

Wstęp

Termy atomowe (poziomy energetyczne atomu) określamy przez podanie zespołu liczb kwantowych określających dany term (poziom) i odpowiadają one rzeczywistym, obserwowanym w eksperymentach spektroskopowych energiom. Aby wyznaczyć termy poza operatorami \hat{l} (\hat{L}) i \hat{s} (\hat{S}) wprowadza się tzw. operator całkowitego (wewnętrznego) momentu pędu \hat{j} (\hat{J}):

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$$

a dla układu N elektronów:

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

Wyznaczenie termów dla konkretnej konfiguracji elektronowej atomu sprowadza się do określenia wartości własnych operatorów:

- kwadratu wypadkowego orbitalnego momentu pędu
- kwadratu wypadkowego spinowego momentu pędu
- kwadratu wypadkowego wewnętrznego momentu pędu

czyli praktycznie do określenia wypadkowych liczb kwantowych **L, S i J**.

$$\begin{aligned}\hat{L}^2\Psi &= L(L+1)\hbar^2\Psi \\ \hat{S}^2\Psi &= S(S+1)\hbar^2\Psi \\ \hat{J}^2\Psi &= J(J+1)\hbar^2\Psi\end{aligned}$$

gdzie \hat{L} , \hat{S} i \hat{J} są operatorami odnoszącymi się do układu N elektronów.

Symbol termu:

$$(\text{konfiguracja elektronowa})^{2S+1}L_J$$

gdzie liczbę $2S+1$ nazywamy **multipletowością** lub krotnością termu. Stosowana jest następująca terminologia:

S	2S+1	nazwa termu (stanu elektronowego)
0	1	singletowy (singlet)
1/2	2	dubletowy (dublet)
1	3	trypletowy (tryplet)
3/2	4	kwartetowy (kwartet)
2	5	kwintetowy (kwintet)
5/2	6	sextetowy (sextet)
3	7	septetowy (septet)

Dla wypadkowej liczby L stosujemy zapis literowy:

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Typ termu	S	P	D	F	G	H	I	K

Efekt energetyczny sprzężenia wypadkowego orbitalnego momentu pędu i wypadkowego spinu, prowadzącego do powstania wypadkowego wewnętrzne-go momentu pędu J, jest zwykle niewielki. Termy różniące się wyłącznie liczbą J mają zbliżone wartości energii i stanowią tzw. **multipty**:

$$(\text{konfiguracja elektronowa})^{2S+1}L$$

Udział elektronów podpowłok zamkniętych (zapełnionych) w wypadkowym momencie pędu wynosi zawsze zero. W rezultacie różne od zera wartości liczb L, S i J są możliwe tylko dla układów zawierających otwarte powłoki. Ponadto konfiguracjom:

- p^N i p^{6-N}
- d^N i d^{10-N}
- f^N i f^{14-N}

odpowiadają parami te same zbiory termów. Np. termy dla konfiguracji p^4 są takie same jak dla konfiguracji p^2 , ale uporządkowanie poziomów atomowych jest nieco inne, ze względu na trzecią regułę Hunda.

Dodawanie wektorów momentu pędu

Dane: dwa wektory składowe o liczbach l_1 i l_2 :

$$\begin{aligned} \hat{m}_1^2 \psi &= l_1(l_1 + 1)\hbar^2 \psi \\ \hat{m}_{z_1} \psi &= m_1 \hbar \psi & m_1 &= l_1, l_1 - 1, \dots - l_1 \\ \hat{m}_2^2 \psi &= l_2(l_2 + 1)\hbar^2 \psi \\ \hat{m}_{z_2} \psi &= m_2 \hbar \psi & m_2 &= l_2, l_2 - 1, \dots - l_2 \end{aligned}$$

Szukane: wektor wypadkowy o liczbie L

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 \Psi &= L(L + 1)\hbar^2 \Psi \\ \hat{M}_z \Psi &= M \hbar \Psi & M &= L, L - 1, \dots - L \end{aligned}$$

Można pokazać, że L przybiera wartości:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

Te same zasady stosujemy w przypadku konstruowania wektorów S i J :

$$\begin{aligned} S &= s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2| \\ J &= L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S| \end{aligned}$$

Liczba możliwych wartości wektora wypadkowego L (S , J) wynosi $2l_{min} + 1$ gdzie $l_{min} = l_1$ jeżeli $l_1 < l_2$ lub $l_{min} = l_2$ jeżeli $l_2 < l_1$.

