

*Noi dezvoltări în înțelegerea teoretică a emisiei pământurilor rare. Fundamente pentru aplicații prin proiectarea rațională a proprietăților.*

*Raport de cercetare, PCE-1881, Etapa 2.*

**1. De la modele la materiale. Mutatii si extensii in strategiile hibride de modelare DFT & LF. (O1-partea2)**

Sistemele relevante în aplicații practice de luminescență aparțin, în pandant teoretic, problemelor de corp solid, iar abordarea de structură electronică în acest domeniu este tributară metodelor DFT (Density Functional Theory). În tentativa considerării sistemelor lantanidice prin metode de DFT în corp solid (calcul de bandă), ne izbim, însă, de un impediment de principiu. Anume, stările fundamentale ale sistemelor lantanidice sînt cvasi-degenerate. Majoritatea ionilor liberi prezintă termeni fundamentali degenerați (cu excepția configurației  $f^7$ , cu starea fundamentală  $^8S$ ), iar stratul  $f$  al ionilor lantanidici în compuși este doar puțin perturbat, față de ionii liberi. Această situație avertizează împotriva folosirii DFT pentru materialele lantanidice. Pe de altă parte, practica implicită a calculelor DFT de bandă, de a disipa populația electronică pe benzile de frontieră, salvează, într-un mod fericit, relevanța DFT. Anume, invalidarea DFT pentru stări fundamentale degenerate în sisteme atomice sau cvasi-atomice (cum sînt lantanidele în compuși) este determinată de intervența părții angulare a funcției centrale de undă (permițând variații ale hărților de densitate, la cost energetic nul sau redus). Egalizarea de bandă a populației de electronice a stărilor quasi-degenerate stinge gradele angulare de libertate. Astfel, se pare că, tehnicile de structură de bandă, cu unde plane pot descrie bine structura electronică a compușilor lantanidici, cel puțin la nivel orbital.

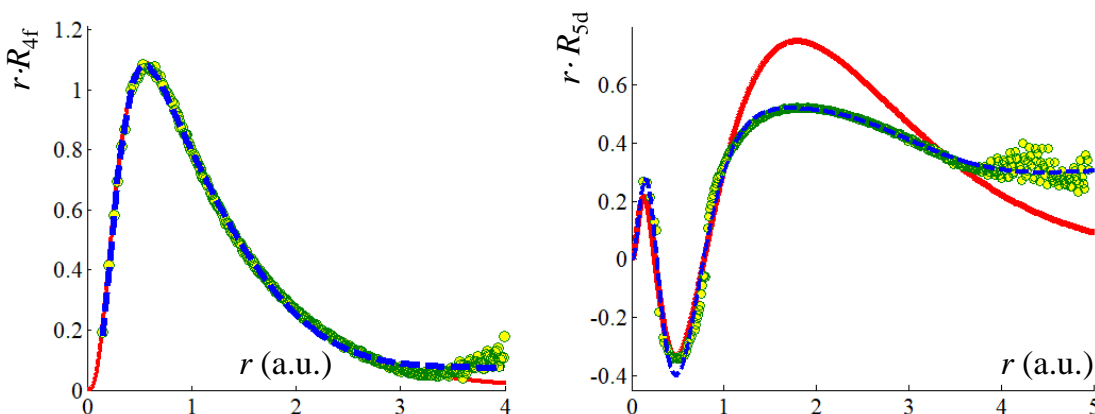
Un alt impediment al DFT, este imposibilitatea calculului complet al stărilor spectrale excitate, așa cum fi necesar în explicația și predicția proprietăților de luminescență. A se nota că alternativa Time-Dependent DFT, este limitată doar la excitații mono-electronice, ignorînd componentele multi-particulă. Simularea spectrală completă, necesită pe lîngă datele de energii orbitale (de natură mono-electronică) și parametri inter-electronici. Analizele și procedurile prezentate aici oferă o cale metodologică alternativă, ce poate valoriza calea DFT în obiective spectroscopice. Am elaborat o cale de extragere a parametrilor Slater-Condon (SC) din fișierele de pseudopotential printr-o analiză dedicată calculelor de unde plane. Calea tehnică constă în fitarea părților radiale atomice din pseudo-potențial cu primitive de tip STO (Slater-tipe orbitals), urmată de evaluarea analitică a integralelor SC. Obținem astfel date pentru atomii și ionii liberi.

Astfel, pentru a obține profiluri radiale atribuibile nivelelor  $f$  și  $d$  ale ionilor lantanidici în compuși, am elaborat tratamentul non-rutină descris în cele ce urmează. Luînd celulele optimizate ale trifloururilor lantanidice,  $\text{LnF}_3$ , luate ca exemple prototipice, preparăm, pentru fiecare sistem, cîte un calcul Gamma-only, permițînd un regim nerestrictiv al polarizării de spin, impunînd însă datele unei scheme de tip spin restricționat. Pentru acest experiment numeric aplicăm ocupații fracționale egale pe toți orbitalii de tip  $f$ , adică șapte benzi de spin-sus și șapte spin-jos. Mai concret, avînd un lantanid cu configurație  $f^n$ , atunci, fiecare bandă de tip  $f$  nerestricționată primește ocupația  $n/14$ . Ocupațiile fracționale sînt permise în DFT conceptual, și implementate în pîrghiile codului utilizat. Se întîmplă ca aceste funcții, corespunzătoare orbitalilor  $f$  parțial ocupați, să fie în partea superioară a secvenței benzilor ocupate. Apoi, datele din cutia neagră ale acestui calcul (funcții de undă convergente, potențial și distribuția de sarcină) sînt utilizate ca punct de plecare pentru rulările neiterative ulterioare. Pentru a obține funcția  $f$ , ocuparea este setată să reprezinte polarizarea realistă de



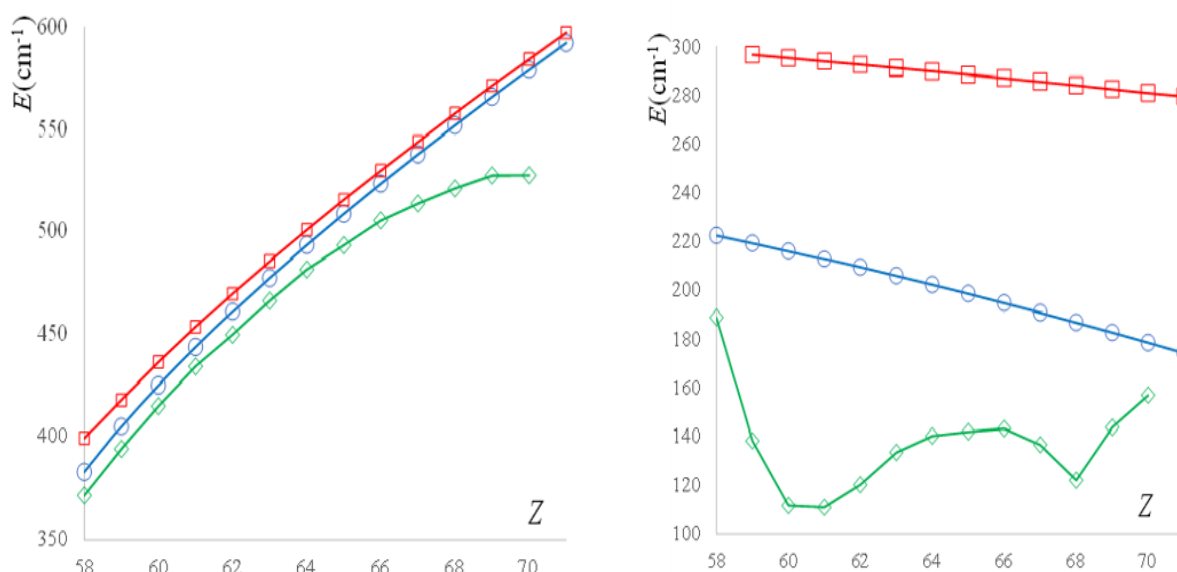
spin a stării fundamentale a ionilor liberi. Astfel, dacă populația  $f$  este formată din  $n_\alpha$  electroni spin-sus și  $n_\beta$  electroni spin-jos, introducem șapte orbitale cu  $n_\alpha/7$  și, respectiv, șapte  $n_\beta/7$  valori fracționale, în ocupările corespunzătoare ale seturilor de funcții nerestricționate. Apoi, se produce fișierul de densitate a polarizării spin (format cub) cu de totalul  $(n_\alpha+n_\beta)$ . Acest cub de densitate este gestionat cu programe fortran proprii, care produc un profil radial mediat în jurul centrului lantanidului vizat. Mai concret, se fixează o rază maximă  $r_{max}$  și un număr de intervale dorite,  $N_{max}$ , având lățimea  $dr = r_{max}/N_{max}$ . Se colectează fiecare punct al cubului având distanța de la centru cuprinsă între  $dr \cdot (i-1)$  și  $dr \cdot i$ , realizând, la final, media valorilor radiale și a densităților de spin de tip  $f$  corespunzătoare. Media populațiilor spin-orbitale egale emulează o formă quasi-sferică a centrului lantanidic, densitatea spinului fiind proporțională cu pătratul profilul radial,  $r^2 R_{4f}^2$ . Funcția de undă medie  $4f$  este ușor de obținut ca rădăcină pătrată a densității, deoarece partea radială  $4f$  nu prezintă puncte nodale.

Lucrurile sînt ceva mai complicate în extragerea funcției  $5d$ . Pornind de la funcția de undă din primele calcule forțat restricționate, realizăm o rulare non-iterativă pentru o configurație artificială, care arată ca excitarea orbitală  $f^{n-1}d^1$ , menținând electronii  $f$  în formă restricționată, în timp ce electronul de tip  $d$  este polarizat ca spin-sus. Pentru a identifica foștii orbitali vacanți, avînd caracterul preponderent  $5d$ , trebuie efectuată preliminar o analiza care să releve compoziția atomică a benzilor. Astfel, toți orbitalii ocupați de tip  $f$ , atît  $\alpha$ , cît și  $\beta$ , au numere de ocupație egale  $(n-1)/14$ , în timp ce cinci orbitali spin-sus superiori obțin populația de  $0,2$ , corespunzînd electronului  $d^\alpha$  mediat din configurația  $f^{n-1}d^1$ . În acest fel, realizînd cubul densității de spin și medierea direcțională corespunzătoare, se obține profilul funcției pătratice de tip  $d$   $r^2 R_{5d}^2$ . Acesta are trei vîrfuri, din ce în ce mai mari odată cu creșterea razei. Pentru a obține funcția  $5d$ , trebuie folosim rădăcina pătrată a funcției și să atribuim semnele corespunzătoare (deoarece minimele dintre vîrfuri sînt puncte nodale). Alegem semn pozitiv pentru domeniile vîrfurilor interior și exterior, cel din mijloc fiind luat drept negativ. Exemple de profiluri radiale pentru funcțiile  $f$  și  $d$  în ionul liber, comparativ cu cel inclus în rețea se vîd în Figura 1. Din profilurile radiale obținute după descrierea de mai sus, se pot extrage parametrii Slater-Condon, după procedura descrisă în etapa anterioară a proiectului.



