ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ II

Ο ΓΡΑΜΜΙΚΟΣ ΑΡΜΟΝΙΚΟΣ ΤΑΛΑΝΤΩΤΗΣ ΚΑΙ ΤΟ ΔΙΑΤΟΜΙΚΟΝ ΜΟΡΙΟΝ

1. Λύσις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ.

Ὁ γραμμικὸς ἁρμονικὸς ταλαντωτὴς καὶ ἡ κατάστρωσις τῆς κυματικῆς αὐτοῦ ἐξισώσεως

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

περιεγράφησαν εἰς τὴν παράγραφον I, 3 (σελ. 6). Ἐνταῦθα θὰ ἐπιχειρήσωμεν νὰ δείξωμεν ἕνα τρόπον κανονικῆς λύσεως τῆς διαφορικῆς ταύτης ἐξισώσεως, πρῶτον διότι οὕτω θὰ καταστῇ πλέον σαφὴς ἡ ἔννοια τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν καί, δεύτερον, διότι τὸ πρόβλημα εὑρίσκει ἄμεσον ἐφαρμογὴν εἰς τὴν ἑρμηνείαν τῶν μοριακῶν δονήσεων.

Ἡ μέθοδος τὴν ὁποίαν θὰ ἀκολουθήσωμεν συνίσταται, ἐν γενικαῖς γραμμαῖς, εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς ζητουμένης συναρτήσεως, ψ, εἰς σειρὰν δυνάμεων τοῦ x μὲ ἀγνώστους συντελεστὰς καὶ εἰς τόν, ἐν συνεχείᾳ, προσδιορισμὸν τοῦ συντελεστοῦ ἑκάστου ὅρου. Ἐξ ὅλων δὲ τῶν συναρτήσεων αἱ ὁποῖαι θὰ εὑρεθοῦν ὅτι ἐπαληθεύουν τὴν ἐξίσωσιν (1) δὲν θὰ δεχθῶμεν παρὰ μόνον ἐκείνας αἱ ὁποῖαι εἶναι συνεχεῖς, μονότιμοι καὶ πεπερασμέναι.

Καὶ πρῶτον δυνάμεθα νὰ διερευνήσωμεν τί μορφὴν πρέπει νὰ ἔχῃ ἡ ψ ὥστε νὰ μὴ τείνῃ εἰς τὸ ἄπειρον ὅταν τὸ x τείνῃ εἰς τὸ ἄπειρον.

Δι' ἀρκούντως μεγάλας τιμὰς τοῦ x ἡ ποσότης E δύναται νὰ παραμεληθῇ ἔναντι τοῦ ὅρου $\frac{1}{2}kx^2$ καὶ ἡ (1) γίνεται

$$\frac{d^2\psi_\infty}{dx^2} = \frac{4\pi^2 mk}{h^2}x^2\psi_\infty \qquad (2)$$

Πρὸς ἁπλοποίησιν ἀντικαθιστῶμεν τὸ κλάσμα τῶν σταθερῶν ὑπὸ μιᾶς νέας τοιαύτης

$$c^2 = \frac{4\pi^2 mk}{h^2}$$

$$\frac{d^2\psi_\infty}{dx^2} = c^2x^2\psi_\infty \qquad (3)$$

Λύσεις τῆς ἐξισώσεως (3) εἶναι αἱ συναρτήσεις $\psi_\infty = e^{\frac{c}{2}x^2}$ καὶ $\psi_\infty = e^{-\frac{c}{2}x^2}$, ὡς εὐκόλως δύναται νὰ διαπιστωθῇ δι' ἐπαληθεύσεως τῆς (3)*. Ἐκ τούτων ἡ πρώτη ἀπορρίπτεται διότι τείνει εἰς τὸ ἄπειρον διὰ $x \to \infty$.

