ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ Ι

Η ΕΞΙΣΩΣΙΣ ΤΟΥ SCHRÖDINGER

1. Ἡ ἐμφάνισις καὶ ἀνάπτυξις τῆς Κβαντικῆς Θεωρίας

Πρὸς διερεύνησιν οἱουδήποτε προβλήματος ἀφορῶντος εἰς τὰς ἐν γένει ἰδιότητας τῶν ἀτόμων ἢ τῶν μορίων χρησιμοποιεῖται σήμερον ὡς ἀφετηρία τῶν σχετικῶν συλλογισμῶν ἡ περίφημος ἐξίσωσις τοῦ Schrödinger.

Ἀπὸ τῆς ἐποχῆς τοῦ Planck (1901), τοῦ πατρὸς τῆς Κβαντικῆς Θεωρίας, μέχρι τῆς διατυπώσεως τῆς ἐξισώσεως τοῦ Schrödinger (1926) ἡ Κβαντικὴ Θεωρία εἶχε νὰ διανύσει δύσκολον δρόμον. Κατ' εὐτυχῆ σύμπτωσιν ὁ δρόμος αὐτὸς διηνύθη, σχετικῶς ταχέως, διὰ μεγάλων ἁλμάτων. Τὰ ἅλματα ταῦτα ἀπετέλεσαν, ἀφ' ἑνὸς μὲν αἱ ἀνακαλύψεις νέων πειραματικῶν δεδομένων θεμελιώδους σημασίας, ἀφ' ἑτέρου δὲ αἱ προτάσεις ἐπαναστατικῶν ἀντιλήψεων ἀπὸ μέρους ἐξεχόντων στοχαστῶν.

Αἱ βαθμίδες τῆς ἁλματώδους ταύτης ἀναρριχήσεως, τοὐλάχιστον αἱ κυριώτεραι, εἶναι γνωσταί: Ἡ ἀμέσως μετὰ τὴν ἐμπνευσμένην ἐργασίαν τοῦ Planck ἑρμηνεία τοῦ φωτοηλεκτρικοῦ φαινομένου ὑπὸ τοῦ Einstein (ἐκ τῆς ὁποίας διεμορφώθη ἡ ἰδέα τοῦ φωτονίου), ἡ ὑπὸ τοῦ Rutherford πρότασις τοῦ πλανητικοῦ προτύπου τοῦ ἀτόμου, ἡ πρότασις τοῦ Bohr, ὅπως ἡ στροφορμὴ τοῦ ἠλεκτρονίου τοῦ περιφερομένου περὶ τὸν πυρῆνα θεωρηθῇ ὡς κβαντωμένη (βάσει τῆς ὁποίας εὗρεν ἁπλῆν ἑρμηνείαν τὸ μέχρι τότε μυστηριῶδες φάσμα τοῦ ὑδρογόνου), ἡ ὑπὸ τοῦ Sommerfeld προσπάθεια ἐπεκτάσεως τῆς ἰδέας τοῦ Bohr (ἐργασία ἡ ὁποία εἶχεν ὡς συνέπειαν τὴν διαμόρφωσιν τῆς ἐννοίας τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν), ἡ διατύπωσις τῆς θεωρίας τῶν ὑλικῶν κυμάτων ὑπὸ τοῦ de Broglie, ἡ ἀνακάλυψις τοῦ φαινομένου τῆς παραθλάσεως τῶν ἠλεκτρονίων κλπ.

Ἡ λεπτομερὴς παρακολούθησις τῆς ἐξελίξεως τῶν ἐπιστημονικῶν ἀντιλήψεων κατὰ τὴν «ἡρωϊκὴν» αὐτὴν 25ετίαν, ἀσφαλῶς, παρέχει

ἀπαράμιλλον πνευματικὴν ἀπόλαυσιν εἰς τὸν μελετητὴν τῆς ἰσχύος τοῦ ἀνθρωπίνου πνεύματος. Δυστυχῶς ὅμως, ἐν ὄψει τοῦ περιωρισμένου σκοποῦ τοῦ παρόντος συγγράμματος, ἡ παρακολούθησις τῆς ἐξελίξεως αὐτῆς θὰ παραλειφθῇ.

Αἱ σημεριναὶ ἀντιλήψεις περὶ τὸν μικρόκοσμον τῶν ἀτόμων καὶ μορίων στηρίζονται εἰς τὰς κλασσικὰς πλέον ἐργασίας τοῦ Schrödinger, τὰς δημοσιευθείσας κατὰ τὸ 1926, καὶ εἰς τὴν ἔκτοτε ἀτέρμονον προσπάθειαν τῶν θεωρητικῶν ἐπιστημόνων πρὸς ἐπέκτασιν καὶ βελτίωσιν τῶν μεθόδων ὑπολογισμοῦ. Ἡ περίφημος ἐξίσωσις τοῦ Schrödinger κατεστρώθη, τὸ πρῶτον, πρὸς περιγραφὴν τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη φαίνεται ἐκ πρώτης ὄψεως ἀρκετὰ πολύπλοκος ὥστε νὰ γεννᾷ, εὐλόγως, τὴν ἀπορίαν: Πῶς ὁ Schrödinger συνέλαβε τὴν ἰδέαν τῆς διατυπώσεως μιᾶς τοιαύτης ἐξισώσεως;

Ἐν τούτοις ὁ συλλογισμὸς διὰ τοῦ ὁποίου ὁ Schrödinger ὡδηγήθη εἰς τὴν διατύπωσιν τῆς ἐξισώσεως ταύτης δὲν εἶναι ἀκατανόητος, χωρὶς τοῦτο νὰ σημαίνῃ ὅτι δὲν εἶναι καὶ ἰδιοφυής. Οὕτω, προκειμένου περὶ τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου, ἐὰν θεωρηθῇ ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον κινεῖται περὶ τὸν πυρῆνα ἐπὶ συγκεκριμμένης τροχιᾶς (κατὰ τὰς ἀντιλήψεις Rutherford - Bohr - Sommerfeld), ἡ δὲ κίνησις αὕτη τοῦ ἠλεκτρονίου θεωρηθῇ ὅτι δύναται νὰ περιγραφῇ ἐξ ἴσου καλῶς ὑπὸ κύματός τινος (κατὰ τὴν θεωρίαν τῶν ὑλικῶν κυμάτων) ἐπὶ πλέον δὲ εἰσαχθῇ καὶ ἡ ἀπαίτησις ὅπως τὸ κῦμα τοῦτο διαδιδόμενον κατὰ μῆκος τῆς τροχιᾶς καὶ συμβάλλον μὲ τὸν ἑαυτόν του σχηματίζει στάσιμον κῦμα (Schrödinger), τότε ὡς ἀποτέλεσμα λαμβάνομεν τὴν ἐξίσωσιν τοῦ Schrödinger.

Πρέπει ὅμως νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ σειρὰ αὕτη συλλογισμῶν δὲν ἀποτελεῖ πράγματι παραγωγὴν τῆς ἐξισώσεως τοῦ Schrödinger ἀποδεικνύουσαν τὴν ἰσχὺν αὐτῆς ἀδιαμφισβητήτως. Ὁ μόνος λόγος διὰ τὸν ὁποῖον ἡ ἐξίσωσις αὕτη γίνεται ἀποδεκτὴ εἶναι τὸ γεγονὸς ὅτι εἰς ὅσας περιπτώσεις κατέστη δυνατὴ ἡ λύσις της τὰ ἀποτελέσματα συμφωνοῦν θαυμάσια μὲ τὰ πειραματικὰ δεδομένα.

Λόγῳ ἀκριβῶς αὐτῶν τῶν ἐπιτυχιῶν, ἡ ἐξίσωσις τοῦ Schrödinger ὁμοῦ μετὰ προσθέτων τινῶν παραδοχῶν, ἀναφερομένων κατωτέρω, δικαιοῦται νὰ θεωρηθῇ ὡς θεμελιώδης νόμος τῆς Φύσεως, μὴ χρήζων ἄλλης ἀποδείξεως.