**Figura 1.** Comparația profilurilor radiale ale orbitalilor de tip  $4f$  și  $5d$  pentru  $Gd^{3+}$  liber și pentru ionul din rețeaua cubică idealizată  $GdF_3$ . Panoul din stînga: funcții de tip  $f$ ; Partea dreaptă: funcții de tip  $d$ . Liniile continue (roșii) corespund calculelor DFT numerice cu ATOMPAW, pentru atomul încărcat. Cercurile reprezintă punctele colectate din calculele undelor plane pentru  $GdF_3$ , în timp ce linia întreruptă corespunde fitării acestor date cu primitive STO.

Rezultatele tratamentului sînt prezentate în Figura 1, unde profilurile ionilor de lantanidici din fluoruri  $\text{LnF}_3$  (curbele ajustate, prezentate cu linie albastră întreruptă) sînt comparate cu cele ale ionilor liberi de  $\text{Ln}^{3+}$  (indicate prin linie roșie continuă). Se observă că, în timp ce maximele 4f din cele două cazuri sînt strîns similare, funcția 5d prezintă diferențe sensibile. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că electronii f, deși importanți pentru proprietățile optice și magnetice, nu participă la legătura chimică. Spre deosebire de aceasta, virtualele 5d ale ionului liber sînt puternic implicate în legătură, acționând ca acceptori ai densității donate de liganzi, situație ce va fi discutată și într-o secțiune următoare. Punctele colectate din prelucrarea cuburilor de densitate de spin sînt afișate cu cercuri. Distribuția iregulară, la distanțe mari, apare din abaterea de la simetria sferică.



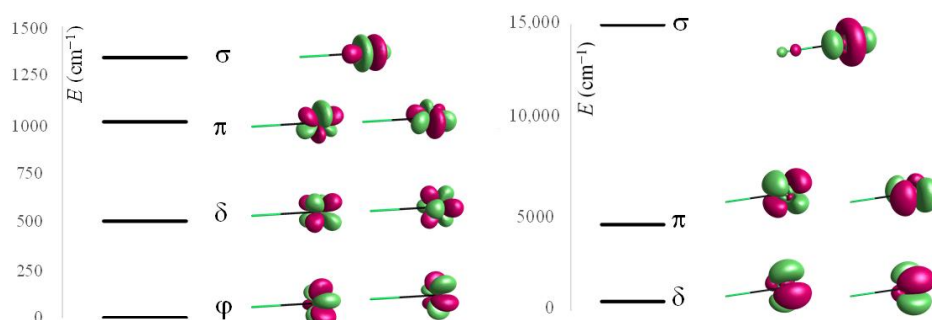
**Figura 2.** Variația  $F_{2ff}$  (partea stângă) și  $F_{2fd}$  (partea dreaptă) (în abscisă, numerele atomice Z ale seriei Ce-Yb). Linie albastră, paametrii în atomul neutru. Linie roșie- parametri in ioni  $\text{Ln(III)}$  liberi. Linie verde, ionii lantanidici in rețea  $\text{LnF}_3$

În  $\text{LnF}_3$  se obține o reducție generală a integralelor, sub valorile ionilor liberi, chiar sub cele ale atomilor neutri. Acest lucru e determinat de așa-numitul efect nefelauxetic, atribuit gonflării profilurilor atomice radiale, sub influența liganzilor. Deoarece învelișul f este doar puțin modificat prin imersarea corpului ionic într-o rețea, reducerea nefelauxetică este mică. Raportul mediu nefelauxetic,  $\beta^{ff} = F_{k^{ff}}(\text{LnF}_3)/F_{k^{ff}}(\text{Ln}^{3+})$ , luînd toți indicii  $k=0, 2, 4, 6$  și toți ionii lantanidici, este aproximativ  $\beta^{ff} \approx 0.95$ , în conformitate cu asemănarea strînsă a profilurilor 4f din partea stângă a figurii 2. Dimpotrivă, așa cum arată partea dreaptă a figurii 2, învelișul d suferă o dilatare puternică, cu amplitudine atenuată la fosta rază ionică și deplasată către liganzi. În consecință, raportul nefelauxetic mediu pentru funcțiile 5d este mult subunitar,  $\beta^{dd} \approx 0.38$ . Combinînd comportamentul diferit al straturilor f și d, raportul nepelauxetic al integralei  $F_{k^{fd}}$  are o valoare intermediară, cu  $\beta^{fd} \approx 0.72$ .

Avînd la dispoziție parametrii Slater-Condon din date specifice tratamentelor DFT utilizate, mai departe, în modele de tip Ligand Field (LF), am realizat o extensie metodologică inovativă, hibridizînd o procedură computațională și un model fenomenologic. Pe această cale, experimente numerice inovatic proiectate în cadrul DFT, permițînd avansarea către modelarea spectrelor complete.

## 2. Noi perspective si investigatii prospective in materialele fosforescente pe baza de lantanide. Studii de caz selectate (O2-partea1)

În acest domeniu tematic realizăm un demers cuprinzător, de verificare critică și inovație metodologică, avansînd progresiv înspre înțelegerea mecanismelor, analiza și predicția proprietăților optice. Procedînd sistematic, considerăm întîi un model foarte simplu, pentru a identifica și exprima clar factorii aferenți. Astfel, tratăm sistemul ipotetic  $[TbF]^{+2}$  prin calcule de tip CASSCF(Complete Active Space Self Consistent Field) ce presupun opt electroni în șapte orbitale de tip f. Stările CASSCF atribuibile termenilor spectrali  ${}^7\Phi$ ,  ${}^7\Delta$ ,  ${}^7\Pi$  și  ${}^7\Sigma$ , ordonați în această secvență, au energiile relative 0.0, 497.5, 1008.7, respectiv 1339.8  $cm^{-1}$ , ce pot fi puse în relația cu schema orbitală de tip LF, după cum sugerează figura 3, ilustrînd orbitalele moleculare canonice, care sînt – practic - orbitale atomice aproape pure. Acestea pot fi descrise ca fiind funcția electronului  $\beta$  pentru termenul spectral dat. În acest caz simplu, termenii sînt paraleli cu partea  $f^{\beta}$  itinerantă din configurația  $f^8 \equiv f^7\alpha f^{\beta}$  a  $Tb(III)$ . Schema sugerează, de asemenea, semnificația parametrizării de tip AOM (Angular Overlap Model), și anume, mărimile relative ale perturbațiilor  $e^f_{\sigma}$ ,  $e^f_{\pi}$  și  $e^f_{\delta}$  ale electronilor f, după setarea convențională a originii energiei în  $e^f_{\varphi} = 0$ . Nivelurile de energie prezentate mai sus au fost obținute în spațiul primar activ CASSCF(8,7), relaționat cu configurația  $f^8$ . Spre a cuprinde și cele cinci orbitale virtuale de tip d, am extins spațiul activ la CASSCF(8,12). Astfel, scindarea termenului  ${}^7F$  este ușor modificată, parametrii de tip AOM (cu  $e^f_{\varphi} = 0$  impus) fiind următorii:  $e^f_{\sigma}(F) = 1175.0$   $cm^{-1}$ ,  $e^f_{\pi}(F) = 910.2$   $cm^{-1}$  și  $e^f_{\delta}(F) = 466.5$   $cm^{-1}$ . Este de menționat faptul că parametrul  $e_{\delta}$  nu are o valoare neglijabilă, așa cum se obișnuiește a considera în practica AOM încetățenită, presupunînd că parametrii  $e^f_{\delta}$  și  $e^f_{\varphi}$  sînt nuli, deoarece nu este de așteptat ca liganzii să exercite efecte orbitale  $\delta$  și  $\varphi$ .



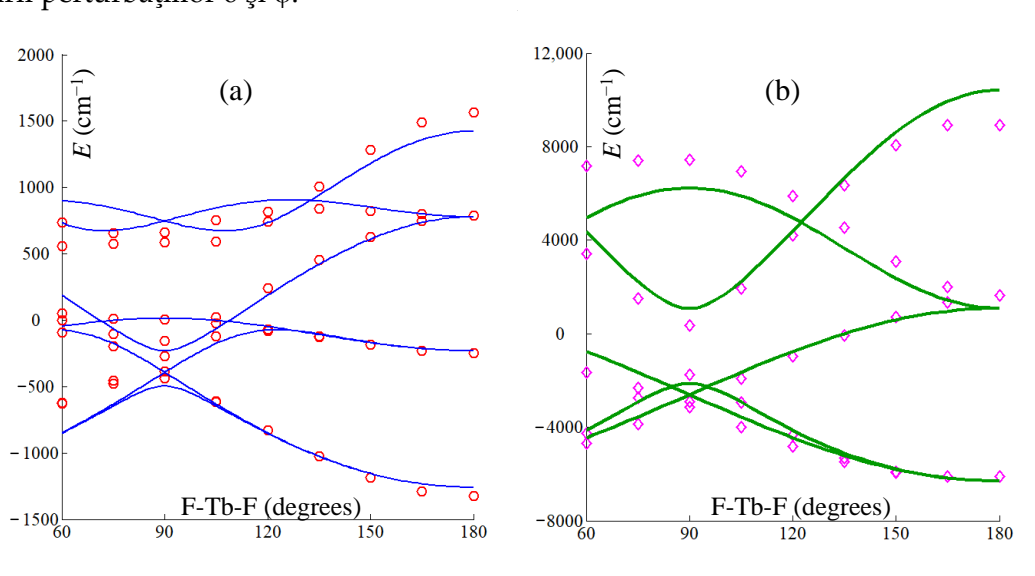
**Figura 3.** Partea stîngă: energiile relative ale termenilor spectrali  ${}^7\Phi$ ,  ${}^7\Delta$ ,  ${}^7\Pi$  și  ${}^7\Sigma$  rezultate din scindarea Ligan Field (LF) a stării fundamentale  ${}^7F$  a  $Tb(III)$  în  $[TbF]^{+2}$  și relaționarea cu schema LF de tip f. Partea dreaptă: energiile relative calculate ale termenilor spectrali  ${}^7\Delta$ ,  ${}^7\Pi$  și  ${}^7\Sigma$ , rezultate din scindarea LF a stării excitate  ${}^7D$  a  $Tb(III)$  în  $[TbF]^{+2}$  și relația cu schema LF de tip d.

Ionul de  $Tb(III)$  este, de asemenea, potrivit pentru a discuta teoria cîmpului liganzilor de tip d la lantanide, analizînd promovarea orbitală  $f^8 \rightarrow f^7d$  (implicînd orbitale atomice goale 5d) în setarea CASSCF(8,12). Subconfigurația  $f^7$  este simetrică sferic, așadar setul de stări excitate  $f^7d$  are reprezentare de tip D, iar spectrul este paralel cu schema LF a electronilor d. Cu alte cuvinte, există un termen  ${}^7D$  ce rezultă din configurația  $f^7\alpha d^{\beta}$  și un termen  ${}^9D$  rezultat din tranziția spinului în  $f^7\alpha d^{\alpha}$ . Stările cu spin maxim au energia mai scăzută datorită stabilizării prin cuplaj de spin a stratului f-d.

În cele ce urmează luăm în considerare termenii de tip septet, care au aceeași multiplicitate ca starea fundamentală  ${}^7F$ . Spre deosebire de schemele LF de tip d întîlnite în

complecții metalelor tranzitionale, aici avem de-a face cu termeni accesibili doar în stare excitată. În simetria liniară, termenul  ${}^7D$  se scindează în nivelele  ${}^7\Delta$ ,  ${}^7\Pi$  și  ${}^7\Sigma$ . Deplasarea dubletului orbital  ${}^7\Delta$  în 0, prin impunerea  $e^{d_b} = 0$  face ca intervalele relative să fie atribuite parametrilor AOM de tip d, obținând astfel  $e^{d_o}(F) = 14959,7 \text{ cm}^{-1}$  și  $e^{d_\pi}(F) = 4518,9 \text{ cm}^{-1}$ .