Dodawanie trzech i więcej wektorów momentu pędu: l_1, l_2, l_3 :

$$L' = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$L = L' + l_3, L' + l_3 - 1, L' + l_3 - 2, \dots, |L' - l_3|$$

Podobne zasady stosujemy dla S i J . Opisany sposób znajdowania liczb wypadkowych L , S i J dotyczy przypadku, gdy żadna kombinacja liczb magnetycznych nie jest wykluczona przez zakaz Pauliego lub przez nieodróżnialność cząstek identycznych. Jest tak zawsze, gdy rozważane elektrony pochodzą z różnych podpowłok. Mówimy wtedy o **elektronach nierównoważnych**. W przypadku **elektronów równoważnych** (należących do tej samej podpowłoki, a więc o tych samych liczbach kwantowych n i l) na dodawanie wektorów nakłada się **zakaz Pauliego**.

Zakaz Pauliego - żadne dwa elektrony nie mogą być opisane taką samą funkcją elektronową lub równoważnie żadne dwa elektrony nie mogą być opisane tymi samymi wartościami czterech liczb kwantowych: n, l, m_l, m_s .

Konieczność wypełnienia zakazu Pauliego komplikuje znalezienie wypadkowych liczb kwantowych. Sposób znajdowania tych liczb jest w zasadzie taki sam jak dla elektronów nierównoważnych z tym, że należy wówczas wypisać wyłącznie dopuszczalne kombinacje składowych, układając je np. w tabelkę lub wywołując program *xterms* powstały na użytek niniejszego zadania. Sposób postępowania dla tego przypadku zostanie opisany na przykładzie w dalszej części.

Określonej konfiguracji elektronowej odpowiada szereg termów różniących się energią.

W sprzężeniu momentów pędu wyróżniamy dwa przypadki: sprzężenie LS oraz sprzężenie jj .

Sprzężenie LS (Russella-Saundersa):

- wyznaczamy L dla wszystkich elektronów
- wyznaczamy S dla wszystkich elektronów
- wyznaczamy $J=L+S$

Sprzężenie jj:

- wyznaczamy $j=l+s$ dla każdego elektronu
- wyznaczamy $J = \sum j$ (suma po wszystkich elektronach)

W przypadku atomów lekkich stosujemy sprzężenie LS ($Z < 40$), natomiast dla atomów ciężkich lepszym przybliżeniem jest mechanizm jj do składania momentów pędu. W przypadku sprzężenia LS oddziaływania między spinem i orbitalnym momentem pędu dla poszczególnych elektronów są słabsze niż wzajemne oddziaływania spinów lub momentów orbitalnych różnych elektronów. W przypadku sprzężenia LS momentami pędów w stanie podstawowym rządzą **reguły Hunda**.

Wyznaczanie termu podstawowego (o najniższej energii) reguły Hunda:

1. **Termem podstawowym jest term o najwyższej multipletowości.**
2. **Spośród termów o najwyższej multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości L.**
3. **Jeśli podpowłoka jest zapełniona mniej niż w połowie termem podstawowym jest term o najmniejszej wartości J, jeśli więcej niż w połowie - term o największej wartości J.**

Reguły te stosujemy również do porządkowania energetycznego termów.

Żeby podać komplet termów, musimy wziąć pod uwagę wszystkie możliwe wariacje sprzężeń. Ponadto liczba $d = (2L + 1)(2S + 1)$ jest liczbą różnych stanów kwantowomechanicznych atomu o momencie pędu L i całkowitym spinie S. W przypadku sprzężenia LS i przy $S \leq L$ mamy:

$$d = (2S + 1)(2L + 1) = \sum (2J + 1)$$

czyli degeneracja termu o danych L i S wynosi $2J + 1$.

