

## Η σύζευξη σπιν-τροχιάς και τα διατηρήσιμα μεγέθη του ατόμου «Καλοί» και «κακοί» κβαντικοί αριθμοί

Θά συζητήσουμε τώρα όρισμένα σημεία πού στήν προηγούμενη συζήτηση άφέθηκαν σκόπιμα έξω ώστε νά μήν καθυστερήσει ή έξαγωγή του βασικού μας άποτελέσματος (Τύπος του Sommerfeld). Άς ξεκινήσουμε μέ τήν ύπενθύμιση ότι τά διατηρήσιμα μεγέθη ενός προβλήματος είναι έκείνα πού μετατίθενται μέ τή Χαμιλτονιανή του. Αυτό όμως σημαίνει συγχρόνως ότι τά έν λόγω μεγέθη θά ναι καί συμβιβαστά μέ τή Χαμιλτονιανή καί άρα θά μπορούν νά μετρηθοῦν ταυτόχρονα μέ τήν ενέργεια του συστήματος. (Τό όποιο, βεβαίως, είναι πολύ καλόδεκτο από φυσική άποψη).

Άν τώρα από τά διατηρήσιμα μεγέθη ενός προβλήματος διαλέξομε κάποιο ύποσύνολό τους πού είναι συμβιβαστά καί μεταξύ τους, τότε αυτά μαζί μέ τή Χαμιλτονιανή συναποτελοῦν ένα *πλήρες σύστημα ταυτόχρονα μετρήσιμων μεγεθών*. Έστω για άπλότητα ότι έχομε δύο τέτοια συμβιβαστά μεταξύ τους διατηρήσιμα μεγέθη καί άς τά συμβολίσομε μέ τά γράμματα Α καί Β. Η τριάδα τών μεγεθών Η, Α, Β θά άποτελεί τότε ένα πλήρες σύστημα καί έπομένως μιά κβαντική κατάσταση θά όρίζεται μονοσήμαντα σάν κοινή ιδιοκατάστασή τους. Δηλαδή οί τρεις έξισώσεις ιδιοτιμών

$$H\psi = E\psi, \quad A\psi = a\psi, \quad B\psi = b\psi$$

θά συναληθεύουν καί θά όρίζουν μονοσήμαντα(\*) μιά κοινή ιδιοσυνάρτηση  $\psi_{Eab}$  πού θά παριστάνει μιά κατάσταση του σωματιδίου μέ άπόλυτα καθορισμένη ενέργεια καί όποιες φυσικές ποσότητες άντιστοιχοῦν στά μεγέθη Α καί Β. Έτσι τό γεγονός ότι ή τριάδα Η, Α, Β άποτελεί πλήρες σύστημα σημαίνει, σέ πιό φυσική γλώσσα, ότι αν ξέρομε τίς τιμές αυτών τών τριών μεγεθών ή κατάσταση κίνησης του σωματιδίου είναι πλήρως καθορισμένη. Ξέρομε επιπλέον ότι εφ' όσον τό σύστημα παραμένει άπομονωμένο αυτές οί τιμές θά παραμείνουν χρονικά άμετάβλητες, άφοῦ τά άντίστοιχα φυσικά μεγέθη είναι διατηρήσιμα. Μέ άλλα λόγια όποτεδήποτε στό μέλλον έπιχειρήσομε νά μετρήσομε τά μεγέθη Α, Β (καί φυσικά τό Η) θά ξαναβροῦμε τίς αρχικές του τιμές α, β. Αυτές οί τιμές θά χαρακτηρίζουν τήν κίνηση του σωματιδίου για πάντα. Είναι οί *καλοί κβαντικοί αριθμοί* του συστήματος. Μέ άλλα λόγια, *καλοί κβαντικοί αριθμοί είναι οί ιδιοτιμές(\*) τών διατηρήσιμων μεγεθών ενός προβλήματος*. Αντίθετα, αν ένα μέγεθος δέν είναι διατηρήσιμο οί ιδιοτιμές του δέν μπορούν νά χρησιμοποιηθοῦν για τόν χαρακτηρισμό της κατάστασης του συστήματος διότι μιά ιδιοκατάσταση αυτου του μεγέθους δέν θά παραμείνει ιδιοκατάσταση αλλά θά μετατραπεί σέ μιά κατάσταση ύπέρθωσης όπου όλες (έν γενει) οί ιδιοτιμές θά κάνουν τήν εμφάνισή τους. Σέ μιά τέτοια περίπτωση οί ιδιοτιμές είναι