Ἡ Μηχανικὴ τὴν ὁποίαν θεμελιώνει ὁ νόμος αὐτὸς καλεῖται «Κυματομηχανική», ἔχει δὲ τὸ πλεονέκτημα ἔναντι τῆς Κλασσικῆς Μηχανικῆς ὅτι, ἐνῷ ἡ τελευταία δὲν ἰσχύει διὰ συστήματα ἀποτελούμενα ἀπὸ σωματίδια τοῦ μικροκόσμου, ἡ Κυματομηχανικὴ ἀντιθέτως ἰσχύει εἰς

πᾶσαν περίπτωσιν, καθ' ὅσον διὰ μακροσκοπικὰ συστήματα, ἀποτελούμενα δηλαδὴ ἀπὸ πολὺ μεγάλο πλῆθος μικροσωματιδίων, αἱ προβλέψεις τῆς Κυματομηχανικῆς ταυτίζονται μὲ ἐκείνας τῆς Κλασσικῆς Μηχανικῆς. Ἡ Κυματομηχανικὴ δηλαδὴ εἶναι Μηχανικὴ γενικωτέρα, περιλαμβάνουσα τὴν Νευτώνειον Μηχανικὴν ὡς ὁρικὴν περίπτωσιν *.

2. Ἡ κυματομηχανικὴ ἀντιμετώπισις ἑνὸς προβλήματος

Κατὰ τὰς ἀντιλήψεις τῆς Κυματομηχανικῆς οὐδὲν δικαιολογεῖ τὴν παραδοχὴν ὅτι ἐντὸς ἀτόμου τινὸς τὸ ἠλεκτρόνιον κινεῖται περὶ τὸν πυρῆνα ἐπὶ συγκεκριμένης τροχιᾶς, διότι οὐδὲν πείραμα δύναται νὰ ἐλέγξῃ τὴν παραδοχὴν ταύτην. Ἀντὶ τῆς τροχιᾶς ἡ Κυματομηχανικὴ εἰσάγει τὴν ἔννοιαν τῆς πιθανότητος, τὴν ὁποίαν ἔχει ἓν ἠλεκτρόνιον νὰ εὑρεθῇ εἰς ὡρισμένον σημεῖον τοῦ χώρου. Ἀνάλογα ἰσχύουν καὶ δι' ἄλλα μεγέθη τῆς Κλασσικῆς Μηχανικῆς καὶ τὰς ἀντιστοίχους κυματομηχανικὰς ἀντιλήψεις.

Ἐν τούτοις κατὰ τὴν κατάστρωσιν καὶ ἐπεξεργασίαν ἑνὸς κυματομηχανικοῦ προβλήματος, διὰ λόγους διευκολύνσεως καὶ μόνον, διατηροῦμεν τὰς κλασσικὰς ἐννοίας, μέχρις ὡρισμένου σημείου, διότι μὲ αὐτὰς ἔχομεν ἐξοικειωθῆ περισσότερον. Ἐπὶ παραδείγματι, προκειμένου νὰ μελετήσωμεν ἓν ἄτομον, τὸ φανταζόμεθα πρῶτον ὡς συνιστάμενον ἀπὸ ἠλεκτρόνια κινούμενα περὶ τὸν πυρῆνα καὶ ἔχοντα κινητικὴν ἐνέργειαν, λόγῳ ταχύτητος, καὶ δυναμικὴν λόγῳ ἠλεκτροστατικῆς ἕλξεως ὑπὸ τοῦ πυρῆνος. Ἐν συνεχείᾳ δὲ ἐφαρμόζομεν τὰς μεθόδους τῆς Κυματομηχανικῆς.

Σημειωτέον ὅτι ἐνταῦθα ἀποσκοπεῖται ἡ παρουσίασις μόνον τῆς πλευρᾶς ἐκείνης τῆς Κυματομηχανικῆς ἡ ὁποία ἔχει χημικὸν ἐνδιαφέρον καὶ οὐχὶ ὁλοκλήρου τῆς συγχρόνου Κβαντικῆς Θεωρίας. Ἐν ὄψει τοῦ σκοποῦ τούτου ἡ κυματομηχανικὴ ἀντιμετώπισις ἑνὸς χημικοῦ προβλήματος ἔχει ὡς ἑξῆς:

Θεωρεῖται πρῶτον τὸ ἄτομον ἢ μόριον, ὡς συνιστάμενον ἐκ πυρῆνος ἢ συστήματος πυρήνων, καὶ ἐξ ἠλεκτρονίων κινουμένων ἐντὸς τοῦ ἠλεκτροστατικοῦ πεδίου τῶν πυρήνων. Ἐν συνεχείᾳ ἐκφράζεται ἡ κινητικὴ καὶ ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τῶν ἠλεκτρονίων ὡς πρὸς τὸν πυρῆνα ἢ τοὺς πυρῆνας.

---

* Συγχρόνως μετὰ τοῦ Schrödinger, ἀλλ' ἀνεξαρτήτως, ὁ Heisenberg διετύπωνεν ἀνάλογον Μηχανικήν, τὴν ἀποκληθεῖσαν Κβαντομηχανικήν. Συντόμως ὅμως κατεδείχθη ἡ ἰσοδυναμία τῶν δύο μεθόδων, οὕτως ὥστε σήμερον οἱ ὅροι «Κβαντομηχανικὴ» καὶ «Κυματομηχανικὴ» εἶναι ταυτόσημοι.

Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια, $T=\frac{1}{2}mv^2$, ἑκάστου ἠλεκτρονίου θεωρεῖται ὡς ἄθροισμα τριῶν συνιστωσῶν, $\frac{1}{2}mv_x{}^2$ κλπ. κατὰ τὰς τρεῖς διαστάσεις τοῦ χώρου. Αἱ συνιστῶσαι τῆς ταχύτητος ἀντικαθίστανται ὑπὸ τῶν συνιστωσῶν τῆς ὁρμῆς $p_x = mv_x$ κλπ. Π.χ. ἐὰν τὸ σύστημα περιέχῃ ἓν μόνον ἠλεκτρόνιον θὰ ἔχωμεν:

$$T = \frac{1}{2m}(p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2)$$

Ἐπίσης ἐκφράζεται ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια ἑκάστου ἠλεκτρονίου ὡς συνάρτησις τῶν συντεταγμένων αὐτοῦ. Ἐπὶ παραδείγματι διὰ τὴν περίπτωσιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου καὶ ἑνὸς πυρῆνος, ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου, λόγῳ τῆς δυνάμεως Coulomb, εἶναι ὡς γνωστὸν

$$V = -\frac{e^2}{r}$$

ὅπου ἡ ἀπόστασις r εἶναι $(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. Πολυπλοκωτέρα εἶναι, βεβαίως, ἡ ἔκφρασις τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας εἰς συστήματα ἀποτελούμενα ἐκ περισσοτέρων τοῦ ἑνὸς ἠλεκτρονίων ἢ πυρήνων. Ἀλλὰ θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ πῶς ἀντιμετωπίζεται ἡ περιπλοκὴ αὕτη. Πρὸς τὸ παρὸν ὑποθέτομεν ὅτι ἔχομεν ἐκφράσει τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν ὡς συνάρτησιν τῶν συντεταγμένων x_1, y_1, z_1 τοῦ πρώτου σωματιδίου, x_2, y_2, z_2 τοῦ δευτέρου κλπ. μέχρι x_n, y_n, z_n τοῦ ποστοῦ σωματιδίου. Τοῦτο συμβολίζομεν διὰ $V(x_1, y_1, z_1,\ldots,\ldots x_n, y_n, z_n)$.

