

## Πειραματικές και υπολογιστικές πλευρές του φαινομένου Stark

Από πειραματική άποψη ο απλούστερος τρόπος παρατήρησης και μελέτης του φαινομένου Stark είναι, βέβαια, εκείνος του φαινομένου Zeeman. Δηλαδή μέσω του διαχωρισμού των φασματικών γραμμών του ατόμου κατά την τοποθέτησή του σ' ένα ηλεκτρικό πεδίο. Στην περίπτωση μας παραδείγματος χάρη ή φασματική γραμμή  $n = 2 \rightarrow n = 1$  θά εμφανιστεί τριπλή, με τις δύο νέες γραμμές συμμετρικά τοποθετημένες ως προς την αρχική και σε μεταξύ τους απόσταση  $\Delta\nu = 6ea_0E/h$ . Το γεγονός βέβαια ότι τα νέα επίπεδα  $E_0 \pm A$  που προκύπτουν από την άρση του εκφυλισμού περιγράφονται από τις καταστάσεις  $(\psi_{2s} \pm \psi_{2p_z})/\sqrt{2}$ , που είναι μίγματα καταστάσεων διαφορετικού  $l$ , ίσως δημιουργήσει απορίες στον αναγνώστη ως προς τον τρόπο εφαρμογής των κανόνων επιλογής  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Η απάντηση είναι ότι στη συζητούμενη μετάβαση συμμετέχει μόνο εκείνη ή συνιστώσα του μίγματος που επιτρέπεται από τους κανόνες επιλογής. Δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση μόνο ή  $\psi_{2p_z}$ .

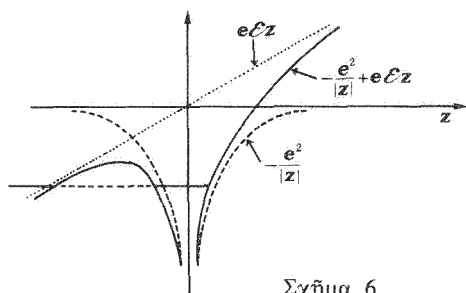
Ας δούμε τώρα ποιό είναι τό μέγεθος τής μετατόπισης Stark για τά χρησιμοποιούμενα εργαστηριακά πεδία. Μιά βασική προκαταρκτική παρατήρηση είναι ότι αυτά τά ηλεκτρικά πεδία θάβαι κατά πολύ ασθενέστερα απ' εκείνα που δέχονται τά ηλεκτρόνια στά άτομα, γιατί άλλοιώς θά προκαλούνταν ιονισμός είτε του διηλεκτρικού μέσου τής χρησιμοποιούμενης διάταξης είτε του μεταλλικού υλικού των όπλισμών της. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στό άτομο του Ύδρογόνου (που θάβαι βέβαια αντίπροσωπευτική και για τά εξωτερικά ηλεκτρόνια των άλλων ατόμων) δέν είναι δύσκολο νά βρεθεί και μάλιστα κατ' εθεθίαν σε τεχνικές μονάδες (V/m). Πράγματι θάχομε

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \frac{e}{a_0^2} = \frac{1}{e} \left( \frac{e^2}{a_0} \right) \cdot \frac{1}{a_0} = \frac{1}{e} (27,2eV) \cdot \frac{1}{10^{-10}m} \\ \Rightarrow \mathcal{E} &= 27,2 \cdot 10^{10} \frac{V}{m} \sim 10^{11} \frac{V}{m} \end{aligned} \quad (11)$$

όπου βέβαια πήραμε υπ' όψη τόν όρισμό του ηλεκτρονιοβόλτ και θέσαμε  $eV/e = V$ . Συγκρινόμενα μέ την τιμή (11) τά μακροσκοπικά ηλεκτρικά πεδία είναι εξαιρετικά ασθενή. Ένας τρόπος νά βγάξει κανείς στά γρήγορα μία τυπική τάξη μεγέθους των μακροσκοπικών πεδίων είναι νά φέρνει στό νοϋ του τή συνηθέστατη περίπτωση ενός πυκνωτή μέ τάση δικτύου (220V) και απόσταση όπλισμών τής τάξεως του 1mm. Τό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των πλακών θάβαι τότε 220.000 V/m και αυτή περίπου είναι ή τάξη μεγέθους των μάλλον ασθενών πεδίων που χρησιμοποιούνται στό εργαστή-

ριο. Τά ισχυρά εργαστηριακά πεδία έχουν συνήθως, πολύ μεγαλύτερη ένταση. Μιά τιμή γύρω στα  $50 \cdot 10^6 \text{V/m} = 50 \text{MV/m}$  θεωρείται τυπική, χωρίς να είναι ασυνήθεις και τιμές που πλησιάζουν το γιγαβόλτ ανά μέτρο ( $\text{GV/m}$ ). Το σίγουρο πάντως είναι ότι αυτά τα πεδία θάναί πολύ ασθενέστερα (κατά 3-4 τάξεις μεγέθους) από τα αντίστοιχα ατομικά όποτε ή θεώρησή τους σάν διαταραχών είναι απόλυτα δικαιολογημένη. Ταυτόχρονα, δεδομένης τής ακρίβειας τών φασματοσκοπικών παρατηρήσεων ( $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-10}$ !) οί μετατοπίσεις Stark, όπως και οί αντίστοιχες γιά τό φαινόμενο Zeeman, είναι άνετώτατα παρατηρήσιμες.