(\*) Μέ τή γνωστή βέβαια άπροσδιοριστία μιās φάσης

(\*) ή κάποιοι άλλοι αριθμοί από τούς όποιους έξαρτῶνται οί ιδιοτιμές

σίγουρα ακατάλληλες για το «σημάδεμα» των καταστάσεων και επομένως θά πρέπει να θεωρηθούν σαν κακοί κβαντικοί αριθμοί του συστήματος.

Τό τυπικό παράδειγμα εφαρμογής των παραπάνω ιδεών είναι βέβαια ή κίνηση σ' ένα κεντρικό δυναμικό όπου και οι τρεις συνιστώσες της στροφομής  $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$  μετατίθενται με τη Χαμιλτονιανή και άρα είναι διατηρήσιμα μεγέθη όπως και στό αντίστοιχο κλασικό πρόβλημα. Διατηρήσιμο μέγεθος είναι, βέβαια, και τό  $I^2$  αφού δέν είναι παρά μία συνάρτηση των  $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$ . Δεδομένου τώρα ότι οι συνιστώσες της στροφομής δέν μετατίθενται μεταξύ τους, μετατίθενται όμως με τό  $I^2$ , τό πλήρες σύστημα μεγεθών του προβλήματος θά μπορεί να περιέχει, εκτός από τη Χαμιλτονιανή, μόνο τό  $I^2$  και μία από τις συνιστώσες  $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$  (†). Ή συνήθης έκλογή είναι ή συνιστώσα  $l_z$  όποτε τό πλήρες σύστημα είναι ή τριάδα  $H$ ,  $I^2$ ,  $l_z$  ή όποια όρίζει μονοσήμαντα τις γνωστές μας ιδιοσυναρτήσεις  $\psi_{n/l/m} = R_{n/l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$  ενός κεντρικού δυναμικού. Σύμφωνα με τά προηγούμενα οι αριθμοί  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , μέσω των όποιων καθορίζονται οι ιδιοτιμές των διατηρησιμων μεγεθών  $H$ ,  $I^2$ ,  $l_z$ , είναι οι καλοί κβαντικοί αριθμοί του προβλήματος. "Αν επιπλέον τό σωματίδιο πού κινείται μέσα στό κεντρικό μας δυναμικό φέρει και έσωτερική στροφομή (σπίν) τότε στην τριάδα  $H$ ,  $I^2$ ,  $l_z$  θά πρέπει να προστεθούν και τά μεγέθη  $s^2$  και  $s_z$  τά όποια σίγουρα μετατίθενται με τά προηγούμενα αφού οι δύο ομάδες δρουν πάνω σε διαφορετικές μεταβλητές. (Στίς μεταβλητές θέσης ή πρώτη και στη μεταβλητή του σπίν ή δεύτερη). Οι καταστάσεις κίνησης του σωματιδίου θά χαρακτηρίζονται λοιπόν τώρα από την πεντάδα των καλών κβαντικών αριθμών  $n$ ,  $l$ ,  $s$ ,  $m_l$ ,  $m_s$  από την όποια όμως παραλείπεται συνήθως ό  $s$  μία και έχει την ίδια πάντα τιμή. (Γιά ένα δεδομένο είδος σωματιδίου, φυσικά).