Pojemność podpowłok obliczamy w prosty sposób z relacji $4l + 2$ a liczbę możliwych stanów dla danej konfiguracji z wzoru $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$. W ogólności dla N równoważnych elektronów typu l istnieje $\binom{4l+2}{N} = \frac{(4l+2)!}{N!(4l+2-N)!}$ stanów. Np. dla konfiguracji p^3 otrzymuje się $\binom{6}{3} = 20$ stanów.

Definicje powinowactwa elektronowego i potencjału jonizacji

Powinowactwo elektronowe - różnica energii termów podstawowych dla obojętnego atomu i jonu ujemnego.

Potencjał jonizacji - różnica energii termów podstawowych dla dodatniego jonu i obojętnego atomu.

Przykłady wyznaczania tylko termu podstawowego dla danej konfiguracji elektronowej

Rozważmy przypadek wyznaczenia termu podstawowego dla atomu węgla ($C : 1s^2 2s^2 2p^2$).

Rozpatrujemy otwartą podpowłokę p obsadzoną dwoma elektronami. Ponieważ termowi podstawowemu odpowiada maksymalna multipletowość, a następnie maksymalna wartość rzutu orbitalnego momentu pędu, wystarczy obsadzić elektronami orbitale poczynając od orbitalu o maksymalnej liczbie kwantowej m_l . Obsadzenie spełniające powyższe warunki można schematycznie zapisać:

↑	↑	
1	0	-1

Z powyższego zapisu klatkowego obliczamy M_L i M_S , które wynoszą 1 i 1 ($M_L = 1 + 0$; $M_S = 1/2 + 1/2$). W związku z tym termem podstawowym dla

atomu C jest term 3P_0 ($J = L - S$, czyli 1-1 jako, że powłoka zapełniona jest mniej niż w połowie).

Rozważmy przypadek wyznaczenia termu podstawowego dla konfiguracji f^{10} .

Postępujemy analogicznie jak w przykładzie poprzednim. Pamiętając, iż nie umieszczamy dwóch elektronów na tym samym poziomie tak długo, jak to możliwe (zgodnie z zasadą Hunda), otrzymujemy następujący zapis klatkowy dla tej konfiguracji:

↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
3	2	1	0	-1	-2	-3

Z powyższego zapisu klatkowego obliczamy M_L i M_S , które wynoszą 6 i 2 ($M_L = 3 + 3 + 2 + 2 + 1 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3$; $M_S = 1/2 - 1/2 + 1/2 - 1/2 + 1/2 - 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2$). W związku z tym termem podstawowym dla konfiguracji f^{10} jest term 5I_8 ($J = L + S$, czyli 6+2 jako, że powłoka zapełniona jest więcej niż w połowie). Alternatywnie możemy wyznaczyć multiplet dla konfiguracji f^{14-10} , czyli dla f^4 , pamiętając, że liczymy docelowo term podstawowy dla konfiguracji f^{10} przy wyznaczaniu liczby J .

Przykłady generowania kompletu termów atomowych dla danej konfiguracji elektronowej

Rozważmy przypadek jednego elektronu np. na orbitalu p. Weźmy jako przykład atom boru o konfiguracji $1s^2 2s^2 2p^1$ ($\binom{6}{1} = 6$ wyznaczników Slatera.)

W takich przypadkach kiedy mamy jeden niesparowany elektron $l = L$ oraz $s = S$. Nasz elektron jest na orbitalu typu p tak więc $l_1 = 1 = L$ a $s_1 = 1/2 = S$.

Możliwe stany dla $L=1$ i $S=1/2$: ${}^2P_{3/2}(4)$, ${}^2P_{1/2}(2)$.

Każdy wyraz zawiera $2J+1$ stanów (degenerację liczy J podano w nawiasach) – jest to układ 6 stanów.

Term podstawowy: ${}^2P_{1/2}$.