Απομένει νά αναφερθοῦμε σέ μία πολύ ενδιαφέρουσα (θεωρητικά και πειραματικά) ιδιοτυπία του φαινομένου Stark ή όποία δέν άπαντάται στό φαινόμενο Zeeman. Η πηγή αυτής τής ιδιοτυπίας γίνεται άμέσως έμφανής από τό σχήμα 6 όπου έχει σχεδιαστεί τό όλικό δυναμικό  $V = (-e^2/r) + eEz$  κατά μήκος του άξονα z.



Σχήμα 6

Τό προφανές χαρακτηριστικό αυτού του δυναμικού είναι ότι δέν μπορεί νά κρατήσει τό ήλεκτρονίο σέ δέσμια κατάσταση άφού τό τελευταίο είναι σέ θέση νά διαφύγει στό  $-\infty$  μέσω ενός πεπερασμένου (και έπομένως κβαντομηχανικά διαβατού) φράγματος δυναμικού. Μέ άλλα λόγια τό φά-

σμα του προβλήματος μας είναι, στην πραγματικότητα, συνεχές! Όμως από πρακτική άποψη τά πράγματα δέν είναι και τόσο δραματικά. Γιά ασθενή ή ενδιάμεσα ήλεκτρικά πεδία τό φράγμα δυναμικού είναι τόσο πλατύ ώστε ή πιθανότητα διαφυγής του ήλεκτρονίου είναι φανταστικά μικρή. Δηλαδή οί δέσμιες καταστάσεις παραμένουν πρακτικά δέσμιες αλλά μέ ένα πεπερασμένο χρόνο ζωής(\*) ό όποιος μόνο γιά πολύ ισχυρά πεδία γίνεται τέτοιος ώστε νά είναι παρατηρήσιμη ή διαφυγή του ήλεκτρονίου και ό συνακόλουθος ίονισμός του άτόμου. Τό φαινόμενο εκδηλώνεται και φασματοσκοπικά διότι διαφεύγουν πρώτα τά ήλεκτρόνια τών διεγερμένων καταστάσεων και ή σχετική έλάττωση πληθυσμού προκαλεί τήν έξασθένηση τών φασματικών γραμμών μέ τή μικρότερη συχνότητα οί όποιες όφείλονται προφανώς στίς μεταβάσεις από τίς πιό διεγερμένες καταστάσεις.

**Γενικά ύπολογιστικά «διδάγματα»:** Ποιές καταστάσεις άναμιγνύονται από μία διαταραχή και ποιές όχι.

Πρίν προχωρήσουμε στην έξέταση του φαινομένου Stark γιά τή στάθμη

(\*) Τέτοιες καταστάσεις όνομάζονται συνήθως «μετασταθείς».

$n=3$ , ή οποία παρουσιάζει και τό μεγαλύτερο πειραματικό ενδιαφέρον(†), είναι αναγκαίο ν' ανοίξομε μιά παρένθεση γιά νά συζητήσομε όρισμένες «τεχνικές» πλευρές τοῦ προηγούμενου ὑπολογισμοῦ οἱ ὁποῖες ἔχουν μιά γενικότερη σημασία. Τό θέμα πού θά μᾶς ἀπασχολήσει εἶναι οἱ ὑπολογιστικές ἀπλοποιήσεις τίς ὁποῖες ἐπιδέχεται ἡ ἐκφυλισμένη θεωρία διαταραχῶν στήν ἀρκετά συνήθη περίπτωση πού ἡ διαταρακτική μήτρα  $V$  ἔχει τή γενική μορφή

$$V = \begin{pmatrix} \boxed{\text{---}} & & & 0 \\ & \boxed{\text{---}} & & \\ & & \boxed{\text{---}} & \\ 0 & & & \boxed{\text{---}} \end{pmatrix} \quad (12)$$

ὅπου ὅλα τά μή μηδενικά στοιχεῖα εἶναι συγκεντρωμένα σέ μιά ἀλυσίδα τετραγώνων γύρω ἀπό τήν κύρια διαγώνιο, ἐξ οὗ καί ὁ Ἀγγλικός ὄρος "block diagonal form". Ἐνας ἄλλος τρόπος νά δεῖ κανεῖς τή μορφή (12) εἶναι νά θεωρήσει ὅτι προέρχεται ἀπό τή διαγώνια μήτρα

$$V = \begin{pmatrix} V_1 & & 0 \\ & V_2 & \\ 0 & & V_3 & \\ & & & V_4 \end{pmatrix}$$

μέ «προαγωγή» τῶν διαγώνιων τῆς στοιχείων  $V_1, V_2, V_3, V_4$  σέ τετραγωνικές μῆτρες τῆς κατάλληλης διάστασης. Ἰδωμένη μ' αὐτό τόν τρόπο ἡ μορφή (12) θά μπορούσε νά ἀποκληθεῖ *μητροδιαγώνια μορφή* πού εἶναι ἴσως μιά ἀνεκτή ἀπόδοση στά Ἑλληνικά τοῦ Ἀγγλικοῦ ὄρου "block-diagonal form".