Următorul experiment numeric demonstrează variația termenilor spectrali calculați ai unității de  $[\text{TbF}_2]^+$  în funcție de unghiul F–Tb–F. Observăm un acord relativ bun între curbele din figura 4, rezultate din modelarea AOM (cu parametri fitați din calcul) și punctele marcate (cercuri pentru stări f și romburi pentru nivele d), desemnând rezultatele *ab initio* directe. Aceasta certifică fenomenologia AOM dar, pe de altă parte, discuția anterioară sugerează că parametrii consacrați în practica experimentală se pot plasa în scala greșită, prin premiza ignorării perturbațiilor  $\delta$  și  $\varphi$ .



**Figura 4.** Variația în funcție de unghiul F-Tb-F a termenilor spectrali calculați (puncte marcate) și valorile proprii fitate AOM (linii continue) în unitatea  $[\text{TbF}_2]^+$ . (a) Partea stângă reprezintă scindarea termenului  ${}^7F$  și schema LF de tip f; (b) partea dreaptă ilustrează termenul  ${}^7D$  și schema LF de tip d. Seturile de energii sînt plasate cu baricentrul în originea scalei.

Următorul pas sistematic abordează unitatea octaedrică  $[\text{TbF}_6]^{-3}$ . Conform AOM, valorile proprii octaedrice LF se pot scrie după cum urmează:

$$\varepsilon(a_{2u}) = 6e_\delta; \quad \varepsilon(t_{1u}) = \frac{5}{2}e_\varphi + \frac{3}{2}e_\pi + 2e_\sigma; \quad \varepsilon(t_{2u}) = \frac{3}{2}e_\varphi + 2e_\delta + \frac{5}{2}e_\pi \quad (1)$$

Inserînd valorile  $e^{f_\lambda}(F)$  atribuite anterior din calculul CASSCF(8,12) pe  $[\text{TbF}_2]^+$ , se prezic valorile de  $916,3 \text{ cm}^{-1}$  și  $409,5 \text{ cm}^{-1}$  pentru intervalele  $\Delta_1 = \varepsilon(t_{1u}) - \varepsilon(a_{2u})$ , respectiv  $\Delta_2 = \varepsilon(t_{2u}) - \varepsilon(a_{2u})$ . Calculele pe unitatea de  $[\text{TbF}_6]^{-3}$ , cu setări similare celor ale sistemului diatomic metal-ligand, duc la rezultatele  $\Delta_1 = 762,9 \text{ cm}^{-1}$  și  $\Delta_2 = 291,9 \text{ cm}^{-1}$ , care sînt aproximativ comparabile cu rezultatul ce presupune transferabilitatea parametrilor AOM. Practica AOM nu consideră schema LF octaedrică în setul complet de parametri  $\{e_\sigma, e_\pi, e_\delta, e_\varphi\}$ , ci se rezumă doar la cuplul  $\{e_\sigma, e_\pi\}$ . Acest lucru se întîmplă deoarece se presupune, în mod empiric, că efectele lui  $\delta$  și  $\varphi$  nu sînt intuitive din punct de vedere chimic, dar și pentru că datele disponibile nu permit obținerea unei scheme parametrice complete. Astfel, dacă se consideră că cele intervale pentru unitatea de  $[\text{TbF}_6]^{-3}$  în schema  $\sigma$ - $\pi$ , obținem  $e_\sigma = 293,9 \text{ cm}^{-1}$  și  $e_\pi = 116,7 \text{ cm}^{-1}$ , care se află într-un interval compatibil cu spectroscopia experimentală. Deși intuiția chimică ignoră efectele de legătură  $\varphi$  și  $\delta$ , abordarea electrostatică susține acțiunea lor.

Într-un alt demers sistematic am re-testat ipoteza electrostatică, în raport cu rezultatele *ab initio*, obținând rezultate surprinzătoare. Astfel, în ipoteza pur electrostatică, nivelele  $f$  au următoarele expresii:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\sigma} &= b_0 + \frac{4}{15}b_2 + \frac{2}{11}b_4 + \frac{100}{429}b_6 \quad \varepsilon_{\pi} = b_0 + \frac{1}{5}b_2 + \frac{1}{33}b_4 - \frac{25}{143}b_6, \\ \varepsilon_{\delta} &= b_0 - \frac{7}{33}b_4 + \frac{10}{143}b_6 \quad \varepsilon_{\varphi} = b_0 - \frac{1}{3}b_2 + \frac{1}{11}b_4 - \frac{5}{429}b_6 \end{aligned} \quad (2)$$

unde parametrii  $b_k$  sînt

$$b_k(L) = q_L \int_{r=0}^{\infty} (R(r))^2 \frac{\min(r, R_L)^k}{\max(r, R_L)^{k+1}} r^2 dr = \sum_{i=1}^{n_f} \sum_{j=1}^{n_f} c_i \cdot c_j \cdot N_i \cdot N_j \cdot \left( \frac{1}{R_L^{k+1}} \cdot P_{ij} + R_L^k \cdot Q_{ij} \right), \quad (3)$$

aceștia depinzînd în totalitate doar de partea orbitală a ionului metallic. Un rezultat important este faptul că am dezvoltat formule analitice pentru aceste componente, în funcție de elementele bazei gaussiene (GTO -Gaussian Type Orbitals), funcții de parametrii exponențiali  $\zeta$  și coeficienții numiți de contractie,  $c$ . Termenii de mai sus se dezvoltă ca:

$$\begin{aligned} P_{ij}^{\text{GTO}} &= \frac{1}{2} (\zeta_1 + \zeta_2)^{-\frac{1}{2}(n_1+n_2+k+1)} \left( \Gamma \left[ \frac{1}{2}(n_1 + n_2 + k + 1), 0 \right] - \Gamma \left[ \frac{1}{2}(n_1 + n_2 + k + 1), (\zeta_1 + \zeta_2)R_L^2 \right] \right), \\ Q_{ij}^{\text{GTO}} &= \frac{1}{2} (\zeta_1 + \zeta_2)^{\frac{1}{2}(k-n_1-n_2)} \Gamma \left[ \frac{1}{2}(n_1 + n_2 - k), (\zeta_1 + \zeta_2)R_L^2 \right], \end{aligned} \quad (4)$$

unde  $\Gamma$  sînt funcțiile Gamma incomplete.

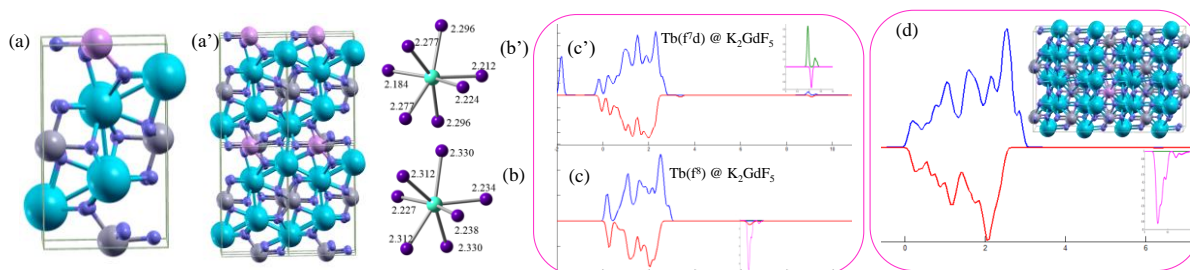
Aplicînd formulele GTO pentru ionul liber Tb(III), cu baza SARC-ZORA, se obțin următoarele valori proprii relative  $e_{\sigma} = 1207,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $e_{\pi} = 1028 \text{ cm}^{-1}$ ,  $e_{\delta} = 601,4 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $e_{\varphi} = 0$  (conform definițiilor AOM). Aceste rezultate sînt foarte apropiate de cele *ab initio*, descrise anterior. În mod surprinzător, prin cea mai brută aproximare a câmpului cristalin, rezultatele sînt compatibile cu cele ale calculelor multiconfiguraționale de nivel înalt. Acest lucru contrazice credința îndelungată despre eșecul estimării electrostatice pure în problemele de câmp al liganzilor. De fapt, descrierea paradigmei electrostatice pure a fost legată inițial de sistemele LF de tip d, în care legăturile covalente parțiale apar cu adevărat în compoziții coordinative. În schimb, compoziții lantanidice sînt mai ionice și, prin urmare, sînt mai potrivite pentru ideile inițiale ale câmpului cristalin electrostatic. Aceste rezultate, coroborate, sugerează posibila proiectare a unor abordări simplificate, utilizabile în situații complicate, fapt demonstrat într-un exemplu ulterior (a se vedea discuția din jurul figurii 6).

În cele ce urmează intrăm în deplina complexitate a problemelor, abordînd sisteme de Tb(III) dopate în rețele de  $\text{K}_2\text{GdF}_5$ , pentru care datele experimentale sugerează proprietăți optice interesante, datorate promovării orbitale  $f^8 \rightarrow f^7d$ . Spre comparație, am considerat și situația ipotetică a dopării în  $\text{K}_2\text{LuF}_5$ , pentru a avea un reper cu rețea gazdă diamagnetică. Folosind codul *Quantum Espresso*, am efectuat calcule de bandă, cu baze de unde plane pentru funcțiile de valență și pseudo-potențiale pentru miezurile atomice. Codul are o opțiune foarte utilă problemei în cauză, permițînd emularea unei stări de promovare orbitală, prin artificii duplicării nivelului Fermi, forțînd astfel inderdicția considerării stărilor excitate în DFT. Calculul optimizează populațiile orbitale fracționare ale benzilor de frontieră, propunînd o redistribuire valență-conducție ce ar corespunde primei stări excitate. În plus, se poate efectua optimizarea geometriei sistemului, atît a celulei cristaline, cît și pozițiile atomilor, în starea fundamentală și în simularea promovării orbitale.

Obținem un rezultat foarte interesant. Deși celula se mărește incremental, după promovarea electronilor din banda de valență în cea de conducție, distanțele metal ligand apar ușor contractate în forma excitată. Aceasta este contrar situațiilor cunoscute din studiile de luminiscentă pe sisteme moleculare, covalente. Anume, excitarea este asociată cu dobîndirea unei porții de anti-legătură, din transmutarea contribuțiilor de legătură existente în forma fundamentală, aceasta atrăgînd – îndeobște- tendința măririi distanțelor de legătură. Studiind detaliile datelor de calcul, am identificat mecanismul acestui rezultat.

Electronii  $f$ , deși determină proprietățile optice și magnetice, nu contribuie la legătura chimică. În schimb, legătura din sistemele lantanidice este practic asigurată de orbitalele virtuale de origine  $5d$ , ce funcționează ca acceptori ai densității donate de liganzi. Un atare mecanism este binecunoscut pentru metalele tranziționale, dar nu a fost luat în considerație ca relevant pentru lantanide, faptul vădit aici fiind că este însuși mecanismul de formare și stabilizare a compușilor lantanidici. În decursul excitării  $f^8 \rightarrow f^7d$ , un electron  $f$ , inițial inactiv în mecanismul de legătură, dobândește, în orbitalul  $d$ , incidență în acest sens, indirect. Anume, exercită o polarizare de spin asupra ligandului, astfel încât legătura dativă în care erau implicați orbitalii  $d$  capătă caracter parțial de legătură de cuplaj de spin, de factură covalentă, consolidând coeziunea sistemului. O asemenea comportare nu a fost studiată în atare termeni, pînă aici.