Rozważmy dwa nierównoważne p elektrony. Np. wzbudzony stan atomu węgla o konfiguracji $1s^22s^22p^13p^1$ odpowiada 36 wyznacznikom Slatera: $\binom{6}{1} \times \binom{6}{1} = \frac{6!}{1!5!} \times \frac{6!}{1!5!} = 36$, gdyż interesują nas tylko elektrony otwartych podpowłok, tj. $2p^13p^1$.

Zgodnie z zasadą, że przy wyznaczaniu termów pomijamy wszystkie podpowłoki całkowicie zapełnione (odpowiada im term 1S_0) pozostaje nam konfiguracja $2p^13p^1$. Elektrony te różnią się główną liczbą kwantową, czyli mamy do czynienia z elektronami nierównoważnymi i nie mamy ograniczeń przy składaniu momentów pędu. Zatem wobec

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

mamy $L=2,1,0$ ($l_1 = l_2 = 2$ – elektrony znajdują się na orbitalu typu p). Podobnie obliczamy S zgodnie z zasadą:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|$$

skąd w naszym przypadku mamy: $S = 1, 0$ (dwa elektrony: $s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$). Zatem możliwe są następujące termy:

L	S	termy
L=2	S=1	${}^3D_3(7) {}^3D_2(5) {}^3D_1(3)$
L=2	S=0	${}^1D_2(5)$
L=1	S=1	${}^3P_2(5) {}^3P_1(3) {}^3P_0(1)$
L=1	S=0	${}^1P_1(3)$
L=0	S=1	${}^3S_1(3)$
L=0	S=0	${}^1S_0(1)$

gdzie liczby J zostały wyznaczone dla danego zestawu liczb L i S zgodnie z regułą:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$$

Każdy wyraz zawiera $2J + 1$ stanów, czyli w naszym przypadku jest to układ 36 stanów. Degeneracje poziomów podano w nawiasach.

Termem podstawowym, zgodnie z regułami Hunda, ma być term o najwyższej multipletowości, czyli może to być: 3D , 3P lub 3S . Następnie korzystamy z kolejnej reguły Hunda, która mówi, że spośród termów o najwyższej

multipletowości termem podstawowym jest term o największej wartości L , czyli w naszym przypadku będzie to 3D . Na koniec określamy liczbę J zgodnie z trzecią regułą Hunda. Jeśli podpowłoka jest zapełniona mniej niż w połowie, tak jak w naszym przypadku, to termem podstawowym jest term o najmniejszej wartości J , czyli termem podstawowym dla konfiguracji $2p^13p^1$ jest term 3D_1 .

Rozważmy dwa równoważne p elektrony. Np. atom węgla o konfiguracji $1s^22s^22p^2$ daje 15 wyznaczników Slatera: $\binom{6}{2} = 15$ jako, że mamy trzy orbitale (6 spinorbitali) i dwa elektrony, które na nich rozmieszczamy zgodnie z zakazem Pauliego.

W przypadku atomu C wystarczy rozważyć otwartą powłokę p obsadzoną dwoma elektronami. Ponieważ mamy do czynienia z elektronami równoważnymi to na dodawanie wektorów nakłada się zakaz Pauliego i znajdowanie możliwych termów jest trudniejsze, choć z reguły ich liczba jest mniejsza niż dla elektronów nierównoważnych. W związku z tym konstruujemy tabelę pomocniczą, w której wypisujemy możliwe wartości M_L oraz M_S zaniehbując część ujemną jako, że nie wnosi ona nowych termów w stosunku do wartości dodatnich M_L i M_S . Tak więc dla przejrzystości zagadnienia można tę część pominąć i ograniczyć się do $M_L \geq 0$ i $M_S \geq 0$.

