UMWELTCHEMIE I

Theoretische Grundlagen der Umweltchemie II

WS 2003/04

Lösung zu Übung 10

Aufgabe 1

$\hat{s}_x \chi = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix} \stackrel{!}{=} \lambda\chi$

Also $\begin{pmatrix}\frac{\hbar}{2}b\\ \frac{\hbar}{2}a\end{pmatrix} = \lambda\begin{pmatrix}a\\b\end{pmatrix}$

$\Leftrightarrow \quad a = \frac{\hbar}{2\lambda} b$ und $a = \frac{2\lambda}{\hbar} b$

Somit gilt $\lambda^2 = \frac{\hbar^2}{4}$, also $\lambda = \pm\frac{\hbar}{2}$

(Die Eigenwerte kann man auch leichter durch Lösen der sog. Säkulargleichung $\det(\hat{s}_x - \lambda\hat{1}) = 0$ herausfinden)

- $\lambda = +\frac{\hbar}{2} \Rightarrow b = a$

  Eigenvektoren:

  $\text{const.}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix} = \text{const.}(\alpha+\beta)$

- $\lambda = -\frac{\hbar}{2} \Rightarrow b = -a$

  Eigenvektoren:

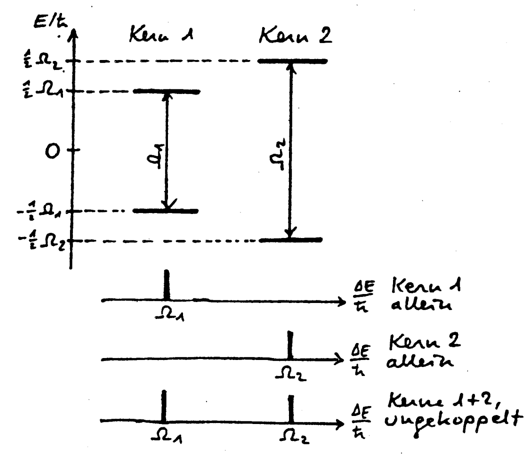
  $\text{const.}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix} = \text{const.}(\alpha-\beta)$

Aufgabe 2

2.1 Eigenwerte von $\hat{H}_1$: $\frac{\hbar}{2}\Omega_1, -\frac{\hbar}{2}\Omega_1$

Eigenwerte von $\hat{H}_2$: $\frac{\hbar}{2}\Omega_2, -\frac{\hbar}{2}\Omega_2$

2.2



2.3

$\hat{H}\,\alpha\alpha = \Omega_1(\hat{s}_{1z}\alpha)\alpha + \Omega_2\alpha(\hat{s}_{2z}\alpha) + \frac{2\pi J}{\hbar}(\hat{s}_{1z}\alpha)(\hat{s}_{2z}\alpha)$

$= (\frac{1}{2}\hbar\Omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\Omega_2 + \frac{\pi}{2}\hbar J)\,\alpha\alpha$

$\hat{H}\,\alpha\beta = (\frac{1}{2}\hbar\Omega_1 - \frac{1}{2}\hbar\Omega_2 - \frac{\pi}{2}\hbar J)\,\alpha\beta$

$\hat{H}\,\beta\alpha = (-\frac{1}{2}\hbar\Omega_1 + \frac{1}{2}\hbar\Omega_2 - \frac{\pi}{2}\hbar J)\,\beta\alpha$

$\hat{H}\,\beta\beta = (-\frac{1}{2}\hbar\Omega_1 - \frac{1}{2}\hbar\Omega_2 + \frac{\pi}{2}\hbar J)\,\beta\beta$

2.4 Man prüft leicht nach, daß $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$ Eigenvektoren von $\hat{S}_z$ sind:

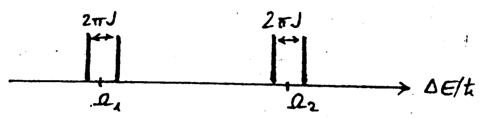
$\hat{S}_z\,\alpha\alpha = \hbar\,\alpha\alpha \qquad (M=1)$