Γιά τούς σκοπούς τῆς περαιτέρω συζήτησης θά ὑποθέσομε τώρα ὅτι ἡ διαταρακτική μήτρα  $V$  ἔχει τήν ἀπλούστερη μητροδιαγώνια μορφή. Ἀποτελεῖται δηλαδή ἀπό δύο μόνο τετραγωνικές «υπομῆτρες»  $V_1$  καί  $V_2$  διαστάσεων  $n$  καί  $m$  ἀντίστοιχα, ὅπως στή σχέση (13) πού δέν εἶναι παρά ἡ ἐξίσωση ἰδιοτιμῶν μιᾶς τέτοιας μῆτρας

$$\begin{pmatrix} \boxed{V_1} & 0 \\ 0 & \boxed{V_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ c_{n+1} \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ c_{n+1} \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} \quad (13)$$

(†) Οἱ λόγοι θά συζητηθοῦν σέ λίγο.

Από την (13) μπορεί να δει άμεσα ο αναγνώστης ότι η εξίσωση ιδιοτιμών διασπάζεται στις ακόλουθες δύο

$$\left( \begin{array}{c} \boxed{V_1} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \right) \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}, \quad \left( \begin{array}{c} \boxed{V_2} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \right) \begin{pmatrix} c_{n+1} \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_{n+1} \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

δηλαδή μία για κάθε υπομήτρα της αρχικής. Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι η διαγωνοποίηση της αρχικής «μεγάλης» μήτρας ανάγεται στη διαγωνοποίηση δύο μικρότερων μητρών τό όποιο, βέβαια, είναι μία σημαντική άπλοποίηση του προβλήματος. Έτσι, παραδείγματος χάρη, οι πρώτης τάξεως διορθώσεις  $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n, \varepsilon_{n+1} \dots \varepsilon_N$  στην ενέργεια της αδιατάρακτης εκφυλισμένης στάθμης, θά προκύψουν σάν ρίζες τών δύο χαρακτηριστικών πολυωνύμων

$$\sigma_1(\varepsilon) = \det(V_1 - \varepsilon I), \quad \sigma_2(\varepsilon) = \det(V_2 - \varepsilon I)$$

έκ τών όποιών τό πρώτο είναι βαθμού  $n$  (όση καί ή διάσταση της μήτρας  $V_1$ ) καί θά δώσει τις  $n$  πρώτες διορθώσεις  $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n$  ενώ τό δεύτερο πολυώνυμο, πού είναι βαθμού  $m = N - n$ , θά δώσει τις υπόλοιπες ( $\varepsilon_{n+1}, \dots \varepsilon_N$ ). Έξ ίσου δραστική είναι καί ή άπλοποίηση στόν ύπολογισμό τών ιδιοδιανυσμάτων  $C = (c_1, \dots, c_N)$  της μήτρας  $V$  τών όποιών οι συντεταγμένες  $c_1 \dots c_N$  άντιστοιχούν, όπως ξέρομε, στους συντελεστές τών γραμμικών συνδυασμών  $c_1 \psi_1^{(0)} + \dots + c_N \psi_N^{(0)}$  πού δίνουν τις νέες ιδιοκαταστάσεις συναρτήσεϊ τών παλιών. Πάλι λόγω της μητροδιαγώνιας μορφής της μήτρας  $V$  είναι φανερό ότι τά ιδιοδιανύσματα  $C$  πού άντιστοιχούν στις  $n$  ιδιοτιμές  $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_n$  της υπομήτρας  $V_1$  θάναι όπως στην περίπτωση (α) του σχήματος 7, ενώ τά ιδιοδιανύσματα  $C$  πού άντιστοιχούν στις ιδιοτιμές  $\varepsilon_{n+1} \dots \varepsilon_N$  της δεύτερης υπομήτρας, θάναι όπως στην περίπτωση (β).

$$C = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad \Bigg| \quad C = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ c_{n+1} \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

(α): Ίδιοτιμές  $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$       (β): Ίδιοτιμές  $\varepsilon_{n+1}, \dots, \varepsilon_N$

Σχήμα 7

Μέ άλλα λόγια τά πλήρη ιδιοδιανύσματα C κατασκευάζονται από τά ιδιοδιανύσματα τών υπομητρών  $V_1$  καί  $V_2$  βάζοντας μηδέν σ' όλες τις υπόλοιπες θέσεις. Τό ότι μ' αυτό τόν τρόπο παίρνομε ιδιοδιανύσματα τής πλήρους μήτρας V φαίνεται άμέσως μέ αντικατάσταση στην πλήρη εξίσωση ιδιοτιμών (13). Συμπεραίνομε λοιπόν ότι οι n πρώτες ιδιοσυναρτήσεις θάχουν τή μορφή

$$\psi = c_1\psi_1^{(0)} + \dots + c_n\psi_n^{(0)}$$

όπου ( $c_1, \dots, c_n$ ) καθένα από τά ιδιοδιανύσματα τής μήτρας  $V_1$ , ενώ οι υπόλοιπες  $N-n$  θά γράφονται σαν

