

## Praktikum Computational Chemistry Blatt 8

In dieser Übung werden, wie schon auf Blatt 7, die Schwingungszustände des HCN-Moleküls in kollinearer Näherung untersucht. Das Potential  $V$  wurde durch Anpassung einer Funktion an die Resultate genauer *ab initio* Berechnungen bestimmt (Bowman *et al.*, J. Chem. Phys. **99**, 308 (1993)).

Kopieren Sie die Datei

- /raid/home/exchange/cc/uebung08/Hdiag.f

Das Hauptprogramm `Hdiag.f` nutzt `HMatrix.f`, `PotMatrix.f` (jeweils aus Blatt 7), LAPACK (-lopenblas), und liest während der Ausführung Daten aus `hcn_spln2.dat` und `hcn.600.300`. `Hdiag.f` ist nicht vollständig. Jetzt berechnet es die Eigenwerte von  $\langle H \rangle_R$  in der Basis des harmonischen Oszillators, wobei die Matrixelemente  $\langle H \rangle_{R,mn} = \langle m0|H|n0 \rangle$  sind. Es sollen auch Eigenwerte von  $\langle H \rangle_r$  berechnet werden, wobei die Matrixelemente  $\langle H \rangle_{r,mn} = \langle 0m|H|0n \rangle$  sind.

Die Eingabe von `Hdiag.f` umfaßt  $max_1$  und  $max_2$ . Die Größe der Basis in den Koordinaten  $r$  und  $R$  ist  $max_1 + 1$  und  $max_2 + 1$ . Die Ausgabe von `Hdiag.f` umfaßt jetzt die  $max_1 + 1$  Energieeigenwerte von  $\langle H \rangle_R$  in  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $max_2 + 1$  Energieeigenwerte von  $\langle H \rangle_r$  sollen ebenfalls ausgegeben werden.

1. `Hdiag.f` berechnet alle Elemente von  $\langle H \rangle_R$  in Subroutine `Hmat1`. Es sollen aber auch alle Elemente von  $\langle H \rangle_r$  berechnet werden. Vervollständigen Sie `Hdiag.f` mit einer Subroutine `Hmat2`, die alle Elemente von  $\langle H \rangle_r$  berechnet. Ersetzen Sie auch die Fragezeichen durch notwendige call- und write-Befehle.
2. Wählen Sie die konvergierten Werte  $max_1 = max_2 = 30$  und führen Sie `Hdiag` aus. Untersuchen Sie die Schwingungsenergieeigenwerte von  $\langle H \rangle_R$  und  $\langle H \rangle_r$  bis zu einer Energie von  $20000 \text{ cm}^{-1}$ . Vergleichen Sie mit den Resultaten aus Übung 7.
3.  $\psi_1$  und  $\psi_2$  sind in `Hdiag.f` als Harmonische-Oszillator-Grundzustände gewählt. Verändern Sie `Hdiag.f` so, dass  $\psi_1$  der erste angeregte Zustand ist. Führen Sie `Hdiag` wie in Aufgabe 2 aus und vergleichen Sie die Resultate.

### Vorbereitung für nächsten Versuch:

In der nächsten Übung wird es weiter um die Hartree-Näherung gehn. Eine weitere wichtige Frage in diesem Zusammenhang ist:

- Wie geht man bei der iterativen Lösung der Hartree-Gleichungen vor?