$\hat{S}_z\,\alpha\beta = \hat{S}_z\,\beta\alpha = 0 \qquad (M=0)$

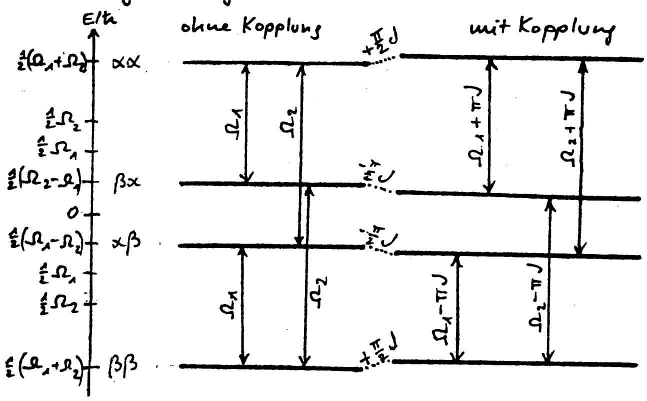
$\hat{S}_z\,\beta\beta = -\hbar\,\beta\beta \qquad (M=-1)$

Übergang	$\Delta E/\hbar$	ΔM
$\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$	$\Omega_2 + \pi J$	1
$\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$	$\Omega_1 + \pi J$	1
$\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\beta$	$\Omega_1 + \Omega_2$	2 (verboten)
$\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$	$\Omega_1 - \Omega_2$	0 (verboten)
$\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$	$\Omega_1 - \pi J$	1
$\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta$	$\Omega_2 - \pi J$	1

2.5



Anhang: Energieniveauschema



Aufgabe 3

3.1 $s_z = m_s\hbar$ mit $m_s = -s, \dots, s = \underbrace{-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}}_{2s+1\,=\,6\text{ Werte}}$

3.2 $l_z = m_l\hbar$ mit $m_l = \underbrace{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3}_{2l+1\,=\,7\text{ Werte}}$

3.3 Anzahl der Produktzustände der Form $\psi_{m_l}(\vec{r})\,\chi_{m_s}(m)$:

$(2s+1)(2l+1) = 6\cdot 7 = 42$

3.4 $j = |l-s|, \ldots, l+s = |3-\frac{5}{2}|, \ldots, 3+\frac{5}{2}$

$= \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots, \frac{11}{2}$

Für gegebenes j kann m_j die Werte $-j, \ldots, j$ annehmen

$j = \frac{1}{2}$:	$2j+1 =$	2	Werte
$j = \frac{3}{2}$:		4	"
$j = \frac{5}{2}$:		6	"
$j = \frac{7}{2}$:		8	"
$j = \frac{9}{2}$:		10	"
$j = \frac{11}{2}$:		12	"
		42	Werte !

3.5 Annahme: $l \geq s$

Anzahl der Spinorbitale $\varphi_{j,m_j}(\vec{r}, m)$

$$\doteq \sum_{j=l-s}^{l+s} (2j+1) = \sum_{j=l-s}^{l+s} 2j + \sum_{j=l-s}^{l+s} 1$$

$$= 2 \sum_{j=1}^{l+s} j - 2 \sum_{j=1}^{l-s-1} j + (2s+1)$$

$$\overset{*}{=} 2\,\frac{(l+s)(l+s+1)}{2} - 2\,\frac{(l-s-1)(l-s)}{2} + 2s+1$$

$= \cdots = (2l+1)(2s+1) =$ Anzahl der Produkte $\psi_{m_l}(\vec{r})\chi_{m_s}(m)$

Beweis für $l \leq s$ analog! Q.E.D.

$*$ benutze $\sum_{j=1}^{n} j = \frac{n(n+1)}{2}$

Aufgabe 4

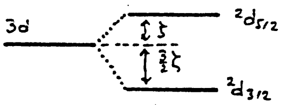
Für die 3d-Unterschale gilt

$$\zeta/hc = \frac{\alpha^2 R_H}{3^3} \cdot \frac{1}{2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 3} = \frac{1}{405}\alpha^2 R_H = 0{,}014\ \mathrm{cm}^{-1}$$

und damit

$$E_{mag}({}^2d_{5/2}) = \frac{\zeta}{2}\left(\frac{5}{2}\cdot\frac{7}{2} - 2\cdot 3 - \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\right) = \zeta \mathrel{\widehat{=}} 0{,}014\ \mathrm{cm}^{-1}$$

$$E_{mag}({}^2d_{5/2}) = \frac{\zeta}{2}\left(\frac{3}{2}\cdot\frac{5}{2} - 2\cdot 3 - \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\right) = -\frac{3}{2}\zeta \mathrel{\widehat{=}} -0{,}022\ \mathrm{cm}^{-1}$$



$\Delta E_{mag} = \frac{5}{2}\zeta = 0{,}036\ \mathrm{cm}^{-1}$