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 1 \quad \implies \quad L = 2, 1, 0$$

$$s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2} \quad \implies \quad S = 1, 0$$

Podobnie:

$$m_{l_1} = 1, 0, -1 \quad m_{l_2} = 1, 0, -1 \quad \implies \quad M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

Analogicznie:

$$m_{s_1} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2} \quad \implies \quad M_S = 1, 0, -1$$

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	$ \overset{+}{p}_1\overset{+}{p}_0 $	$ \overset{+}{p}_1\overset{+}{p}_{-1} $
0	$ \overset{+}{p}_1\overset{-}{p}_1 $	$ \overset{+}{p}_1\overset{-}{p}_0 $ $ \overset{-}{p}_1\overset{+}{p}_0 $	$ \overset{+}{p}_1\overset{-}{p}_{-1} $ $ \overset{-}{p}_1\overset{+}{p}_{-1} $ $ \overset{+}{p}_0\overset{-}{p}_0 $

Równoważność elektronów implikuje, iż obydwa elektrony mają te same liczby kwantowe n i l . W związku z tym mamy następujące konsekwencje tej sytuacji zawarte w powyższej tabeli. Po pierwsze stany $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = 0$ oraz $m_{l_1} = 0, m_{l_2} = 1$ są nierozróżnialne i tak samo dla $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = -1$ oraz $m_{l_1} = -1, m_{l_2} = 1$. Po drugie musi być spełniony zakaz Pauliego. Tak więc kiedy $m_{l_1} = m_{l_2}$ wtedy $m_{s_1} \neq m_{s_2}$. W powyższej tabeli dla prostoty zapisu stany dwuelektronowe zapisaliśmy w postaci: $|p_{m_{l_1}}^{m_{s_1}} p_{m_{l_2}}^{m_{s_2}}|$ a u góry podaliśmy wartość m_s oznaczając symbolicznie: $+$ i $-$, odpowiednio dla $m_s = +\frac{1}{2}$ i $m_s = -\frac{1}{2}$.

Po skonstruowaniu tabeli pomocniczej przechodzimy do generowania tabeli głównej, która posłuży do wyznaczenia kompletu termów:

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	1	1
0	1	2	3

Zliczyliśmy w niej stany dla danego M_L i M_S z tabeli pomocniczej. Teraz korzystając z metody wyczerpywania stanów wygenerujemy komplet termów. Zaczynamy od $M_L(max)$ i $M_S(max)$ (pamiętając, że M_L zmienia się od L do -L i to samo dotyczy M_S), zatem od liczb 1 (L) i 1 (S). Dla tego zestawu liczb kwantowych otrzymujemy termy: ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$. Ponadto dla danej wartości liczby L, u nas 1, istnieją stany o liczbie M_L równej kolejno: 1,0,-1. Po odjęciu po jednym stanie dla tych wartości liczb M , znajdujemy kolejne zestawienie możliwych stanów, nie obejmujące już przypadku rozważonego, czyli L=1. Teraz nasza tabela wygląda następująco:

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	-	-
0	1	1	2

Poszukujemy w tym nowym zestawieniu znowu największej możliwej wartości liczby M_L i M_S i postępujemy analogicznie jak powyżej. Dla tego nowego zestawienia stanów $M_L(max) = 2$ a $M_S = 0$. W związku z tym mamy term: 1D_2 . Po odjęciu po jednym stanie dla tego nowego zestawienia otrzymujemy kolejne zestawienie:

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	-	-
0	-	-	1

Dla tego przypadku ($M_L(max) = 0$ a $M_S = 0$) wygenerowaliśmy term typu 1S_0 . Po odjęciu po jednym stanie z tego zestawienia otrzymujemy zestawienie, które wyczerpuje już wszystkie możliwe wartości liczby wypadkowej L.

$M_S \setminus M_L$	2	1	0
1	-	-	-
0	-	-	-

Uporządkowanie poziomów atomowych (termów) według wzrastającej energii, korzystając z reguł Hunda, jest następujące:

$$^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0.$$

Termem podstawowym jest term 3P_0 .

Uruchamiając program *xterms* do generowania termów na serwerze zcht (instrukcje związane z łączeniem się z serwerem poda prowadzący zajęcia), otrzymamy powyższy zestaw termów.

Rozważmy trzy równoważne p elektrony. Np. atom azotu o konfiguracji elektronowej $1s^2 2s^2 2p^3$ daje 20 wyznaczników Slatera: $\binom{6}{3} = 20$.