Ἀντιστοίχως ἡ κινητικὴ ἐνέργεια θὰ εἶναι:

$$T = \frac{1}{2m}(p_{x_1}{}^2 + p_{y_1}{}^2 + \ldots\ldots + p_{z_n}{}^2)$$

ἡ δὲ συνολικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος, κατὰ τὴν κλασσικὴν πάντοτε θεώρησιν αὐτοῦ, θὰ εἶναι τὸ ἄθροισμα $T + V$. Ἡ μάζα m ἐτέθη ἐκτὸς παρενθέσεως ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι μόνον ὁμοειδῆ σωματίδια (π.χ. ἠλεκτρόνια) συμβάλλουν εἰς τὴν συνολικὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος.

Ἀπὸ τοῦ σημείου τούτου τὸ πρόβλημα μετατρέπεται εἰς κυματομηχανικόν.

Αἱ ὁρμαὶ ἀντικαθίστανται ὑπὸ τελεστῶν * μερικῆς παραγωγίσεως ὡς πρὸς τὰς ἀντιστοίχους συντεταγμένας κατὰ τὸν ἑξῆς κανόνα:

---

* Τελεστὴς εἶναι τὸ σύμβολον μιᾶς πράξεως. Π.χ. $3\times$ εἶναι ὁ τελεστὴς τοῦ πολλαπλασιασμοῦ ἐπὶ τρία, $\frac{\partial}{\partial x}$ ὁ τελεστὴς τῆς μερικῆς παραγωγίσεως μιᾶς συναρτήσεως ὡς πρὸς x κλπ. κλπ.

$$p_x \rightarrow \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad (1)$$

$$p_y \rightarrow \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}$$

κλπ. ὅπου i εἶναι ἡ μονὰς τῶν φανταστικῶν ἀριθμῶν. Ὁ κανὼν ὑπονοεῖ ὅτι τὰ τετράγωνα τῶν ὁρμῶν ἀντικαθίστανται ὑπὸ τῶν τελεστῶν

$$p_x^2 \rightarrow \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$p_y^2 \rightarrow \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \qquad (2)$$

. . . . . .

Οὕτω, ἡ ἔκφρασις τῆς συνολικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος μετατρέπεται εἰς τὸν τελεστὴν **H**.

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \ldots\ldots + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2}\right) + V(x_1, y_1, \ldots\ldots z_n)$$

Ὁ τελεστὴς οὗτος ἀναφέρεται ὡς ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς τοῦ συστήματος.

Ἤδη ἀναζητοῦμεν μίαν συνάρτησιν, ψ, ἡ ὁποία νὰ ἔχῃ τὰς ἑξῆς ἰδιότητας:

1) Νὰ εἶναι συνάρτησις τῶν αὐτῶν μεταβλητῶν, δηλ. $x_1, y_1, \ldots \ldots, z_n$.

2) Νὰ εἶναι συνεχής, μονότιμος καὶ πεπερασμένη καθ' ὅλον τὸ πεδίον μεταβολῆς τῶν μεταβλητῶν.

3) Νὰ εἶναι τοιαύτης μορφῆς, ὥστε, ἐὰν ἀφεθῇ νὰ δράσῃ ἐπ' αὐτῆς ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής, **H**, τὸ ἀποτέλεσμα τῆς δράσεως νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ συνάρτησις πολλαπλασιασμένη ἐπὶ ἕνα σταθερὸν συντελεστὴν E, ἡ τιμὴ τοῦ ὁποίου ταυτίζεται μὲ τὴν τιμὴν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος.

Ἡ τελευταία αὕτη ἀπαίτησις συμβολίζεται διὰ τῆς ἐξισώσεως

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \qquad (3)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἀναφέρεται καὶ ὡς «κυματικὴ ἐξίσωσις».

Δέον ὅπως προσεχθῇ ὅτι τὸ δεξιὸν μέρος τῆς ἐξισώσεως ($E\psi$) συμβολίζει, ὡς συνήθως, πολλαπλασιασμὸν τῆς συναρτήσεως ψ ἐπὶ τὴν σταθερὰν E. Τὸ ἀριστερόν, ὅμως, μέλος δὲν συμβολίζει πολλαπλασιασμόν, ἀλλὰ δρᾶσιν τοῦ τελεστοῦ **H** ἐπὶ τῆς συναρτήσεως ψ. Τοῦτο νοεῖται ὡς ἑξῆς:

$$\mathbf{H}\psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\ldots\ldots+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_n^2}\right)+V(x_1, y_1, \ldots z_n)\psi$$

Δηλαδή: Οἱ ὅροι τοῦ τελεστοῦ **H**, οἱ προελθόντες ἐκ τῶν συνιστωσῶν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, ἁπλῶς πολλαπλασιάζονται ἐπὶ τὴν συνάρτησιν ψ. Οἱ ὅροι, ὅμως, οἱ προελθόντες ἐκ τῆς κινητικῆς ἐνεργείας (κατόπιν τῆς ἀντικαταστάσεως τῶν ὁρμῶν ὑπὸ τῶν ἀντιστοίχων τελεστῶν) παριστοῦν, πλέον, τὰς ἀντιστοίχους μερικὰς δευτέρας παραγώγους τῆς ψ.

Οὕτω, δι' ἕκαστον σύστημα (ἄτομον, μόριον κλπ.) δύναται, τοὐλάχιστον κατ' ἀρχήν, νὰ καταστρωθῇ μία κυματικὴ ἐξίσωσις δηλ. μία διαφορικὴ ἐξίσωσις δευτέρας τάξεως. Εἰς τὴν ἐξίσωσιν ταύτην ἄγνωστος εἶναι ἡ συνάρτησις ψ. Λύσις δὲ τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως εἶναι ἡ εὕρεσις ὅλων τῶν συναρτήσεων, ψ, αἱ ὁποῖαι ἔχουν τὰς ἀναφερθείσας ἰδιότητας καὶ συγχρόνως, ἱκανοποιοῦν τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν. Ἡ ψ ὀνομάζεται καὶ «κυματικὴ συνάρτησις». Ἡ σημασία τῆς συναρτήσεως αὐτῆς ἀναπτύσσεται κατωτέρω. Προηγουμένως ὅμως, πρὸς κατανόησιν τοῦ περιγραφέντος τρόπου καταστρώσεως ἑνὸς προβλήματος, ἂς κάμωμεν μίαν ἐφαρμογὴν ἐπὶ ἑνὸς ἁπλουστάτου συστήματος.

3. Ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ

Θεωροῦμεν σωμάτιον μάζης m, δυνάμενον νὰ μετακινηθῇ μόνον κατὰ μῆκος μιᾶς εὐθείας (ἡ ὁποία λαμβάνεται καὶ ὡς ἄξων τῶν x) καὶ ὑφιστάμενον τὴν ἐπίδρασιν δυνάμεώς τινος, ἡ ὁποία τείνει νὰ τὸ ἐπαναφέρῃ εἰς μίαν θέσιν ἰσορροπίας ($x=0$) καὶ ἡ ὁποία εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπομακρύνσεως (x) αὐτοῦ ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας. Ἤτοι ἡ δύναμις ἐπαναφορᾶς εἶναι $-kx$. Ὡς γνωστὸν τὸ σωμάτιον ἀπομακρυνόμενον ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας καὶ ἀφιέμενον ἐλεύθερον θὰ ἐκτελέσῃ ἁρμονικὴν ταλάντωσιν.

Κατὰ τὴν κίνησιν ταύτην ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ σωματίου θὰ εἶναι $T=\frac{1}{2}mv_x^2=\frac{p_x^2}{2m}$. Ὡς δὲ εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Φυσικῆς, ἡ δυναμικὴ ἐνέργειά του εἶναι $V=\frac{1}{2}kx^2$.

Ἑπομένως ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς τοῦ συστήματος εἶναι:

$$\mathbf{H}=\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2$$

καὶ ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις αὐτοῦ

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi$$

ἤ, μετασχηματιζομένη

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E-\frac{1}{2}kx^2\right)\psi = 0$$

Ἡ λύσις τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἀργότερον (Κεφ. II).