Και έρχόμαστε τώρα στην περίπτωση όπου στό κεντρικό μας δυναμικό (στό δυναμικό Coulomb συγκεκριμένα) προστίθεται και ή σύζευξη σπίν-τροχαίς.

$$V_{LS} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}}{r^3}$$

Ποιοί θάβανι τώρα οι καλοί κβαντικοί αριθμοί του ατόμου; "Ας δοϋμε πρώτα δύο απ' αυτούς —τούς  $m_l$  και  $m_s$ — πού σίγουρα χάνουν αυτή την ιδιότητα. Γι' αυτό τό σκοπό χρειάζεται απλώς να υπολογίσουμε τούς μεταθέτες  $[l_z, V_{LS}]$  και  $[s_z, V_{LS}]$  και να δοϋμε αν βγαίνουν μηδέν ή όχι. Ή ζωή μας θά γίνει ευκολότερη αν παρατηρήσουμε ότι τό  $r^{-3}$  μετατίθεται με τό  $l_z$  (διότι είναι συνάρτηση μόνο του  $r$ ) και φυσικά με τό  $s_z$  τό όποιο δέν έχει καμμιά σχέση με τις χωρικές μεταβλητές. "Ετσι τό μόνο πού χρειάζεται είναι να υπολογίσουμε τούς μεταθέτες  $[l_z, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}]$ ,  $[s_z, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}]$  τό όποιο και θά κάνουμε ευθύς άμέσως για μία τυχούσα μάλιστα συνιστώσα  $l_i$  ή  $s_i$ . Θάχομε

$$[l_i, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] = [l_i, l_j s_j] = [l_i, l_j] s_j = i \epsilon_{ijk} l_k s_j = i(\mathbf{s} \times \mathbf{l})_i \quad (16)$$

(†) Ή χρήση δύο πολύ παραπλήσιων συμβόλων ( $l$  και  $l$ ) για τό μέγεθος της στροφομής έλπίζομε να μήν προκαλέσει σύγχυση στον άναγνώστη.

και παρόμοια

$$[s_i, I \cdot s] = i \epsilon_{ijk} l_j s_k = i(I \times s)_i \quad (17)$$

όποτε για τις συνιστώσες  $l_z$  και  $s_z$  ειδικά, θάβναι

$$[l_z, I \cdot s] = i(s_x l_y - s_y l_x) \quad , \quad [s_z, I \cdot s] = i(l_x s_y - l_y s_x) \quad (18)$$

τό όποιο, βέβαια, σημαίνει ότι τά  $l_z, s_z$  δέν μετατίθενται μέ τή σύζευξη σπιν-τροχιάς άρα ούτε και μέ τή νέα Χαμιλτονιανή τοῦ ατόμου. Δηλαδή παύουν νά είναι διατηρήσιμα μεγέθη και έπομένως οί ιδιοτιμές τους παύουν κι αυτές νά είναι καλοί κβαντικοί αριθμοί.

Όμως από τις (16) και (17) βγαινει κι ένα άλλο («θετικό» αυτή τή φορά) συμπέρασμα. Άν τις προσθέσουμε κατά μέλη (όποτε στην άριστερή πλευρά θά έμφανιστεί ό μεταθέτης τής i-συνιστώσας τής όλικής στροφορμής μέ τόν όρο  $I \cdot s$ ) θάχομε

$$[j_i, I \cdot s] = [l_i + s_i, I \cdot s] = i(s \times l)_i + i(I \times s)_i = 0 \quad (19)$$

όπου ό μηδενισμός τοῦ δευτέρου μέλους είναι άμεσο άποτέλεσμα τοῦ γεγονότος ότι οί διανυσματικοί τελεστές  $l$  και  $s$  μετατίθενται και έπομένως ισχύει και γι' αυτούς ή γνωστή ιδιότητα  $s \times l = -l \times s$  τοῦ έξωτερικού γινομένου τών συνήθων διανυσμάτων.

Τό άποτέλεσμα (19) είναι, βέβαια, πολύ καλόδεκτο. Αυτό πού μās λέει είναι ότι, παρά τήν μή διατήρηση τής τροχιακής στροφορμής και τοῦ σπιν, τό άθροισμά τους είναι μιά σταθερά τής κίνησης. Όπως πρέπει νά συμβαίνει σέ κάθε άπομονωμένο σύστημα, ή *όλική στροφορμή τοῦ ατόμου είναι ένα διατηρήσιμο μέγεθος*.