Ἄρα ἡ συνάρτησις ψ πρέπει νὰ περιέχῃ τὸν παράγοντα $e^{-\frac{c}{2}x^2}$ ὁ ὁποῖος τῆς ἐξασφαλίζει παραδεκτὴν συμπεριφορὰν εἰς τὴν περιοχὴν τῶν πολὺ μεγάλων τιμῶν τοῦ x. Ἂς παραστήσωμεν ταύτην διὰ τοῦ γινομένου

$$\psi = e^{-\frac{c}{2}x^2} \cdot \varphi(x) \qquad (4)$$

καὶ ἂς ἀναζητήσωμεν τὰς συναρτήσεις $\varphi(x)$, αἱ ὁποῖαι ἐπιτρέπουν ἐπαλήθευσιν τῆς (1). Πρὸς τοῦτο ἀντικαθιστῶμεν εἰς τὴν (1) τὴν ψ, ἐκ τῆς (4), ὡς καὶ τὴν δευτέραν παράγωγον αὐτῆς. Ἐπειδὴ καὶ ἡ δευτέρα παράγωγος περιέχει ἐπίσης τὸν παράγοντα $e^{-\frac{c}{2}x^2}$, διαιροῦμεν δι' αὐτοῦ καὶ οὕτως εὑρίσκομεν τὴν διαφορικὴν ἐξίσωσιν (5), τὴν ὁποίαν ὀφείλει νὰ ἱκανοποιῇ ἡ συνάρτησις $\varphi(x)$.

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - 2cx\frac{d\varphi}{dx} + \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2} - c\right)\varphi = 0 \qquad (5)$$

Ἤδη ἀναπτύσσομεν τὴν φ εἰς σειρὰν

$$\varphi = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + \ldots\ldots$$

Διὰ νὰ προσδιορίσωμεν δὲ τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν a_0, a_1, a_2 κ.λ.π., ἐκφράζομεν ὁμοίως τὰς παραγώγους

$$\frac{d\varphi}{dx} = a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2 + 4a_4x^3 + \ldots\ldots$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 2a_2 + 2\cdot 3a_3x + 3\cdot 4a_4x^2 + \ldots\ldots$$

καὶ ἀντικαθιστῶμεν εἰς τὴν (5). Λαμβάνομεν οὕτως ἄθροισμα ἀπείρων

---

* Διὰ τὰς ἐνδιαμέσους πράξεις βλ. Παράρτημα I

ὅρων, τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ ἰσοῦται πρὸς τὸ μηδὲν δι' οἱανδήποτε τιμὴν τοῦ x. Διὰ νὰ συμβαίνῃ τοῦτο πρέπει οἱ συντελεσταὶ τῶν δυνάμεων τοῦ x νὰ εἶναι ἕκαστος ἴσος πρὸς τὸ μηδέν. Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι αἱ ἑξῆς ἐξισώσεις :

$$1\cdot 2a_2 + (\lambda - c - 2\cdot 0\cdot c)a_0 = 0$$
$$2\cdot 3a_3 + (\lambda - c - 2\cdot 1\cdot c)a_1 = 0$$
$$3\cdot 4a_4 + (\lambda - c - 2\cdot 2\cdot c)a_2 = 0$$
$$4\cdot 5a_5 + (\lambda - c - 2\cdot 3\cdot c)a_3 = 0$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

ὅπου, πρὸς συντομίαν, ἐγένετο ἡ ἀντικατάστασις :

$$\lambda = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἐκ τῆς τιμῆς ἑνὸς συντελεστοῦ (π.χ. τοῦ a_0) δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν τὴν τιμὴν τοῦ μεθεπομένου (a_2) κ.ο.κ. Ἐὰν θέσωμεν μίαν τιμὴν αὐθαιρέτως εἰς τὸ a_0, ὁρίζονται διαδοχικῶς αἱ τιμαὶ τῶν συντελεστῶν τῶν ἀρτίων δυνάμεων τοῦ x, ἐκ δὲ τῆς αὐθαιρέτου τιμῆς τοῦ a_1 ὁρίζονται οἱ λοιποί. Γενικῶς ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ nοστοῦ συντελεστοῦ εὑρίσκεται ὁ μεθεπόμενος ἐκ τῆς σχέσεως :

$$(n+1)(n+2)a_{n+2} + (\lambda - c - 2nc)a_n = 0$$

ἢ
$$a_{n+2} = -\frac{\lambda - c - 2nc}{(n+1)(n+2)}\, a_n \qquad (6)$$

Δυνάμεθα νὰ θέσωμεν τὸ a_0 ἢ τὸ a_1 ἴσον πρὸς μηδέν, ὁπότε ἡ φ θὰ περιέχῃ ἀντιστοίχως μόνον περιττὰς ἢ μόνον ἀρτίας δυνάμεις τοῦ x.