$$\psi = c_{n+1}\psi_{n+1}^{(0)} + \dots + c_N\psi_N^{(0)}$$

όπου, βέβαια, τό ( $c_{n+1}, \dots, c_N$ ) είναι ένα ιδιοδιάνυσμα τής μήτρας  $V_2$ . Βλέπομε δηλαδή ότι τά n πρώτα ενεργειακά επίπεδα πού προκύπτουν από τήν άρση του έκφυλισμού προέρχονται από ανάμειξη μόνο τών n πρώτων έκφυλισμένων καταστάσεων ενώ τά υπόλοιπα  $N-n$  από ανάμειξη όλων τών άλλων. Στην πρώτη ομάδα τούς συντελεστές ανάμειξης τούς καθορίζει ή υπομήτρα  $V_1$  καί στη δεύτερη ή υπομήτρα  $V_2$ . Η μητροδιαγώνια μορφή (13) σημαίνει λοιπόν ότι ό χώρος τών έκφυλισμένων καταστάσεων διασπάται σε δύο υπόχωρους τούς οποίους ή διαταραχή V δέν αναμιγνύει καί επομένως ή διαγωνοποίησή της μπορεί νά γίνει στόν καθένα χωριστά ανεξάρτητα από τήν ύπαρξη του άλλου. Μέ άλλα λόγια, ή έκφυλισμένη θεωρία διαταραχών μπορεί νά εφαρμοστεί χωριστά για κάθε υποομάδα καταστάσεων πού αναμιγνύονται μεταξύ τους αλλά όχι μέ τις υπόλοιπες.

Στήν περίπτωση του φαινομένου Stark για  $n=2$ , ή εφαρμογή τών παραπάνω ιδεών είναι άμεση. Από τούς κανόνες επιλογής  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  φαίνεται άμέσως ότι ενώ οι καταστάσεις  $\psi_1 = \psi_{200}$  καί  $\psi_2 = \psi_{210}$  θά αναμιχθούν μεταξύ τους οι  $\psi_3 = \psi_{211}$  καί  $\psi_4 = \psi_{21,-1}$  δέν θά αναμιχθούν ούτε μέ τις προηγούμενες αλλά ούτε καί ανάμεσά τους. Αυτό σημαίνει ότι μπορούμε νά περιοριστούμε έξ αρχής στόν διδιάστατο υπόχωρο τών καταστάσεων  $\psi_1$  καί  $\psi_2$  όπου ή μήτρα διαταραχής έχει τήν  $2 \times 2$  μορφή

$$V = \begin{pmatrix} 0 & A \\ A & 0 \end{pmatrix}$$

τής οποίας ή διαγωνοποίηση δίνει άμέσως τήν νέα μη έκφυλισμένη διάσταθμών  $E_0 \pm A$ . Όσο για τις μη αναμιγνυόμενες καταστάσεις  $\psi_3$  καί  $\psi_4$  είναι πάλι προφανές ότι κάθε μία πρέπει νά εξεταστεί χωριστά κι άφου πρόκειται πιά για μονοδιάστατους υπόχωρους δέν έχομε παρά νά υπολογίσουμε τις μέσες τιμές  $\epsilon_3 = V_{33} = (\psi_3, V\psi_3)$  καί  $\epsilon_4 = V_{44} = (\psi_4, V\psi_4)$  καί

βάσει αὐτῶν νά «μετατοπίσομε» τά ἀντίστοιχα ἐνεργειακά ἐπίπεδα. Ὅμως ἐδῶ —λόγω τῶν κανόνων ἐπιλογῆς πάλι— εἶναι  $V_{33} = V_{44} = 0$ , ὁπότε τά ἐνεργειακά ἐπίπεδα θά ναι τελικά ὅπως στό σχῆμα 5.

### Τό φαινόμενο Stark γιά $n = 3$

Πολύ πιό ἐμφανῆς ὅμως εἶναι ἡ ὑπολογιστική ἀπλοποίηση στήν περίπτωση τοῦ φαινομένου Stark γιά  $n=3$  ὅπου ὁ ἀριθμός τῶν ἐκφυλισμένων καταστάσεων εἶναι ἐννέα καί θάχαμε νά διαγωνοποιήσομε μιά  $9 \times 9$  μήτρα! Ὅμως μέ ἐφαρμογή τῶν προηγούμενων ἰδεῶν βλέπει κανεῖς ὅτι αὐτές ὁ ἐννέα καταστάσεις χωρίζονται ἀμέσως στίς ἀκόλουθες *ἀνεξάρτητες ομάδες*

$$(\Psi_{300}, \Psi_{310}, \Psi_{320}); (\Psi_{311}, \Psi_{321}); (\Psi_{31,-1}, \Psi_{32,-1}); (\Psi_{322}); (\Psi_{32,-2})$$