Όμως και οί μερικές στροφορμές  $l$  και  $s$  έχουν κάτι πού παραμένει άμετάβλητο μέ τό χρόνο· τό *μέγεθος τους*. Αυτό γίνεται άμέσως φανερό αν γράψομε τόν όρο  $I \cdot s$  σαν  $(j^2 - l^2 - s^2)/2$  όπου είναι πιά μιά συνάρτηση (γραμμική μάλιστα) τών μεγεθών  $j^2, l^2, s^2$  και άρα μετατίθεται μέ αυτά. (Γιά τό  $j^2$  αυτό βέβαια ήταν ήδη γνωστό από τήν (19)).

Τά διατηρήσιμα μεγέθη τοῦ ατόμου, μετά τήν προσθήκη τής μαγνητικής άλληλεπίδρασης σπιν και τροχιακής στροφορμής, είναι λοιπόν τά εξής

$$H, l^2, s^2, j^2, j_z$$

δηλαδή ή ένέργεια, τά μεγέθη τών μερικων στροφορμων και τής όλικής στροφορμής και ή z-συνιστώσα τής τελευταίας. Έπομένως οί καλοί κβαντικοί τοῦ ατόμου θάβναι τώρα οί

$$E, l, s, j, m_j$$

όπου στη θέση του  $E$  μπορούμε να βάλουμε κάποιο κύριο κβαντικό αριθμό  $n^*$  μόνο που τότε  $E$  δεν θα εξαρτάται, εν γένει, μόνο απ' αυτόν αλλά και απ' όλους τους υπόλοιπους πλην του  $m_j$ . (Οι ενεργειακές ιδιοτιμές ενός απομονωμένου ατόμου δεν μπορεί να εξαρτώνται από την κατεύθυνση του διανύσματος της ολικής στροφορμής, γιατί αυτό θα παραβίαζε την αρχή της ιστροπίας του χώρου).

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η σύζευξη σπίν-τροχιάς αλλάζει τους καλούς κβαντικούς αριθμούς του ατόμου και από την πεντάδα  $n, l, s, m_l, m_s$  μάς υποχρεώνει να περάσουμε στην  $n, l, s, j, m_j$  ώστε οι καταστάσεις μας να χαρακτηρίζονται από τις τιμές φυσικών μεγεθών που δεν μεταβάλλονται με το χρόνο. Βλέπομε δηλαδή τώρα ότι η αλλαγή βάσης  $\Psi_{n/s/m_l/m_s} \rightarrow \Psi_{n/s/j/m_j}$  που μάς επιβλήθηκε από το πρόγραμμα της εκφυλισμένης θεωρίας διαταραχών (διαγωνοποίηση της διαταραχής μέσα στον χώρο εκφυλισμού) εκφράζει μια πολύ πιο πρωταρχική φυσική απαίτηση: την απαίτηση ότι οι ατομικές καταστάσεις πρέπει να περιγράφονται με κυματοσυναρτήσεις που το φυσικό τους «περιεχόμενο» παραμένει χρονικά αμετάβλητο. Και αυτή η απαίτηση δεν ικανοποιείται από τις αρχικές ιδιοκαταστάσεις  $\Psi_{n/s/m_l/m_s}$  διότι τα διανύσματα  $l$  και  $s$ , παρότι σταθερού μήκους, αλλάζουν διαρκώς προσανατολισμό, όποτε οι προβολές τους  $hm_l$  και  $hm_s$  στον άξονα  $z$  μεταβάλλονται με το χρόνο.

