

## Praktikum Computational Chemistry Blatt 2

Auf Blatt 1 haben Sie die Schwingungszustände des HCl-Moleküls in harmonischer Näherung beschrieben. Eine genauere Beschreibung des HCl-Potentials ist durch eine Taylor-Entwicklung vierter Ordnung gegeben:

$$V^{4.\text{Ordnung}} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2}q^2\right) + c_3q^3 + c_4q^4$$

$$\hbar\omega = 2988 \text{ cm}^{-1}$$

$$c_3 = -298 \text{ cm}^{-1}$$

$$c_4 = 40 \text{ cm}^{-1}$$

1. Erzeugen Sie das Verzeichnis uebung02 (mkdir uebung02), und wechseln Sie in dieses Verzeichnis (cd uebung02).

Kopieren Sie die Datei Stoerungstheorie1.f in Ihr Verzeichnis

(cp /raid/home/exchange/cc/uebung02/Stoerungstheorie1.f .)

Das Programm berechnet die Energiekorrektur 1.Ordnung. Vervollständigen Sie das Programm Stoerungstheorie1 und berechnen Sie die korrigierten Energien in 1.Ordnung.

2. Kopieren Sie die Datei /raid/home/exchange/cc/uebung02/qMatrizen.f in Ihr Verzeichnis.

(a) Die Datei qMatrizen.f enthält eine Rohfassung der Funktion q3Mat(m,n), die für gegebene  $m$  und  $n$  die Matrixelemente  $\langle m|q^3|n\rangle$  berechnet. Vervollständigen Sie diese Funktion.

(b) Schreiben Sie in dieselbe Datei eine analoge Funktion q4Mat(m,n), die die Matrixelemente  $\langle m|q^4|n\rangle$  berechnet.

(c) Schreiben Sie ein kleines Testprogramm für die programmierten Funktionen. Kontrollieren Sie, ob die Funktionen symmetrisch in  $m$  und  $n$  sind. Nutzen Sie die folgenden Matrixelemente für die weitere Kontrolle:

$$\langle 2|q^3|0\rangle = 0 \quad \langle 2|q^3|1\rangle = 3 \quad \langle 2|q^3|2\rangle = 0 \quad \langle 2|q^3|3\rangle \approx 5.51$$

$$\langle 2|q^3|4\rangle = 0 \quad \langle 2|q^3|5\rangle \approx 2.74 \quad \langle 2|q^3|6\rangle = 0$$

$$\langle 2|q^4|0\rangle \approx 2.12 \quad \langle 2|q^4|1\rangle = 0 \quad \langle 2|q^4|2\rangle = 9.75 \quad \langle 2|q^4|3\rangle = 0$$

$$\langle 2|q^4|4\rangle \approx 12.12 \quad \langle 2|q^4|5\rangle = 0 \quad \langle 2|q^4|6\rangle \approx 4.74$$

3. Kopieren Sie die Datei `/raid/home/exchange/cc/uebung02/Stoerungstheorie2.f` in Ihr Verzeichnis. Vervollständigen Sie das Programm `Stoerungstheorie2` und berechnen Sie eine Energietabelle in 1. und 2. Ordnung Störungstheorie.

**Vorbereitung für nächsten Versuch:**

Das nächste Thema wird das Variationsprinzip sein. Wichtige Fragen in diesem Zusammenhang sind (siehe TC1 Skript):

1. Wie lautet das Ritz'sche Variationsprinzip?
2. Wie lautet der Ansatz für die Wellenfunktion im linearen Variationsprinzip?