دراسة كوانتية نسبوية لتحديد بعض الثوابت الطيفية لبعض الجزيئات ثنائية الذرة باستخدام طريقة تابعية الكثافة (DFT)

د. عادل المخللاتي (*)، د. سليمان ديبو (**)، نقولا العدره (***)
(*) عضو هيئة تدريسية في قسم الفيزياء، جامعة البعث
(**) عضو هيئة تدريسية في قسم الفيزياء، جامعة البعث
(***) طالب ماجستير، قسم الفيزياء، جامعة البعث

الملخص:

تم في هذا البحث دراسة كل من فلوريد الفضة AgF وبروميد الفضة AgBr باستخدام برنامج ديراك22 (DIRAC22). حيث اعتمد البحث على ثلاث محاور رئيسية، أولاً كانت الطريقة المعتمدة هي طريقة تابعية الكثافة (DFT). ثانياً تم اختيار مجموعة قاعدة نسبوية، dyall.cv3z، وهذا لأجل جميع التابعيات المستخدمة. ثالثاً، تم استخدام هاملتوني ديراك–كولوم النسبوي. تقوم طريقة DFT على ميكانيك الكم وتستخدم في الفيزياء والكيمياء وعلوم المواد بشكلٍ عام لدراسة البنية الإلكترونية، وبالأخص السوية الأرضية للأنظمة متعددة الجسيمات، عن طريق تابعيات مختلفة بناءً على مجموعة قاعدة مختارة.

تم اجراء الحسابات المتعلقة بالثوابت الطيفية، وهي طول الرابطة المتوازن r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$، للجزيئات ثنائية الذرة المختارة بالاعتماد على برنامج ديراك22 (DIRAC22) بمساعدة برنامج إضافي (TWOFIT) لاستقراء قيم الثوابت الطيفية بالاعتماد على قيم الطاقة الناتجة. وقد وجدنا أنه لوصف كل من AgBr

و AgF فإن التابعية CAMB3LYP تشكل طريقة جيدة بشكلٍ عام لأجل طول الرابطة المتوازن r_e و التواتر التوافقي ω_e، فيما شكلت التابعية LDA تابعية ممتازة لوصف التواتر اللاتوافقي. حيث استطعنا تحسين قيم الثوابت الطيفية المدروسة بعد الاعتماد على هاملتوني ديراك–كولوم النسبوي الحاوي على التأثيرات السبينية–المدارية بشكلها اللاضطرابي.

كلمات مفتاحية: ميكانيك الكم النسبوي، الثوابت الطيفية، نظرية تابعية الكثافة DFT، التأثيرات السبينية–المدارية.

A relativistic quantum study to determine some spectroscopic constants for the diatomic molecules Silver Bromide (AgBr) and Silver Fluoride (AgF) using density functional theory (DFT)

Summary:

In this research, we studied both silver fluoride (AgF) and silver bromide (AgBr) using DIRAC22 program. This research is based on three points. In the first, we have used density functional theory (DFT). The second, we have selected [dyall.cv3z] relativistic basis set for all the functional that had been used in this research. The third, we have used Dirac-Coulomb hamiltonian. Density functional theory is a quantum mechanical theory that it is uses in physics, chemistry, and material science in general to study the electronic structure, and the ground state for the many-body systems in specific, by various types of functional based on specific basis set.

We used DIRAC22 with aid of another program in DIRAC package called TWOFIT for the calculations of the spectroscopic constants, which are the equilibrium bond length r_e, harmonic frequency ω_e and anharmonic frequency $x_e\omega_e$. We have found that to describe both AgF and AgBr, CAMB3LYP make a good method in general to describe both the equilibrium bond length r_e and the harmonic frequency ω_e,

where LDA functional made an excellent description for the anharmonic frequency $x_e\omega_e$.

Furthermore, we were able to improve the spectroscopic constants values using the relativistic Dirac-Coulomb hamiltonian that have the spin-orbit interaction term in the non-perturbative form.

Keywords:

relativistic quantum mechanics, spectroscopic constants, density functional theory (DFT), spin-orbit effects.

مقدمة:

ظهرت نظرية ميكانيك الكم في بدايات القرن الماضي بناءً على أعمال كل من شرودنغر[1] (Schrödinger)، هايزنبرغ[2] (Heisenberg)، جوردن (Jordan) وبورن[3] (Born). لكن تم تطوير هذه النظرية بشكل مستقل عن نظرية النسبية الخاصة لآينشتاين[4]، بالتالي لم يتضمن الشكل الأول للنظرية الكوانتية أي تأثيرات نسبوية. حيث كان الفشل الأول لهذه النظرية الكوانتية اللانسبوية هو عدم توافقها مع التجربة عند تطبيقها على الإلكترونات المشحونة النقطية. ظهر هذا الفشل من حقيقة أنَ عدد الحالات المستقرة للإلكترون يساوي ضعف العدد التي أعطته النظرية، فيما يعرف بظاهرة الازدواجية[1] (duplexity). وللتغلب على هذه المسألة قدم كل من غودسميت (Goudsmit) وولينبيك[5] (Uhlenbeck) فكرة العزم المداري السبيني المساوٍ لنصف كوانتا وعزم مغناطيسي مساوٍ لواحدة مغنطون بور. هذا أدى إلى تطوير ميكانيك جديد يتضمن العزم المداري السبيني على يد كل من باولي[6] (Pauli) وداروين[7] (Darwin) لتفسير القيم التجريبية لكن دون تقديم تفسير واضح عن منشأه. ثم في عام 1928، أثبت ديراك أنَ هذه النظريات السابقة لم تكن كاملة مبرراً فشلها بأنها لم تأخذ التأثيرات النسبوية بالاعتبار، بحيث بيّن ديراك أنَّ العزم المداري السبيني، المسبب لظاهرة الازدواجية، ناتج عن التأثيرات النسبوية لميكانيك الكم[8]. نجح ديراك فيما بعد بتفسير الطاقة السالبة التي نتجت عن نظريته عن طريق التنبؤ بوجود جسيم مضاد للإلكترون[9] دعي بالبوزيترون.

[1] يشار إلى ظاهرة الازدواجية بظهور خطين طيفيين للطاقة ناتجين عن الانقسام السبيني أثناء التحليل الطيفي للعنصر المدروس.