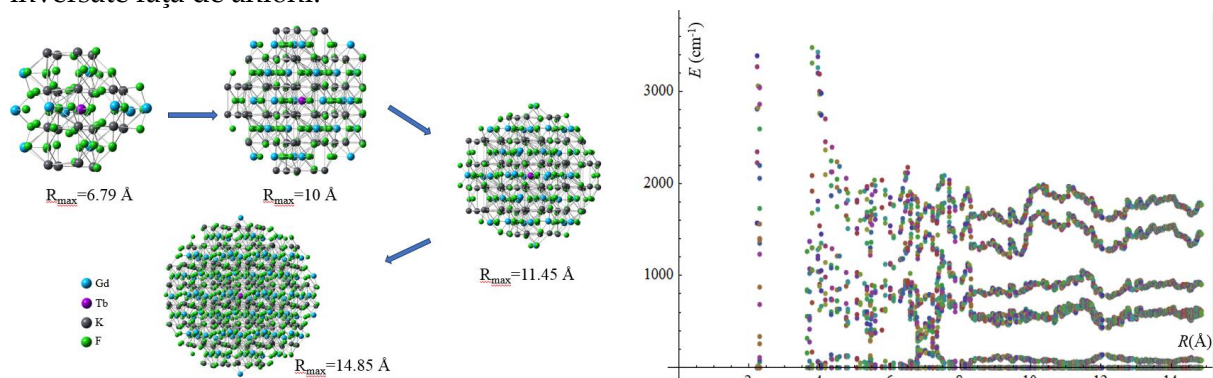
Figura 5 ilustrează datele modelării pentru dopajul  $Tb@K_2GdF_5$ , la concentrație ridicată în partea stîngă și medie a synopsis-ului și redusă, în panelul din dreapta. Starea excitată a putut fi emulată doar pentru sistemul mai simplu, de concentrație ridicată. Evidențiem variațiile de geometrie discutate, mici dar evidente: distanțe  $Tb-F$  între 2.23-2.33 Å pentru celula în stare fundamentală și 2.18-2.29 Å pentru sistemul excitat. Curbele densității stărilor de bandă (DOS- Density of States) evidențiază diferența subtilă între orbitalele de spin  $\alpha$  (în albastru) vs.  $\beta$  (în roșu), datorată polarizării nete de spin  $\alpha$ . Diferențele specifice excitării sînt vizibile în segmentele rescalate: în (c) vîrfurile negative sunt atribuibile electronului  $\beta$  din configurația  $f^8 = f^7\alpha f^1\beta$  a  $Tb(III)$ , iar tiparul cu două vîrfuri pozitive și unul negativ din (c') sugerează că promovarea orbitală are loc preponderent în pandantul spinului pozitiv,  $f^8d = f^6\alpha f^1\beta d^1\alpha$ . Pentru sistemul extins nu s-a putut realiza optimizarea stării excitate, din probleme de convergență și masivitate a calculului (rulările tentative ocupînd, timp de 2 luni jumătate din capacitățile existente), dar putem nota că geometria stării fundamentale este apropiată de cea descrisă mai sus și în panelul (b) al figurii 5, pentru sistemul de dimensiuni mai reduse.



**Figura 5** (a) celula elementară și (a') multiplicată a sistemului  $Tb@K_2GdF_5$  cu concentrația  $Tb=25\%$ ; (b) și (b') geometriile optimizate în stare fundamentală  $Tb(f^8)$ , respectiv excitată  $Tb(f^7d)$ ; (c) și (c') diagramele de densități de stări (DOS) pentru situațiile respective specificate; (d) celula elementară lărgită și rezultatele DOS pentru sistemul extins, cu  $Tb(f^8)$ , în concentrație 2.5%.

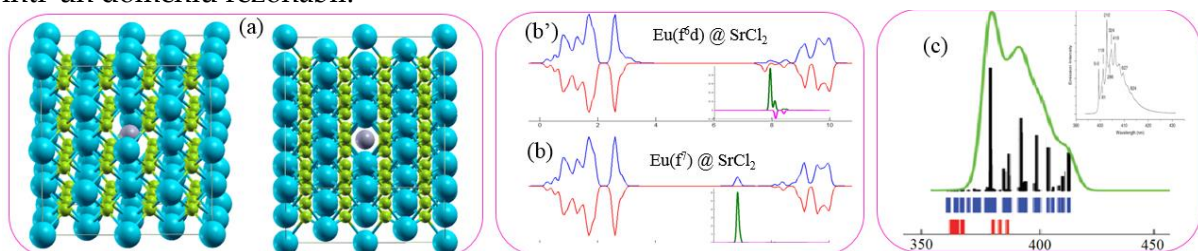
Deși modelarea comportamentului la promovarea orbitală  $f \rightarrow d$  este bine reprodusă în calculele de bandă, informațiile utile pentru modelarea de câmp cristalin nu se regăsesc corespunzător în energiile orbitale ale sistemului de benzi. Anume, cu toate că analiza de populație a componentelor de bandă arată grupaje succesive de stări asimilabile cu stările  $f$ , energiile orbitale realizează supraestimări exagerate ale scindării în câmpul liganzilor. În acest context, dat fiind că avem de-a face cu fluoruri, pentru care analiza anterioară a relevat că aproximația electrostatică poate funcționa surprinzător de bine, am procedat la exploatarea acestei premise, ca variantă alternativă de modelare LF. În Figura 6 este schițat procesul de selectare a unor clusteri de dimensiuni crescînde, avînd în centru ionul de terbiu, pentru care

am aplicat evaluarea electrostatică, perturbațiile fiecărui nod fiind factorizate prin sarcina formală a ionului. În acest mod considerăm și sarcinile pozitive întregi de pe ionii ( $K^+$ ) și ( $Gd^{+3}$ ), pe lângă cele ale liganzilor anionici ( $F^-$ ), cationii generând tendințe de scindare LF inversate față de anioni.



**Figura 6** . Tratamentele pur electrostatice ale scinderii de câmp al liganzilor (LF) pentru orbitalii f în ionul central Tb(III) într-o înconjurare progresiv extinsă la nanoscală, decupată din rețea  $K_2GdF_5$ . În stînga, structurile unor unități selectate la diferite raze. În dreapta, schema energetică Ligand Field în funcție de colectarea progresivă a noi ioni, la creșterea razei clusterului.

În figura 6, observăm, în partea stîngă dimensiuni diferite ale decupajului din cristal, în dreapta reprezentînd schema LF succesiv obținută la creșterea razei. Notăm o variație puternică a energiilor orbitale, pînă la raze mari, de 8 Å, urmate de o relativă stabilizare. Faptul că termenii de distanță nu se atenuează mai ferm este oarecum neașteptat. De exemplu, e binecunoscut că potențialul Madelung nu este convergent în sumarea directă, deoarece acesta depinde în forma  $1/R$  de distanță, pe cînd volumul crește ca  $R^3$ , cumularea în spațiul 3D avînd tiparul  $R^2$ . Totuși, fiindcă termenii LF electrostatici,  $b_k$ , discutați mai sus, variază în forma  $1/R^{k+1}$ , iar  $k > 3$ , este de așteptat ca însumarea lor să fie rapid convergentă. Convergența se atinge, dar la raze mari, ceea ce sugerează că problemele LF pot cuprinde termeni indeobște neglijați prin considerarea primei înconjurări cristaline. Aparent, rezultatul direct, afișat în partea dreaptă a figurii 6 este o supraestimare, obținînd o scindare totală de aproximativ 2000  $cm^{-1}$ , așteptînd, conform experimentului, valori în jurul a 700  $cm^{-1}$ . Supraestimarea rezultă din utilizarea sarcinilor ionice formale, întregi. Considerînd sarcinile atomice calculate prin metode de structură electronică, atingem o reducere cu un factor de 0.3, ce aduce estimarea LF într-un domeniu rezonabil.



**Figura 7** . Sistemul  $Eu@SrCl_2$ : celula cu ionul dopat în centru; (b) și (b') curbele DOS în stare fundamentală și excitată; (c) Simularea convoluției tranzițiilor f-d (ca inset, spectrul experimental).

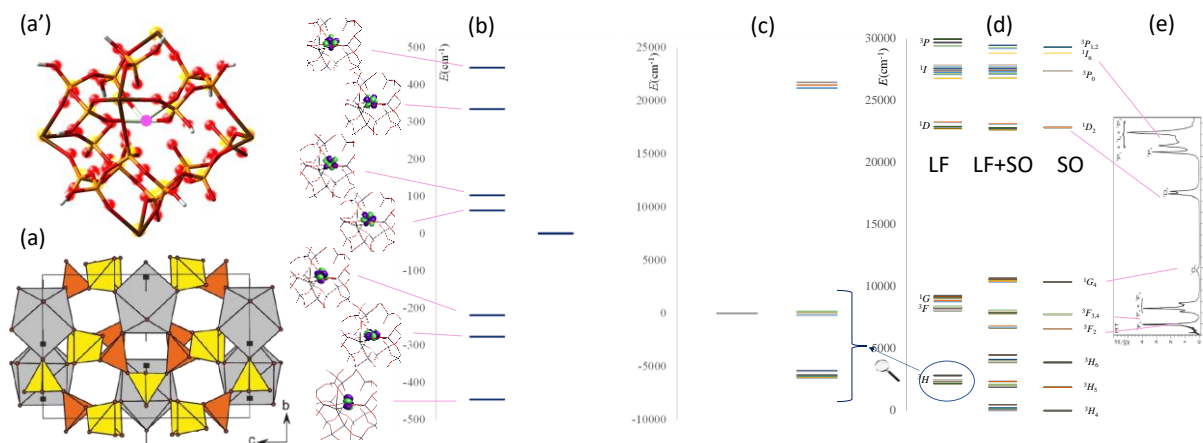
Adăugăm și o scurtă descriere a modelării demarate în studiarea luminescenței europiului divalent dopat în rețea cubică  $SrCl_2$ . Sistemul și tratamentele aplicate sînt schițate în Figura 7. S-a reușit optimizarea geometriei cristaline pentru o celulă extinsă (corespunzînd unui nivel de dopaj ~2%), avînd în centru ionul  $Eu(II)$ . Obținem aceeași tendință descrisă



înainte: reducerea dinstanței de coordinare în urma excitării  $f \rightarrow d$ . Astfel, prima sferă coordinativă,  $\{EuF_8\}$ , are în starea fundamentală lungimile de legătură Eu-F de 3.0436 Å, iar în cea excitată 3.0436 Å. În acest caz obținem, din energii orbitale și energiile totale ale calculului de bandă, parametri rezonabili pentru schema de câmp a liganzilor. Adăugând și parametrii Slater-Condon obținuți prin procedura originală deschisă în prima parte, reușim o simulare a proprietăților de luminescență, relativ apropiată de datele experimentale.