4. Ἡ φυσικὴ σημασία τῆς κυματικῆς συναρτήσεως

Ὡς εἴπομεν, ἡ ψ εἶναι συνάρτησις ὅλων τῶν συντεταγμένων x_1, y_1, ..., z_n αἱ ὁποῖαι ἀπαιτοῦνται πρὸς καθορισμὸν τῆς θέσεως τῶν σωματιδίων τοῦ ὑπ' ὄψιν συγκροτήματος εἰς ὡρισμένον σύστημα ἀναφορᾶς. Ἐπὶ παραδείγματι, προκειμένου περὶ τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου δυνάμεθα νὰ τοποθετήσωμεν τὴν ἀρχὴν συστήματος Καρτεσιανῶν συντεταγμένων εἰς τὸν πυρῆνα, ὁπότε ἡ θέσις τοῦ ἠλεκτρονίου καθορίζεται ἐκ τῶν ἑκάστοτε τιμῶν τῶν τριῶν αὐτοῦ συντεταγμένων x, y, z. Ἀναλόγως εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου (δύο ἠλεκτρόνια) ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις τῶν τιμῶν ἓξ συντεταγμένων x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, πρὸς καθορισμὸν τῆς ἐν τῷ χώρῳ θέσεως τῶν δύο ἠλεκτρονίων αὐτοῦ κ.ο.κ. Δηλαδὴ εἰς ἑκάστην ἐν τῷ χώρῳ διάταξιν τῶν σωματιδίων τοῦ μελετωμένου συστήματος ἀντιστοιχεῖ μία συγκεκριμένη τιμὴ τῆς συναρτήσεως ψ.

Ἤδη ἡ Κυματομηχανικὴ δέχεται ὅτι τὸ τετράγωνον τῆς τιμῆς αὐτῆς τῆς ψ εἶναι τὸ μέτρον τῆς πιθανότητος τὴν ὁποίαν ἔχει τὸ σύστημα νὰ εὑρεθῇ εἰς αὐτὴν τὴν διάταξιν ἐν τῷ χώρῳ. Εἰς δὲ τὰς περιπτώσεις εἰς τὰς ὁποίας ἡ κυματικὴ συνάρτησις εἶναι μιγαδικὴ (ὁπότε ἡ συζυγής της συνάρτησις συμβολίζεται διὰ ψ^*) ὡς μέτρον τῆς πιθανότητος δὲν λαμβάνεται τὸ τετράγωνον ψ^2, ἀλλὰ τὸ τετράγωνον τῆς ἀπολύτου τιμῆς, ἤτοι τὸ γινόμενον $\psi^*\psi$, τὸ ὁποῖον δὲν ἔχει φανταστικὸν μέρος (†).

Ὡς εἶναι εὐνόητον ἡ πιθανότης νὰ εὑρεθῇ ἓν σωματίδιον εἰς ὡρισμένον σημεῖον τοῦ χώρου θὰ εἶναι ἀνάλογος καὶ τῆς ἀνοχῆς dx, dy, dz, μετὰ τῆς ὁποίας ὁρίζονται αἱ τρεῖς συντεταγμέναι τοῦ σημείου. Δηλαδὴ ὀρθότερον εἶναι νὰ ὁμιλῶμεν περὶ τῆς πιθανότητος τὴν ὁποίαν ἔχει ἓν σωματίδιον νὰ εὑρεθῇ ὄχι εἰς ἓν σημεῖον ἀλλὰ ἐντὸς στοιχειώ-

---

† Ὡς γνωστόν, ἑνὸς μιγαδικοῦ ἀριθμοῦ $\psi = a + ib$ ὁ συζυγὴς εἶναι $\psi^* = a - ib$ καὶ $|\psi|^2 = \psi^* \cdot \psi = a^2 + b^2$.

δους χώρου ἔχοντος διαστάσεις $dx\,dy\,dz$ καὶ περικλείοντος τὸ ἐν λόγῳ σημεῖον.

Οὕτω, συνολικῶς, ἡ πιθανότης νὰ εὑρεθῇ ἓν σύστημα σωματιδίων εἰς ὡρισμένην ἐν τῷ χώρῳ διάταξιν θὰ εἶναι

$$\psi^*\psi dx_1 dy_1 \ldots\ldots dz_n \qquad (4)$$

Ἤδη, ἐν ὄψει τῆς τοιαύτης ἑρμηνείας τῆς κυματικῆς συναρτήσεως, καθίσταται προφανὴς ὁ λόγος διὰ τὸν ὁποῖον ἐτέθη ἡ ἀπαίτησις ὅπως αὕτη εἶναι συνεχὴς μονότιμος καὶ πεπερασμένη. Διότι, ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν δι' ὡρισμένην τιμὴν μιᾶς συντεταγμένης (ἢ περισσοτέρων) ἡ ψ ἐλάμβανε τιμὴν ἄπειρον, τὸ σύστημα θὰ εἶχεν ἄπειρον πιθανότητα νὰ εὑρεθῇ εἰς τὴν ἀντίστοιχον διάταξιν, πρᾶγμα φυσικῶς ἀκατανόητον.

Ἡ γνῶσις τῆς συναρτήσεως ψ, ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, ἔχει πολὺ μεγάλην σημασίαν καθ' ὅσον ἐξ αὐτῆς δύνανται νὰ προβλεφθοῦν πλεῖσται φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ἰδιότητες τῶν ἀτόμων, μορίων κ.λ.π.

5. Ἰδιοτιμαὶ καὶ ἰδιοσυναρτήσεις

Ὡς εἴπομεν, διὰ τὴν μελέτην ἑνὸς συστήματος μικροσωματιδίων εὑρίσκεται πρῶτον ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς αὐτοῦ καὶ καταστρώνεται ἡ ἀντίστοιχος κυματικὴ ἐξίσωσις $\mathbf{H}\psi = E\psi$.

Ἤδη ἂς ἀναζητήσωμεν τὴν λύσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως, ἢ μᾶλλον τὰς λύσεις αὐτῆς, καθ' ὅσον μία διαφορικὴ ἐξίσωσις ἔχει, ὡς γνωστόν, ἀπείρους λύσεις. Ἐν τούτοις ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀπὸ φυσικῆς ἀπόψεως παραδεκτῶν λύσεων τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως περιορίζεται σημαντικῶς, ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι, ἐξ ὅλων τῶν μαθηματικῶν λύσεων ψ, ἀπορρίπτονται ὅσαι τυχὸν δὲν ἱκανοποιοῦν τὴν ἀπαίτησιν νὰ εἶναι συνεχεῖς, μονότιμοι καὶ πεπερασμέναι. Τοῦτο ἔχει μίαν συνέπειαν θεμελιώδους σημασίας. Ἀπορρίπτονται δηλαδὴ ὅλαι αἱ τιμαὶ τῆς ἐνεργείας διὰ τὰς ὁποίας δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εὑρεθῇ τοιαύτη φυσικῶς παραδεκτὴ λύσις καί, ἀντιστοίχως, καθορίζονται αἱ ὡρισμέναι ἐκεῖναι τιμαὶ τῆς ἐνεργείας E_1, E_2, E_3, ... διὰ τὰς ὁποίας ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις ἔχει φυσικῶς παραδεκτὰς λύσεις.

Πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν θὰ ἀναφερθῶμεν εἰς τὸ ἴδιον, ὡς καὶ πρότερον, ἁπλοῦν παράδειγμα, ἤτοι τὸ τοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ, τοῦ ὁποίου τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν ἔχομεν ἤδη καταστρώσει

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\frac{1}{2}kx^2 - E\right)\psi \qquad (5)$$

Ἡ καμπύλη τοῦ σχήματος 1 παριστᾷ τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν

$V = \frac{1}{2} kx^2$. Διὰ πολὺ μεγάλας θετικὰς ἢ ἀρνητικὰς τιμὰς τοῦ x ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τείνει εἰς τὸ ἄπειρον.