Ὁπωσδήποτε ἡ φ περιέχει ἀπείρους ὅρους, ἐὰν ἡ λ (δηλ. ἡ ἐνέργεια E) ἔχῃ τυχαίαν τιμήν.

Ἐὰν ἡ φ ἔχῃ ἀπείρους ὅρους, τότε διὰ $x \to \infty$ καὶ ἡ ψ τείνει εἰς τὸ ἄπειρον, ἔστω καὶ περιέχουσα τὸν παράγοντα $e^{-\frac{c}{2}x^2}$ Ἵνα ἀποφευχθῇ τοῦτο πρέπει ἡ φ νὰ ἀποτελῆται μόνον ἀπὸ πεπερασμένον ἀριθμὸν ὅρων, πρέπει δηλ. νὰ εἶναι ὄχι σειρά, ἀλλὰ πολυώνυμον ὡρισμένου βαθμοῦ. Διὰ νὰ ἐπιτευχθῇ δὲ τοῦτο πρέπει, κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν διαδοχικῶν ὅρων, κάποιος νὰ εὑρεθῇ ἴσος πρὸς μηδέν, ὁπότε αὐτομάτως μηδενίζονται καὶ ὅλοι οἱ ἑπόμενοι αὐτοῦ.

Δηλαδὴ ἐὰν ἡ τιμὴ τῆς ἐνεργείας ἐπιλεγῇ τοιαύτη ὥστε ἡ ποσότης $(\lambda - c)/2c$ νὰ εἶναι ἴση πρὸς ἕνα ἀκέραιον ἀριθμὸν n, τότε οἱ ὅροι τοῦ πολυωνύμου θὰ δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν μέχρι τοῦ nοστοῦ. Ἀλλά, κατὰ τὴν (6), ὁ $n+2$ ὅρος θὰ ἔχῃ συντελεστὴν ἴσον πρὸς μηδέν.

Οὕτω θέτοντες τὸν n ἄρτιον καὶ $a_1 = 0$ λαμβάνομεν πολυώνυμον, $\varphi(x)$, περιέχον μόνον ἀρτίας δυνάμεις τοῦ x μέχρι τοῦ βαθμοῦ n. Ἀν-

τιστοίχως δὲ διὰ n περιττὸν καὶ $a_0 = 0$ τὸ πολυώνυμον θὰ εἶναι πάλιν βαθμοῦ n, ἀλλὰ θὰ περιέχῃ μόνον περιττὰς δυνάμεις. Ἑκάστοτε δὲ τὸ πολυώνυμον πολλαπλασιαζόμενον ἐπὶ $e^{-\frac{c}{2}x^2}$ παρέχει συνάρτησιν ψ ἱκανοποιοῦσαν τὴν ἀρχικὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν (1). Μερικὰ τοιαῦτα πολυώνυμα ἀναφέρονται κατωτέρω.

Τὸ οὐσιῶδες συμπέρασμα εἶναι ὅτι διὰ νὰ ἔχῃ ἡ ἐξίσωσις (1) ἱκανοποιητικὴν λύσιν πρέπει ἡ τιμὴ τῆς ἐνεργείας νὰ εἶναι τοιαύτη ὥστε

$$\frac{\lambda - c}{2c} = n \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots$$

ἤ, δι' ἀντικαταστάσεως τῶν λ καὶ c

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{7}$$

Εἰς ἑκάστην δὲ τιμὴν τοῦ n ἀντιστοιχεῖ ὡρισμένη τιμή, E_n, τῆς ἐνεργείας καὶ ὡρισμένη ἰδιοσυνάρτησις ψ_n.