τίς ὁποῖες ἡ διαταραχή ἀνακατεύει «ἐσωτερικά» ἀλλά ὄχι μεταξύ τους. Ἔτσι τό πρόβλημά μας ἀνάχθηκε πάραυτα σέ ἓνα μέ τρεῖς μόνο καταστάσεις (πρώτη ομάδα) σέ δύο ἄλλα μέ δύο καταστάσεις τό καθένα (δεύτερη καί τρίτη ομάδα) καί τέλος σέ δύο τετριμμένα μέ μία μόνο κατάσταση. Τά δύο τελευταῖα δέν ἀπαιτοῦν κανένα περαιτέρω ὑπολογισμό διότι καί στίς δύο περιπτώσεις ἡ μέση τιμή τῆς διαταραχῆς εἶναι μηδέν ὁπότε οἱ ἀντίστοιχες ἐκφυλισμένες στάθμες θά παραμείνουν ἀμετακίνητες στήν ἀρχική τους θέση. Ξέρομε λοιπόν ἤδη ὅτι δέν θά ὑπάρξει πλήρης ἄρση τοῦ ἐκφυλισμοῦ ἀφοῦ δύο ἀπό τίς ἐννέα καταστάσεις δέν θά ὑποστοῦν καμμία μετατόπιση.

Τό ἐνδιαφέρον εἶναι ὅτι μποροῦμε νά βγάλομε κι ἄλλα παρόμοια συμπεράσματα χωρίς κανένα ὑπολογισμό. Παρατηρεῖστε, παραδείγματος χάρι, ὅτι οἱ καταστάσεις τῆς δευτέρας καί τρίτης ομάδας διαφέρουν μόνο ὡς πρός τό πρόσημο τοῦ μαγνητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ  $m$  τό ὁποῖο ὅμως δέν ἐπηρεάζει τήν τιμή τοῦ μή διαγώνιου στοιχείου μήτρας  $V_{12} = (\psi_1, V\psi_2)$  τό ὁποῖο θά ναι ἔτσι κοινό καί στίς δύο περιπτώσεις. Αὐτό, σέ συνδυασμό μέ τό γεγονός ὅτι τά διαγώνια στοιχεῖα εἶναι μηδέν μάς λέει ἀμέσως ὅτι καί στούς δύο ὑπόχωρους ἡ διαταρακτική μήτρα θάχει τήν κοινή μορφή

$$V = \begin{pmatrix} 0 & B \\ B & 0 \end{pmatrix}$$

ὁπότε κοινή θά εἶναι καί ἡ προκαλούμενη ἐνεργειακή μετατόπιση. Μέ ἄλλα λόγια, καί ἀπό τίς δύο ομάδες καταστάσεων θά προκύψουν οἱ δύο στάθμες  $E_0 \pm B$  οἱ ὁποῖες θά ναι ἔτσι διπλᾶ ἐκφυλισμένες.

Ἀπομένει νά δοῦμε τί στάθμες θά προκύψουν ἀπό τήν πρώτη ομάδα καταστάσεων ὅπου ἡ μήτρα διαταραχῆς ἔχει τώρα τή μορφή

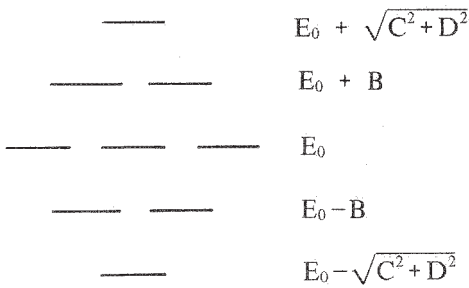


$$V = \begin{pmatrix} 0 & C & 0 \\ C & 0 & D \\ 0 & D & 0 \end{pmatrix} \tag{14}$$

μέ μόνα μη μηδενικά στοιχεία τά  $V_{12} = V_{21} = C$  καί  $V_{23} = V_{32} = D$  πού συνδέουν τήν πρώτη μέ τή δεύτερη καί τή δεύτερη μέ τήν τρίτη κατάσταση όπου ή διαφορά στροφορμής  $\Delta l$  εἶναι ἴση μέ ἕνα. Ἐάν θυμηθοῦμε τώρα ὅτι ή ὀρίζουσα καί τό ἴχνος μιᾶς μήτρας ἰσοῦνται μέ τό γινόμενο καί τό ἄθροισμα τῶν ιδιοτιμῶν της ἀντίστοιχα, τότε βλέπομε ἀμέσως ὅτι ή μήτρα (14) θᾶχει μιᾶ μηδενική ιδιοτιμή καί δύο ἄλλες ἴσες καί ἀντίθετες. Ἐπομένως οἱ στάθμες πού θά δημιουργηθοῦν ἀπό τήν ἄρση τοῦ ἐκφυλισμοῦ τῆς πρώτης τριάδας καταστάσεων θάναί οἱ

