

**Struktura atomów
wieloelektronowych w ujęciu
prostych metod obliczeniowych
chemii kwantowej**

Termy atomowe

Opracowanie: Monika Musiał

Uniwersytet Śląski w Katowicach

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 (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 klasterów (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 ($1s^22s^22p^5$), należy wykonać obliczenia IP dla jonu F^{-1} ($1s^22s^22p^6$):



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



Pakiem metod kwantowochemicznych, który oferuje możliwość przeprowadzenia tego typu obliczeń jest np. pakiet [ACES2 \(Advanced Concepts in Electronic Structure\)](#).

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 łączeniem się z serwerem poda prowadzący zajęcia).

Postać pliku do uruchamiania programu, *scriptaces2*, jest następująca:

```
cd /tmp/
mkdir xx_studmm30
cd xx_studmm30
unalias rm
rm *
cp /home/studmm01/grupa/mm/zmat_o ZMAT
ln -s /home/studmm01/dat/GENBAS GENBAS
/home/studmm01/aces2/bin/xaces2 >/home/studmm01/grupa/mm/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 (*scrptaces2*) ma postać:

```
cd /tmp/
mkdir xx_studmm30
cd xx_studmm30
unalias rm
rm *
cp /home/studmm01/grupa/mm/zmat_li ZMAT
ln -s /home/studmm01/dat/GENBAS GENBAS
/home/studmm01/aces2/bin/xaces2 >/home/studmm01/grupa/mm/li.out
rm *
```

Pisząc z linii komend na serwerze *scrptaces2* (instrukcje związane z łą-
czeniem 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:

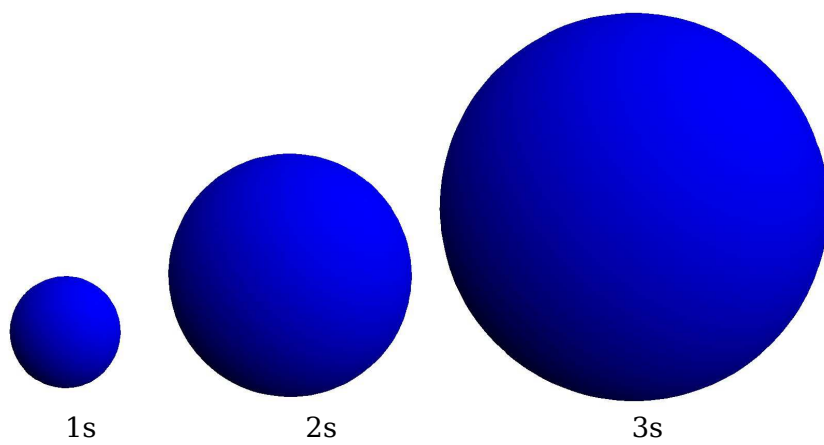
Summary of electron attachment eom-cc calculation

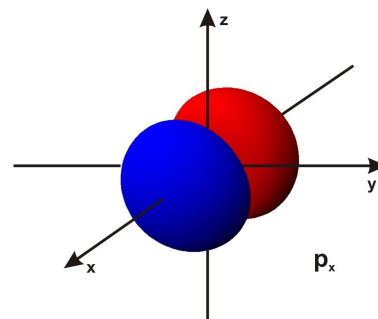
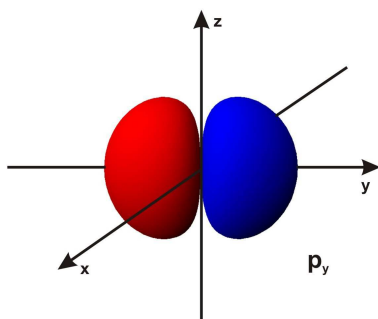
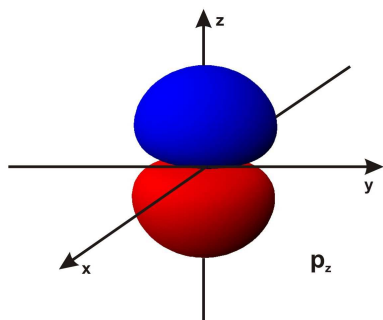
Multiplet	orb.	irrep	energy diff (eV)	% singles	total energy
Doublet	1	[1]	-5.35467969	99.99	-7.42128527
Doublet	4	[1]	-3.51595405	99.99	-7.35371337
Doublet	2	[1]	-3.51595405	99.99	-7.35371337
Doublet	3	[1]	-3.51595405	99.99	-7.35371337

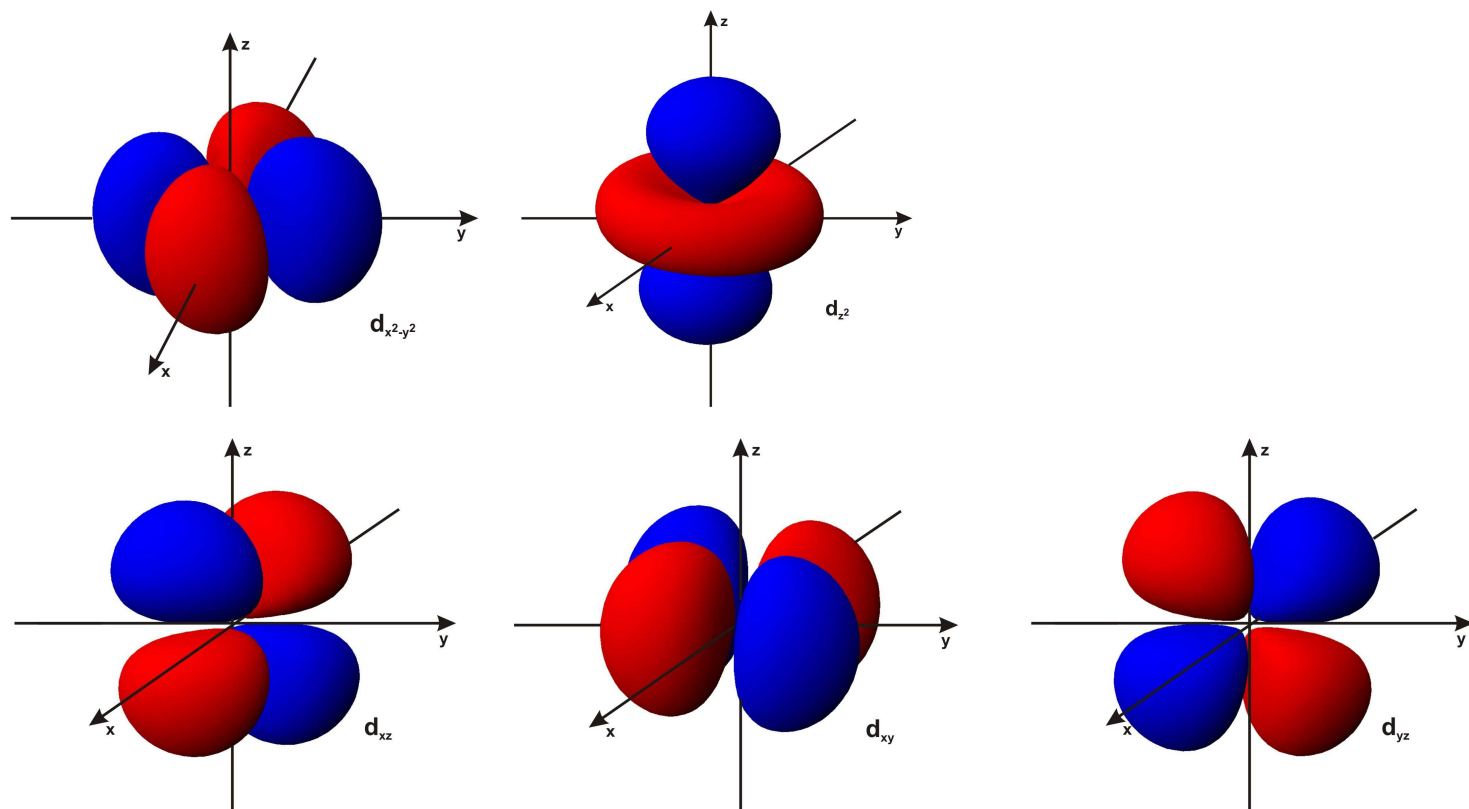
Energie termów 2S i 2P wynoszą odpowiednio: -7.421285 au i -7.353713 au.