Αξίζει να μελετήσουμε λίγο αυτή τη χρονική μεταβολή εφαρμόζοντας την κβαντική εξίσωση κίνησης των μέσων τιμών

$$i\hbar \frac{d\langle A \rangle}{dt} = \langle [A, H] \rangle$$

ή όποια για  $A = l_z$  και  $H = H_0 + V_{LS} = H_0 + \xi(r)l \cdot s$ , όπου  $\xi(r) = e^2/2m^2c^2r^3$ , δίνει

(\*) Η έννοια του «κύριου κβαντικού αριθμού» είναι διαρκώς πηγή έννοιολογικής σύγχυσης διότι μόνο στο άτομο του Ύδρογόνου αυτός ο αριθμός έχει μια απλή και αμφοιμονοσήμαντη σχέση με ένα συγκεκριμένο διατηρήσιμο μέγεθος όπως η ενέργεια. Σ' όλες τις άλλες περιπτώσεις το  $n$  απλώς αριθμεί τη σειρά των ενεργειακών σταθμών σε κάθε «ενεργό δυναμικό» που αντιστοιχεί σε δεδομένες σταθερές τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών του προβλήματος. Παραδείγματός χάρη σ' ένα κεντρικό δυναμικό χωρίς άλλες αλληλεπιδράσεις το ενεργό δυναμικό εξαρτάται μόνο από το  $l$  ενώ αν υπάρχει και σύζευξη σπίν τροχιάς περιέχονται και οι κβαντικοί αριθμοί  $j$  και  $s$ . (Για κάθε δεδομένη τριάδα αριθμών  $l, s, j$  το δυναμικό  $V_{LS}$  γίνεται ένα συνηθισμένο κεντρικό δυναμικό της μορφής  $V_{LS} \sim r^{-3}$ ). Έτσι λοιπόν για να καθορίσουμε την ενέργεια σ' ένα τέτοιο πρόβλημα χρειαζόμαστε αφ' ενός τους κβαντικούς αριθμούς που περιέχονται στο ενεργό δυναμικό, ώστε αυτό να είναι γνωστό, και μετά, για να πούμε σε ποιά στάθμη αυτού του δυναμικού βρισκόμαστε, θέλουμε έναν ακόμη αριθμό που να καθορίζει τη σειρά της. Έσ' αυτός ακριβώς ο αριθμός που χρειάζεται μαζί με τους άλλους για να προσδιοριστεί η ενέργεια του συστήματος φέρει το μεγαλοπρεπές όνομα «κύριος κβαντικός αριθμός» επειδή συνθέτει σ' ένα μοναδικό φυσικό σύστημα (το άτομο του Ύδρογόνου) να παίζει τον κύριο ρόλο!

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{d\langle l_i \rangle}{dt} &= \langle [l_i, H_0 + V_{LS}] \rangle = \langle [l_i, V_{LS}] \rangle \\
 &= \langle \xi(r) [l_i, l \cdot s] \rangle = i\hbar \langle \xi(r) (s \times l)_i \rangle \\
 \Rightarrow \frac{d\langle l \rangle}{dt} &= \langle \xi(r) s \times l \rangle = \langle \xi(r) \rangle \cdot \langle s \rangle \times \langle l \rangle \tag{20}
 \end{aligned}$$

όπου η μέση τιμή του γινομένου  $\xi(r)s \times l$  γράφτηκε σαν γινόμενο τριών μέσων τιμών, διότι οι καταστάσεις  $\psi_{n/l/m_s/m_l} = R_{n/l}(r) \cdot Y_l^m(\Omega) \cdot X_s^{m_s}(\mu)$  έχουν κι αυτές τή μορφή ενός γινομένου στο όποιο ό κάθε παράγοντας εξαρτάται μόνο από τις μεταβλητές πάνω στις όποιες δρᾶ ό κάθε παράγοντας του τελεστή  $\xi(r)s \times l$ . Και είναι προφανές, βέβαια, ότι ή κάθε μερική μέση τιμή στην (20) άφορᾶ μόνο τις σχετικές, ως προς τόν αντίστοιχο τελεστή, μεταβλητές. Παραδείγματος χάρη για τή μέση τιμή  $\langle \xi(r) \rangle$  θᾶναι

$$\langle \xi(r) \rangle = \xi_{nl} = \int_0^\infty R_{n/l}^2 \xi(r) r^2 dr$$

όπότε ή (20) θᾶ γράφεται

$$\frac{d\langle l \rangle}{dt} = \xi_{nl} \langle s \rangle \times \langle l \rangle$$