Ἐὰν εἰς τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν τεθῇ ὡρισμένη (τυχαία) τιμὴ τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας E, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 1, τότε διὰ τιμὰς τοῦ x μεγαλυτέρας τῆς a ἢ μικροτέρας τῆς b, ἡ ποσότης $\left(\frac{1}{2} kx^2 - E\right)$ θὰ εἶναι θετική. Κατὰ συνέπειαν ἡ δευτέρα παράγωγος $d^2\psi/dx^2$, ἄρα καὶ ἡ καμπυλότης, θὰ εἶναι ὁμόσημος τῆς συναρτήσεως ψ. Ἡ καμπυλότης ὅμως θὰ ἔχῃ ἀντίθετον τῆς ψ σημεῖον διὰ τιμὰς τοῦ x μεταξὺ b καὶ a.

Ἐπειδὴ ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις εἶναι διαφορικὴ ἐξίσωσις ὁμογενής, ἐὰν ἔχῃ ὡς λύσιν μίαν συνάρτησιν, ψ, τότε λύσις τῆς ἐξισώσεως εἶναι ἐπίσης καὶ οἱαδήποτε ἄλλη συνάρτησις, ἡ ὁποία εἶναι ἁπλοῦν πολλαπλάσιον τῆς ψ ἐπὶ σταθερόν τινα συντελεστήν.

Δυνάμεθα, ἑπομένως, νὰ ἐπιλέξωμεν, πρὸς δοκιμήν, μίαν ἐξ ὅλων τῶν δυνατῶν λύσεων, τῆς ὁποίας τὴν τιμήν, διὰ $x = c$, ὁρίζομεν εἰς A, ὡς φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 2.

Ἤδη ἐὰν δοθῇ μία ὡρισμένη τιμὴ καὶ εἰς τὴν κλίσιν τῆς συναρτήσεως (εἰς τὸ αὐτὸ σημεῖον), ἡ συνάρτησις εἶναι ἀπολύτως καθωρισμένη. Δοκιμάζοντες δὲ διαφόρους τιμὰς τῆς κλίσεως (διὰ $\psi = A$ ὅταν $x = c$) δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν ὅλας τὰς λύσεις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως, διὰ τὴν προϋποτεθεῖσαν τιμὴν τῆς E, ὡς ἑξῆς:

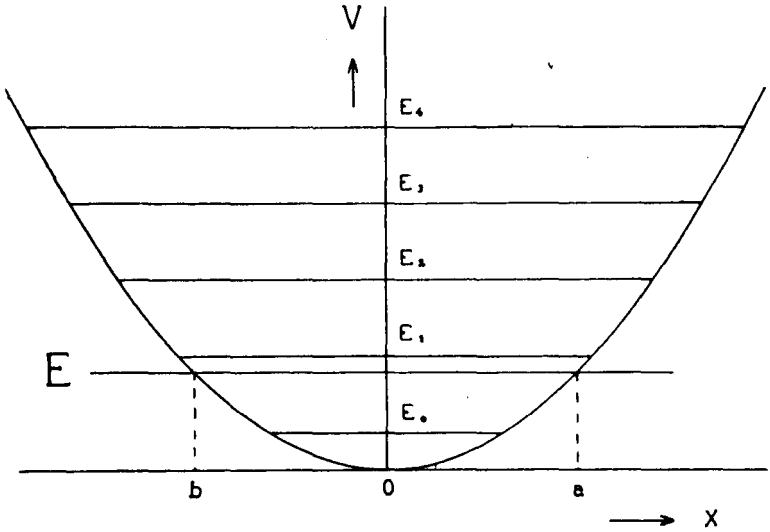
Ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι δίδομεν εἰς τὴν κλίσιν τιμὴν ὡς εἰς τὴν καμπύλην 1 τοῦ σχ. 2. Ἐπειδὴ $b < c < a$ καὶ $\psi > 0$, ἡ καμπυλότης θὰ εἶναι ἀρνητικὴ καὶ αὐξανομένης τῆς τιμῆς τοῦ x, ἡ καμπύλη θὰ προχωρῇ στρέφουσα τὰ κοῖλα πρὸς τὰ κάτω. Πέραν ὅμως τοῦ σημείου $x = a$, καὶ ἐφ' ὅσον ἡ ψ ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι θετική, ἡ καμπυλότης γίνεται θετικὴ καὶ ἡ καμπύλη ταχέως τείνει εἰς τὸ ἄπειρον.

Ἐάν, ἀντιθέτως, εἴχομεν δώσει ἀρχικῶς τελείως διαφορετικὴν τιμὴν εἰς τὴν κλίσιν, δηλ. ὡς εἰς τὴν καμπύλην 3, ἡ συνάρτησις θὰ ἐδείκνυε τὴν αὐτὴν μὲν γενικὴν συμπεριφορὰν μέχρι τοῦ σημείου $x = a$ καὶ ἐπί τι διάστημα μετ' αὐτὸ ἕως ὅτου θὰ ἔτεμνε τὸν ἄξονα τῶν x εἰς σημεῖον ἔστω $x = d$. Πέραν ὅμως τοῦ σημείου d, ἀναστρεφομένου τοῦ σημείου τῆς ψ, ἀναστρέφεται καὶ ἡ καμπυλότης καὶ ἡ συνάρτησις τείνει ταχέως πρὸς $-\infty$.

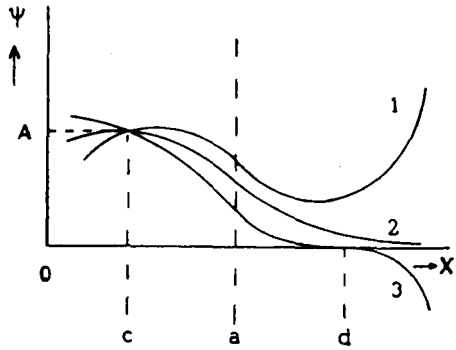
Ἀλλὰ κατὰ τὸ ἀναφερθὲν αἴτημα τῆς Κυματομηχανικῆς, συναρτήσεις δυνάμεναι νὰ λάβουν ἄπειρον τιμὴν δὲν γίνονται δεκταὶ ὡς λύσεις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως. Ὅθεν μόνον μία ὡρισμένη τιμὴ τῆς κλίσεως (εἰς $x = c$) θὰ ἠδύνατο, ἐνδεχομένως, νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, δηλ. ἐκείνη

διὰ τὴν ὁποίαν ἡ καμπύλη, ἐπεκτεινομένη πρὸς τὰ δεξιά, θὰ ἔτεινε ἀσυμπτωτικῶς πρὸς τὸν ἄξονα τῶν x, ὡς ἡ καμπύλη 2.

Ἤδη ὅμως, ἐπεκτεινομένης τῆς ἰδίας καμπύλης (2) καὶ πρὸς τὰ ἀριστερά, εἶναι λίαν ἀμφίβολον ὅτι αὕτη θὰ ἔτεινεν ἐπίσης πρὸς τὸν ἄξονα τῶν x. Ἐν ὄψει τῶν ἀμέσως ἀνωτέρω λεχθέντων, ἡ πρὸς τὰ ἀριστερὰ ἐπέκτασις τῆς καμπύλης 2 ἀναμένεται νὰ ὁδηγήσῃ εἴτε εἰς $+\infty$ εἴτε εἰς $-\infty$. Ἄρα καὶ αὐτὴ ἀπορρίπτεται.



Σχ. 1.



Σχ. 2.

Ὁδηγούμεθα οὕτω εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι, διὰ μίαν τυχοῦσαν τιμὴν τῆς ἐνεργείας, E, ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις δὲν ἔχει λύσιν ἱκανοποιοῦσαν τὰς ἀπαιτήσεις τῆς Κυματομηχανικῆς.