1 Wizualizacja

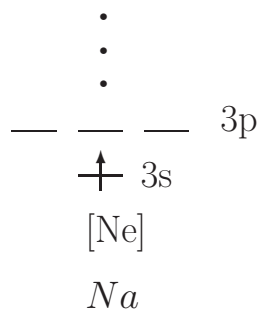
- Graficzna reprezentacja orbitali atomowych s , p i d .
- Graficzny obraz schematu EA w obliczeniach energii termów atomowych dla atomu sodu.
- Graficzny obraz schematu DEA w obliczeniach energii termów atomowych dla atomu węgla.
- Graficzny obraz schematu IP w obliczeniach energii termów atomowych dla atomu fluoru.
- Graficzny obraz schematu DIP w obliczeniach energii termów atomowych dla atomu tlenu.
- Graficzna reprezentacja sprzężenia dwóch elektronów p . Dla elektronów nierównoważnych możliwe są wszystkie zaznaczone na rysunku poziomy energetyczne (termy). Dla elektronów równoważnych termy narysowane linią czerwoną są wzbronione ze względu na zakaz Pauliego.
- Uszeregowanie termów atomowych dla atomu węgla dla konfiguracji $[He]2s^22p^2$ wg wzrastających energii, uzyskanych metodą DEA-EOM-CCSD.