$$E_0 \quad \text{καί} \quad E_0 \pm \varepsilon$$

ὅπου  $\varepsilon$  ή θετική μη μηδενική ιδιοτιμή τῆς μήτρας (14) ή ὁποία, ὅπως μπορεῖτε εὐκόλα νά δεῖτε, ἰσοῦται μέ  $\sqrt{C^2 + D^2}$ . Τό τελικό μας συμπέρασμα, ὡς πρὸς τή διάταξη τῶν νέων σταθμῶν καί τόν ἀπομένοντα ἐκφυλισμό, δείχνεται καθαρά στό σχῆμα 8 ὅπου, βέβαια, ὑποθέσαμε ὅτι  $B > 0$  καί  $\sqrt{C^2 + D^2} > B$ . Ὅπως βλέπετε, τρεῖς στάθμες παρέμειναν ἀμετακίνητες στήν ἀρχική τους θέση  $E_0$ , δύο μετακινήθηκαν πρὸς τά πάνω κατὰ  $B$ , ἄλλες τόσες πρὸς τά κάτω κατὰ τό ἴδιο ποσό, ἐνῶ οἱ ἀκραῖες στάθμες  $E_0 \pm \sqrt{C^2 + D^2}$



Σχῆμα 8

εἶναι μονῆς προέλευσης καί ἐπομένως δέν ἔχουν ἀπομένοντα ἐκφυλισμό. Τό σύνολο τῶν νέων ἐνεργειακῶν ἐπιπέδων εἶναι προφανῶς πέντε (συμπεριλαμβανομένης καί τῆς μεσαίας) ἐνῶ τό πλῆθος τῶν καταστάσεων εἶναι, ὅπως καί πρῖν, ἴσο μέ ἑννέα.

Γιά νά προχωρήσομε σέ λεπτομερέστερη ἀνάλυση οἱ τιμές τῶν στοιχείων μήτρας  $B, C, D$  εἶναι ἀπαραίτητες. Καί εἶναι μιᾶ καλή ἄσκηση γιά τόν ἀναγνώστη νά δεῖξει ὅτι

$$B = \mathcal{E}(\psi_{311}, z\psi_{321}) = \mathcal{E}(\psi_{31,-1}, z\psi_{32,-1}) = \frac{9}{2} \mathcal{E} \tag{15}$$

$$C = \mathcal{E}(\psi_{300}, z\psi_{310}) = 9 \sqrt{\frac{2}{3}} \mathcal{E} \quad , \quad D = \mathcal{E}(\psi_{310}, z\psi_{320}) = \frac{9}{\sqrt{3}} \mathcal{E} \tag{16}$$

$$\Rightarrow \sqrt{C^2 + D^2} = 9\mathcal{E} \tag{17}$$

όπου όλα τα αποτελέσματα είναι σε άτομικές μονάδες. Όπως βλέπετε το φαινόμενο Stark είναι πολύ πιο έντονο στη στάθμη  $n=3$  απ' ό τι στη  $n=2$ . Στη δεύτερη περίπτωση ( $n=2$ ) είχαμε βρεί ότι η απόσταση ανάμεσα στις άκρσιες στάθμες είναι  $6\mathcal{E}$  ενώ τώρα έχει γίνει  $2(9\mathcal{E}) = 18\mathcal{E}$ . Και ο λόγος είναι απλός. Όσο μεγαλύτερο είναι τό  $n$  τόσο πιο εκτεταμένες είναι οι κυματοσυναρτήσεις και άρα τόσο μεγαλύτερες οι διπολικές ροπές των «ύβριδιών» που προκύπτουν από τήν ανάμιξη των καταστάσεων διαφορετικού  $l$ . Έπομένως ή άλληλεπίδραση με τό ήλεκτρικό πεδίο θά γίνεται διαρκώς ισχυρότερη και ή προκαλούμενη άρση του Ύδρογονικού έκφυλισμού όλοένα και μεγαλύτερη. Οι άνωτερες διεγερμένες καταστάσεις παρουσιάζουν λοιπόν σαφή πλεονεκτήματα για τήν πειραματική μελέτη του φαινομένου Stark, κι αυτός είναι ένας από τους λόγους που μς παρακίνησε νά εξετάσουμε και τήν περίπτωση  $n=3$ . Όμως ειδικά ή στάθμη  $n=3$  έχει κι ένα πολύ σοβαρότερο πλεονέκτημα. Η συχνότητα που αντιστοιχεί στη μετάβαση  $n=3 \rightarrow n=2$  πέφτει στην περιοχή του όρατου φωτός. Πρόκειται για τήν περίφημη κόκκινη γραμμή  $H_\alpha$ (\*) απ' όπου αρχίζει ή σειρά Balmer ( $n \geq 3 \rightarrow n=2$ ) ή όποία βέβαια μελετήθηκε πρώτη άκριβώς γιατί οι κύριες γραμμές της ( $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ ) πέφτουν στην περιοχή του όρατου φωτός και επομένως είναι παρατηρήσιμες με τά απλούστερα δυνατά μέσα. (Οι άλλες φασματικές σειρές του άτόμου πέφτουν ή στο υπεριώδες (σειρά Lyman:  $n \geq 2 \rightarrow n=1$ ) ή στο κοντινό υπέρυθρο (σειρά Paschen-Ritz:  $n \geq 4 \rightarrow n=3$ , σειρά Brackett:  $n \geq 5 \rightarrow n=4$  κ.ο.κ.). Η στάθμη  $n=3$  είναι λοιπόν ενδιαφέρουσα από πλευράς φαινομένου Stark άκριβώς διότι μς παρέχει τή δυνατότητα νά δούμε τήν διάσπαση των φασματικών γραμμών στην περιοχή του όρατου φωτός.(†) Παραδείγματος χάρη ή κόκκινη γραμμή  $H_\alpha$  θά χωριστεί σε τόσες συνιστώσες όσο είναι τό πλήθος των επιτρεπόμενων μεταβάσεων από τήν πεντάδα σταθμών με  $n=3$  στην τριάδα σταθμών με  $n=2$ . Και δεδομένου ότι οι ιδιοκαταστάσεις των σταθμών Stark είναι μίγματα καταστάσεων με στροφορμές  $l=0, 1, 2$  κάποια από τις συνιστώσες του μίγματος θά ίκανοποιεί τόν κανόνα επιλογής  $\Delta l=1$  και επομένως όλες οι μεταβάσεις θά επιτρέπονται. Πρόκειται για μία εύλογη σκέψη που επιβεβαιώνεται από συγκεκριμένη άνάλυση με βάση τις εκφράσεις των ιδιοσυναρτήσεων που θά δοθούν σε λίγο. Άς σημειώσουμε άκόμα ότι, λόγω των αποτελεσμάτων (15), (16) και (17), οι στάθμες της πεντάδας θά είναι ίσαπέχουσες με άμοιβαία απόσταση  $4,5 \mathcal{E}$  που είναι μιάμιση φορά μεγαλύ-

