdorfer, W. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5-7.
- <sup>18</sup> Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH: Berlin, **2001**.
- <sup>19</sup> (a) Onishi, T.; Takano, Y.; Kitagawa, Y.; Kawakami, T.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1177. (b) Nagao, H.; Nishino, M.; Shigeta, Y.; Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 265-295.
- <sup>20</sup> Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505-1509.
- <sup>21</sup> Newman, D. J. ; Ng, B. K. C. *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, **2000**.
- <sup>22</sup> R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley, **1981**.
- <sup>23</sup> Boys, S. F. Electronic Wave Functions. 1. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. Roy. Soc. London A: Mat. Sci.* **1950**, *200*, 542.
- <sup>24</sup> Nagy, B. & Jensen, F. *Basis Sets in Quantum Chemistry*, in *Reviews in Computational Chemistry*, *50*, 93-149, John Willey & Sons, New Jersey, **2018**.
- <sup>25</sup> Abramowitz, M. & Stegun, I. A. *Handbook of mathematical functions, Tenth Printing*, 253-294, Washington, **1972**.
- <sup>26</sup> Slater, J. Analytic atomic wave functions. *Phys. Rev.* **1932**, *42*, 33-43.

- 
- <sup>27</sup> A notable suite based on the Slater-Type Orbitals is the ADF code (Amsterdam Density Functional): ADF Van Lenthe, E. and Baerends, E.J. Optimized Slater-Type Basis Sets for the Elements 1–118. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- <sup>28</sup> (a) Daul, C. A. E. Xatom, [[http://www.chem.unifr.ch/cd/download/files/Xatom\\_lite.zip](http://www.chem.unifr.ch/cd/download/files/Xatom_lite.zip)].  
(b) de Castro, E. V. R., Jorge, F. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5225-5229. (c) Borel, A.; Helm, L.; Daul, C. A. E. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 584-591. (d) Weber, V.; Daul, C.; Baltensperger, R.; *Comput. Phys. Commun.* **2004**, *163*(3), 133-142.
- <sup>29</sup> National Institute of Standards and Technology (NIST). Atomic Spectra Database Levels Data, [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html)
- <sup>30</sup> Putz, M. V.; Cimpoesu, F.; Ferbinteanu, M. *Structural Chemistry, Principles, Methods, and Case Studies*, Springer, Cham, **2018**, 107-220.
- <sup>31</sup> Y. Gao, M, Viciano-Chumillas, A. M. Toader, S. J. Teat, M. Ferbinteanu and S. Tanase, *Inorg. Chem. Front.*, 2018,5, 1967-1977
- <sup>32</sup> Weber V, Daul C, Baltensperger R (2004) Radial numerical integrations based on the sinc function. *Comput Phys Commun* 163(3):133-142
- <sup>33</sup> Amabilino, D.B.; Veciana, J. *Magnetism, Molecules to Materials II*; Miller, J.S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001; Volume II, pp. 1–60.
- <sup>34</sup> Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.