- Uszeregowanie termów atomowych dla atomu węgla dla konfiguracji $[He]2s^22p^2$ oraz $[He]2s^22p^13s^1$ wg wzrastających energii, uzyskanych metodą DEA-EOM-CCSD.
- Uszeregowanie termów atomowych dla atomu tlenu dla konfiguracji $[He]2s^22p^4$ wg wzrastających energii, uzyskanych metodą DIP-EOM-CCSD.
- Przykład działania programu *xterms* do generowania kompletu termów dla danej konfiguracji elektronowej. Jako przykład rozważono konfigurację np^2 .
Możliwe są dwa warianty korzystania z programu *xterms*: dla mniej zaawansowanych z generowaniem wszystkich etapów pośrednich lub w wersji zaawansowanej z podaniem tylko symboli termów.



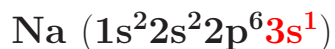
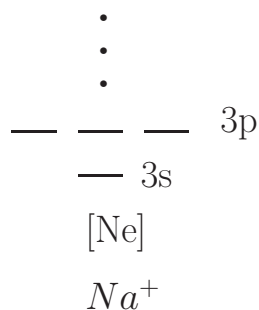




Na – konfiguracja elektronowa (układ otwartopowłokowy; trudny do liczenia)



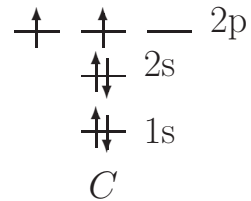
Na⁺ – konfiguracja elektronowa (układ zamkniętopowłokowy; łatwy do liczenia)



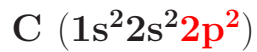
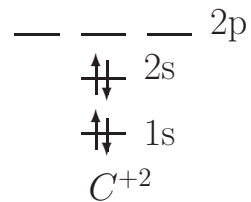
Obliczenia EA (powinowactwa elektronowego) dla Na⁺ w celu
wyznaczenia energii stanu podstawowego
i stanów wzbudzonych atomu Na:



C – konfiguracja elektronowa (układ otwartopowłokowy; trudny do liczenia)



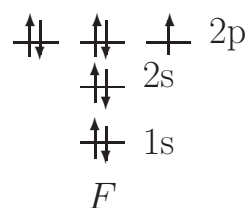
C⁺² – konfiguracja elektronowa (układ zamkniętopowłokowy; łatwy do liczenia)



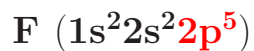
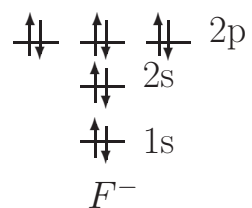
Obliczenia DEA (podwójnego powinowactwa elektronowego) dla C⁺²
 w celu wyznaczenia energii stanu podstawowego
 i stanów wzbudzonych atomu C:



F – konfiguracja elektronowa (układ otwartopowłokowy; trudny do liczenia)



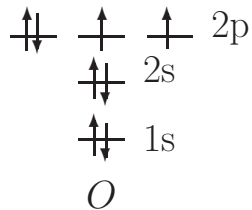