(\*) Μήκος κύματος  $\lambda_\alpha = 6562,793 \text{ \AA}$

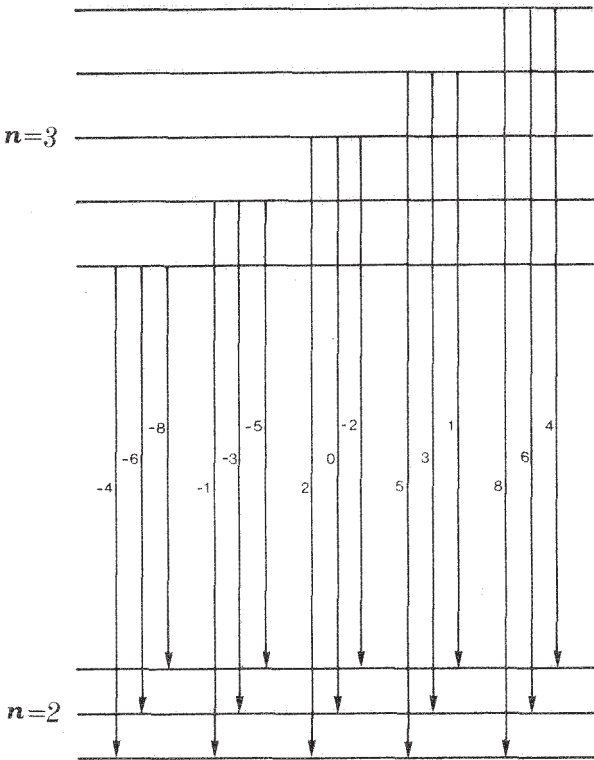
(†) Αυτό, βέβαια, είναι και ο λόγος για τόν όποιο τό φαινόμενο Stark της σειράς Balmer (και ειδικότερα της γραμμής  $H_\alpha$ ) ήταν από τά πρώτα που μελετήθηκαν με τή Νέα Κβαντομηχανική και οι θεωρητικές προβλέψεις υποβλήθηκαν σε ένδελεχη πειραματικό έλεγχο. Η κλασική σχετική έργασία άνήκει στον Schrödinger και δημοσιεύθηκε τό 1926 άμέσως μετά τήν όμάνυμη έξίσωση και τήν εφαρμογή της στο άτομο του Ύδρογόνου.



τερη από την απόσταση  $3E$  μεταξύ των σταθμών της τριάδας. Μ' αυτά τα δεδομένα, και με τη βοήθεια του σχήματος 9 είναι εύκολο νά δεί κανείς ότι ή κόκκινη γραμμή του Balmer θά διαχωριστεί σε δεκαπέντε διαφορετικές γραμμές συμμετρικά τοποθετημένες εκατέρωθεν της αρχικής (ή οποία περιλαμβάνεται στο φάσμα) και πού απέχουν μεταξύ τους κατά

$$\Delta\nu = \frac{3}{2} \frac{eE\alpha_0}{h} \tag{18}$$

εκτός από τις δύο άκραιες οι οποίες απέχουν από τις προτελευταίες ακριβώς τό διπλάσιο.



Σχήμα 9

Τό παρατηρούμενο φάσμα καί οί μεταβάσεις πού τό παράγουν δείχνεται καθαρά στό σχήμα 9 όπου ή σύνδεση μεταβάσεων καί παρατηρούμενων συχνοτήτων γίνεται μέσω τών αριθμῶν 0, ±1, ±2, ±3, ±4, ±5, ±6, ±8 πού καθορίζουν τήν ἀλγεβρική ἀπόσταση τῆς ἀριθμούμενης συχνότητος ἀπό τήν κόκκινη γραμμή, σέ πολλαπλάσια τῆς ποσότητος (18).