### 3. Calcule de funcții de undă multi-determinant pe modele de tip cluster cu lantanide. (O3-partea1)

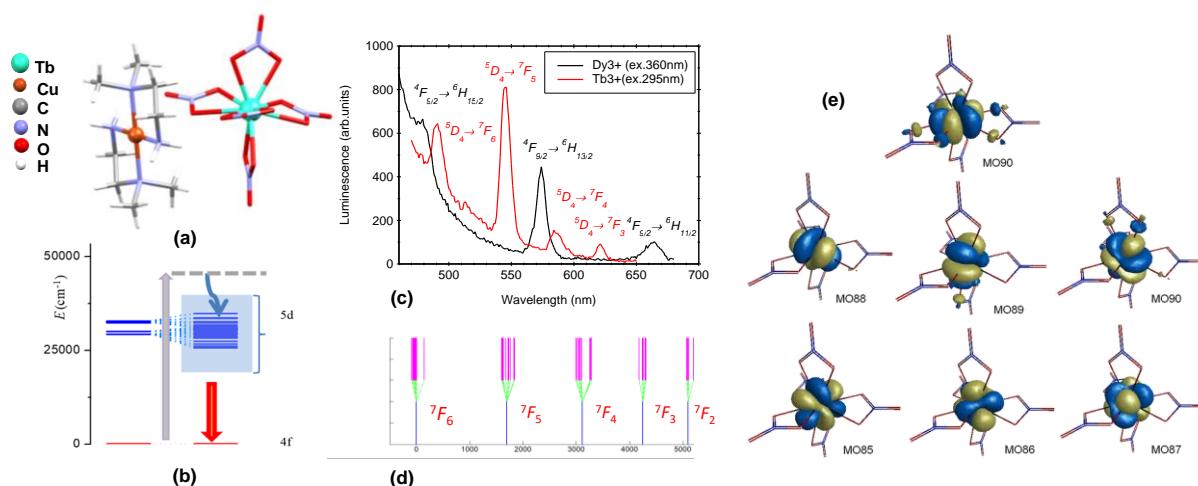
Tratamentele de bandă, via DFT, descrise anterior, sînt practic indispensabile în tentativa optimizării geometrice a sistemelor dopate, iar modelarea însăși este o cale valoroasă, în atingerea acestui deziderat, furnizînd detalii microscopice inaccesibile experimental. Totuși, deoarece abordarea DFT are limitări intrinseci, descrierea pe calea metodelor multi-configuraționale din Wave Function Theory (WFT) este preferabilă, de cîte ori e posibil, anume cînd sistemul este molecular (unitate coordinativă discretă), ori dacă este rezonabil un decupaj de tip cluster, din aranjamentul cristalin.



**Figura 8** . Sistemul PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>: (a) împachetarea în cristal; (a') clusterul decupat; (b) energiile și formele orbitalelor f calculate (i.e. schema LF, Ligand Field); (c) scindarea LF a termenului fundamental, <sup>3</sup>H; (d) Scindarea LF combinată cu efecte spin-orbită (SO) calculată pentru clusterul din a' ; (e) miniatura spectrului experimental.

Un studiu de caz de acest tip, sistemul PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, de tip ultra-fosfat, abordat în urma discuțiilor, purtate cu profesorul Robert Glaum (specialist recunoscut în experimente spectroscopice și modelare Ligand Field), în marja unei conferințe de specialitate. Rețeaua conține filamente polimerice infinite de unități fosfat. Totuși, se poate decupa un fragment de mărime medie (aproape de nano-scală). Rezumatul datelor este dat în figura 8. Am realizat tratamentul CASSCF al acestui cluster molecular, incluzînd și cuplajul spin-orbită (SO), atingînd – astfel – realismul principal posibil în interpretarea și simularea datelor spectroscopice. Dificultățile metodologice implicate de acest caz au fost rezolvate imediat, pe calea metodelor inovative dezvoltate anterior în grupul nostru. O problemă de ordin tehnic a fost dată de mărimea acestui sistem, ce solicită mari resurse de memorie și timp de calcul. Rezultatele calculului CASSCF ating o potrivire rezonabilă cu datele experimentale ale termenilor spectrali inferiori, dar produc o supraestimare sensibilă a celor înalți, după cum se vede din comparația casetelor (d) și (e) din Figur 8. Pentru identificarea sursei acestei debalansări, am pus la punct teste sistematice, găsind cauza în baza orbitală folosită pentru ionul Pr, de altfel una bine cotate,

principialmente (SARC-ZORA), incluzînd și efecte relativiste. Testînd un set extins de baze orbitale am găsit că toate manifestă această tendință, prin supraestimarea parametrilor Slater-Condon, în special  $F_2^{eff}$ . Motivul adînc este probabil efectul de compensație ce apare în cursul optimizării energiei fundamentale atomice (calea uzuală de producție a seturilor de bază), un profil radial ușor contractat atrăgînd creșterea concomitentă a repulsiei electron-electron și a atracției electron-nucleu. Pentru a depăși acest impediment ar trebui să producem înșine un nou set de bază, testînd și performanțele în domeniul stărilor excitate. Un atare demers se află în spectrul de know-how al grupului nostru, fiind - astfel - foarte tentant, dar nu a putut fi rezolvat în această etapă. Totodată, depășirea acestui mic impediment este o condiție a finalizării tentativei de cooperare cu grupul profesorului Glaum, prin buna coroborare experiment - teorie, acest deziderat fiind reportat etapei viitoare a proiectului.



**Figura 9** a) Structura moleculară pentru compusul  $[\text{Cu}(\text{dmen})_2][\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]$  rezolvată prin difracție de raze X pe monocristal. (b) Mecanismul luminescenței în prin relaxarea  $d \rightarrow f$ . (c) Spectrele de luminescență experimentale. (d) Calculul scindării CASSCF-SO pentru termenul  ${}^7F$  datele experimentale multipletelor  ${}^7F_j$  pentru unitatea  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ . (e) Orbitalii moleculari canonici calculați prin metoda CASSCF pentru aceeași unitate.

Un alt sistem abordat pe calea metodelor multiconfiguraționale este compusul coordinativ schițat în Figura 9. Acest compus, de tip cation complex - anion complex, a fost sintetizat de colaboratorii noștri, vizînd realizarea unei sfere coordinativă cît mai simple și totodată de sine stătătoare, cu efecte împachetare și rază lungă (long-range) prezumabil cît mai reduse. Unitatea coordinativă  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  îndeplinește aceste cerințe, permițînd investigarea sistematică a componentelor concurente, în calcul. Simularea spectrală prezentată în partea de jos a casetei (d) a figurii 9 se află în bună concordanță cu profilul înregistrat experimental, redat în partea superioară a panelului (d).

### Spre o nouă generație de modele de cîmp al liganzilor. (O4-partea1).

Propunem o formă generalizată a Hamiltonianului de cîmp al liganzilor (LF- Ligand Field) prin "inginerie inversă", presupunînd cunoscute, pe calea *ab initio*, valorile și vectorii proprii ale problemei considerate:

$$\hat{H}_{eff} = \sum_i |\psi_i\rangle \varepsilon_i \langle \psi_i| \quad . \quad (5)$$

Ca primă ipoteză, vom considera ca valori proprii energiile orbitale rezultate din calcule,  $\varepsilon$ , și ca vectori proprii relaționați, orbitalii moleculari  $\psi$ . Nofînd separat termenii pentru centrul metalic și ligand, prin  $\mu$ , respectiv  $\lambda$ , scriem funcțiile secvenței LF astfel:

$$\psi_i(x, y, z) = \sum_{M \in \text{metal ion}} c_{iM} \cdot \mu_M(x, y, z) + \sum_{L \in \text{ligands}} c_{iL} \cdot \lambda_L(x - X_L, y - Y_L, z - Z_L) . \quad (6)$$

Componentele atomice sînt de tip gaussian (Gaussian type orbitals-GTOs). Aceste tipuri de orbitale sînt tratate în formatul coordonatelor carteziene locale  $(x, y, z)$  ale fiecărui atom, dar pot fi exprimate formal și în coordonatele polare echivalente  $(r, \theta, \varphi)$ . Astfel, putem dihotomiza componentele atomice în parte radială și angulară:  $\chi(x, y, z) \equiv \chi(r, \theta, \varphi) = R(l, \zeta, r) \cdot Z_{lm}(\theta, \varphi)$ . Notația  $Z_{lm}$  reprezintă conversia armonicilor sferice complexe  $Y_{lm}$  în forme reale. Partea radială a GTO este

$$R(l, \zeta, r) = \mathcal{N}(l, \zeta) \cdot r^l \exp(-\zeta \cdot r^2) ; \mathcal{N}(l, \zeta) = 2^{\frac{2l+5}{4}} \zeta^{\frac{2l+3}{4}} / \sqrt{\Gamma(l+3/2)} , \quad (7)$$

unde  $\Gamma$  este funcția factorială generalizată pentru variabile reale (funcția Gamma).

Pentru a obține un operator de tip LF, orbitalii moleculari  $\psi_i$  trebuie integrați pe coordonate radiale, luînd ionul metalic în origine. Ca o primă aproximare, se pot lua în considerare doar orbitalii atomici ai atomului metalic, deoarece aceștia sînt, de obicei, partea principală a funcțiilor moleculare de tip LF. În acest caz, integrarea se poate face analitic, obținînd un operator LF generalizat:

$$V_{LF}^M(\theta, \varphi) = \sum_{M_1} \sum_{M_2} \varepsilon_i c_{iM_1} c_{iM_2} \cdot S_{M_1, M_2} \cdot Z_{l_{M_1} m_{M_1}}(\theta, \varphi) Z_{l_{M_2} m_{M_2}}(\theta, \varphi) , \quad (8)$$

$$S_{M_1, M_2} \equiv S(l_{M_1}, \zeta_{M_1}, l_{M_2}, \zeta_{M_2}) = \int_{r=0}^{\infty} R(l_{M_1}, \zeta_{M_1}, r) \cdot R(l_{M_2}, \zeta_{M_2}, r) r^2 dr , \quad (9)$$

$$(l_1, \zeta_1, l_2, \zeta_2) = \frac{1}{2} \mathcal{N}(l_1, \zeta_1) \mathcal{N}(l_2, \zeta_2) \cdot \Gamma\left(\frac{l_1+l_2+3}{2}\right) / (\zeta_1 + \zeta_2)^{\frac{l_1+l_2+3}{2}} . \quad (10)$$

Produsul a două armonice sferice cu numere cuantice  $l_1$  și  $l_2$  poate fi dezvoltat ca sumă de funcții sferice care rulează între  $|l_1 - l_2|$  și  $l_1+l_2$ . În principiu, se poate realiza expansiunea analitică și cu părțile de ligand incluse, însă, din motive practice, am apelat la integrarea numerică. Astfel, am împrumutat o tehnică utilizată în producerea pseudo-potențialelor folosite calculele de stare solidă. Ideea este de a exprima o integrală radială ca o sumă peste un set fix de puncte, factorizate prin ponderi specifice:

$$\int_{r=0}^{\infty} f(r) dr \approx \sum_{m=1}^{n_{max}} w_m \cdot f(r_m) . \quad (11)$$

Am folosit o grilă de puncte mai densă la origine, care se rarefiază pe măsură ce crește distanța față de origine:

$$r_m = \delta r_0 \frac{\exp(mh)-1}{\exp(h)-1} , w_m = h \cdot \delta r_0 \frac{\exp(kh)}{\exp(h)-1} , \quad (12)$$

cu  $\delta r_0 = 0.001$  Bohr și  $h = 0.0211$ , obținînd  $n_{max} = 254$  și  $r_{max} = 10$  Bohr. Funcțiile supuse integrării numerice prin ecuația descrisă anterior se pot scrie, pentru termenii metal-ligand astfel:

$$f(r) = R(l_M, \zeta_M, r) \cdot R(l_L, \zeta_L, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_L|) \cdot Y_{LM}^{real}(\theta_L, \varphi) \quad (13)$$

unde  $\mathbf{R}_L$  marchează poziția atomului  $L$  ligand. Reprezentarea centrilor  $L$  face ca armonicile sferice de pe acestea să capete o dependență de partea radială, din referențialul ionului central. Termenii ligand-ligand pot fi neglijați, din cauza coeficienților lor mici și a suprapunerii practic nule a funcțiilor lor radiale.