F⁻ – konfiguracja elektronowa (układ zamkniętopowłokowy; łatwy do liczenia)



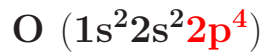
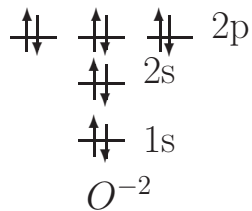
**Obliczenia IP (potencjału jonizacji) dla F⁻
w celu wyznaczenia energii stanu podstawowego
i stanów wzbudzonych atomu F:**



O – konfiguracja elektronowa (układ otwartopowłokowy; trudny do liczenia)



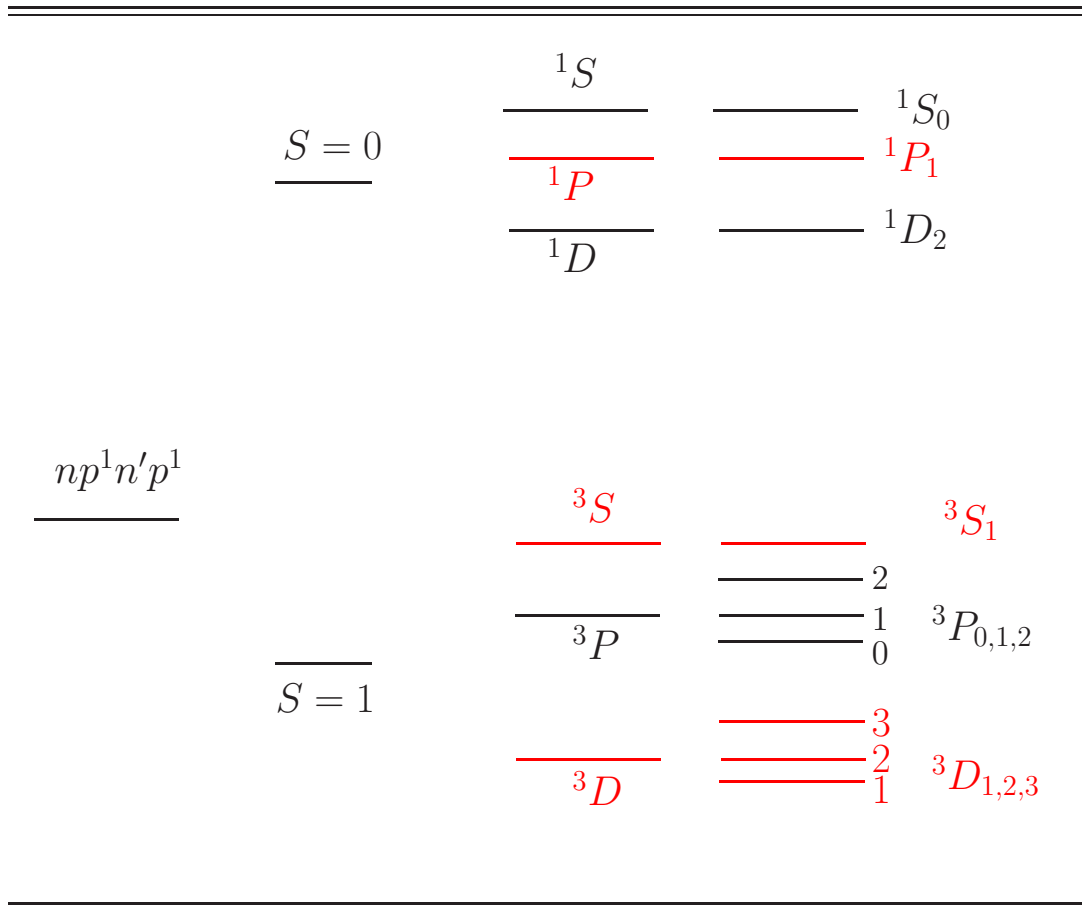
O^{-2} – konfiguracja elektronowa (układ zamkniętopowłokowy; łatwy do liczenia)

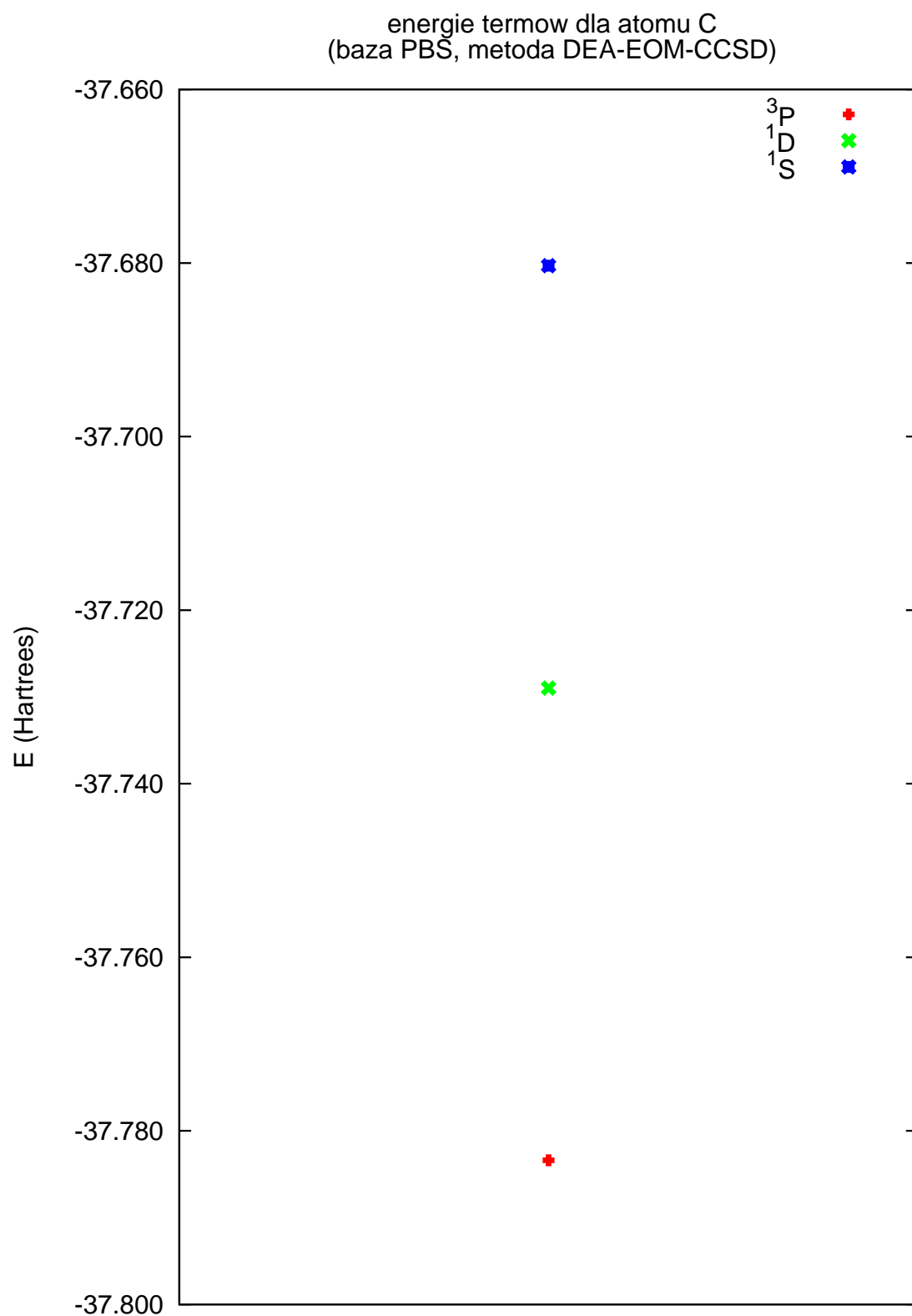


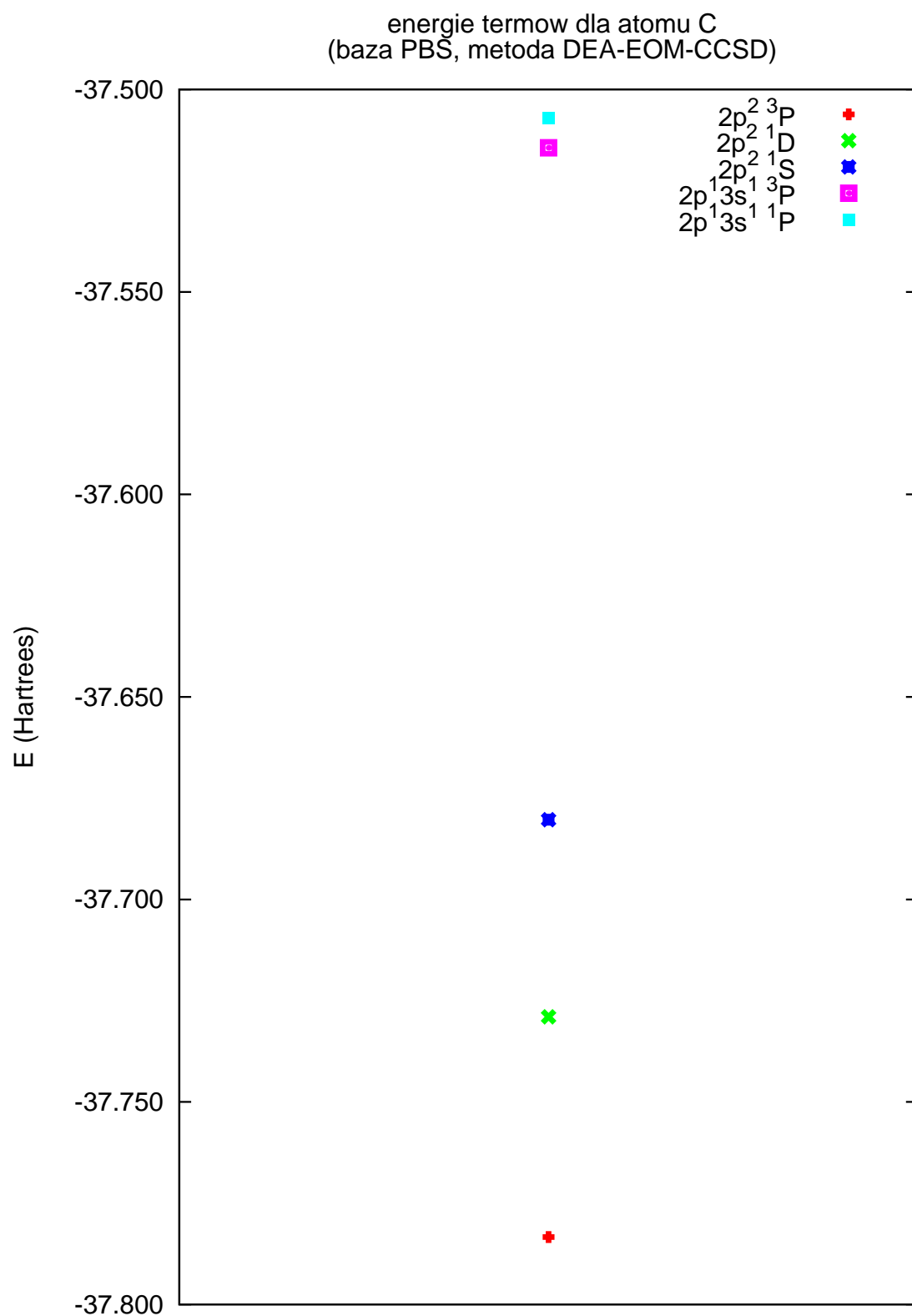
Obliczenia DIP (podwójnego potencjału jonizacji) dla O^{-2}
 w celu wyznaczenia energii stanu podstawowego
 i stanów wzbudzonych atomu O:

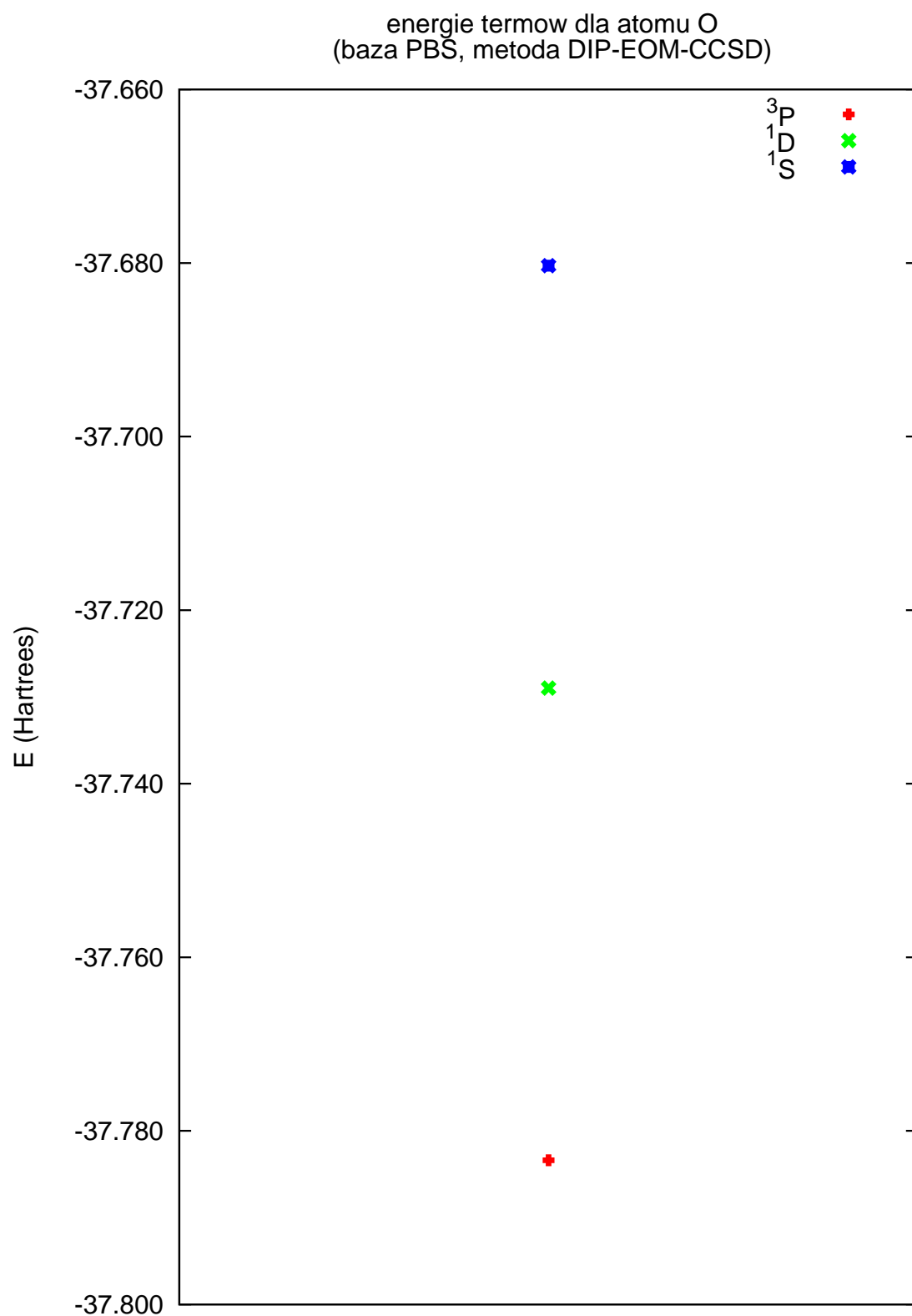


Sprzężenie dwóch elektronów p









Konfiguracja elektronowa np^2