بسبب أهمية التأثيرات النسبوية على ميكانيك الكم، تم الأخذ بهذه التأثيرات في الفيزياء الكوانتية، والتي أدت، على سبيل المثال، إلى تفسير اللون الأصفر للذهب ودرجة انصهار الزئبق المنخفضة. بالإضافة إلى أنها أعطت طرق أفضل وأكثر دقة لتحديد الخصائص الطيفية للجزيئات[10].

تنتج التأثيرات النسبوية في الكيمياء نتيجةً للسرعة العالية للإلكترونات عندما تتحرك بالقرب من النوى الثقيلة. بالطبع يمكن وصف هذه التأثيرات عن طريق معادلة ديراك أو أي تقريبات أخرى. إنَّ الزيادة في الكتلة الناشئة عن الحركة النسبوية تسبب استقرار طاقي وانكماش قطري. تكون هذه التأثيرات جلية لأجل المدارات s و p . هذا الانكماش يؤدي إلى حجب أقوى للجذب النووي، وبالتالي، إلى عدم استقرار وتوسيع للمدارات dو f. يمكن لهذه التأثيرات تفسير بعض التشابهات والاختلافات ما بين الصف الخامس والسادس من الجدول الدوري. وأحد أشهر الأمثلة هو الاختلاف ما بين الفضة والذهب. في حال غياب التأثيرات النسبوية، ستتشابه طاقة المدارات 5d و 6s للذهب مع طاقة المدارات 4d و 5s للفضة، في حين لن يكون هذا الحال عند ادخال التأثيرات النسبوية[11]. فالانكماش النسبوي[2] للطبقة 6s يفسر قصر وقوة الرابطة التساهمية، بالإضافة لكبر كمون التأين والألفة الإلكترونية للذهب. كما ينتج اللون الأصفر للذهب عن التأثيرات النسبوية، حيث يُعزى للانتقالات من 5d إلى مستوى فيرمي التي تحدث لأجل 2.3 eV تقريبا[12].

من المعلوم أنَ تغير طول الرابطة يؤثر على قيمة الثوابت الطيفية. وبما انَ طول الرابطة يتبع للتأثيرات النسبوية فإن الثوابت الطيفية تتبع للتأثيرات النسبوية. حيث وجد أنَ التأثير النسبوي، في معظم الحالات، على أطوال الروابط الكيميائية يكون ذو تأثير

[2] انكماش حجم المدار بسبب التأثيرات النسبوية.

انكماشي[13]. مع العلم أنَ انكماش طول الرابطة لا يستدعي دائماً انكماش المدارات[13].

الدراسة المرجعية:

في عام 1994، قامَ راميرز–سوليس (Ramirez-Solis) و سكامبز[14] (Schamps) بدراسة السوية الأرضية $X\ ^1\Sigma$ لمركب فلوريد الفضة AgF باستخدام طرق ab initio للحقل المتناسق ذاتياً (SCF) بوجود كمون كاذب (pseudopotential) ذو تشكيلين (two-configuration) وهذا بعد تنفيذ حسابات التأثير المتبادل التشكيلي متعدد التداخل (multireference configuration interaction) لمولر–بليسيت (Moller-Plesset). وفي عام 1997، قدّم كل من لايردال (Laerdahl)، ساو (Saue) و فايجري[15] (Faegri) برنامج حاسوبي لحساب تصحيح الطاقة MP2 لأجل تابع ديراك–هارتري–فوك الموجي ذو المركبات الأربعة. حيث طبق كل من الباحثين السابقين طريقة MP2 النسبوية على السوية الأرضية لـ CuF، AgF وAuF. ثم في عام 1998، قامَ كل من إلياس (Ilias)، فوردك (Furdik) و أوربان[16] (Urban)، باستخدام طريقة العناقيد المقترنة (coupled cluster) CCSD(T) بعد ادخال التأثيرات النسبوية عن طريق تقريب دوغلاس–كرول–هيس ذو المركبة الواحدة الغير الزوجية (no pair). وفي ذات العام، 1998، قام الباحث وولين[17] (Wullen) بتطبيق التقريب النسبوي من المرتبة الصفرية (ZORA) لأجل حسابات تابعية الكثافة الجزيئية على كل من CuF، AgF و AuF. وهذا بعد ادخال نموذج كموني لإقصاء المشاكل الناتجة عن الاعتمادية على المعيار للتقريبات الاعتيادية، وعدم الثباتية بالنسبة للطاقة. دعيت هذه الطريقة الجديدة بـ ZORA(MP). حيث تمت مقارنة التأثيرات النسبوية والارتباط لسلسلة FM (M=Cu,

(Ag, Au مع التأثيرات ذاتها لسلسلة AlM. كانت الفروقات في خصائص الرابطة والخصائص الجزيئية ما بين السلسلتين ناتجة بشكل رئيسي عن التأثيرات النسبوية. وفي عام 2000، قام كل من راميرز–سوليس (Ramirez-Solis) و داوداي[18] (Daudey) بدراسة الخصائص الطيفية لجزيء AgF باستخدام حسابات CASSCF (الفضاء الكامل الفعال للحقل المتناسق ذاتياً) بالإضافة لـ CASPT2 (الفضاء الكامل الفعال الاضطرابي من المرتبة الثانية)، وهذا باستخدام كمون النواة الفعال النسبوي لـ 19 إلكترون فعال لأجل الفضة لأجل مجموعات قاعدة غاوصية كبيرة لكلا الذرتين. بصرف النظر عن الاهتمام بهاليدات الفضة لاستخداماتها في الفوتوغرافي، لم تتواجد دراسات عديدة عليها. وهذا عائد إلى الطبيعة المعقدة للتأثيرات المتبادلة الفيزيائية لهذه الأنظمة، مثل تلك الناتجة عن تهجين المدارات $4d$ للفضة مع المدارات p لأنيونات (أيونات بشحنة سالبة) الهاليدات. عادةً ما يشار إلى هذا التهجين بـ الرابطة التساهمية الجزئية[19] (partial covalency).