Finalitatea schemei se atinge exprimînd rezultatele numerice prin fitare ca o serie de funcții armonice sferice::

$$\hat{V}_{LF}(\theta, \varphi) = \sum_{k=k_{min}}^{k_{max}} \sum_{q=-k}^k B_q^k Z_{k,q}(\theta, \varphi) , \quad (14)$$

Generalizarea constă în faptul că permitem un spectru larg de funcții sferice, de la  $k_{min}=1$  la  $k_{max}=10$ . Modelele LF tradiționale sînt limitate, din considerente empiric-fenomenologice, doar la seturile  $k=2, 4$  și  $6$ . Cu un spectru larg de funcții sferice, obținem un sistem supradeterminat de ecuații liniare:  $\mathcal{A} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{u}$ , unde coeficienții care trebuie fițați sînt parametrii generalizați LF,  $B_k^q$ , concatenați într-o singură coloană, pentru  $k$  seturi succesive:  $b_{k^2+k+q} \equiv b_{k^2+k+q,1} = B_k^q$ .

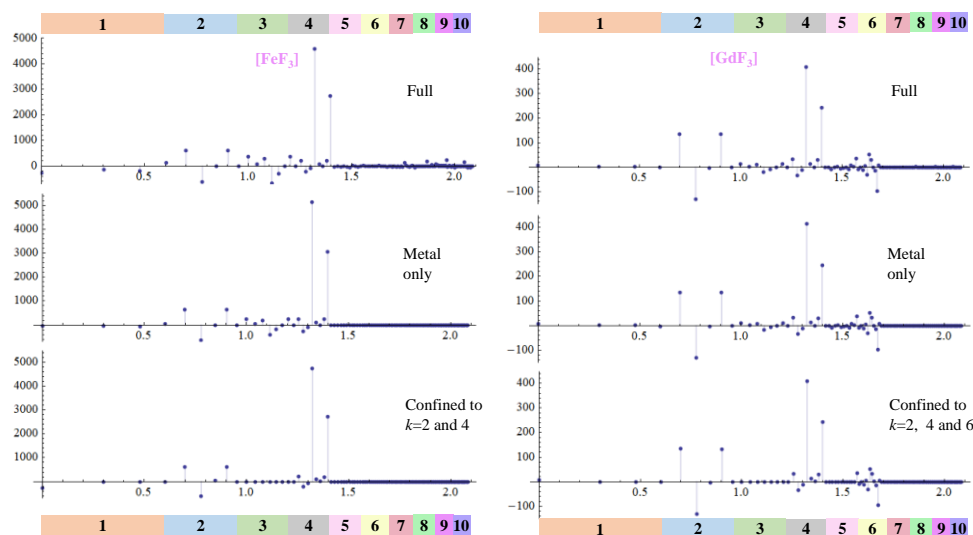


Datele care alimentează problema sînt valorile potențialului estimat pe o grilă de coordonate polare  $\{\theta, \varphi\}$ , reordonate prin concatenarea liniilor matricei  $v_{ij}$  (particularizările potențialului din ecuația 14 în coordonatele grilei) într-o singură coloană:  $u_{N_\varphi \cdot (i-1)+j} \equiv u_{N_\varphi \cdot (i-1)+j,1} = v_{ij}$ . Factorii de structură sînt obținuți prin estimarea întregului set de armonice sferice reale la grila coordonatelor polare, dispuse în următoarea matrice:  $\mathcal{A}_{N_\varphi \cdot (i-1)+j, k^2+k+q} = Z_{kq}(\theta_i, \varphi_j)$ .

În setarea dată, sînt 1200 puncte  $v_{ij}$  și 120 de coeficienți  $B_k^q$  ale armonicelor sferice, de la  $k_{min}=1$  la  $k_{max}=10$ . Soluția, conform metodei celor mai mici pătrate, este obținută prin pseudo-inversa:

$$\mathbf{b} = \mathcal{A}^\# \cdot \mathbf{u}, \mathcal{A}^\# = (\mathcal{A}^T \cdot \mathcal{A})^{-1} \cdot \mathcal{A}^T. \quad (15)$$

Această analiză poate fi aplicată la potențialul calculat sau datelor limitate doar la contribuțiile ionului metalic. În plus, se poate încerca fitarea pe seturile limitate de armonice sferice folosite în formulele LF tradiționale și anume  $k=2$  și  $4$  pentru elemente de tip d (sistemul  $[\text{FeF}_3]$ ) sau  $k=2, 4$  și  $6$  pentru cele de tip f (cazul  $[\text{GdF}_3]$ ). Figura 10 prezintă listele concatenate ale coeficienților  $B_k^q$  cu  $k$  variind de la 1 la 10 și, în interiorul fiecărui domeniu  $k, q$  rulînd de la  $-k$  la  $k$ ,  $k^2+k+q$  fiind numărul de ordine (redat în scală logaritmică) atribuit parametrului  $B_k^q$ .



**Figura 10.** Fitarea hamiltonianului efectiv LF pentru sistemele  $[\text{FeF}_3]$  și  $[\text{GdF}_3]$  printr-o serie generalizată de armonice sferice, cu  $k$  de la 1 la 10. Valorile parametrilor  $B_k^q$  sînt afișate pe verticală, pozițiile pe abscisă fiind redată în scală logaritmică,  $\log_{10}(k^2+k+q)$ .

Graficele din partea inferioară conțin rezultatele fitării în limitele modelelor standard, cele superioare modelarea extinsă, descrisă mai sus, iar cele mediane, rezultatele unei aproximații intermediare, limitînd seturile armonice între  $k=1$  și  $6$ . Deși componentele principale apar deja de la nivelul de bază al modelelor standard, abordarea extinsă arată relativa relevanță a termenilor superiori. Schema poate fi extinsă dincolo de demersul abordat aici, ca cel mai simplă direcție, a asimilării schemei LF cu energiile și funcțiile orbitale. Pasul următor ar consta în extensia metodei către stări polielectronice, integrate corespunzător generării unui potențial mooelectronc efectiv, asignabil cîmpului liganzilor. Totodată, ar mai fi de verificat dacă această cale poate fi, alternativ, alimentată cu date obținute prin explorarea datelor de densitate din calcul de bandă, asemănător investigațiilor descrise în prima secțiune.

## Sumar al progresului.

- În sens absolut, progresul conținut în cercetările desfășurate este adânc, în cunoașterea acumulată și know-how-ul investit, complex, în multilateralitatea metodologică coroborată cu versatilitatea investigativă și impetuos, în cantitatea de muncă incorporată. Dincolo de această formulare oarecum bombastic decorată, o privire pe datele raportului conturează onest toate aceste calificative.
- Nominal, am realizat baremul propus: 4 articole ISI, 1 capitol de carte, participări la conferințe.
- Totuși, am întâmpinat dificultăți și recunoaștem incompletitudini, derivate dintr-o situație ce poate fi socotită caz de forță majoră. Este vorba de de șocul logistic determinat de ordonanța 90/2023, recentă, interzicând achizițiile de obiecte de inventar și în alte categorii de cheltuieli, limitând, în plus, fluxul total de plăți la nivelul instituției, ducând la gâtuirea fatală a unor activități altminteri bine puse la punct. Fapt este că, întrucât investițiile principale vizate în proiectele noastre privesc tehnica de calcul, am amânat achizițiile pînă în perioada reducerilor majore de preț, obișnuite înspre finalul anului. Este o strategie ce o practicăm de multă vreme, care chiar aduce o eficientizare sensibilă a cheltuielilor. În decursul anului, am organizat activitățile, pregătind datele interimare, așa încît calculele cele mai solicitante să beneficieze de sprint-ul final al achizițiilor de echipament, pertractate în decursul lunii octombrie. Menționata schimbare de reguli în timpul mersului ne-a adus într-un impediment major. În plus, suprasolicitarea echipamentelor existente, în absența celor nou preconizate, a indus la o defecțiune majoră la cea mai puternică dintre stațiile noastre de lucru, rezolvată în ultim moment, ce, iarăși a debalansat puternic cursul firesc al acțiunilor aferente obiectivelor.
- Din cauza impedimentelor de forță majoră, un număr de trei lucrări aferente rezultatelor acestei etape nu au fost trimise încă spre publicare, fiind practic realizate în grad de 80-90%. Estimăm ferm expedierea a două din acestea în decursul acestui an sau începutul lunii ianuarie, o a treia necesitînd feed-back cu colaboratori de la Universitatea din Bonn, ceea ce poate duce încheierea în intervalul lui februarie a anului viitor (în contul etapei 2023, pe lîngă cele planificate pentru anul 2024).
- Poate fi socotită ca o realizare parțială expedierea unui articol la o revistă open-access nou înființată, deci necatalogată în zonele galben-roșii. Am realizat aceasta pentru că, în timp, aceste jurnale dobîndesc rapid vizibilitate și impact și pentru că invitația personalizată primită de unul din membrii tineri ai proiectului a fost luată ca o provocare emulativă, acest articol fiind realizat fără intervenția și co-autoratul directorului de proiect. În mod asemănător, unul din articole a fost publicat în „Chemistry Journal of Moldova” în urma unei invitații personale din partea acad. Gh. Duca, onoarea obligîndu-ne să dăm curs acesteia, socotind, nu fără temeii, că, în pofida impactului redus, prezența în jurnalele locale creează o comunitate sănătoasă, deschisă dezbaterii academice reale, chiar și în modul *ars gratia artis*. O privire pe textul articolelor trimise în acest mod arată că nu sînt de nivel jos.
- Aceiași restricție intempestivă, din ordonanța 90/2023, a determinat imposibilitatea angajării investițiilor de infrastructură, returnînd o sumă importantă. Privarea de aceste investiții, pe lîngă faptul că a afectat planul livrabil, poate fi socotită ca o amendă suficientă pentru situația realizării parțiale.
- Echipa interdisciplinară a proiectului, constituită din trei chimiști, doi fizicieni și un matematician au lucrat intens și în armonie, la obiective complexe, aflate în pandantul unor mari provocări conceptuale din domeniul teoriilor cuantice și contribuției la aplicației high-tech și energy saving. Deasemenea, pe parcursul acestui an, un număr de trei studenți master, angajați temporar pe pozițiile alocate, au beneficiat de instrucțiune didactică de înalt nivel (seminarii și sesiuni de lucru), ajutîndu-ne totodată în sarcinile minore subsecvente unor anume activități de prelucrare și interpretare a datelor.

