Jedanaesti seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Za sustav od dvaju elektrona pokažite da operator $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ ima sasvim određene srednje vrijednosti.**
Rješenje:
Spomenutu srednju vrijednost možemo izračunati primjenom jednakosti
$$\left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2\right)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \Rightarrow \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}\left[\left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2\right)^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2\right]$$
Naime, operatori spina $\vec{S}_1$ i $\vec{S}_2$ međusobno komutiraju jednostavno zato što djeluju u različitim prostorima, tj. na spin elektrona 1 ili 2. Zbroj operatora $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ čini ukupni spin. Operator $\vec{S}^2$ može imati vlastite vrijednosti $1(1+1)\hbar^2$ ili $0\hbar^2$. Izostavljajući mjernu jedinicu za operatore kutne količine gibanja ili spina, koja je jednaka $\hbar$, kažemo da ukupni spin ima vrijednost $S = 1$, odnosno $S = 0$, a spinovi pojedinačnih elektrona imaju svaki vrijednost $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$. Dakle, za vrijednost $S = 1$, što je tzv. tripletno stanje, prosječna vrijednost od $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ jednaka je
$$\left\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[1(1+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right] = \frac{1}{4}\hbar^2$$
a za vrijednost ukupnoga spina $S = 0$, što je tzv. singletno stanje, prosječna je vriijednost jednaka
$$\left\langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[0(0+1) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right] = -\frac{3}{4}\hbar^2$$
Za izračun tražene srednje vrijednosti nije bilo potrebno opisati vlastite vektore operatora ukupnoga spina, zato što se operator $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ može izraziti s pomoću **kvadrata** operatora ukupnoga i pojediničnih spinova. No, radi potrebe sljedećih zadataka, pogledajmo kako se spomenuti vlastiti vektori mogu izgraditi s pomoću vlastitih vektora operatora spina pojedinačnih elektrona. Znamo da se za pojedinačni operator spina vlastiti vektori mogu prikazati kao jednostupčane matrice s dva redka, a sami operatori kao kvadratne matrice drugoga reda. To je mogućnost, ne i nužnost. Radi kratkoće pisanja i intutivnoga prikaza, označit ćemo vlastite vektore operatora pojedinačnoga spina $\frac{1}{2}$ kao $|\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\rangle$. Izostavljajući mjernu jedinicu $\hbar$ za spin, imamo sljedeće jednakosti:
$$s_z |\uparrow\rangle = +\frac{1}{2}|\uparrow\rangle \ , \ s_z |\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}|\downarrow\rangle$$
$$\vec{s}^2 |\uparrow\rangle = \frac{3}{4}|\uparrow\rangle \ , \ \vec{s}^2 |\downarrow\rangle = \frac{3}{4}|\downarrow\rangle$$

Hermitski konjugirane vektore označit ćemo kao $\langle\uparrow| \equiv (|\uparrow\rangle)^\dagger$ odnosno kao $\langle\downarrow| \equiv (|\downarrow\rangle)^\dagger$. Uvjeti ortonormiranosti tih vektora sada se mogu napisati kao:

$$\begin{aligned}&\langle\uparrow| \cdot |\uparrow\rangle \equiv \langle\uparrow \mid \uparrow\rangle = 1\ ,\ \langle\downarrow| \cdot |\downarrow\rangle \equiv \langle\downarrow \mid \downarrow\rangle = 1\\&\langle\uparrow \mid \downarrow\rangle = \langle\downarrow \mid \uparrow\rangle = 0\end{aligned}$$

Za dva elektrona 1 i 2, ili za bilo koje druge dvije čestice spina $\frac{1}{2}$, uzet ćemo ukupno četiri vektora: $|\uparrow\rangle_1$, $|\downarrow\rangle_1$, $|\uparrow\rangle_2$ i $|\downarrow\rangle_2$. Naravno da moramo međusobno razlikovati vektore koji pripadaju pojedinačnom elektronu, što je naznačeno indeksima 1 ili 2. Svaki elektron ima svoj vlastiti apstraktni prostor stanja spina. Kada dva elektrona gledamo skupno, onda ćemo njihove prostore stanja spina međusobno pomnožiti. Takav umnožak prostora valja shvatiti na sličan način kao što se za ravninu može reći da je ona kartezijev umnožak dvaju pravaca x i y, tako da se točci u ravnini pripisuju koordinate (x, y), gdje se (x, y) mora shvatiti kao uređeni umnožak pravaca, a ne kao umnožak realnih brojeva x i y. Tako imamo složena stanja:

$$\begin{aligned}&|\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \equiv |\uparrow\uparrow\rangle\ \ ,\ |\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \equiv |\uparrow\downarrow\rangle\\&|\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 \equiv |\downarrow\uparrow\rangle\ \ ,\ |\downarrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 \equiv |\downarrow\downarrow\rangle\end{aligned}$$