في عام 2009، قامَ كل من امارو–استرادا (Amaro-Estrada) و راميرز–سوليس[20] (Ramirez-Solis)، بدراسة أخفض 9 سويات أحادية وثلاثية لمركب برومين الفضة AgBr بما فيها السوية الأرضية بطريقة الفضاء الكامل الفعال المتناسق ذاتياً بوجود 16 إلكترون فعال في 12 مدار ثم عن طريق حسابات تابعية الزوج المقترن الوسطي و CIPT2 بمساعدة مجموعات قاعدة تكافؤية كبيرة. ثم في عام 2016، قام كل من لوفتاجير (Loftager)، غارسيا–فيرينا انديز (Garcia-Ferna ndez)، ارمبورو (Aramburu)، مورينو (Moreno) و غارسيا–لاسترا[21] (Garcia-Lastra)، بإيضاح أهمية استخدام التابعيات الهجينة في حسابات تابعية الكثافة لوصف جزيء AgBr. وفي عام 2022، قام كل من دوردفيتش (Dordevic)، رادينكوفيتش (Radenkovic)، شايك (Shaik) و برايدا[22] (Braida)، بتحليل طبيعة الروابط

الكيميائية للهاليدات المعدنية باستخدام نظرية الروابط التكافؤية (VB) عالية المستوى (high-level).حيث قاموا بتحسين الجزيئات المدروسة على مستوى CCSD بأخذ مجموعات قاعدة مختلفة لكنها مرتبطة بكمونات النواة الفعالة المختلفة (ECPs) للذرات المعدنية.

ميكانيك الكم النسبوي:

يمكننا كتابة معادلة ديراك[8] للإلكترون في حقل كهرومغناطيسي بالشكل:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}+e\phi\right)\psi = c\cdot\boldsymbol{\alpha}(-i\hbar\nabla+e\mathbf{A})\psi+\beta mc^2\psi \qquad (1)$$

حيث تمتلك المصفوفات $\boldsymbol{\alpha}$ و β الخواص التالية:

$$\begin{aligned}\alpha_i^2=\beta^2=1\\ \alpha_i\alpha_j=-\alpha_j\alpha_i,\qquad i\neq j\\ \alpha_i\beta=-\beta\alpha_i\end{aligned} \qquad (2)$$

أو، بوضع $\beta\equiv\alpha_0$:

$$\alpha_i\alpha_j+\alpha_j\alpha_i=2\delta_{ij} \qquad (3)$$

المعادلة (3) تُبيّن لنا أنَ جبر α_i هو جبر لا تبادلي، في الحقيقة هو جبر عكس تبادلي (anti−commutator algebra). استطاع ديراك[8] التوصل إلى التمثيل التالي للمصفوفات:

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0_2 \end{pmatrix}, \qquad k = 1, 2, 3$$
$$\beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix} \tag{4}$$

حيث I_2 و 0_2 هي مصفوفة الواحدة (2×2) والمصفوفة الصفرية (2×2)، و σ_k هي مصفوفات باولي. هذا التمثيل للمصفوفات α يدعى بالتمثيل المعياري (standard representation).

من المفيد كتابة تابع ديراك الموجي بدلالة ما يُعرّف بالمركبتين العلويتين والسفليتين كسبينورات−2 (سبينورات باولي):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi^L(\mathbf{r}, t) \\ \Psi^S(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \tag{5}$$

حيث Ψ^L و Ψ^S يطلق عليها المركبات الكبرى والصغرى للدالة الموجية، على الترتيب.

التوازن الحركي:

تم اكتشاف التوازن الحركي عندما فشلت المحاولات المبكرة لحسابات SCF النسبوية في التقارب إلى حالة مرتبطة (bound state). كان جوهر المشكلة هو أنَ المركبات الأربعة للسبينور في الطرق النسبوية كان يمكنها التغيير بشكل مستقل عن بعضها البعض. تم حل هذه المشكلة في النهاية من خلال الحد اللانسبوي للطاقة الحركية، مع ملاحظة أنَ المركبات الكبيرة والصغيرة للسبينور الرباعي ليست مستقلة عن بعضها.

نستطيع التعبير عن شرط التوازن الحركي بالعلاقة التالية:

$$\Psi^S = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}{2mc} \Psi^L \qquad (6)$$

نشير إلى هذا الاقتران بين المركبات باسم **التوازن الحركي** (kinetic balance)[23].

النماذج النووية:

يدرس عادةً التأثير المتبادل بين الإلكترون والنواة كون النواة شحنة نقطية يمكن وصفها عن طريق كمون كولوم. لكن كلما زادت قيمة الشحنة النووية $+Ze$، كلما زاد حجم النوى. هذا يعني عدم كفاءة تمثيل النوى الثقيلة عن طريق نموذج الشحنة النقطية. يتم استبدال هذا النموذج بنماذج تعتمد على توزع الكثافة للنواة.

يعطى كمون كولوم الناتج عن توزع الشحنة $\rho(\boldsymbol{r})$ عند نقطة ما $\mathbf{r}$ بالشكل التالي:

$$V(\mathbf{r}) = \int_{v'} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|r - r'|} d\mathbf{r}' \qquad (7)$$

لأجل التوزع ρ فإن من أكثر النماذج شيوعاً في حسابات البينة الذرية النسبوية هو نموذج الكرة المشحونة المتجانسة (uniformly charged sphere):

$$\begin{aligned} \rho^{\text{nuc}}(r) &= \rho_0, \qquad r \le r^{\text{nuc}} \\ &= 0, \qquad r > r^{\text{nuc}} \end{aligned} \qquad (8)$$

والذي سيعطي تابع موجي سيأخذ شكل توزع غاوصي داخل النواة.

نظرية تابعية الكثافة:

نشر كلاً من كوهن وشام[24] في عام 1965 ورقة علمية قامت بتحويل نظرية تابعة الكثافة إلى نظرية بنية إلكترونية (electronic structure theory) أكثر عملية. بما أنه من الصعب الحصول على تابعية طاقة حركية مفيدة $T[\rho]$، فقد توصلوا إلى فكرة ذكية، وهي في استخدام نظام من الإلكترونات الوهمية غير المتفاعلة، بحيث تكون كثافة الحالة الأرضية لهذا النظام مشابه للنظام الحقيقي للإلكترونات المتفاعلة. عندها قدّم كل من كوهن وشام معادلة تفاضلية عُرّفت باسمهم:

$$h^{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \qquad (9)$$

حيث h^{KS} هو مؤثر كوهن–شام للإلكترون الواحد، المعرف بالشكل التالي:

$$h^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\boldsymbol{r}) \qquad (10)$$