Zatem:

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 1 \quad l_3 = 1 \quad \implies \quad L' = 2, 1, 0 \quad L = 3, 2, 1, 0$$

$$s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2} \quad s_3 = \frac{1}{2} \quad \implies \quad S' = 1, 0 \quad S = 3/2, 1/2$$

Podobnie:

$$m_{l_1} = 1, 0, -1 \quad m_{l_2} = 1, 0, -1 \quad m_{l_3} = 1, 0, -1$$

$$\implies \quad m'_l = 2, 1, 0, -1, -2 \quad M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

Analogicznie:

$$m_{s_1} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_2} = \pm \frac{1}{2} \quad m_{s_3} = \pm \frac{1}{2} \quad \implies \quad m'_s = 1, 0, -1 \quad M_s = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$$

Postać tabeli pomocniczej jest następująca:

$M_S \setminus M_L$	3	2	1	0
3/2	-	-	-	$ p_1^+ p_0^+ p_{-1}^+ $
1/2	-	$ p_1^+ p_1^- p_0^+ $	$ p_1^+ p_1^- p_{-1}^+ $ $ p_1^+ p_0^+ p_0^- $	$ p_1^+ p_0^+ p_{-1}^- $ $ p_1^+ p_0^- p_{-1}^+ $ $ p_1^- p_0^+ p_{-1}^+ $

Po skonstruowaniu tabeli pomocniczej przechodzimy do generowania tabeli głównej, która posłuży do wyznaczenia kompletu termów:

$M_S \setminus M_L$	3	2	1	0
3/2	-	-	-	1
1/2	-	1	2	3

Przeprowadzając podobną analizę metody wyczerpywania stanów jak w przykładzie poprzednim dochodzimy do kompletu termów: ${}^4S_{\frac{3}{2}}(4)$, ${}^2D_{\frac{5}{2}}(6)$, ${}^2D_{\frac{3}{2}}(4)$, ${}^2P_{\frac{3}{2}}(4)$, ${}^2P_{\frac{1}{2}}(2)$. Degeneracje poziomów podano w nawiasach. Sumując liczby w nawiasach ponownie otrzymujemy 20 stanów.

Termem podstawowym jest term: ${}^4S_{\frac{3}{2}}$.

Uruchamiając program [xterms](#) do generowania termów na serwerze zcht otrzymamy powyższy zestaw termów.

Program do wyznaczania kompletu termów atomowych

Na potrzeby niniejszego zadania opracowano program komputerowy, który dla konfiguracji: s^1 , s^2 , p^1 , p^2 , p^3 , p^4 , p^5 , p^6 , d^1 , d^2 , d^3 , d^7 , d^8 , d^9 , d^{10} , f^1 , f^2 , f^3 , f^{11} , f^{12} , f^{13} , f^{14} wyznacza komplet termów. W tym celu należy się zalogować na serwerze zcht (instrukcje poda prowadzący zajęcia) i wpisać z linii komend słowo [xterms](#) a następnie odpowiadać na pytania. W pierwszej odpowiedzi należy wskazać liczbę elektronów, w drugiej wartość pobocznej liczby kwantowej l . Program poda zestaw termów w wersji skróconej (opcja 1, bez tabel pomocniczych) albo w wersji pełnej dla początkujących (opcja 0, z wygenerowaniem wszystkich tabel niezbędnych do wyznaczenia kompletu termów).

Przykład metody obliczeniowej chemii kwantowej przydatnej w obliczeniach energii termów atomowych

Jedną z metod obliczeniowych chemii kwantowej, która może być wykorzystana w obliczeniach energii termów atomowych, jest metoda równań ruchu sprzężonych klastrów (equation-of-motion coupled cluster, EOM-CC). W ogólności metoda CC reprezentuje teorię struktury elektronowej w kategorii metod wywodzących się z pierwszej zasady (czyli należy do klasy metod *ab initio*) i pozwalających na bardzo dokładny opis struktury atomów i cząsteczek. Należy do metod typu WFT (wave function theory), czyli do metod opartych na funkcji falowej i jest jedną z metod posthartree-fockowskich, w których pierwszym etapem obliczeń jest wyznaczenie orbitali molekularnych.

