Prof. Dr. Axel Groß
Institut für Theoretische Chemie

Theoretische Chemie – Quantenmechanik II
Übungsblatt Nr. 3, 23.05.2017

Die Übungsblätter können heruntergeladen werden von
`http://www.uni-ulm.de/theochem/`
Die Aufgaben werden besprochen im Seminar am 06.06.2017

Aufgabe 4: Sauerstofforbitale des Wassermoleküls
In der Abbildung ist das Wassermolekül und seine Symmetrieoperationen gezeigt, die zur Symmetriegruppe C_{2v} gehren. Die zugehörige Multiplikations- und Charakterentafel ist unten in der Tabelle aufgeführt. Als Basis für eine Darstellung D^{O} der Symmetriegruppe seien die $2s$ und $2p$ Orbitale $|2s^{\mathrm{O}}\rangle$, $|2p_x^{\mathrm{O}}\rangle$, $|2p_y^{\mathrm{O}}\rangle$ und $|2p_z^{\mathrm{O}}\rangle$ des Sauerstoffatoms gewählt.

a) Schreiben Sie die Darstellung D^{O} explizit hin und bestimmen die darin enthaltenen irreduziblen Darstellungen.

b) Bestimmen Sie die Basen der irreduziblen Darstellungen mit Hilfe der Projektionsoperatoren.

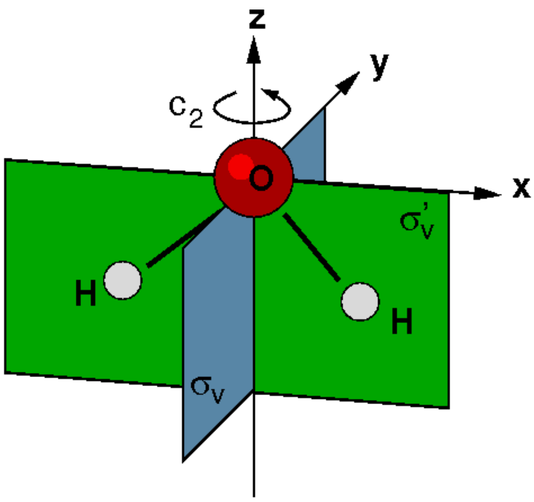

Abbildung 1: Das H_2O Molekül und seine Symmetrieoperationen.

Tabelle 1: Multiplikations- und Charaktertafel der Symmetriegruppe C_{2v}.

C_{2v}	E	c_2	σ_v	σ'_v
E	E	c_2	σ_v	σ'_v
c_2	c_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	c_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	c_2	E

	E	c_2	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Bitte wenden!

Aufgabe 5: Self-Consistent Field (SCF) Schema
Betrachten Sie zwei Elektronen in einer Dimension mit Koordinaten r_1 und r_2 in der Hartree Näherung. Der effektive Ein-Teilchen-Hamiltonoperator sei gegeben durch

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

mit

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

Die Elektronen seien in ihrem Grundzustand.

a) Lösen Sie das Problem selbstkonsistent mit Hilfe eines numerischen Programms. Als Anfangswert für die Dichte $n(0)$ am Ursprung soll die Lösung für zwei unabhängige Elektronen im Potential eines harmonischen Oszillators genommen werden:

$$H_0^{(i)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \frac{m}{2}\omega_0^2 r_i^2 \tag{3}$$

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

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

mit

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \tag{5}$$

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?

b) Lösen Sie das Problem analytisch.

Hinweis: Zur Vereinfachung, benutzen Sie dimensionslose Variablen mit $\hbar = 1$, $m = 1$ und $\omega_0 = 3$.