تدعى هذه المدارات بمدارات كوهن–شام. إنَ الطاقة الكلية للنظام المتفاعل تعطى كما يلي:

$$E_0[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})V_{ne}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + F[\rho] \qquad (11)$$

لقد اقترح كوهن وشام[24] تقريب لـ $F[\rho]$ يقودهم لشكل مشابه لطريقة هارتري – فوك لكن يحوي على القدر الأكبر من تأثيرات الارتباط والتبادل. حيث عرّفوا $F[\rho]$ بالشكل:

$$F[\rho] \equiv T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{12}$$

حيث E_{XC} هي طاقة التبادل – الارتباط المعرفة من خلال المعادلة (12) بالشكل:

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho] &\equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \\ &= T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \end{aligned} \tag{13}$$

هذا يعني أنَ E_{XC} لا تحوي على التأثيرات غير الكلاسيكية لتصحيح التأثير الذاتي، التبادل والارتباط، بل أيضاً جزءً من الطاقة الحركية.

المطيافية الذرية والإلكترونية للجزيئات:

يمكن تمثيل الحركة الدورانية للجزيئات ثنائية الذرة الخطية كحركة دوار صلب مؤلف من كتلتين m_1 و m_2. نستطيع الحصول على علاقة طاقة الدوار الصلب وهذا بعد ادخال كمون الدوار الصلب في معادلة شرودنغر، وعندها نحصل على الطاقة بعد تعديلها لتصبح بواحدة الـ $\mathbf{cm^{-1}}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_J = \frac{E_J}{hc} &= \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) \quad \mathbf{cm^{-1}} \\ &= BJ(J+1), \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \end{aligned} \tag{14}$$

يدعى B بثابت الدوران.

إنَ نموذج الدوار الصلب يعتبر نموذج تقريبي لوصف دوران الجزيء. في الواقع إن جميع الروابط قابلة للامتطاط إلى نفس المدى، حيث تزداد طول الرابطة بزيادة J. فالدوران السريع للجزيء ثنائي الذرة يؤدي إلى نشوء قوة نابذة تؤثر على الذرات بصورة منفردة وتزيحها عن مركز ثقل الجزيء. سيصاحب امتطاط الرابطة قوى ارجاع من الشكل $k(r - r_e)$، التي توازن القوى النابذة المركزية المعطاة بالشكل $\mu r\omega^2$. تعطى الطاقة الكلية للنظام كمجموع الطاقة الحركية والكامنة.

نتوصل إلى قيم الطاقة المسموحة[25] للدوار المرن:

$$\mathcal{E}_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad \mathbf{cm^{-1}}$$
$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}, \qquad D = \frac{4B^3}{\bar{\omega}^2} \qquad \mathbf{cm^{-1}} \tag{15}$$

ولأجل الطاقة الاهتزازية للجزيئات ثنائية الذرة، يمكننا تطبيق نموذج الهزاز التوافقي البسيط[26] على أي جزيء ثنائي الذرة، وهذا لاستنتاج الطاقة الاهتزازية للجزيء. نستطيع تحديد طاقة السويات الاهتزازية التي يمكن أنَ تمثل الطاقة الاهتزازية بصورة تقريبية لأي جزيء ثنائي الذرة بحل معادلة شرودنغر المعروفة. عندها تكون الطاقة الاهتزازية[27] هي:

$$\mathcal{E}_v = \frac{E_v}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_{\text{osc}} \quad \mathbf{cm^{-1}} \tag{16}$$

لكن ما تزال العلاقة (16) تقريبية لاهتزاز الجزيء، فحسب هذا التقريب لن يفتكك الجزيء إلى ذراته عند الطاقات العالية، وهو ما يتنافى مع التجربة. ولوصف حد تفكك الرابطة للجزيء ندخل، بالإضافة لنموذج الهزاز التوافقي، نموذج الهزاز اللاتوافقي.

استنتج الباحث مورس[28] (Morse) تابع الطاقة الكامنة للجزيء ثنائي الذرة بتقريب جيد بعلاقة نصف تجريبية، دعيت هذه العلاقة بتابع مورس، وتعطى بالشكل التالي:

$$V = D_e\left[1 - e^{a(r-r_e)}\right]^2 \qquad (17)$$

حيث a ثابت، D_e ثابت التفكك و r_e المسافة المتوازنة (طول الرابطة المتوازنة). باستخدام التابع (17) في معادلة شرودنغر نحصل على الطاقة التالية:

$$\mathcal{E}_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{\omega}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{\omega}_e \qquad \mathbf{cm^{-1}} \qquad (18)$$

ويعبر عن ثابت الاهتزاز اللاتوافقي بالشكل:

$$x_e\bar{\omega}_e = \frac{ha^2}{8\pi^2 c\mu} \qquad \mathbf{cm^{-1}} \qquad (19)$$

حيث يرتبط هذا الثابت بتفكك الجزيء.

خطوات العمل:

إن جميع الحسابات المدرجة في هذه الدراسة تمت باستخدام برنامج ديراك22 (DIRAC22) [29] والمبنية على هاملتوني ديراك–كولوم ذو المركبات الأربعة بالإضافة لمجموعات القاعدة من النوع الغاوصي غير المقيدة (GTO). يحوي برنامج

ديراك22 على تصحيح للطاقة لتجنب الحسابات الصريحة لتكاملات الإلكترونين الحاوية على توابع القاعدة للمركبة الصغيرة فقط. بالتالي قمنا بالاحتفاظ بهذه التكاملات من خلال التعليمة (DOSSSS). استخدمنا مجموعات قاعدة dyall ثلاثية–زيتا الحاوية على توابع الارتباط للإلكترونات التكافؤية القلبية (core-valence)، والمشارة إليها بـ dyall.cv3z. تم توليد توابع القاعدة للمركبة الصغيرة من توابع القاعدة للمركبة الكبيرة بتطبيق شرط التوازن الحركي المقيّد. استخدمنا نموذج توزع غاوص لأجل توزع الشحنة النووية.