Operator spina $\vec{S}_1$ djeluje u složenom stanju na prvu strjelicu, a operator $\vec{S}_2$ na drugu strjelicu. Naprimjer, $(S_{1z} + S_{2z}) |\downarrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} (-1 + 1) |\downarrow\uparrow\rangle = 0$, $(S_{1+} + S_{2+}) |\downarrow\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} (|\uparrow\uparrow\rangle + 0 \cdot |\downarrow\uparrow\rangle) = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\uparrow\rangle$, itd.. No, ta složena stanja **nisu** vlastita stanja operatora ukupnoga spina $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. Mi moramo naći linearne spojeve složenih stanja tako da oni budu vlastiti vektori operatora $\vec{S}^2$ i S_z. Drugim riječima, moramo presložiti prostor složenih stanja, čuvajući pri tome ortonormiranost presloženih vektora. U tom postupku poslužit ćemo se očitim rezultatom iz algebre operatora kutne količine gibanja: najviša vlastita vrijednost operatora L_z jednaka je vrijednosti l koja određuje vlastitu vrijednost operatora $\vec{L}^2$ (u jedinicama $\hbar$). Jednakovrijedna tomu je i činjenica da je najniža vlastita vrijednost od L_z jednaka $-l$. Odaberimo samo prvo, jer nam je to dovoljno za račun. Kada zbrajamo dva spina $\frac{1}{2}$ najveća od najviših vlastitih vrijednosti operatora $S_z = S_{1z} + S_{2z}$ je 1. Iz toga zaključujemo da vrijednost ukupnoga spina S mora biti 1. Imamo tri $(2S + 1 = 3)$ vektora koji odgovaraju vrijednosti $S = 1$. Budući da imamo ukupno četiri složena vektora, ostaje nam još jedan vektor. Sljedeća manja od najviših vlastitih vrijednosti je za točno 1 manja od najveće od najviših, tj. $S = 0$. Ta vlastita vrijednost ima samo jedan $(2S + 1 = 1)$ vektor. Time smo "potrošili" sve složene vektore. Stanje s $S = 1$ naziva se **triplet**, a stanje s $S = 0$ naziva se **singlet**. Vektore tripleta označit ćemo kao $|1, +1\rangle$, $|1, 0\rangle$ i $|1, -1\rangle$, a vektor singleta kao $|0, 0\rangle$. Izgradnja tih vektora s pomoću gorenavedenih složenih vektora ide na sljedeći način. Pogledajmo najprije vektor tripleta $|1, +1\rangle$. On ima najvišu vlastitu vrijednost od $S_z = S_{1z} + S_{2z}$naime $+1$. Od sviju složenih vektora jedino vektor $|\uparrow\uparrow\rangle$ ima isto svojstvo, naime $S_z |\uparrow\uparrow\rangle = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) |\uparrow\uparrow\rangle = +1 |\uparrow\uparrow\rangle$. Prema tome, sigurno vrijedi jednakost

$$|1, +1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

Preostala dva vektora tripleta dobit ćemo djelovanjem operatora $S_- = S_{1-} + S_{2-}$ na vektor $|1,+1\rangle$ odnosno $|\uparrow\uparrow\rangle$. S jedne strane znamo po algebarskim svojstvima kako operator S_- djeluje na vektor $|1,+1\rangle$, kao da to nije složeni vektor,

$$S_- |1,+1\rangle = \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)}\, |1,0\rangle = \sqrt{2}\, |1,0\rangle \Rightarrow |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} S_- |1,+1\rangle$$

a s druge strane znamo kako složeni operator djeluje na složeni vektor:

$$S_- |1,+1\rangle = (S_{1-} + S_{2-})\, |\uparrow\uparrow\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle$$