## Concluzii (Rezumat Executiv)

Proiectul este de factură teoretică, plasat la granița domeniilor chimiei computaționale, fizicii cuantice și dezvoltărilor algoritmice, cu accent primordial pe inovația metodologică, dar cu miză în dezideratul ingineriei proprietăților și *design*-ului de noi materiale luminescente, potențial aplicabile în tehnologii de salvare a consumului energetic.

Firul roșu este desfășurat în cele ce urmează. Cele mai multe sisteme dovedite practic utile prin proprietățile de scintilator și conversie a radiației sînt rețele solide conținînd ioni lantanidici. În termeni de modelare, aceste materiale se tratează îndeobște prin calcule de bandă pe calea Density Functional Theory (DFT), folosind ca bază unde plane și reprezentînd corpurile atomice prin pseudo-potențiale. Problema este însă că DFT este limitat la sisteme în stare fundamentală non-degenerată, iar ionii lantanidici prezintă stări quasi-degenerate. În plus luminescența implică și stările excitate, aceste materiale fiind așadar, principialmente, în afara abordabilității prin DFT. Am elaborat un procedeu ce permite extracția parametrilor de interacție monoelectronică (Ligand Field, LF) și bielectronică (integralele Slater- Condon) pe calea unor experimente numerice DFT și desfăcînd cutia neagră a datelor din pseudopotențiale. Aceste experimente numerice conduc la parametri ce pot emula date extra-DFT, descriînd rezonabil întreg sistemul de stări, fundamentală și excitate.

Problemele de luminiscentă se tratează cel mai bine în cadrul metodelor multiconfiguraționale Wave Function Theory (WFT), dar aici lantanidele au problema unei configurații non-*aufbau*, neuzuale rutinelor de calcul, grupul nostru găsind strategii originale de a depăși dificultățile tehnice impuse de această situație. Am studiat în acest cadru, atît compuși voit simpli, spre a decela sistematic factorii incidenți dar și sisteme complicate, mari și cu miză practică. O astfel de problemă am stabilit-o ca o colaborare în curs cu cercetători din Bonn. Pe acest drum, înregistrînd unele discrepanțe între predicția teoretică și spectrele experimentale, urmînd detectiv firul chestiunii, am ajuns la o nouă problemă: cauza este o supraestimare a parametrilor Slater-Condon indusă de însăși structura bazei orbitale (Gaussian Type Orbitals-GTO), practic toate datele bazelor gaussiene existente în bazele de date curente avînd acest neajuns. Pentru că avem know-how-ul realizării unor atare ajustări de bază, luăm această bifurcație de natură metodologică drept o provocare tematică viitoare.

Explorarea amănunțită a delatiilor de structură electronică ale sistemelor lantanidice ne-a condus la descoperiri oarecum șocante: cea mai simplă aproximație de Ligand Field, ipoteza electrostatică, este totuși valabilă în cazul compușilor lantanidici de tip oxid sau fluorură (în baza experienței concentrate pe ionii tranziționali d, ideea fusese refutată) iar, pe de altă parte, aproximații LF specifice unei modelări în paradigma semi-covalenței (Angular Overlap Model -AOM) nu sînt validate de examinarea *ab initio*. Aceste date surprinzătoare pot crea dificultăți de acceptare în raport cu paradigmele încetățenite în modelarea Ligand Field, adică o tensiune esențială dezbaterilor ce pot genera mutații importante.

În fine, am pus la punct o procedură ce duce la construirea unor metode Ligand Field generalizate, prin „ingineria inversă” a datelor calculului de chimie cuantică. Am realizat o primă aplicație, în cadrul metodologic cel mai convenabil, asociînd schemele LF energiilor și funcțiilor orbitale moleculare, dar privim cu entuziasm extinderea suplimentară bazată pe energii și funcții polielectronice multi-configuraționale, ca dezvoltare tematică fundamentată pe platforma științifică și logistică a acestui proiect.

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



**Anexă.** Cod de algebră computerizată exemplificând implementarea schemei de generalizare a modelării Ligand Field (discutată în secțiunea 3 a raportului de mai sus).

```

NGTO[n1_, a1_] = 1 / Sqrt[2^(3/2-n1) a1^(1/2-n1) Gamma[1/2+n1]];
RGTO[n1_, a1_, r_] = NGTO[n1, a1] * r^(n1-1) * Exp[-a1 * r^2];
SGTO[n1_, a1_, n2_, a2_] =

$$\frac{2 (a1 + a2)^{\frac{1}{2}(-1-n1-n2)} \Gamma[\frac{1}{2}(1+n1+n2)]}{\sqrt{2^{\frac{1}{2}-n1} a1^{\frac{1}{2}-n1} \Gamma[\frac{1}{2}+n1]} \sqrt{2^{\frac{1}{2}-n2} a2^{\frac{1}{2}-n2} \Gamma[\frac{1}{2}+n2]}}$$
;
Clear[X, Y, Z]
angf[0][X_, Y_, Z_] = {1};
angf[1][X_, Y_, Z_] = {X, Y, Z};
angf[2][X_, Y_, Z_] = {X*X, Y*Y, Z*Z, X*Y, X*Z, Y*Z};
angf[3][X_, Y_, Z_] = {X*X*X, Y*Y*Y, Z*Z*Z,
X*X*Y, X*X*Z, Y*Y*X, Y*Y*Z, Z*Z*X, Z*Z*Y, X*Y*Z};
nangf[0] = 1; nangf[1] = 3; nangf[2] = 6; nangf[3] = 10;

Do[{nrm[1] = Table[
1 / Sqrt[Integrate[
angf[1][Cos[phi] * Sin[tetha], Sin[phi] * Sin[tetha], Cos[tetha]][[i]]^2 +
Sin[tetha], {tetha, 0, Pi}, {phi, 0, 2 * Pi}], {i, 1, nangf[1]}]
, Print[nrm[1]]
}, {1, 0, 3}]

Do[{Saa[1] = Table[
Integrate[nrm[1][[i]] * nrm[1][[j]] *
angf[1][Cos[phi] * Sin[tetha], Sin[phi] * Sin[tetha], Cos[tetha]][[i]] *
angf[1][Cos[phi] * Sin[tetha], Sin[phi] * Sin[tetha], Cos[tetha]][[j]] *
Sin[tetha], {tetha, 0, Pi}, {phi, 0, 2 * Pi}],
{i, 1, nangf[1]}, {j, 1, nangf[1]}]
, Print[Saa[1]]
}, {1, 0, 3}]

```

```

atprim[1] = {{1, 0, 1, 1133304.9414800, 0.044074875401},
{1, 0, 2, 503691.0851020, -0.009304256300}, {1, 0, 3, 223862.7044900,
0.103652237502}, {1, 0, 4, 99494.5353290, 0.088280922902},
{1, 0, 5, 44219.7934790, 0.314633470407}, {1, 0, 6, 19653.2415460,
0.572412417413}, {2, 0, 7, 8734.7740210, 1.000000000000},
{3, 0, 8, 3882.1217870, 1.000000000000}, {4, 0, 9, 1725.3874610,
1.000000000000}, {5, 0, 10, 766.8388710, 1.000000000000}, {6, 0, 11,
340.8172760, 1.000000000000}, {7, 0, 12, 151.4743450, 1.000000000000},
{8, 0, 13, 67.3219310, 1.000000000000}, {9, 0, 14, 29.9208580, 1.000000000000},
{10, 0, 15, 13.2981590, 1.000000000000},
{11, 0, 16, 5.9102930, 1.000000000000}, {12, 0, 17, 2.6267970, 1.000000000000},
{13, 0, 18, 1.1674650, 1.000000000000}, {14, 0, 19, 0.5188730, 1.000000000000},
{15, 0, 20, 0.2306100, 1.000000000000}, {16, 0, 21, 0.1024940, 1.000000000000},
{17, 0, 22, 0.0455530, 1.000000000000}, {18, 0, 23, 0.0202460, 1.000000000000},
{19, 1, 24, 15432.8043060, 0.009083817800},
{19, 1, 25, 6173.1217220, 0.015014706100},
{19, 1, 26, 2469.2486890, 0.073880631901},
{19, 1, 27, 987.6994760, 0.246800659202},
{19, 1, 28, 395.0797900, 0.750593594707}, {20, 1, 29, 158.0319160,
1.000000000000}, {21, 1, 30, 63.2127660, 1.000000000000},
{22, 1, 31, 25.2851070, 1.000000000000}, {23, 1, 32, 10.1140430,
1.000000000000}, {24, 1, 33, 4.0456170, 1.000000000000},
{25, 1, 34, 1.6182470, 1.000000000000}, {26, 1, 35, 0.6472990, 1.000000000000},
{27, 1, 36, 0.2589190, 1.000000000000}, {28, 1, 37, 0.1035680, 1.000000000000},
{29, 1, 38, 0.0414270, 1.000000000000}, {30, 1, 39, 0.0165710, 1.000000000000},
{31, 2, 40, 1092.7062230, 0.007639992600}, {31, 2, 41, 397.3477180,
0.045324005401}, {31, 2, 42, 144.4900790, 0.251925057706},
{31, 2, 43, 52.5418470, 0.800030862220}, {32, 2, 44, 19.1061260,
1.000000000000}, {33, 2, 45, 6.9476820, 1.000000000000},
{34, 2, 46, 2.5264300, 1.000000000000}, {35, 2, 47, 0.9187020, 1.000000000000},
{36, 2, 48, 0.3340730, 1.000000000000}, {37, 2, 49, 0.1214810, 1.000000000000},
{38, 2, 50, 0.0441750, 1.000000000000}, {39, 2, 51, 0.0160640, 1.000000000000},
{40, 3, 52, 34.7127000, 0.088914152007}, {40, 3, 53, 11.5709000,
0.321587940125}, {40, 3, 54, 3.8569670, 0.535356197441},
{40, 3, 55, 1.2856560, 0.379735540029}, {41, 3, 56, 0.4285520, 1.000000000000},
{42, 3, 57, 0.1428510, 1.000000000000}};

```

```

atprim[2] = {{1, 0, 1, 7001.7130900, 0.001819616901},
{1, 0, 2, 1051.3660900, 0.013916079611},
{1, 0, 3, 239.2856900, 0.068405324533}, {1, 0, 4, 67.3974453, 0.233185760109},
{1, 0, 5, 21.5199573, 0.471267439219}, {1, 0, 6, 7.4031013, 0.356618546214},
{2, 0, 7, 20.8479528, -0.108506975111}, {2, 0, 8, 4.8083083, -0.146451658115},
{2, 0, 9, 1.3440699, 1.128688581115}, {3, 0, 10, 0.3581514, 1.000000000000},
{4, 1, 11, 20.8479528, 0.071628724237}, {4, 1, 12, 4.8083083, 0.345912102688},
{4, 1, 13, 1.3440699, 0.722469956375}, {5, 1, 14, 0.3581514, 1.000000000000}};