قمنا بإجراء حسابات نظرية تابعية الكثافة (DFT) باستخدام تابعيات مختلفة: LDA [30]، PBE [31]، PBE0 [32]، BLYP [33]، B3LYP [33]، CAMB3LYP [34]. تم أجراء جميع حسابات DFT باستخدام شبكة (grid) فوق دقيقة (ultrafine) لأجل التكاملات العددية وهذا لضمان تقارب نتائج حسابات تابعية التبادل–الارتباط. هذا يعني أنّ تعليمة (ULTRAFINE) في حزمة ديراك22 ستقوم بالتكاملات القطرية باستخدام مخطط أدخله ليناه[35] (Lindh)، بعتبة تقارب مساوية لـ 2×10^{-15}، فيما تم الحصول على التكاملات الزاوية باستخدام مخطط ليبديف (Lebedev) بحيث أنّ $L_{max} = 64$. تم حساب الثوابت الطيفية (r_e، ω_e و $x_e\omega_e$) باستخدام كثيرات حدود من المرتبة الرابعة لأجل 7 نقاط للطاقة لأكثر النظائر وفرةً، وهذا باستخدام برنامج إضافي يُدعى توفيت[36] (TWOFIT) المضمن في برنامج ديراك22، واتضح أنّ القيم الموافقة لكثيرات الحدود من المرتبة الرابعة هي القيم الأقرب للقيم التجريبية.

قمنا بإدراج الثوابت الطيفية المحسوبة، طول الرابطة المتوازنة r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$ بالنسبة لعدد من التابعيات لأجل مركب بروميد الفضة

(AgBr) وفلوريد الفضة (AgF) ضمن الجدولين (1) و(2) على الترتيب. تمت الحسابات باستخدام طرق SCF، أي هارتري–فوك وكوهن–شام، باستخدام موقع نيست (NIST) كمرجعية للقيم التجريبية. قمنا باستخدام مجموعة القاعدة النسبوية الكبيرة dyall.cv3z لأجل جميع الجزيئات المدروسة.

يظهر لنا الجدول (1) و (2) أطوال الروابط r_e، الثوابت التوافقية ω_e واللاتوافقية $x_e\omega_e$ لـ Ag-Br و Ag-F، على الترتيب، والتي تم الحصول عليها بطريقة تابعية الكثافة DFT لأجل تابعيات مختلفة، وباستخدام مجموعة القاعدة dyall.cv3z، والقيم التجريبية الموافقة بالإضافة لمقارنة مع الدراسات النظرية السابقة.

النتائج والمناقشة:

بروميد الفضة:

نلاحظ أنَ جميع القيم في المرجع[22] أظهرت أطوال روابط أطول بقليل من القيمة التجريبية. حيث قدمت مجموعات القاعدة cc-pVQZ و aug-cc-pVQZ مع حسابات CCSD توافق عالي القيمة مع القيمة التجريبية، حيث نلاحظ انّ الخطأ المطلق المرتكب كان أقل من 0.02 A°. وأنّ القيم المحسوبة باستخدام مجموعة القاعدة def2-TZVP الأبعد من بين مجموعات القاعدة السابقة، بخطأ مطلق مساوٍ لـ 0.02 A°. تم تضمين التأثيرات النسبوية، التأثير المتبادل السبيني–المداري (SO)، في الهاملتوني الفعال في المرجع [20] باستخدام كمونات ستوتغارت (Stuttgart) السبينية–المدارية الفعالة (ESOP)، وهذا بعد استخدام حسابات CASSCF+ACPF و CIPT2. نلاحظ أنه وبعد تضمنين التأثيرات النسبوية (SO)، تم تحسين قيمة كل من طول الرابطة والتواتر اللاتوافقي. حيث كان الخطأ المطلق لأجل طول الرابطة مساوٍ لـ 0.01 A°، ولأجل التواتر اللاتوافقي مساوٍ $0.04\ cm^{-1}$. فيما أعطت هذه الحسابات قيمة بعيدة عن

القيم النظرية السابقة وهذا لأجل التواتر التوافقي، بخطأ مطلق مساوٍ لـ $2.72\ cm^{-1}$. استطعنا باستخدام التابعية PBE0، الحصول على أفضل قيمة لطول الرابطة مقارنتاً بباقي التابعيات المدروسة، حيث كان الخطأ المطلق المرتكب مساوٍ لـ $0.014\ A°$. فيما أعطت التابعية LDA، قيمة بعيدة عن القيمة التجريبية

بخطأ مطلق مساوٍ لـ $0.051\ A°$. قدمت التابعية CAMB3LYP أفضل قيمة للتواتر التوافقي من بين المرجعيات المدروسة بخطأ مطلق مساوٍ لـ $0.844\ cm^{-1}$. وأعطت التابعية LDA أفضل قيمة للتواتر اللاتوافقي بخطأ مطلق مساوٍ لـ $0.017\ A°$.

الجدول (1): الثوابت الطيفية (طول الرابطة r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$) لجزيء بروميد الفضة AgBr والتي تم الحصول عليها لأجل تابعيات مختلفة باستخدام مجموعة القاعدة الكبيرة dyall.cv3z بالمقارنة مع مرجعيات مختلفة. تم الحصول على القيم التجريبية (r_e، ω_e، $x_e\omega_e$) من موقع NIST.

التابعية	r_e [A°]	ω_e [cm^{-1}]	$x_e\omega_e$ [cm^{-1}]
LDA	2.34209	258.316	**0.696655**
PBE	2.40989	239.144	0.797978
PBE0	**2.4072**	244.227	0.728114
BLYP	2.44394	229.336	0.703732
B3LYP	2.43309	235.918	0.634113
CAMB3LYP	2.4118	**246.876**	0.630104
Ref. [20]	2.406 (2.404)[d]	245 (245)	0.78 (0.72)
Ref. [22]	2.415[a] 2.400[b] 2.393[c]	-	-
Exp. [37]	2.39309	247.7(2)	0.679(5)

a: الحسابات باستخدام مجموعة القاعدة def2-TZVP.
b: الحسابات باستخدام مجموعة القاعدة cc-pVQZ.
c: الحسابات باستخدام مجموعة القاعدة aug-cc-pVQZ.
d: بعد ادخال التأثيرات السبينية-المدارية.