Iz prethodnih dviju jednadžbi dobivamo jednakost:

$$|1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} S_- |1,+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle \right)$$

Preostali vektor tripleta, $|1,-1\rangle$, dobit ćemo djelovanjem operatora S_- na vektor $|1,0\rangle$:

$$|1,0\rangle = \sqrt{1(1+1) - 0(0-1)}\, |1,-1\rangle \Rightarrow |1,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} S_- |1,0\rangle =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (S_{1-} + S_{2-}) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{4}} \left(|\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle \right) = |\downarrow\downarrow\rangle$$

Ovaj smo rezultat mogli jednostavno pogoditi, zato što vektor $|\downarrow\downarrow\rangle$ ima najnižu moguću vlastitu vrijednost operatora S_-. Vektor singletnoga stanja, $|0,0\rangle$, moramo izgraditi tako da najviša vlastita vrijednost od S_z bude jednak 0. Postoje dva složena vektora takva da je vlastita vrijednost od $S_{1z} + S_{2z}$ jednaka 0. To su $|\uparrow\downarrow\rangle$ i $|\downarrow\uparrow\rangle$. Dakle, postavit ćemo jednakost:

$$|0,0\rangle = a\, |\uparrow\downarrow\rangle + b\, |\downarrow\uparrow\rangle$$

gdje su a i b nepoznanice. Njih ćemo odrediti iz uvjeta $S_- |0,0\rangle = 0$ (jednakovrijedan uvjet je i $S_+ |0,0\rangle = 0$) i uvjeta normiranosti vektora na 1, tj. $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Tako dobivamo sljedeću jednakost:

$$S_- |0,0\rangle = (a+b)\, |0,0\rangle = 0 \Rightarrow b = -a \Rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2}}\, ,\; b = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$\Rightarrow |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle \right)$$

Uvjerite se da su svi vektori tripleta okomiti na vektor singleta. Činjenicu da se prostor od četiriju (2×2) složenih stanja može prikazati kao svojevrstna unija tripletnoga i singletnoga stanja simbolički pišemo kao

$$\mathbf{2} \otimes \mathbf{2} = \mathbf{3} \oplus \mathbf{1}$$

Konačno, rezultat s početka ovoga zadatka, možemo sada napisati na očitiji način:

$$\langle 1,m|\, \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\, |1,m\rangle = \frac{1}{4}\hbar^2\, ,\; \langle 0,0|\, \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\, |0,0\rangle = -\frac{3}{4}\hbar^2$$

Tripletno je stanje simetrično u odnosu na zamjenu spinova elektrona, tj. ako premetnemo spinove elektrona vektori tripletnoga stanja ne će se promijeniti. No, vektor singletnoga stanja će promijeniti predznak pri toj zamjeni. Ako taj rezultat primijenimo na helijev atom i ako uzmemo u obzir Paulijevo načelo da **ukupna** valna funkcija mora promijeniti predznak ako zamijenimo elektrone, onda će **prostorni** dio valne funkcije tripletnoga stanja morati biti antisimetričan, a singletnoga stanja simetričan. Naime, valna funkcija helijeva atoma jednaka je umnošku prostorno ovisnoga dijela $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ i spinskoga dijela. Dakle, za helijev atom imat ćemo sljedeće valne funkcije:

$$\begin{aligned}
&\text{Triplet } \Psi_{1,m}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,|1, m\rangle \;,\; \Psi_A(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\
&\text{Singlet } \Psi_{0,0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,|0, 0\rangle \;,\; \Psi_S(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)
\end{aligned}$$