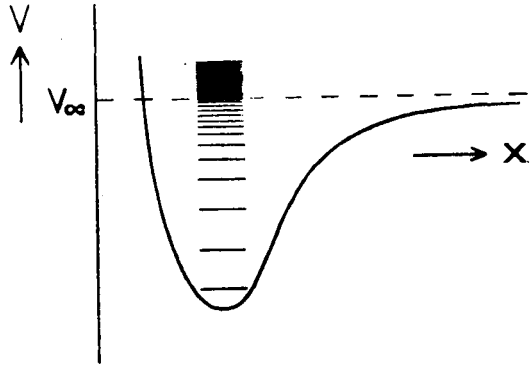
Αὐξάνοντες ὅμως διαδοχικῶς τὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας καὶ ἐπαναλαμβάνοντες ἑκάστοτε τὴν αὐτὴν ὡς ἄνω δοκιμήν, θὰ εὕρωμεν ὅτι δι' ὡρισμένας τιμὰς τῆς ἐνεργείας ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις ἔχει ἱκανοποιητι-

κὰς λύσεις. Αἱ τιμαὶ αὐταί, E_0, E_1, E_2, E_3, κλπ. ὀνομάζονται ἰδιοτιμαὶ τῆς ἐνεργείας. Αἱ δὲ κυματικαὶ συναρτήσεις, αἱ ὁποῖαι εἶναι λύσεις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως δι' ὡρισμένην ἰδιοτιμήν, ὀνομάζονται ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ ὑπ' ὄψιν συστήματος σωματιδίων.

Βεβαίως ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ εἶναι ἀρκετὰ ἁπλῆ ὥστε νὰ δύναται νὰ λυθῇ, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, διὰ τῆς κανονικῆς μαθηματικῆς ὁδοῦ. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ δι' ἄλλα τινὰ ἁπλᾶ προβλήματα. Ἡ μεγάλη ὅμως πλειονότης τῶν προβλημάτων τὰ ὁποῖα δύναται κατ' ἀρχὴν νὰ ἀντιμετωπίσῃ ἡ Κυματομηχανική, ὁδηγοῦν εἰς κυματικὰς ἐξισώσεις τόσον πολυπλόκους ὥστε ἡ αὐστηρὰ μαθηματικὴ λύσις αὐτῶν νὰ εἶναι ἀνέφικτος. Εἴς τινας τοιαύτας περιπτώσεις ἡ σκιαγραφηθεῖσα ἐνταῦθα πρακτικὴ μέθοδος λύσεως ἀποδεικνύεται λίαν χρήσιμος.

6. Διακεκριμένον καὶ συνεχὲς φάσμα ἰδιοτιμῶν

Εἰς τὸ παράδειγμα τῆς προηγουμένης παραγράφου ὑπεθέσαμεν ὅτι ἡ δυναμικὴ συνάρτησις, V, ἔτεινεν εἰς τὸ ἄπειρον διὰ πολὺ μεγάλας τιμὰς τῆς μετατοπίσεως x. Τοῦτο εἶχεν ὡς συνέπειαν νὰ μὴ δύναται ἡ ἐνέργεια τοῦ συστήματος νὰ λάβῃ παρὰ μόνον ὡρισμένας, σαφῶς διακεκριμένας ἀπ' ἀλλήλων, τιμάς. Εἰς τοιαύτας περιπτώσεις λέγομεν ὅτι τὸ σύστημα ἔχει διακεκριμένον φάσμα ἰδιοτιμῶν ἐνεργείας, κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τὴν ὁρολογίαν τῆς Φασματοσκοπίας.



Σχ. 3.

Τὸ παράδειγμα ὅμως τοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ εἶναι ἰδανικὴ περίπτωσις καὶ ἰσχύει μόνον διὰ μικρὰς μετατοπίσεις ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας. Εἰς πραγματικὰ συστήματα σωματιδίων (ἄτομα, μόρια κλπ.) ἡ μετατόπισις ἑνὸς σωματιδίου, ὡς πρὸς τὰ ὑπόλοιπα, εἰς μεγάλην ἀπόστασιν καταστρέφει τὸ σύστημα καί, ἑπομένως, ἡ δυναμικὴ συνάρτησις δὲν τείνει εἰς τὸ ἄπειρον, ἀλλ' ἀσυμπτωτικῶς πρὸς μίαν ὡρισμένην τιμὴν V_∞, ὡς δεικνύει παραστατικῶς τὸ σχῆμα 3.

Κατὰ τὴν λύσιν τῆς ἀντιστοίχου κυματικῆς ἐξισώσεως ἑνὸς τοιούτου συστήματος, ἐὰν δοκιμασθοῦν τιμαὶ ἐνεργείας μικρότεραι τῆς V_∞,

εἶναι φανερὸν ὅτι, ὡς καὶ εἰς τὸ παράδειγμα τοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, θὰ εὑρεθῇ φάσμα διακεκριμένον.

Δι' οἱανδήποτε ὅμως τιμὴν ἐνεργείας μεγαλυτέραν τῆς V_∞ ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις ἔχει λύσιν, ὡς εὐκόλως δύναται νὰ διαπιστωθῇ δι' ἐπαναλήψεως τῶν συλλογισμῶν τῆς προηγουμένης παραγράφου. Δηλ. τὸ σύστημα εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν τῶν τιμῶν ἐνεργείας ἔχει συνεχὲς φάσμα.

Ἐν γένει τὸ φάσμα ἐνεργείας ἑνὸς συστήματος εἶναι ἐν μέρει μὲν διακεκριμένον, ἀπὸ μιᾶς δὲ ὁριακῆς τιμῆς καὶ πέραν συνεχές.

7. Ἡ περιλαμβάνουσα καὶ τὸν χρόνον κυματικὴ ἐξίσωσις

Κατὰ τὴν περιγραφὴν τοῦ τρόπου καταστρώσεως τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως ὑπεθέσαμεν ὅτι ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς δρᾷ ἐπὶ μιᾶς συναρτήσεως, ψ, ἡ ὁποία εἶναι συνάρτησις τῶν συντεταγμένων χώρου $x_1, y_1, \ldots z_n$ (σελ. 5). Ἡ οὕτω προκύπτουσα κυματικὴ ἐξίσωσις, $\mathbf{H}\psi = E\psi$, ὀνομάζεται εἰδικώτερον «μὴ περιλαμβάνουσα τὸν χρόνον κυματικὴ ἐξίσωσις». Αὕτη εἶναι ἐπαρκὴς διὰ τὴν λύσιν ὅλων σχεδὸν τῶν χημικοῦ ἐνδιαφέροντος προβλημάτων.

Διὰ τὴν μελέτην ὅμως πολλῶν ἄλλων ζητημάτων εἶναι ἀπαραίτητον νὰ χρησιμοποιηθῇ ἡ γενικωτέρα μορφὴ τῆς ἐξισώσεως Schrödinger, δηλαδὴ ἡ περιλαμβάνουσα καὶ τὸν χρόνον κυματικὴ ἐξίσωσις:

$$\mathbf{H}\Psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} \qquad (6)$$

εἰς τὴν ὁποίαν ἡ Ψ εἶναι συνάρτησις ὄχι μόνον τῶν συντεταγμένων x_1, y_1, κλπ., ἀλλὰ καὶ τοῦ χρόνου, t. Ὁ τελεστὴς $\mathbf{H}$ καταστρώνεται κατὰ τὰ γνωστά.

Ἡ κυματικὴ συνάρτησις $\Psi(x, \ldots z, t)$ περιγράφει πλήρως τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος, μερικαὶ ἰδιότητες τοῦ ὁποίου δυνατὸν νὰ μεταβάλλωνται μετὰ τοῦ χρόνου.