Metoda CC w połączeniu z teorią EOM daje nam narzędzie do obliczania stanów wzbudzonych, zjonizowanych dodatnio lub ujemnie atomów i cząsteczek. Metoda ta pozwala w ogólności na obliczanie stanów wielokrotnie zjonizowanych dodatnio lub ujemnie, czyli np. do obliczania podwójnych, potrójnych, etc. potencjałów jonizacji.

Prowadząc obliczenia typu, np. podwójny potencjał jonizacji (DIP - double ionization potential) dla układu A uzyskujemy informacje o stanach elektronowych jonu A^{+2} . Jeśli zaś zastosujemy schemat DIP do jonu A^{-2} to w rzeczywistości otrzymamy opis neutralnego układu. Podobnie prowadząc obliczenia typu DEA (double electron affinity) dla jonu A^{+2} uzyskujemy opis stanów elektronowych dla układu A. Analogiczne postępowanie możemy przeprowadzić dla pojedynczego potencjału jonizacji (IP - ionization potential) i powinowactwa elektronowego (EA - electron affinity) w sytuacjach kiedy liczenie wprost energii stanów elektronowych (poprzez schemat EE (excitation energy)) dla danego układu jest utrudnione. Dla konfiguracji zamkniętopowłokowych schemat bezpośredniego liczenia energii termów atomowych nie sprawia kłopotu ale już dla otwartopowłokowych tak. W związku z tym, np. w celu wyznaczenia energii stanów elektronowych dla układów otwartopowłokowych stosujemy metodę pośredniego wyznaczania energii jako różnicę pomiędzy najniższą wartością IP (lub EA) a ich kolejnymi wartościami. W tych przypadkach obliczenia wykonuje się dla układu z jednym usuniętym (EA) lub jednym dołączonym elektronem (IP), tak aby otrzymać konfigurację zamkniętopowłokową. Zatem np. kiedy jesteśmy zainteresowani energiami stanów elektronowych dla atomu F ($1s^2 2s^2 2p^5$), należy wykonać obliczenia IP dla jonu F^{-1} ($1s^2 2s^2 2p^6$):



Chcąc wyliczyć np. energie stanów elektronowych dla atomu tlenu ($1s^22s^22p^4$), należy wykonać obliczenia DIP dla jonu O^{-2} ($1s^22s^22p^6$):



Pakiem metod kwantowochemicznych, który oferuje możliwość przeprowadzenia tego typu obliczeń jest np. pakiet *ACES2 (Advanced Concepts in Electronic Structure: www.qtp.ufl.edu/ACES)*.

ACES II program jest pakietem Quantum Theory Project, University of Florida. Autorzy: J. F. Stanton, J. Gauss, S. A. Perera, J. D. Watts, A. D. Yau, M. Nooijen, N. Oliphant, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Huber, J. Pittner, W. Cencek, D. Taylor, R. J. Bartlett. Całki: VMOL (J. Almlof, P. Taylor); VPROPS (P. R. Taylor); ABACUS (T. U. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Joergensen, J. Olsen, P. R. Taylor); HONDO/GAMESS (M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery).

Istotnym elementem opisu danych wejściowych (plików wejściowych, *ang. inputs*) na podstawie, których obliczenia zostaną wykonane, jest wskazanie tzw. słów kluczowych (*ang. keywords*).

Przechodząc do praktycznych aspektów związanych z obliczeniami omówimy plik wejściowy (tzw. *ZMAT*) na przykładzie obliczeń dla atomu tlenu. Pierwsza część tego pliku zawiera tytuł zadania, kolejna symbol pierwiastka, a następnie przechodzimy do części ze słowami kluczowymi pakietu *ACES2*, które specyfikują rodzaj obliczeń, metodę, bazę, etc. i wpisuje się je po symbolu pierwiastka w postaci nowej linii poprzedzonej pustą linią:

ENERGIE STANOW ELEKTRONOWYCH DLA ATOMU TLENU

O

```
ACES2*(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=PBS,SYMMETRY=OFF  
DIP_CALC=EOMCC,DIP_SYM=6/6,CHARGE=-2)
```

Ponieważ zgodnie z tym co zostało przedstawione powyżej, aby wyliczyć energie stanów elektronowych dla atomu tlenu, wykonujemy obliczenia DIP dla jonu O^{-2} , stąd *CHARGE*, czyli ładunek wynosi -2.