działanie programu *xterms* z opcją dla początkujących

xterms enter

WPISZ LICZBE ELEKTRONOW

2

WPISZ L

1

Wpisz 0 jesli poczatkujacy, 1 jesli zaawansowany

0

Tabela dla konfiguracji p2

$M_L = 1$	0	1	1
$M_L = 0$	1	2	3

Termy atomowe dla konfiguracji p2

MULTIPLYT: 3P

Tabela po kolejnym termie

$M_L = 1$	0	0	0
$M_L = 0$	1	1	2

MULTIPLYT: 1D

Tabela po kolejnym termie

$M_L = 0$	0	0	1
-----------	---	---	---

MULTIPLYT: 1S

Tabela po kolejnym termie

$M_L = 0$	0	0	0
-----------	---	---	---

Termy dla badanej konfiguracji (w nawiasach liczby J)

1S(0)

1D(2)

3P(2,1,0)

Konfiguracja elektronowa np^2
działanie programu *xterms* z opcją dla zaawansowanych

xterms *enter*

WPISZ LICZBE ELEKTRONOW

2

WPISZ L

1

Wpisz 0 jeśli początkujący, 1 jeśli zaawansowany

1

Termy dla badanej konfiguracji (w nawiasach liczby J)

1S(0)

1D(2)

3P(2,1,0)