Hamiltonijan, tj. operator ukupne energije, helijeva atoma u najnižoj razumnoj aproksimaciji ne ovisi o spinovima elektrona, nego samo o njihovim prostornim koordinatama. Kada zamijenimo elektrone, tj napravimo zamjenu $1 \leftrightarrow 2$, hamiltonijan se ne će promijeniti. Kada bi valna funkcija ovisila samo o prostornim koordinatama, onda bi u skladu sa spomenutom simetrijom valna funkcija mogla biti ili simetrična ili antisimetrična. Opći je rezultat da valna funkcija osnovnoga stanja ima istu simetriju kao i sam hamiltonijan (ovo se odnosi samo na prostorni dio valne funkcije). Dakle, osnovno bi stanje moralo imati valnu funkciju $\Psi_S(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$. No, Paulijevo načelo kaže da ukupna valna funkcija, tj. ona koja uključuje i prostorne i spinske stupnjeve slobode, mora biti antisimetrična. Zaključak je da se helijev atom u osnovnom stanju nalazi kao singlet, tj. spinovi elektrona su spareni. To je posebnost valne funkcije samo dvaju elektrona–valna se funkcija može faktorizirati na prostorni i spinski dio. Već za tri elektrona stvar je sasvim drugačija, ali Paulijevo načelo ostaje isto.

2. **Izračunajte sva spinska stanja sustava od triju elektrona.**
Rješenje:
Ovdje možemo postupiti na dva načina. Prvo, možemo iskoristiti rezultat prvoga zadatka, gdje smo zbrojili dva spina, i tomu pribrojiti još jedan spin. Tako dobivamo operator ukupnoga spina $\vec{J} = \vec{S} + \vec{S}_3$, gdje je $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ operator kojih su vlastite vrijednosti i vlastiti vektori definirani u prethodnome zadatku. Imamo osam složenih vektora: $|1, m\rangle\,|\uparrow\rangle$, $|1, m\rangle\,|\downarrow\rangle$ za $m = 1, 0, -1$ te $|0, 0\rangle\,|\uparrow\rangle$ i $|0, 0\rangle\,|\downarrow\rangle$. Drugo, možemo izgraditi sve vektore svih stanja od početka, zbrajajući sva tri spina. Tako dobivamo operator $\vec{J} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3$ i osam složenih vektora $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$. Naravno da u oba postupka moramo dobiti isti rezultat.
Prvi način
Iskoristimo vektore tripleta i singleta iz prethodnoga zadatka. Pribrajajući spin $\frac{1}{2}$ tripletnome stanju $S = 1$, dobit ćemo kvadrupletno stanje, $J = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, , $2J + 1 = 4$, i dubletno stanje $J = 1 - \frac{1}{2}$, $2J + 1 = 2$, a pribrajajući spin $\frac{1}{2}$ singletnomu stanju $S = 0$, dobit ćemo dubletno stanje $J = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Dakle, dobit ćemo jedan kvadruplet i dva dubleta, što je ukupno 8, kao što i treba biti, zato što je $2 \times 2 \times 2 = 8$. Dva spomenuta dubleta, naravno, nisu ista. Zanimljivo je pri tome primijetiti da sastavljene

spinove $s=\frac{1}{2}$ možemo razlikovati, barem algebarski. Označimo vektore kao $|J,M\rangle$. Tako za vektore kvadrupleta dobivamo:

$$\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = |1,0\rangle\,|\uparrow\rangle$$

$$(S_-+S_{3-})\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)-\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}-1\right)}\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{3}\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle \Rightarrow$$

$$\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(S_-+S_{3-})\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\sqrt{2}\,|1,0\rangle\,|\uparrow\rangle + |1,1\rangle\,|\downarrow\rangle\right)$$

$$\left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{2}\left(S_-+S_{3-}\right)\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}\left(S_-+S_{3-}\right)\left(\sqrt{2}\,|1,0\rangle\,|\uparrow\rangle + |1,1\rangle\,|\downarrow\rangle\right) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3}}\left(2\,|1,-1\rangle\,|\uparrow\rangle + 2\sqrt{2}\,|1,0\rangle\,|\downarrow\rangle\right) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|1,-1\rangle\,|\uparrow\rangle + \sqrt{2}\,|1,0\rangle\,|\downarrow\rangle\right)$$

$$\left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(S_-+S_{3-}\right)\left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = |1,-1\rangle\,|\downarrow\rangle \text{ (ovo smo mogli pogoditi)}$$

Vektor dubleta, dobivenim od vektora tripleta i spina trećega eletrona, s najvećom najvišom vlastitom vrijednosšću operatora J_z, naime $\frac{1}{2}$, moramo sastaviti od složenih vektora $|1,1\rangle\,|\downarrow\rangle$ i $|1,0\rangle\,|\uparrow\rangle$:

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_T = a\,|1,1\rangle\,|\downarrow\rangle + b\,|1,0\rangle\,|\uparrow\rangle$$

možemo postaviti uvjet

$$(S_++S_{3+})\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_T = 0 \Rightarrow (a+b\sqrt{2})\,|1,1\rangle\,|\uparrow\rangle = 0 \Rightarrow b = -\frac{a}{\sqrt{2}}$$

i uvjet normiranja $|a|^2+|b|^2 = 1 \Rightarrow a = \sqrt{\frac{2}{3}}\,,\ b = -\sqrt{\frac{1}{3}}$

Drugi vektor dubleta dobivamo djelovanjem operatora S_-+S_{3-} na "najviši" vektor dubleta. Tako dobivamo vektore dubleta:

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_T = \sqrt{\frac{1}{3}}\left(\sqrt{2}\,|1,1\rangle\,|\downarrow\rangle - |1,0\rangle\,|\uparrow\rangle\right)$$

$$\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_T = \sqrt{\frac{1}{3}}\left(|1,0\rangle\,|\downarrow\rangle - \sqrt{2}\,|1,-1\rangle\,|\uparrow\rangle\right)$$

Na kraju imamo još dublet dobiven od singletnoga stanja $|0,0\rangle$ i spina trećega elektrona. Tu nemamo što puno računati; samo pomnožimo singlet sa dubletom tj. sa spinom trećega elektrona. Budući da je taj dublet različit od gore dobivenoga dubleta, stavit ćemo oznaku S, da naznačimo da je riječ o drugačijem dubletu:

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle_S = |0,0\rangle\,|\uparrow\rangle$$

$$\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle_S = |0,0\rangle\,|\downarrow\rangle$$

Naprimjer, atom litija u osnovnome stanju je dubletno stanje. Pitanje je koji od ovih dvaju dubleta opisuje osnovno stanje litijeva atoma? Odgovor je, naravno, linearni spoj dvaju dubleta. Koeficijenti toga linearnoga spoja bit će prostorno ovisni dijelovi valne funkcije, koji će ovisiti o trima vektorima položaja elektrona, $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ i $\vec{r}_3$. Dvije funkcije, koje se pojavljuju u linearnome spoju dvaju dubleta, morat će zadovoljiti određene uvjete simetričnosti ili antisimetričnosti u odnosu na koordinate dvaju elektrona (imamo tri nezavisna premetanja: $1 \leftrightarrow 2$, $1 \leftrightarrow 3$ i $2 \leftrightarrow 3$) u skladu s Paulijevim načelom. Bez tih uvjeta mogla bi se dobiti energija osnovnoga stanja atoma litija znatno nižom od izmjerene vrijednosti. To je, naravno, katastrofa koja se sprječava upravo Paulijevim načelom.

Drugi način

"Najviši" je vektor tripletnoga stanja jednak:

$$\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = |\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$$

Sljedeći, "niži", vektori tripleta su:

$$\left|\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(S_{1-}+S_{2-}+S_{3-}\right)|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle\right)$$

$$\left|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{2}\left(S_{1-}+S_{2-}+S_{3-}\right)\frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle\right) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{3}}\left(|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle\right) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle\right)$$

$$\left|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(S_{1-}+S_{2-}+S_{3-}\right)\frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle\right) = |\downarrow\downarrow\downarrow\rangle$$

(ovo smo mogli i pogoditi)

"Najviši" vektor dubletnoga stanja moramo potaržiti u obliku linearnoga spoja triju složenih vektora: $|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$. Označimo "najviši" vektor kao $\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle$,

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = a\,|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + b\,|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle + c\,|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle$$

Koeficijente a, b i c moramo odrediti tako da "najviši" vektor bude poništen djelovanjem operatora $J_+ = S_{1+} + S_{2+} + S_{3+}$, jer upravo to znači da je "najviši", uz uvjet normiranosti $|a|^2 + |b|^2 + |c|^2 = 1$:

$$\left(S_{1+}+S_{2+}+S_{3+}\right)\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = (a+b+c)\,|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle = 0 \Rightarrow a+b+c=0$$

$$\Rightarrow |a|^2 + |b|^2 + |a+b|^2 = 1$$

Uvjet normiranja sada sadrži dvije nepoznanice, a i b. Pogodno je napraviti zamjenu $a = x + y$, $b = x - y$, gdje su x i y nove nepoznanice. Tada uvjet normiranja ima oblik:

$$|x+y|^2 + |x-y|^2 + 4\,|x|^2 = 1 \Rightarrow 6\,|x|^2 + 2\,|y|^2 = 1 \Rightarrow$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{6}}e^{i\alpha}\cos(\phi)\,,\; y = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\beta}\sin(\phi)$$