فلوريد الفضة:

أعطى المرجع[14] قيم أعلى من القيم التجريبية لكافة الثوابت الطيفية المدروسة في هذا البحث. حيث لم يتم ادخال التأثير السبيني–المداري في الهاملتوني الإلكتروني. تم استخدام طريقة RECP غير التجريبية (nonempirical) للأخذ بالحسبان إلكترونات

القلب لكلا الذرتين. بالإشارة إلى انّ ECP يحوي على تصحيحات سرعة الكتلة (mass velocity) وداروين النسبوية (Darwin relativistic corrections). كان الخطأ المطلق المرتكب لأجل كل من r_e، ω_e و $x_e\omega_e$ هي $0.017\ A°$، $60.553\ cm^{-1}$ و $0.517\ cm^{-1}$، على الترتيب. باستخدام طريقة مولر–بليسيت الاضطرابية من المرتبة الثانية والنسبوية (R MP2) بارتباط 18 إلكترون[15]، تم الحصول على قيم قريبة جداً من القيم التجريبية بخطأ مطلق مرتكب لأجل r_e مساوٍ لـ $0.0038\ A°$، و $1.553\ cm^{-1}$ لأجل ω_e. بين المرجع [16] أهمية التأثيرات النسبوية من خلال المقارنة ما بين الحسابات النسبوية واللانسبوية. بحيث كانت القيم المحسوبة بطريقة CCSD(T) بعد ادخال التأثيرات النسبوية بطريقة دوغلاس–كرول ذات المركبة الواحدة الغير زوجية (no pair) ذات توافق جيد مع القيمة التجريبية. حدث انخفاض بأطوال الروابط وهو متوقع نتيجةً للانكماش الذي يحدث بسبب التأثيرات النسبوية، بخطأ مطلق مساوٍ لـ $0.02\ A°$. ازدادت قيمة ω_e بنحو $19\ cm^{-1}$ مقارنتاً بالقيمة اللانسبوية، وبخطأ مطلق مساوٍ $8.347\ cm^{-1}$. و $0.447\ cm^{-1}$ لأجل $x_e\omega_e$. بحيث تبين أنّ القيم المحسوبة نظرياً باستخدام هذه الطريقة خُفضت بشكل طفيف مقارنتاً بالقيم التجريبية. تم حساب الثوابت الطيفية لـ AgF باستخدام طريقة جديدة[17] عرفت بـ ZORA(MP)، وهي عبارة عن دمج ما بين التقريب المنتظم من المرتبة الصفرية (ZORA) مع كمون جديد غير معتمد على الكثافة الإلكترونية بشكل صريح، دُعي بـ كمون النموذج (model potential)، اختصاراً بـ MP. النتائج التي تم الحصول عليها لـ r_e كانت على توافق جيد مع القيمة التجريبية بخطأ مطلق مساوٍ لـ $0.026\ A°$. لكن ابتعدت القيمة النظرية للتواتر التوافقي ω_e عن القيمة التجريبية بنحو $30\ cm^{-1}$. باستخدام حسابات

الجدول (2): الثوابت الطيفية (طول الرابطة r_e، التواتر التوافقي ω_e والتواتر اللاتوافقي $x_e\omega_e$) لجزيء فلوريد الفضة AgF والتي تم الحصول عليها لأجل تابعيات مختلفة باستخدام مجموعة القاعدة الكبيرة dyall.cv3z بالمقارنة مع مرجعيات مختلفة. تم الحصول على القيم التجريبية (r_e، ω_e، $x_e\omega_e$) من موقع NIST.

التابعية	r_e [A°]	ω_e [cm^{-1}]	$x_e\omega_e$ [cm^{-1}]
LDA	1.93665	536.663	**2.57467**
PBE	1.99383	475.387	-3.86410
PBE0	1.98576	497.130	-1.38650
BLYP	2.00987	466.953	-6.13434
B3LYP	1.99764	486.580	-3.08724
CAMB3LYP	**1.98351**	**506.853**	-1.28250
Ref. [14]	2.00029	574	3.11
Ref. [15]	2.069[a] 2.033[b] 2.026[c] 2.029[d] 1.987[e] 1.977[f]	472 491 496 491 515 521	-
Ref. [16]	2.004	505.1	3.04
Ref. [17]	2.01	482	-
Ref. [18]	1.9897	504	0.96
Exp. [38]	1.983179	513.447	2.593

a: حسابات باستخدام طرق SCF اللانسبوية.
b: حسابات باستخدام تقريب MP2 (مولر-بليسيت من المرتبة الثانية) اللانسبوي بوجود 18 إلكترون مرتبط.
c: حسابات MP2 اللانسبوية بوجود 26 إلكترون مرتبط.
d: حسابات DHF (ديراك-هاتري-فوك) النسبوية.
e: حسابات MP2 النسبوية بوجود 18 إلكترون مرتبط.
f: حسابات MP2 النسبوية بوجود 26 إلكترون مرتبط.

CASSCF+CASPT2 وطريقة RECP بعد الأخذ بالحسبان ارتباط 19 إلكترون [18]، بالإضافة لإدخال التأثيرات السبينية–المدارية كاضطراب، تم الحصول على قيم جيدة للثوابت الطيفية. كان الخطأ المرتكب في قياس r_e و ω_e هو $0.0065\ A°$ و $9.447\ cm^{-1}$، على الترتيب. لكن ابتعدت القيمة المحسوبة للتواتر اللاتوافقي عن القيمة التجريبية بخطأ مطلق مساوٍ لـ $1.633\ cm^{-1}$.

استطعنا التنبؤ، لأجل جزيء بروميد الفضة AgBr، بأفضل قيمة نظرية لأجل الثابت التوافقي ω_e من خلال التابعية CAMB3LYP مقارنتاً بالدراسات السابقة المعلومة حتى الان [20, 22] وهذا بانحراف معياري مساوٍ لـ 0.596، في حين قدمت الدراسة [20]انحراف معياري مساوٍ لـ 1.923. وبالمقابل استطعنا التنبؤ أيضاً بأفضل قيمة نظرية للثابت اللاتوافقي $x_e\omega_e$ من بين الدراسات الحالية المعلومة [20, 22] عن طريق التابعية LDA وهذا بانحراف معياري مساوٍ لـ 0.012. لكن تمكنت التابعية PBE0 من تقديم أفضل قيمة نظرية لطول الرابطة r_e من بين التابعيات المستخدمة في هذا البحث بانحراف معياري مساوٍ لـ 0.0099. ابتعدت قيم الثوابت الطيفية المحسوبة باستخدام التابعية BLYP عن القيم التجريبية وهذا لأجل جميع نقاط كثيرات الحدود المأخوذة بالاعتبار.