Ἐν τούτοις εἰς τὰ ἑπόμενα θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν συστήματα (ἄτομα, μόρια κλπ.) εὑρισκόμενα εἰς καταστάσεις τοιαύτας ὥστε αἱ ἰδιότητες αὐτῶν νὰ μὴ μεταβάλλωνται μετὰ τοῦ χρόνου. Αἱ καταστάσεις αὐταὶ ὀνομάζονται «μόνιμοι καταστάσεις».

Ἡ συνάρτησις $\Psi(x, \ldots, z, t)$ δύναται γενικῶς νὰ παρασταθῇ ὡς γινόμενον δύο συναρτήσεων.

$$\Psi(x, \ldots, z, t) = \psi(x, \ldots, z)\cdot\varphi(t) \qquad (7)$$

ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μὲν ψ εἶναι συνάρτησις μόνον τῶν συντεταγμένων χώρου, ἡ δὲ φ μόνον τοῦ χρόνου. Εἰς τὴν περίπτωσιν μονίμου κατα-

στάσεως ἡ $\varphi(t)$ ἔχει τὴν μορφὴν $e^{-\frac{2\pi i}{h}Et}$ καὶ ἡ $\psi(x, \ldots, z)$ εἶναι λύσις τῆς μὴ περιλαμβανούσης τὸν χρόνον κυματικῆς ἐξισώσεως $\mathbf{H}\psi = E\psi$ διὰ τὴν αὐτὴν τιμὴν τῆς E. Δηλ. πρὸς μελέτην μονίμου τινὸς καταστάσεως εἶναι ἀρκετὴ ἡ γνῶσις τῆς ψ. Κατὰ συνέπειαν εἰς τὰς ἑπομένας παραγράφους θὰ χρησιμοποιήσωμεν μόνον τὴν συνάρτησιν ψ καὶ τὴν ἀντίστοιχον μὴ περιλαμβάνουσαν τὸν χρόνον κυματικὴν ἐξίσωσιν.

8. Κανονικοποίησις τῆς κυματικῆς συναρτήσεως

Ὡς ἀνεφέρθη, ὡς λύσεις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως εἶναι δυνατὸν νὰ εὑρεθοῦν διάφοροι ἰδιοσυναρτήσεις ψ. Λόγῳ ὅμως τῆς ὁμογενείας τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως, ἐὰν μία συνάρτησις ψ ἀποτελεῖ λύσιν αὐτῆς, τότε καὶ ἡ $N'\psi$ ἀποτελεῖ ἐπίσης λύσιν ὅπου ὁ N' εἶναι ἕνας οἱοσδήποτε σταθερὸς συντελεστής.

Πρὸς καθορισμὸν τῆς καταλλήλου τιμῆς τοῦ N' πρέπει νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὴν φυσικὴν σημασίαν τῆς συναρτήσεως ψ. Ὡς εἴπομεν (σελ. 8), ἡ πιθανότης νὰ εὑρεθῇ ἕνα σύστημα σωματιδίων εἰς ὡρισμένην ἐν τῷ χώρῳ διάταξιν θὰ εἶναι $\psi^*\psi dx_1 dy_1 \ldots dz_n$.

Ἤδη ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν πιθανότητα νὰ εὑρεθῇ τὸ σύστημα εἰς μίαν οἱανδήποτε διάταξιν, αὕτη θὰ εἶναι τὸ ὁλοκλήρωμα

$$\int \psi^*\psi dx_1 dy_1 \ldots\ldots dz_n \qquad (8)$$

ὅπου ἡ ὁλοκλήρωσις νοεῖται ἀπὸ $-\infty$ εἰς $+\infty$, ἤ, ἄλλως, μεταξὺ τῶν ὁρίων ἐντὸς τῶν ὁποίων εἶναι δυνατὸν νὰ μεταβληθῇ ἑκάστη συντεταγμένη. Ἀλλ' ἡ πιθανότης αὕτη πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν μονάδα, πρέπει δηλ. νὰ εἶναι βεβαιότης, διότι εἶναι βέβαιον ὅτι τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς κάποιαν διάταξιν ἐξ ὅλων τῶν δυνατῶν. Ἑπομένως τὸ ὁλοκλήρωμα τοῦτο πρέπει νὰ εὑρεθῇ ἴσον πρὸς τὴν μονάδα. Ἐὰν ὅμως ἡ τιμὴ τοῦ ὁλοκληρώματος εὑρεθῇ ἔστω I, δηλ. διάφορος τῆς μονάδος τότε δὲν ἔχομεν παρὰ νὰ πολλαπλασιάσωμεν τὴν δοκιμασθεῖσαν συνάρτησιν ἐπὶ τὸν συντελεστὴν N, τοῦ ὁποίου τὴν τιμὴν ὑπολογίζομεν ἐκ τῆς σχέσεως $I = 1/N^2$. Τοῦτο ὀνομάζεται κανονικοποίησις τῆς συναρτήσεως, ὁ δὲ N συντελεστὴς κανονικοποιήσεως.

Κατωτέρω ὁσάκις θὰ ἀναφερώμεθα εἰς ἰδιοσυναρτήσεις καὶ ἐφ' ὅσον δὲν θὰ διευκρινίζεται τὸ ζήτημα τοῦτο, αὗται θὰ νοοῦνται κανονικοποιημέναι. Θὰ γράφωμεν δηλ. ψ ἀντὶ $N\psi$ καὶ θὰ νοῆται ὅτι ἰσχύει ἡ σχέσις

$$\int \psi^*\psi d\tau = 1 \qquad (9)$$

Θὰ χρησιμοποιήσωμεν ἐπίσης τὸ σύμβολον $d\tau$ ἀντὶ τοῦ γινομένου τῶν διαφορικῶν

$$d\tau = dx_1 dy_1 \ldots\ldots dz_n \qquad (10)$$

9. Ἡ ἀξία τῆς γνώσεως τῆς καταστατικῆς συναρτήσεως

Ὡς εἴπομεν, δι' ἕκαστον σύστημα σωματιδίων ἡ Κυματομηχανικὴ ἀναζητεῖ συναρτήσεις ψ, αἱ ὁποῖαι, σὺν τοῖς ἄλλοις, νὰ εἶναι καὶ τοιαύτης μορφῆς ὥστε, ἐὰν ἐπ' αὐτῶν δράσῃ ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς τοῦ συστήματος, τὸ ἀποτέλεσμα νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ συνάρτησις πολλαπλασιασμένη ἐπὶ σταθερὸν συντελεστὴν E, ὁ ὁποῖος δεχόμεθα ὅτι εἶναι ἡ τιμὴ τῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος εὑρισκομένου εἰς τὴν κατάστασιν τὴν ὁποίαν περιγράφει ἡ συνάρτησις ψ.

Ἡ ἰδία παραδοχὴ θὰ ἠδύνατο νὰ διατυπωθῇ καὶ κατὰ γενικώτερον τρόπον, οὕτως ὥστε νὰ ἀναφέρεται ὄχι μόνον εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος, ἀλλ' εἰς οἱονδήποτε φυσικὸν μέγεθος αὐτοῦ. Οὕτως ἡ Κυματομηχανικὴ δέχεται ὅτι ἡ κατάστασις εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκεται ἕνα σύστημα σωματιδίων περιγράφεται πλήρως ὑπὸ μιᾶς συναρτήσεως (συνεχοῦς, μονοτίμου καὶ πεπερασμένης) κατὰ τὸν ἑξῆς κανόνα:

Ἐὰν τὸ σύστημα ἔχῃ ἕνα ὡρισμένον πειραματικῶς μετρήσιμον φυσικὸν μέγεθος G (ἐνέργειαν, ὁρμήν, στροφορμήν, διπολικὴν ροπὴν κλπ.), τὸ ὁποῖον εἰς τὴν κατάστασιν τοῦ συστήματος τὴν περιγραφομένην ὑπὸ τῆς συναρτήσεως ψ ἔχει τιμὴν ὡρισμένην g, τότε ὁ τελεστὴς $\mathbf{G}_{op}$ δρῶν ἐπὶ τῆς ψ ἀναπαράγει ταύτην πολλαπλασιασμένην ἐπὶ σταθερὰν ἔχουσαν τιμὴν g.