Ovdje su α, β i ϕ po volji odabrane faze. Tako dobivamo izraz za “najviši” vektor dubleta:

$$\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}e^{i\alpha}\cos(\phi)\left[|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - 2\,|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\right] + \\ + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\beta}\sin(\phi)\left[|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle\right]$$

Preostali vektor dubleta dobijemo djelovanjem operatora J_- na “najviši” vektor:

$$\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle = (S_{1-}+S_{2-}+S_{3-})\left|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}e^{i\alpha}\cos(\phi)\left[|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle + \right. \\ \left. + |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - 2\,|\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - 2\,|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle\right] + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\beta}\sin(\phi)\left[|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - \right. \\ \left. - |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\downarrow\rangle\right] = \\ = \frac{1}{\sqrt{6}}e^{i\alpha}\cos(\phi)\left[2\,|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle\right] + \\ + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\beta}\sin(\phi)\left[|\downarrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle\right]$$

Ne smanjujući općenitost, jednu od faza α ili β možemo odabrati da je 0, naprimjer $\alpha = 0$. To je zato što su svi vektori određeni do na proizvoljnu fazu. Što se tiče preostalih dviju faza, ϕ i β, one mogu ovisiti o prostornim koordinatama elektrona, te se njihova ovisnost o položajima elektrona može napraviti takvom da bude zadovoljeno Paulijevo načelo.
Zadatak za vježbu
Raspišite vektore tripleta i singleta u prvom načinu računanja i pokažite da su vektori kvadrupleta isti u oba načina računanja. To je zato što je stanje s najvećom vrijednošću ukupnoga zbroja kutne količine gibanja simetrično na zamjenu bilo kojih dvaju spinova. Uz to pokažite da se vektor dubleta dobiven u drugom načinu računanja može prikazati kao linearni spoj dvaju vektora dubleta dobivenih u prvom načinu računanja. U raspisivanju se poslužite očitim poistovjećivanjima, naprimjer $|\uparrow\downarrow\rangle\,|\uparrow\rangle = |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$.

3. **Izračunajte spinsko-orbitalne valne funkcije elektrona za $L = 1$.**
Rješenje:
Ovdje je zapravo riječ o zbrajanju kutne količine gibanja s $L = 1$ i spina elektrona $s = \frac{1}{2}$. Kao rezultat dobit ćemo kvadrupletno stanje s $J = \frac{3}{2}$ i dubletno stanje s $J = \frac{1}{2}$. No, takvo je zbrajanje već učinjeno u prethodnim zadatcima, samo što ovdje valja poistovjetiti vektore $|1, m\rangle$ s kuglinim funkcijama $Y_1^m(\theta, \phi)$. Dakle, upotrijebite već dobivene rezultate uz poistovjećenje $|1, m\rangle = Y_1^m(\theta, \phi)$.

4. **Može li zbroj triju kutnih količina gibanja $L_1 = 2$, $L_2 = 1$ i $L_3 = 3$ imati singletno stanje? Tripletno?**
Rješenje:
Zbroj će $\vec{J}_{12} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ dati vrijednosti ukupne kutne količine gibanja $J_{12} = 3, 2, 1$, tj. imat ćemo septet, kvintet i triplet. Pribrajajući k tomu

$\vec{L}_3$ dobit ćemo sljedeće vrijednosti za $\vec{J} = \vec{J}_{12} + \vec{L}_3$:

$$J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0 \text{ od } J_{12} = 3 \text{ i } L_3 = 3$$
$$J = 5, 4, 3, 2, 1 \text{ od } J_{12} = 2 \text{ i } L_3 = 3$$
$$J = 4, 3, 2 \text{ od } J_{12} = 1 \text{ i } L_3 = 3$$

Dakle, u ukupnome zbroju imat ćemo jedan singlet i dva tripleta.