تمكننا، لأجل جزيء AgF، من التنبؤ بقيمة ممتازة لطول الرابطة r_e من خلال التابعية CAMB3LYP والأفضل من بين جميع الدراسات السابقة [18–14] بانحراف معياري مساوٍ لـ 0.0002. وباستخدام ذات التابعية استطعنا الحصول على قيمة جيدة للثابت التوافقي ω_e بانحراف معياري مساوٍ لـ 4.662. وكانت أفضل قيمة نظرية محسوبة للثابت اللاتوافقي من بين الدراسات السابقة [18–14] هي من خلال التابعية LDA

بانحراف معياري مساوٍ لـ 0.0129. بالمقابل أعطت جميع التابعيات الأخرى، PBE، PBE0، BLYP، B3LYP CAMB3LYP قيم خاطئة (سالبة) لأجل الثابت اللاتوافقي، وهذا لأجل جميع نقاط كثيرات الحدود المأخوذة بالاعتبار.

من المعلوم أنّ التابعيات GGA تقوم بزيادة عدم التمركز (delocalize) لكثافة الإلكترون[19]، وهذا ما قد يؤثر على زيادة أطوال الروابط للأيونات الجزيئية بحالتها الطبيعية. لكن نلاحظ أنّ تابعيات GGA المستخدمة في هذا البحث، PBE وBLYP، أعطت نتائج قريبة لأجل طول الرابطة بالمقارنة مع القيمة التجريبية، وكانت PBE0 هي الوصف الأمثل لطول الرابطة في حالة AgBr. فيما تمّ سابقاً[39] ملاحظة جودة وصف PBE0 لطول الرابطة، نُرّجع سبب الانخفاض الكبير في الانحراف المعياري لهذه التابعية في هذا البحث إلى استخدام مجموعة القاعدة النسبوية [dyall.cv3z]، والتي تتضمن التأثيرات النسبوية بعد تحسينها عن طريق هاملتوني ديراك–كولوم[40]، بالإضافة للتعبير عن الطاقة بدلالة هاملتوني ديراك–كولوم، بحيث أدى هذا إلى تخفيض الزيادة في طول الرابطة بسبب ادخال التأثيرات النسبوية الانكماشية للمدارات. في حين تزداد الأخطاء في قياس طول الرابطة عن طريق PBE0 بزيادة القيمة المتوقعة مقارنتاً بالقيمة التجريبية لأجل الهاليدات الكبيرة[41]، لاحظنا انخفاض الأخطاء بزيادة حجم الهاليد. وطالما أنّ هذا النوع من التابعيات، بالإضافة لـ BLYP وB3LYP، تميل إلى زيادة طول الرابطة، كانت التأثيرات النسبوية فعالة بشكل جيد على تخفيض هذه الزيادة. وبما أنّ التأثيرات النسبوية متناسبة مع العدد الذري بشكل طردي، نُرّجع الفعالية القياسية العالية لـ PBE0 على طول الرابطة لـ بروميد الفضة مقارنتاً بـ فلوريد الفضة إلى التأثيرات النسبوية التي من المفترض أنّ تكون فعالة بشكل أكبر على بروميد الفضة. لاحظنا إنّ جميع التابعيات المستخدمة، فيما عدا التابعية المحلية LDA، تقوم بزيادة

القيمة المتوقعة لطول الرابطة وهذا قد يُفسرّ بسبب عدم ادخال التأثيرات المتبادلة للتشتت (dispersive interaction) ضمن هذه التابعيات[41].

بالنظر إلى الجدول (1) و(2)، لم يقدم السلوك بعيد المدى المضمن في التابعية B3LYP وصف أفضل من التابعيات التي لا تحتوي على هذا الوصف، مثل LDA، PBE، PBE0 وBLYP، وهذا متفق مع التشكيك بدقة الحسابات المعتمدة على هذا النوع من التابعيات الحاوي على سلوك بعيد المدى غير الصحيح[17] لوصف السوية الأرضية $X\ ^1\Sigma$ للجزيئات من النوع M^+F^- بسبب طبيعة الرابطة الأيونية لهذه السوية. بالمقابل تم تحسين هذا السلوك عن طريق التابعية CAMB3LYP الحاوية على تأثيرات بعيدة المدى واسهامات التبادل–الارتباط لهاتري–فوك. أظهرت التابعية CAMB3LYP تفوقها على العديد من التابعيات في العديد من الدراسات. بالمقابل ستتشابه حسابات CAMB3LYP مع حسابات B3LYP لأجل مجموعات القاعدة الكبيرة والصغيرة ولكن ستختلف لأجل مجموعات القاعدة المتوسطة الحجم[42]، حيث بالمقارنة مع مجموعات القاعدة رباعية–زيتا وثنائية–زيتا، فإنّ مجموعة القاعدة التي تم استخدامها هنا، ثلاثية–زيتا، تُعتبر مجموعة قاعدة متوسطة الحجم، وهذا قد يكون من أحد الأسباب الذي نتج عنه الاختلاف ما بين قيم B3LYP وCAMB3LYP.

لوحظ سابقاً أنّ التابعيات الهجينة تقوم بزيادة قيمة التواترات المحسوبة[39]، لكن لاحظنا هنا انخفاض هذه القيم لأجل جميع التابعيات فيما عدا التابعية LDA، ومن الممكن تفسير هذا بسبب التأثيرات الانكماشية لطول الرابطة التي ستؤثر بالتالي على التواتر التوافقي.

من الممكن تفسير الإشارة السالبة التي ظهرت لأجل جميع التابعيات السابقة، الجدول (2)، فيما عدا التابعية LDA التي تعتمد على الكثافة الإلكترونية المحلية إلى الطبيعة

غير المحلية التي تتصف فيها هذه التابعيات[43]. تمكنت التابعية LDA من تقديم قيم للثابت اللاتوافقي متوافقة بشكل عالٍ مع القيم التجريبية لأجل كلا الجزيئين.

إنّ ادخال التأثيرات النسبوية سمح بالوصول إلى قيم للثوابت الطيفية أقرب للقيم التجريبية، وهذا بعد استخدام هاملتوني ديراك–كولوم ذو المركبات الأربعة عوضاً عن ادخال التأثيرات النسبوية كاضطراب، بالإضافة لاستخدام مجموعة قاعدة حاوية على التأثيرات النسبوية على المدارات.

