

Praktikum Computational Chemistry Blatt 9

In dieser Übung werden, wie schon auf Blatt 7 und 8, die Schwingungszustände des HCN-Moleküls in kollinearer Näherung untersucht.

Kopieren Sie die Dateien

- /raid/home/exchange/cc/uebung09/Hdiag.f.

Das neue Hauptprogramm `Hdiag.f` entspricht mit geringfügigen Veränderung dem von Ihnen in der letzten Übung entwickelten Programm. Es nutzt LAPACK (-lopenblas), `HMatrix.f`, `PotMatrix.f` und `hcn_spln2.dat`. `Hdiag.f` berechnet die Eigenwerte von $\langle H \rangle_R$ und $\langle H \rangle_r$. Die Eingabe von `Hdiag.f` umfasst max_1 , max_2 , num_1 und num_2 . Dabei sind $max_1 + 1$ und $max_2 + 1$ die Größen der Harmonischen-Oszillator-Basen in r bzw. R . $num_1 \in \{0, max_1\}$ und $num_2 \in \{0, max_2\}$ sind Quantenzahlen in r bzw. R . Die Ausgabe von `Hdiag.f` umfasst die $max_1 + 1$ Energieeigenwerte von $\langle H \rangle_R$ in cm^{-1} sowie die $max_2 + 1$ Energieeigenwerte von $\langle H \rangle_r$. Verändern Sie jetzt `Hdiag.f` so, dass die Lösungen der Hartree-Eigenwertgleichung bestimmt werden.

1. Fügen Sie hierzu an vier verschiedenen Stellen des Programms die folgenden Zeilen ein.

```
do while (weiter)

call newpsi(c1, psi1, num1, max1)

call newpsi(c2, psi2, num2, max2)

if (dabs(e1(num1+1)-e2(num2+1))*convene.lt .0.1d0) weiter=.false.
end do
```

Die Subroutine `newpsi(c,psi,num,max)` kopiert die num -te Eigenfunktion ($num = 0, 1, 2, \dots$) vom Feld c der Eigenfunktionen, die durch die Subroutine `Diagonalisier` bestimmt wurden, auf die Wellenfunktion psi . Dabei ist $max + 1$ die Anzahl der Basisfunktionen.

2. Wählen Sie die konvergierte Basisgröße $max_1 = max_2 = 30$ und führen Sie `Hdiag` mit $num_1 = num_2 = 0$ aus. Das SCF-Verfahren konvergiert gegen den Grundzustand. Vergleichen Sie das Ergebnis mit dem Resultat von Übung 8. Wieviele Iterationen werden benötigt, damit die Eigenwerte e_1 und e_2 bis auf 0.1 Wellenzahlen übereinstimmen?

3. Wieviele Iterationen werden benötigt, damit die Eigenwerte e_1 und e_2 bis auf 0.001 Wellenzahlen übereinstimmen? Verändern Sie das Programm entsprechend, um diese Frage zu beantworten.
4. Wählen Sie nun num_1 und num_2 so, dass das SCF-Verfahren gegen den ersten angeregten Zustand konvergiert. Vergleichen Sie mit dem Resultat von Übung 8 und dem Ergebnis von Teilaufgabe 3.
5. Konstruieren Sie mit Hilfe der Ergebnisse aus Teilaufgabe 3 näherungsweise alle Energieeigenwerte unterhalb 20000 cm^{-1} . Vergleichen Sie die Resultate mit denen von Teilaufgabe 2 aus Übung 7.
6. Wiederholen Sie dieses nun für die Ergebnisse aus Teilaufgabe 4 und vergleichen Sie mit den oben erhaltenen Resultaten.

Vorbereitung für nächsten Versuch:

Das nächste Thema wird elektronische Zustände und deren Basissätze behandeln. Hierzu ist es hilfreich die Zustände des Wasserstoffatoms zu kennen. Wichtige Fragen in diesem Zusammenhang sind (siehe TC1 Skript):

1. Wie sehen die niedrigsten Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms aus ($1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$)?
2. Wie ist das Verhalten der Funktionen im Grenzwert $r \rightarrow 0$?

Es kann sehr hilfreich sein $\Psi_{nlm}(r, 0, 0)$, $|\Psi_{nlm}(r, 0, 0)|^2$ sowie die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(r)$ einiger Eigenfunktionen zu plotten.