

Theoretische Chemie
Prof. Dr. Uwe Manthe,
Dr. Wolfgang Eisfeld

Praktikum Computational Chemistry Blatt 10

In dieser Übung werden die Eigenzustände des Wasserstoffatoms mit typischen quantenchemischen Basissätzen numerisch berechnet. Dazu wird das (frei erhältliche) Programm GAMESS genutzt. Dieses Programm wird mit dem Kommando

```
rungms06 input > output
```

gestart, wobei *input* der Name der Eingabedatei und *output* der Name der zu erzeugenden Ausgabedatei ist.

Kopieren Sie die Dateien

- /raid/home/exchange/cc/uebung10/muster.inp
- /raid/home/exchange/cc/uebung10/vdz
- /raid/home/exchange/cc/uebung10/vtz
- /raid/home/exchange/cc/uebung10/vqz
- /raid/home/exchange/cc/uebung10/v5z
- /raid/home/exchange/cc/uebung10/v6z

Die Datei *muster.inp* ist eine Mustereingabedatei, die mittels

```
rungms06 muster > muster.out
```

durch GAMESS abgearbeitet wird, wobei u.a. die Ausgabedatei *muster.out* erzeugt wird. Steht hier ein % als erstes Zeichen in einer Zeile, so handelt es sich um einen Kommentar, ansonsten um eine gültige Anweisung. Um den Basissatz festzulegen, müssen die benötigten Daten entweder explizit nach der Zeile

```
%hier Basissatz eingeben
```

eingegeben oder über eine Änderung der Zeile

```
;%$BASIS GBASIS=n31 ngauss=6 ndfunc=1 npfunc=1 $END
```

aus der Programmbibliothek entnommen werden.

1. Ersetzen Sie die Zeile

```
%hier Basissatz eingeben
```

jeweils durch den Inhalt der Dateien `vdz`, `vtz`, `vqz`, `v5z` oder `v6z` (ohne die beiden mit % beginnenden Kommentarzeilen) und führen Sie die entsprechenden Rechnungen mit diesen Basissätzen aus.

In den entsprechenden Ausgabedateien finden Sie nach

```
-----  
EIGENVECTORS  
-----
```

die berechneten Orbitalenergien. Die Zeilen

```
      1      2      3      4      5  
-0.4993  0.5724  1.4430  1.4430  1.4430
```

bedeuten z.B., dass die fünf niedrigsten Orbitalenergien (in atomaren Einheiten) -0.4993, 0.5724, 1.4430, 1.4430 und 1.4430 sind. Bestimmen Sie mit Hilfe dieser Angaben die 1s-, 2s- und 2p-Orbitalenergien des H-Atoms, die sich für die verschiedenen Basissätze ergeben. Tragen Sie diese Energie als Funktion der Basissatzgröße (`vdz=2,vtz=3,..`) auf.

2. Vergleichen Sie mit den exakten Werten. Bestimmen Sie die Abweichung in Hartree, eV, cm^{-1} , kcal/mol und Kelvin.
3. Führen Sie nun entsprechende Rechnungen mit den im Programm vorhandenen Basissätzen `6 - 31G **` und `6 - 311G **` durch. Ändern Sie in `muster.inp` die Zeile

```
$$BASIS  GBASIS=n31  ngauss=6  ndfunc=1  npfunc=1  $END
```

in (das Kommentarzeichen wird jetzt gelöscht)

```
$BASIS  GBASIS=n31  ngauss=6  npfunc=1  $END
```

bzw.

```
$BASIS  GBASIS=n311  ngauss=6  ndfunc=1  npfunc=1  $END
```

Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den Resultaten der `cc-v?z` Rechnungen.