المراجع:

[1] E. Schrödinger. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.*; 28: 1049–1070.

[2] Heisenberg W. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Zeitschrift für Phys. 1925 331* 1925; 33: 879–893.

[3] Fedak WA, Prentis JJ. The 1925 Born and Jordan paper "On quantum mechanics." *Am. J. Phys.* 2009; 77: 128.

[4] Einstein A. Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Ann. Phys.* 1905; 322: 891–921.

[5] UHLENBECK GE, GOUDSMIT S. Spinning Electrons and the Structure of Spectra. *Nature* 1926; 117: 264–265.

[6] Pauli W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift für Phys.* 1925; 31: 765–783.

[7] Darwin CG. On the magnetic moment of the electron. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* 1928; 120: 621–631.

[8] Paul Adrien Maurice Dirac. The quantum theory of the electron. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* 1928; 117: 610–624.

[9] Dirac PAM. Quantised singularities in the electromagnetic field. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1931; 133: 60–72.

[10] Autschbach J. Perspective: Relativistic effects. *J. Chem. Phys.* 2012; 136: 150902.

[11] Pyykkö P. Theoretical Chemistry of Gold. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2004; 43: 4412–4456.

[12] Pyykkö P, Desclaux JP. Relativity and the periodic system of

elements. *Acc. Chem. Res.* 1979; 12: 276–281.

[13] Pyykkö P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012; 63: 45–64.

[14] Ramirez-Solis A, Schamps J. Ab initio study of the three lowest-lying (X 1Σ +, 3Σ+, and 1Σ +) electronic states of AgF. *J. Chem. Phys.* 1995; 102: 4482–4490.

[15] Laerdahl JK, Saue T, Faegri Jr. K. Direct relativistic MP2: properties of ground state CuF, AgF and AuF. *Theor. Chem. Acc.* 1997; 97: 177–184.

[16] Iliaš M, Furdík P, Urban M. Comparative study of electron correlation and relativistic effects in CuF, AgF, and AuF. *J. Phys. Chem. A* 1998; 102: 5263–5268.

[17] Van Wüllen C. Molecular density functional calculations in the regular relativistic approximation: Method, application to coinage metal diatomics, hydrides, fluorides and chlorides, and comparison with first-order relativistic calculations. *J. Chem. Phys.* 1998; 109: 392–399.

[18] Ramírez-Solís A, Daudey JP. The spectroscopy of AgF: CASSCF+CASPT2 calculations on the lowest 3Σ+, 1Σ+, 3Π, 1Π, 3Δ, and 1Δ excited states. *J. Chem. Phys.* 2000; 113: 8580–8588.

[19] Wilson DJ, Sokol AA, French SA, et al. Defect structures in the silver halides. *Phys. Rev. B* 2008; 77: 64115.

[20] Amaro-Estrada JI, Ramírez-Solís A. Ab initio study of the spectroscopy of AgBr: A CASSCF+Averaged Coupled Pair Functional approach to the lowest excited states including spin-orbit couplings. *J. Chem. Phys.*; 131. Epub ahead of print 2009. DOI: 10.1063/1.3239470.

[21] Loftager S, García-Fernández P, Aramburu JA, et al. Stability and Polaronic Motion of Self-Trapped Holes in Silver

Halides: Insight through DFT+U Calculations. *J. Phys. Chem. C* 2016; 120: 8509–8524.

[22] Đorđević S, Radenković S, Shaik S, et al. On the Nature of the Bonding in Coinage Metal Halides. *Molecules* ; 27. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.3390/molecules27020490.

[23] Joshua Goings. Kinetic Balance · Joshua Goings, https://joshuagoings.com/2014/04/27/kinetic-balance/ (accessed February 16, 2021).

[24] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965; 140: A1133.

[25] Kakkar R. *Atomic and Molecular Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1017/CBO9781107479999.

[26] Handy NC. The calculation of vibrational energy levels by semiclassical and quantum methodology: A review. *Int. Rev. Phys. Chem.* 1989; 8: 275–288.

[27] McHale JL. *Molecular Spectroscopy*. 2nd ed. CRC Press, 2017. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.1201/9781315115214.

[28] Morse PM. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* 1929; 34: 57–64.

[29] Jensen HJA, Bast R, Gomes ASP, et al. DIRAC22. Epub ahead of print February 8, 2022. DOI: 10.5281/ZENODO.6010450.

[30] Dirac PAM. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 1930; 26: 376–385.

[31] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient

Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996; 77: 3865–3868.

[32] Perdew JP, Ernzerhof M, Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* 1996; 105: 9982–9985.

[33] Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1988; 38: 3098–3100.

[34] Yanai T, Tew DP, Handy NC. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 2004; 393: 51–57.

[35] Lindh R, Malmqvist P-Å, Gagliardi L. Molecular integrals by numerical quadrature. I. Radial integration. *Theor. Chem. Acc.* 2001; 106: 178–187.

[36] TWOFIT — DIRAC 21.1 documentation, http://www.diracprogram.org/doc/release-21/tutorials/utils/twofit.html (accessed June 22, 2022).

[37] silver bromide, https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7785231&Units=SI&Mask=1000#Diatomic (accessed June 21, 2022).

[38] silver fluoride, https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7775419&Units=SI&Mask=1000#Diatomic (accessed June 22, 2022).

[39] Menconi G, Tozer DJ. Diatomic bond lengths and vibrational frequencies: assessment of recently developed exchange-correlation functionals. *Chem. Phys. Lett.* 2002; 360: 38–46.

[40] Dyall KG. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 4d elements Y–Cd. *Theor. Chem. Acc.* 2007; 117: 483–489.

[41] Jensen KP, Roos BO, Ryde U. Performance of density

functionals for first row transition metal systems. *J. Chem. Phys.* 2007; 126: 14103.

[42] Rodrigues-Oliveira AF, M. Ribeiro FW, Cervi G, et al. Evaluation of Common Theoretical Methods for Predicting Infrared Multiphotonic Dissociation Vibrational Spectra of Intramolecular Hydrogen-Bonded Ions. *ACS Omega* 2018; 3: 9075–9085.

[43] Neese F. Efficient and accurate approximations to the molecular spin-orbit coupling operator and their use in molecular g-tensor calculations. *J. Chem. Phys.* 2005; 122: 34107.