



## Theoretische Modellierung und Simulation Übungsblatt Nr. 9, 28.06.2020

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von

<http://www.uni-ulm.de/theochem/>

Abgabe der Lösungen des Übungsblattes bis zum 08.07.2020 auf der Moodle-Plattform

---

### Aufgabe 21 Self-Consistent Field (SCF) Schema für das He Atom

In dem Video <https://www.youtube.com/watch?v=Gequy6m6LNY>, das auch auf der Moodle Plattform verlinkt ist, wird beschrieben, wie man mit Hilfe der SCF Methode die Energie des He Atoms berechnen kann. Dabei werden effektive Potentiale  $v_i^{eff}$  eingeführt. Schreiben Sie diese Potentiale explizit auf und beschreiben Sie, was die effektiven Potentiale physikalisch beschreiben.

### Aufgabe 22 Mischungsparameter im Self-Consistent Field (SCF) Schema

Betrachten Sie zwei Elektronen in einer Dimension mit Koordinaten  $r_1$  und  $r_2$  in der sogenannten Hartree-Näherung, d.h., die Zweiteilchenwellenfunktion wird als einfaches Produkt der zwei Einteilchenwellenfunktionen konstruiert. Der effektive Ein-Teilchen-Hamiltonoperator sei gegeben durch

$$H^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \left(\frac{m}{2}\omega_0^2 + \frac{\hbar\omega_0}{2}n^2(0)\right)r_i^2, i = 1, 2 \quad (1)$$

mit

$$n(0) = \sum_{i=1}^2 |\psi_i(0)|^2, \quad (2)$$

der Gesamt-Hamiltonoperator ist gegeben durch

$$H = H^{(1)} + H^{(2)}. \quad (3)$$

Die Elektronen seien in ihrem Grundzustand.

- Lösen Sie das Problem analytisch. Beachten Sie dazu, dass der in Gl. (1) angegebene Hamiltonoperator auch wieder einen harmonischen Oszillator beschreibt, allerdings mit einer Frequenz  $\omega$ , die sich durch den Zusatzterm in der Klammer von der Frequenz  $\omega_0$  unterscheidet. Berechnen Sie diese veränderte Frequenz bei  $H^{(i)}$ , indem Sie  $n(0)$  explizit mit Hilfe der auf dem Übungszettel gemachten Angaben ausdrücken. Zur Vereinfachung benutzen Sie dimensionslose Variablen mit  $\hbar = 1$ ,  $m = 1$  und  $\omega_0 = 3$ .
- Lösen Sie das Problem selbstkonsistent mit Hilfe eines numerischen Programms. Sie können versuchen, solch eine Programm selbst z.B. in Python zu schreiben, Sie können aber auch das Programm SCF.f von der Webpage herunterzuladen. Als Anfangswert für die Dichte  $n(0)$  am Ursprung wird dabei die Lösung für zwei unabhängige Elektronen im Potential eines harmonischen Oszillators genommen:

$$H_0^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{m}{2}\omega_0^2 r_i^2 \quad (4)$$

**Hinweis:** Die Wellenfunktion eines harmonischen Oszillators im Grundzustand ist gegeben durch

$$\psi_0(r) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{x_0}} e^{-x^2/(2x_0^2)} \quad (5)$$

mit

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (6)$$

Beachte Sie, dass Sie zur Ausführung des Programms SCF.x, das Sie mit Hilfe Ihres FORTRAN Compilers erzeugt haben, auch noch die Datei `scf_mix.dat` benötigen, aus dem der Mischungsparameter  $\alpha$  gelesen wird. Dieser Parameter bestimmt, welcher Anteil von der alten Lösung zur neuen Lösung für den neuen Iterationsschritt hinzugefügt wird. In der bereitgestellten Version von `scf_mix.dat` ist dieser Parameter auf 0 gesetzt. Um andere Mischungsparameter im Program zu nutzen, müssen Sie diese Datei editieren und einen anderen Wert eingeben.

Wie viele Iterationen braucht man, bis der Quotient  $|(n^{(j+1)}(0) - n^{(j)}(0))/n^{(j)}(0)|$  kleiner als  $\epsilon = 10^{-5}$  ist? Hilft eine Mischungsverfahren, um die Konvergenz zu beschleunigen? Bestimmen Sie den Wert von  $\alpha$ , der zur schnellsten Konvergenz führt.