Plik ten może być również wykorzystany do innych obliczeń, zamieniając słowa kluczowe związane z bazą, metodą oraz ładunkiem. Np. gdybyśmy chcieli wykonać obliczenia DEA dla atomu C wtedy wszędzie słowo *DIP* zamieniamy na *DEA* oraz ładunek na +2. Ponadto zamiast symbolu pierwiastka

tlenu w drugiej linii po tytule mielibyśmy symbol pierwiastka węgla. Podobnie postąpimy w przypadku obliczeń IP i EA. Tutaj należy przed EOMCC dopisać EA_ lub IP_, czyli słowa kluczowe mają postać: IP_CALC=IP_EOMCC, EA_CALC=EA_EOMCC.

Mając plik wejściowy możemy uruchomić program do liczenia na serwerze (instrukcje związane z łączaniem się z serwerem poda prowadzący zajęcia).

Postać pliku do uruchamiania programu, *skrypt_aces2*, jest następująca:

```
cd /scr/zcht/  
mkdir o  
cd o  
unalias rm  
rm *  
ls  
cp /home/zcht/dat/ZMAT ZMAT  
ln -s /home/zcht/aces2/basis/GENBAS GENBAS  
/home/zcht/aces2/bin/xaces2 >/home/zcht/o.out  
rm *
```

Wyniki obliczeń znajdują się w pliku o.out (w tzw. pliku wyjściowym, *ang. output*). Interesujące nas energie zebrane są w tabeli na końcu tego pliku.

Rozważmy przypadek obliczenia energii stanów elektronowych: 2S i 2P dla atomu litu przy użyciu pakietu ACES2, stosując metodę EOM-CC na poziomie CCSD i bazę PBS.

Ponieważ mamy jeden niesparowany elektron to do obliczeń użyjemy schematu EA, czyli wykonamy obliczenia EA dla jonu Li^+ :



Postać pliku wejściowego (*ZMAT*) jest następująca:

ENERGIE STANOW ELEKTRONOWYCH DLA ATOMU LITU LI

```
ACES2*(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=PBS,SYMMETRY=OFF  
EA_CALC=EA_EOMCC,EA_SYM=4,CHARGE=1)
```

Ponieważ interesują nas stany S i P dlatego przy EA_SYM podaliśmy liczbę 4 (1+3).

Plik do uruchamiania programu (*skrypt_aces2*) ma postać:

```
cd /scr/zcht/  
mkdir li  
cd li  
unalias rm  
rm *  
ls  
cp /home/zcht/dat/ZMAT ZMAT  
ln -s /home/zcht/aces2/basis/GENBAS GENBAS  
/home/zcht/aces2/bin/xaces2 >/home/zcht/li.out  
rm *
```

Pisząc z linii komend na serwerze zcht *skrypt_aces2* (instrukcje związane z łączeniem się z serwerem poda prowadzący zajęcia), uruchamiamy program ACES2. Wyniki obliczeń znajdują się w pliku li.out.

Poniżej zaprezentowany jest fragment **outputu** (li.out) z interesującymi nas energiami:

Summary of electron attachment eom-cc calculation					
<u>Multiplet</u>	<u>orb.</u>	<u>irrep</u>	<u>energy diff (eV)</u>	<u>% singles</u>	<u>total energy</u>
Doublet	1	[1]	-5.35467969	99.99	-7.42128527
Doublet	4	[1]	-3.51595405	99.99	-7.35371337
Doublet	2	[1]	-3.51595405	99.99	-7.35371337
Doublet	3	[1]	-3.51595405	99.99	-7.35371337

Energie termów 2S i 2P wynoszą odpowiednio: -7.421285 au i -7.353713 au.