ή ισοδύναμα

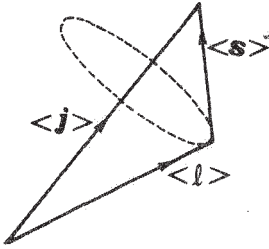
$$\frac{d\langle l \rangle}{dt} = \xi_{nl} \langle j \rangle \times \langle l \rangle \tag{21}$$

όπου, βέβαια, χρησιμοποιήσαμε τήν ταυτότητα  $\langle l \rangle \times \langle l \rangle = 0(*)$  για νά άντικαταστήσομε τό  $\langle s \rangle$  μέ  $\langle s \rangle + \langle l \rangle = \langle s+l \rangle = \langle j \rangle$ .

Ἡ ἐξίσωση (21) δέν εἶναι παρά ή πασίγνωστη ἐξίσωση τῆς χρονικῆς μεταβολῆς ενός διάνυσματος πού ἔκτελεῖ μεταπτωτική κίνηση γύρω από ένα σταθερό ἄξονα. Ἐδῶ αὐτός ό ἄξονας ὀρίζεται από τό σταθερό διάνυσμα  $\langle j \rangle$  τῆς μέσης ὀλικῆς στροφορμῆς, ἐνῶ ή γωνιακή ταχύτητα τῆς περιστροφῆς θᾶ δίδεται από τή σχέση

$$\omega = \xi_{nl} |\langle j \rangle|$$

Τό διάνυσμα  $\langle l \rangle$  δέν παραμένει λοιπόν σταθερό (αὐτό μᾶς ἦταν ἤδη γνωστό) ἀλλά ἔκτελεῖ μεταπτωτική κίνηση γύρω από τό ἀκίνητο διάνυσμα  $\langle j \rangle$  τῆς ὀλικῆς στροφορμῆς του ἀτόμου. Τήν ἴδια ἀκριβῶς κίνηση ἔκτελεῖ καί τό μέσο διάνυσμα  $\langle s \rangle$  του σπίν, ὅπως μπορεί νά δεῖ ὀμόνος του ό ἀναγνώστης. Ἡ χρονική μεταβολή τῶν μέσων τιμῶν  $\langle l \rangle$  καί  $\langle s \rangle$  θᾶ ἀποδίδεται λοιπόν παραστατικά από ένα σχῆμα σαν τό 4.



Σχῆμα 4

Αὐτὴ ἡ ἀπεικόνιση εἶναι γνωστὴ σάν τό διανυσματικό μοντέλο τοῦ ἀτόμου καί ἀξίζει αὐτὴ τὴν ἰδιαίτερη ὀνομασία διότι ἂν χρησιμοποιηθεῖ ἔξυπνα μπορεῖ νά ὀδηγήσει σέ ποσοτικές σχέσεις πού ἡ ἐξαγωγή καί ἡ κατανόησή τους θάταν ἀλλοιῶς πολὺ πῖό δύσκολη. Τέτοιου εἴδους χρῆση τοῦ διανυσματικοῦ μοντέλου θά γίνει ἀργότερα.

(\*) Καί σημειώστε μ' αὐτὴ τὴν εὐκαιρία ὅτι ἡ σχέση  $A \times A = 0$  ἰσχύει μόνο γιά συνήθη διανύσματα (καί τέτοια εἶναι οἱ μέσες τιμές  $\langle l \rangle$ ,  $\langle s \rangle$ ) ἢ γιά διανυσματικούς τελεστές μέ μετατιθέμενες συνιστώσες. Ὅμως γιά τελεστές ὅπως π.χ. ὁ  $l$  εἶναι  $l \times l \neq 0$ . Συγκεκριμένα λόγω τῶν μεταθετικῶν σχέσεων  $[l_i, l_j] = i\hbar \epsilon_{ijk}$  θάβαναι

$$l \times l = i\hbar l$$