Ὅπως βλέπετε, ή θεωρητική πρόβλεψη εἶναι σαφέστατη καί ἐπομένως μπορεῖ ἀνετότιστα νά διαψευσθεῖ. Ἐν τούτοις τά πειραματικά δεδομένα δέν ἀφήνουν κανένα περιθώριο ἀμφιβολίας. Οἱ παρατηρούμενες συχνότητες ἔχουν τίς θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές μέσα στά ὅρια ἀκριβείας τῶν καλλίτερων σχετικῶν πειραμάτων.

Ἐπάρχει ὅμως καί μιὰ σημαντική παρατηρησιακή πλευρά τοῦ φάσματος Stark γιά τήν ὁποία δέν διαθέτομε ἀκόμα θεωρητική πρόβλεψη. Πρόκειται γιά τήν ἔνταση τῶν φασματικῶν γραμμῶν ή ὁποία κάθε ἄλλο παρά κοινή γιά ὅλες εἶναι. Στό φασματόγραμμα τοῦ σχήματος 9, παραδείγματος χάρη, σαφῶς ἐντονώτερη εἶναι ή κεντρική γραμμή(\*) ἐνῶ οἱ τρεῖς ἀκραίες καί στίς δύο πλευρές τοῦ φάσματος, μόλις καί διακρίνονται. Ἄν λοιπόν ή θεωρία μας γιά τό φαινόμενο Stark θέλει νά εἶναι πλήρης θά πρέπει νά ἐξηγήσει γιατί οἱ παρατηρούμενες φασματικές γραμμές ἔχουν αὐτές τίς σχετικές ἐντάσεις καί ὄχι ἄλλες. Δυστυχῶς τά θεωρητικά ἐργαλεῖα γιά τή μελέτη αὐτοῦ τοῦ θέματος δέν εἶναι ἀκόμα διαθέσιμα γι' αὐτό καί ή τωρινή συζήτηση θά πρέπει νά ἀναβληθεῖ μέχρι τό 17ο κεφάλαιο πού εἶναι ἀφιερωμένο στό πολύ σημαντικό πρόβλημα τῶν κβαντικῶν μεταβάσεων.

Ἐν τῷ μεταξύ, εἶναι μιὰ καλή ἄσκηση γιά τόν ἀναγνώστη νά ὑπολογίσει τούς συντελεστές ἀνάμειξης γιά τίς ἰδιοκαταστάσεις τῶν σταθμῶν τοῦ σχήματος 8 καί νά ἐπιβεβαιώσει τόν προηγούμενο ἰσχυρισμό μας ὅτι ὅλες οἱ μεταβάσεις τοῦ σχήματος 9 εἶναι ἐπιτρεπτές. Τά ἀποτελέσματα δίδονται στό σχήμα 10 γραμμένα πάνω στίς ἀντίστοιχες στάθμες.

$$\begin{array}{c}
 \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{300} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{310} + \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{320} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{311} + \Psi_{321}) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{31,-1} + \Psi_{32,-1}) \\
 \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{300} - \sqrt{\frac{2}{3}} \Psi_{320} \quad \Psi_{322} \quad \Psi_{32,-2} \\
 \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{311} - \Psi_{321}) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{31,-1} - \Psi_{32,-1}) \\
 \frac{1}{\sqrt{3}} \Psi_{300} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{310} + \frac{1}{\sqrt{6}} \Psi_{320}
 \end{array}$$

Σχήμα 10

(\*) Ἄν καί ή ἀσθενέστερη βεβαίως ἀπ' ὅτι στήν περίπτωση τοῦ μηδενικοῦ πεδίου, ἀφοῦ ἔνα μέρος τῆς ἰσχύος της μεταφέρθηκε στίς νέες γραμμές.

---

Ἄξιζει ἴσως νά ἐπιστήσομε τήν προσοχή σας στό γεγονός ὅτι τά παραπάνω ἀποτελέσματα περνᾶνε ἕνα βασικό ἔλεγχο. Γιά κάθε μιά ἀπό τίς ἀρχικές καταστάσεις  $\psi_{300}$ ,  $\psi_{310}$  κλπ. τό ἄθροισμα τῶν ποσοστῶν συμμετοχῆς της σ' ὅλες τίς νέες ἰδιοκαταστάσεις κάνει μονάδα. Παραδείγματος χάρη ἡ  $\psi_{320}$  συμμετέχει στίς δύο ἀκραῖες ἰδιοκαταστάσεις μέ ποσοστό  $(1/\sqrt{6})^2$  στήν καθεμιά καί ἐπίσης στή μεσαία ἀριστερή ἰδιοκατάσταση μέ ποσοστό  $(\sqrt{2}/3)^2$ . Τό ὅλικο ποσοστό κάνει, προφανῶς, μονάδα. Συζητεῖστε μόνοι σας γιατί αὐτή ἡ «διατήρηση τοῦ ποσοστοῦ» εἶναι αὐτονόητη ἀπό φυσική ἄποψη καί ἐντοπίστε τόν μαθηματικό μηχανισμό πού τήν διασφαλίζει στή γενική περίπτωση.