```



```

atprim[3] = atprim[2];
atprim[4] = atprim[2];

coord = {{0.0000000000, 0.0000000000, 0.0000000000},
{0.0000000000, 0.0000000000, 4.4408560711},
{0.0000000000, 4.4408560711, 0.0000000000},
{4.4408560711, 0.0000000000, 0.0000000000}};

nat = Length[Transpose[coord][[1]]]

Do[{
  nprim[iat] = Dimensions[atprim[iat]][[1]];
  nao[iat] = Max[Transpose[atprim[iat]][[1]]]
}, {iat, 1, nat}]

Do[{
  Do[kao[iat][i] = 0, {i, 1, nao[iat]}];

  Do[{kao[iat][atprim[iat][[i, 1]]] = kao[iat][atprim[iat][[i, 1]]] + 1,
  expao[iat][atprim[iat][[i, 1]]] = expao[iat][atprim[iat][[i, 1]]] +
  atprim[iat][[i, 4]], cfao[iat][atprim[iat][[i, 1]]],
  kao[iat][atprim[iat][[i, 1]]] = atprim[iat][[i, 5]],
  lao[iat][atprim[iat][[i, 1]]] = atprim[iat][[i, 2]]}, {i, 1, nprim[iat]}];

Print[Table[{kao[iat][i], lao[iat][i]}, {i, 1, nao[iat]}]]
}, {iat, 1, nat}]

Table[
Table[{iat, i0, lao[iat][i0], Sum[cfao[iat][i0, m1] + cfao[iat][i0, m2] + SGT0[
lao[iat][i0] + 1, expao[iat][i0, m1], lao[iat][i0] + 1, expao[iat][i0, m2]],
{m1, 1, kao[iat][i0]}, {m2, 1, kao[iat][i0]}]
}, {i0, 1, nao[iat]}]
}, {iat, 1, nat}]

Clear[Sao]
Do[{Do[Stmp[i1, i2] = If[lao[iat][i1] == lao[iat][i2],
Sum[cfao[iat][i1, m1] + cfao[iat][i2, m2] + SGT0[lao[iat][i1] + 1,
expao[iat][i1, m1], lao[iat][i2] + 1, expao[iat][i2, m2]],
{m1, 1, kao[iat][i1]}, {m2, 1, kao[iat][i2]}]
, 0], {i1, 1, nao[iat]}, {i2, 1, nao[iat]}];
Sao[iat] = Table[Stmp[i0, j0], {i0, 1, nao[iat]}, {j0, 1, nao[iat]}];
Print[MatrixForm[Sao[iat]]]
}, {iat, 1, nat}]

kont = 0
Do[naosat[iat] = 0;
Do[{Do[{kont = kont + 1; naosat[iat] = naosat[iat] + 1;
id[iat][naosat[iat]] = {i, lao[iat][i], 1}
}, {1, 1, nangf[lao[iat][i]]}
}, {i, 1, nao[iat]}]
, Print[naosat[iat]], {iat, 1, nat}]
naos = kont
Table[id[1][i]
, {i, 1, naosat[1]}]

S1 = Table[
Sao[1][[id[1][i][[1]], id[1][j][[1]]]] + If[id[1][i][[2]] == id[1][j][[2]],
Saa[id[1][i][[2]]][[id[1][i][[3]], id[1][j][[3]]]] , 0]
, {i, 1, naosat[1]}, {j, 1, naosat[1]}]

Clear[aofcts]
kont = 0
Do[{
Do[{Do[{kont = kont + 1,
aofcts[kont][X_, Y_, Z_] = angf[lao[iat][i]][X - coord[[iat, 1]],
Y - coord[[iat, 2]], Z - coord[[iat, 3]]][[1]] * nrm[lao[iat][i]][[1]] +
Sum[cfao[iat][i, m1] + RGTO[lao[iat][i] + 1, expao[iat][i, m1],
Sqrt[(X - coord[[iat, 1]]]^2 + (Y - coord[[iat, 2]]]^2 +
(Z - coord[[iat, 3]]]^2)], {m1, 1, kao[iat][i]}]
(* , Print[aofcts[kont][x, y, z]] *)
}, {1, 1, nangf[lao[iat][i]]}
}, {i, 1, nao[iat]}]
}, {iat, 1, nat}]
naos = kont

Y[1_, m_,  $\theta$ _,  $\varphi$ _] = SphericalHarmonicY[1, m,  $\theta$ ,  $\varphi$ ];
Yc[1_, m_,  $\theta$ _,  $\varphi$ _] = ((-1)^m) * SphericalHarmonicY[1, -m,  $\theta$ ,  $\varphi$ ];
CY[1_, m_,  $\theta$ _,  $\varphi$ _] = Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * Y[1, m,  $\theta$ ,  $\varphi$ ];
CYc[1_, m_,  $\theta$ _,  $\varphi$ _] = Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * Yc[1, m,  $\theta$ ,  $\varphi$ ];

lmax = 10
klm = 0
Do[{Do[
{kml = kml + 1,
fsph[klm][th_, ph_] =
If[m = 0, Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * SphericalHarmonicY[1, 0, th, ph],
If[m > 0, Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * (SphericalHarmonicY[1, m, th, ph] +
((-1)^m) * SphericalHarmonicY[1, -m, th, ph]),
Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * I * (SphericalHarmonicY[1, -m, th, ph] -
((-1)^m) * SphericalHarmonicY[1, m, th, ph]) ]
}
}, {m, -1, 1}]
}, {1, 0, lmax}]
klmax = klm

```





```

ntheta = 24;
nphi = 48;
kont = 0;
eptav = 0; wgt = 0;

Do[{
  Print[{itheta, iphi}];
  theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
  phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
  Do[rvLF[k] = vrLF[r[k] * Cos[phi] * Sin[theta],
    r[k] * Sin[phi] * Sin[theta], r[k] * Cos[theta]], {k, 1, nmax1}];
  vLF[itheta, iphi] = Sum[rvLF[k] * w[k] * r[k]^2, {k, 1, nmax1}];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

map = Table[vLF[itheta, iphi], {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

ktp = 0
Do[{
  (*Print[{itheta, iphi}];*)
  theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
  phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
  ktp = ktp + 1;
  Do[A[ktp, klm] = N[fsph[klm][theta, phi]], {klm, 1, klmmax}];
  B[ktp] = vLF[itheta, iphi];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]
ktpmax = ktp;
Amat = Table[A[ktp, klm], {ktp, 1, ktpmax}, {klm, 1, klmmax}];
Bmat = Table[B[ktp], {ktp, 1, ktpmax}];

Cmat = Chop[LeastSquares[Amat, Bmat]]
vsph[th_, ph_] = Sum[Cmat[[klm]] * fsph[klm][th, ph], {klm, 1, klmmax}];

mapfit =
Table[ Chop[vsph[(itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1), (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1) ] ],
{itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

Do[{
  theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
  phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
  Print[{itheta, iphi, vLF[itheta, iphi], Chop[vsph[theta, phi]]}];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

ntheta1 = 48;
nphi1 = 96;
mapfitx =
Table[ Chop[vsph[(itheta1 - 1) * Pi / (ntheta1 - 1), (iphi1 - 1) * 2 * Pi / (nphi1 - 1) ] ],
{itheta1, 1, ntheta1}, {iphi1, 1, nphi1}]

mos1 = Table[mos[[i, iLF]], {i, 1, naosat[1]}, {iLF, 1, nLF}]
MatrixForm[mos1]
renorm = 1 / Sqrt[Diagonal[Transpose[mos1].S1.mos1]]

Table[
moLF[iLF][X_, Y_, Z_] = renorm[[iLF]] *
Sum[mos1[[iaos, iLF]] * aofcts[iaos][X, Y, Z], {iaos, 1, naosat[1]}]
, {iLF, 1, nLF}]
vrLF[X_, Y_, Z_] =
Sum[emos[[iLF]] * moLF[iLF][X, Y, Z] * moLF1[iLF][X, Y, Z], {iLF, 1, nLF}];

ntheta = 24;
nphi = 48;
kont = 0;
eptav = 0; wgt = 0;

Do[{
  Print[{itheta, iphi}];
  theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
  phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
  Do[rvLF1[k] = vrLF1[r[k] * Cos[phi] * Sin[theta],
    r[k] * Sin[phi] * Sin[theta], r[k] * Cos[theta]], {k, 1, nmax1}];
  vLF1[itheta, iphi] = Sum[rvLF1[k] * w[k] * r[k]^2, {k, 1, nmax1}];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

map1 = Table[vLF1[itheta, iphi], {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

ktp = 0
Do[{
  (*Print[{itheta, iphi}];*)
  theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
  phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
  ktp = ktp + 1;
  Do[A1[ktp, klm] = N[fsph[klm][theta, phi]], {klm, 1, klmmax}];
  B1[ktp] = vLF1[itheta, iphi];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]
ktpmax = ktp;
Amat1 = Table[A1[ktp, klm], {ktp, 1, ktpmax}, {klm, 1, klmmax}];
Bmat1 = Table[B1[ktp], {ktp, 1, ktpmax}];

0

```

```

Cmat1 = Chop[LeastSquares[Amat1, Bmat1]]

vsph1[th_, ph_] = Sum[Cmat1[[k1m]] * fsph[k1m][th, ph], {k1m, 1, k1max}];

mapfit1 =
Table[ Chop[vsph1[(itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1), (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1) ] ],
{itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

Do[{
theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
Print[{itheta, iphi, vLF[itheta, iphi], Chop[vsph1[theta, phi]]}];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

nthetal = 48;
nphil = 96;
mapfitx1 = Table[
Chop[vsph1[(itheta - 1) * Pi / (nthetal - 1), (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphil - 1) ] ],
{itheta, 1, nthetal}, {iphi, 1, nphil}]

LLF = (nLF - 1) / 2
klm = 0
Do[Do[
{klm = klm + 1,
fsphLF[klm][th_, ph_] =
If[m == 0, Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * SphericalHarmonicY[1, 0, th, ph],
If[m > 0, Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * (SphericalHarmonicY[1, m, th, ph] +
((-1)^m) * SphericalHarmonicY[1, -m, th, ph]),
Sqrt[4 Pi / (2 l + 1)] * I * (SphericalHarmonicY[1, -m, th, ph] -
((-1)^m) * SphericalHarmonicY[1, m, th, ph]) ]
}, {m, -1, 1}]
], {l, 0, 2 * LLF, 2}]
k1LF = klm

ktp = 0
Do[{
(*Print[{itheta, iphi}]; *)
theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
ktp = ktp + 1;
Do[ALF[ktp, klm] = N[fsphLF[klm][theta, phi]], {klm, 1, k1LF}];
BLF[ktp] = vLF[itheta, iphi];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]
ktpLF = ktp;
AmatLF = Table[ALF[ktp, klm], {ktp, 1, ktpLF}, {klm, 1, k1LF}];
BmatLF = Table[BLF[ktp], {ktp, 1, ktpLF}];
0
CmatLF = Chop[LeastSquares[AmatLF, BmatLF]]

```

```

vsphLF[th_, ph_] = Sum[CmatLF[[k1m]] * fsphLF[k1m][th, ph], {k1m, 1, k1LF}];

mapfitLF =
Table[ Chop[vsphLF[(itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1), (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1) ] ],
{itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

Do[{
theta = (itheta - 1) * Pi / (ntheta - 1);
phi = (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphi - 1);
Print[{itheta, iphi, vLF[itheta, iphi], Chop[vsphLF[theta, phi]]}];
}, {itheta, 1, ntheta}, {iphi, 1, nphi}]

nthetal = 48;
nphil = 96;
mapfitxLF = Table[
Chop[vsphLF[(itheta - 1) * Pi / (nthetal - 1), (iphi - 1) * 2 * Pi / (nphil - 1) ] ],
{itheta, 1, nthetal}, {iphi, 1, nphil}]

Cmat
Cmat1
CmatLF

ListPlot[Cmat, Filling -> Axis]
ListPlot[Cmat1, Filling -> Axis]
ListPlot[CmatLF, Filling -> Axis]

```