$$\mathbf{G}_{op}\psi = g\psi \qquad (11)$$

Ὁ δὲ τελεστὴς $\mathbf{G}_{op}$ εὑρίσκεται ἐὰν εἰς τὴν κλασσικὴν ἔκφρασιν τοῦ μεγέθους G ὡς συναρτήσεως τῶν μεταβλητῶν $x \ldots\ldots$ καὶ τῶν ὁρμῶν $p_x \ldots\ldots$, ἀντικατασταθοῦν αἱ ὁρμαὶ διὰ τῶν ἀντιστοίχων τελεστῶν $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}\ldots\ldots$ Οὕτως ἡ ἀναφερθεῖσα σχέσις $\mathbf{H}\psi = E\psi$ εἶναι μόνον μερικὴ περίπτωσις τοῦ γενικοῦ κανόνος καὶ δὴ ἡ ἀναφερομένη εἰς τὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος.

Συχνάκις, ἀντὶ τῆς ἐκφράσεως «τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν τὴν ὁποίαν περιγράφει ἡ συνάρτησις ψ», χρησιμοποιεῖται πρὸς συντομίαν ἡ ἔκφρασις «τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς τὴν κατάστασιν ψ». Ἡ δὲ ψ ὀνομάζεται καὶ καταστατικὴ συνάρτησις.

Ὡς εἴπομεν, ἡ σχέσις (11) εὑρίσκεται ἐὰν τὸ σύστημα εἰς τὴν κατάστασιν ψ ἔχῃ ὡρισμένην τιμήν, g, τοῦ μεγέθους G. Τοῦτο σημαίνει

ὅτι ἐὰν μετρήσωμεν ἐπανειλημμένως τὸ μέγεθος Ο ἐπὶ τοῦ ἰδίου συστήματος, ἢ ἐπὶ πολλῶν ἄλλων ὁμοίων συστημάτων εὑρισκομένων ὅμως ὅλων εἰς τὴν ἰδίαν κατάστασιν, θὰ εὑρίσκωμεν πάντοτε τὴν ἰδίαν τιμὴν g Χαρακτηριστικὴ περίπτωσις τοιούτου μεγέθους εἶναι ἡ ἐνέργεια συστήματος εὑρισκομένου εἰς μόνιμον κατάστασιν.

Ἀλλὰ τοῦτο δὲν συμβαίνει δι' ὅλα τὰ μεγέθη τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατὸν νὰ μετρηθοῦν ἐπὶ τοῦ συστήματος. Ἐνδέχεται δηλ. αἱ ἐπανειλημμέναι ὡς ἄνω μετρήσεις ἑνὸς μεγέθους M νὰ δώσουν διάφορον ἑκάστοτε τιμήν. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ μέγεθος M δὲν ἔχει ὡρισμένην τιμήν, ἀλλ' ἀντ' αὐτῆς εὑρίσκεται μία κατανομὴ τῶν τιμῶν αὐτοῦ, δηλ. ἑκάστη ἐμφανίζεται μὲ ὡρισμένην πιθανότητα. Τοῦτο εἶναι δυνατὸν νὰ διαπιστωθῇ ἐπίσης ἐκ τῆς καταστατικῆς συναρτήσεως. Ἐὰν δηλ. διὰ τὸ μέγεθος M καταστρωθῇ ὁ ἀντίστοιχος τελεστὴς κατὰ τὰ γνωστὰ καὶ ἀφεθῇ νὰ δράσῃ ἐπὶ τῆς ψ, δὲν θὰ εὑρεθῇ ἐπαληθευομένη ἡ σχέσις (11), δηλ. τὸ ἀποτέλεσμα τῆς δράσεως θὰ εἶναι μία συνάρτησις διαφέρουσα τῆς ψ κατὰ τὴν μορφὴν τῆς ἐξαρτήσεως αὐτῆς ἐκ τῶν μεταβλητῶν.

Ἀλλ' ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει τὸ ἀποτέλεσμα πολλῶν μετρήσεων ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς μέσης τιμῆς. Ἐὰν γνωρίζομεν τὴν καταστατικὴν συνάρτησιν δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν μέσην τιμὴν τοῦ μεγέθους M ἐκ τοῦ ὁλοκληρώματος

$$\overline{M} = \int \psi^* \mathbf{M}_{op} \psi d\tau \qquad (12)$$

ὅπου ὁ τελεστὴς $\mathbf{M}_{op}$ νοεῖται, ὅπως πάντα, ὅτι δρᾷ ἐπὶ τῆς ψ καὶ τὸ στοιχεῖον χώρου $d\tau$ ὁρίζεται ὑπὸ τῆς (10).

Μία ἐφαρμογὴ τῶν ἀνωτέρω γίνεται εἰς τὴν § III 6.

Οὕτως ἐὰν γνωρίζωμεν τὴν συνάρτησιν, ἡ ὁποία περιγράφει τὴν κατάστασιν εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκεται ἓν ἄτομον, μόριον κλπ. δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν ὅλας τὰς ἰδιότητας αὐτοῦ. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὁλόκληρος ἡ Χημεία ἀνάγεται εἰς τὴν εὕρεσιν τῶν καθ' ἕκαστα καταστατικῶν συναρτήσεων, ἐπὶ τούτου δέ, ὡς ἦτο φυσικόν, πολλὰς ἐλπίδας ἐστήριξαν οἱ θεωρητικοὶ κατὰ τὰ πρῶτα ὀλίγα ἔτη μετὰ τὴν ἐμφάνισιν τῶν ἐργασιῶν τοῦ Schrödinger.

Πλὴν ὅμως συντόμως διεφάνη ὅτι ἡ ἀκριβὴς λύσις τῆς ἐξισώσεως τοῦ Schrödinger εἶναι πρακτικῶς ἀνέφικτος διὰ πᾶσαν σχεδὸν περίπτωσιν χημικοῦ προβλήματος. Αὕτη ἔχει λυθῆ εἰς ἐλαχίστας μόνον περιπτώσεις ἁπλῶν συστημάτων. Δύο ἐξ αὐτῶν ἀναφέρονται εἰς τὰ δύο ἑπόμενα κεφάλαια.

Διὰ τὰ προβλήματα τῶν ὁποίων δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εὑρεθῇ ἀκριβὴς λύσις, ἡ Κυματομηχανικὴ ἔχει ἀναπτύξει προσεγγιστικὰς μεθό-

δους, μερικὰς τῶν ὁποίων θὰ γνωρίσωμεν ἐν συνεχείᾳ. Ὀφείλει ὅμως ἀπὸ τοῦδε νὰ τονισθῇ ὅτι ἡ ἔστω καὶ κατὰ προσέγγισιν λύσις, μολονότι δὲν ἐξηγεῖ τὸ ὑπ' ὄψιν φαινόμενον ποσοτικῶς, ἐξηγεῖ ὅμως τοῦτο τοὐλάχιστον ποιοτικῶς. Πολλάκις δὲ ἡ ἔστω καὶ ποιοτικὴ ἑρμηνεία ἑνὸς φαινομένου συνιστᾷ πραγματικὸν θρίαμβον τῆς Κυματομηχανικῆς. Χαρακτηριστικὴ τοιαύτη περίπτωσις εἶναι ἡ ἑρμηνεία τοῦ ὁμοιοπολικοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, ὁ ὁποῖος παλαιότερον ἦτο ἀκατανόητος. Πλεῖστα ὅσα δὲ ἀνάλογα παραδείγματα θὰ ἔχωμεν τὴν εὐκαιρίαν νὰ γνωρίσωμεν ἀργότερον.