Οὕτως, ὁ ταλαντωτὴς δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς ὡρισμένας μόνον καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας δηλ. δύναται νὰ ἔχῃ ὁλικὴν ἐνέργειαν E_0, E_1, E_2, κλπ. Τὸν ἀριθμὸν δὲ n ὀνομάζομεν κβαντικὸν ἀριθμὸν τῆς ἀντιστοίχου καταστάσεως.

Τὴν σχέσιν (7) δυνάμεθα νὰ μετατρέψωμεν εἰς μορφὴν πλέον οἰκείαν, ἐὰν δανεισθῶμεν ἐκ τῆς Φυσικῆς τὴν σχέσιν ἡ ὁποία συνδέει τὴν κατευθύνουσαν δύναμιν, k, μὲ τὴν συχνότητα ταλαντώσεως, ν.

$$k = 4\pi^2 m \nu^2 \tag{8}$$

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \tag{9}$$

Κατωτέρω θὰ ἀναφέρωμεν τὴν σταθερὰν ν ὡς συχνότητα. Δὲν πρέπει ὅμως νὰ λησμονῶμεν ὅτι ἀπὸ καθαρᾶς κυματομηχανικῆς ἀπόψεως ὁ μετασχηματισμὸς (8) εἶναι ἁπλοῦς μετασχηματισμὸς σταθερῶν.

Αἱ διαδοχικαὶ ἰδιοτιμαὶ διὰ τοὺς ἀντιστοίχους κβαντικοὺς ἀριθμοὺς εἶναι:

$$n = 0 \qquad E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

$$n = 1 \qquad E_1 = \frac{3}{2} h\nu$$

$$n = 2 \qquad E_2 = \frac{5}{2} h\nu$$

$$\ldots\ldots\ldots$$

Ἡ δὲ διαφορὰ ἐνεργείας, ΔE, μεταξὺ δύο διαδοχικῶν καταστάσεων εἶναι

$$\Delta E = h\nu \qquad (10)$$

Ἡ σχέσις (10) ἔχει θεμελιώδη σημασίαν εἰς τὴν Φασματοσκοπίαν.

Ἀλλ' ἐκεῖ ὅπου καταφαίνεται ἡ ἰσχὺς τῆς Κυματομηχανικῆς, τοὐλάχιστον διὰ τὴν προκειμένην περίπτωσιν, εἶναι ἀφ' ἑνὸς μὲν ὁ ἀβίαστος τρόπος μὲ τὸν ὁποῖον προκύπτουν οἱ κβαντικοὶ ἀριθμοί, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς E_0.

Βλέπομεν δηλ. ὅτι ἡ κατωτάτη τιμὴ ἐνεργείας τὴν ὁποίαν δύναται νὰ λάβῃ ὁ ταλαντωτὴς δὲν εἶναι μηδέν, ὡς προέβλεπον ἡ Κλασσικὴ Μηχανικὴ καὶ ἡ Παλαιὰ Κβαντικὴ Θεωρία, ἀλλ' αὕτη ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ν (δηλ. ἐκ τῆς κατευθυνούσης δυνάμεως k) ἀκριβῶς, δὲ εἶναι $\frac{1}{2}h\nu$.

Ἡ ἐνέργεια αὕτη ὀνομάζεται «ἐνέργεια μηδενός», ἔχει δὲ μεγάλην σημασίαν διά τινας θερμοδυναμικοὺς καὶ στατιστικοὺς ὑπολογισμούς.

Ἂς ὑπολογίσωμεν ἤδη τὰς ὀλίγας πρώτας ἰδιοσυναρτήσεις, διὰ $n = 0, 1, 2, 3, 4$.

$n = 0$: Θέτομεν $a_1 = 0$. Εἰς τὸ a_0 δυνάμεθα νὰ δώσωμεν οἱανδήποτε τιμήν. Πρὸς ἁπλούστευσιν θέτομεν $a_0 = 1$.

Διὰ $n = 0$ πρέπει $\lambda = c$. Οἱ ἑπόμενοι συντελεσταὶ a_2, a_4, κλπ. θὰ εἶναι, ἑπομένως, ὅλοι ἴσοι πρὸς μηδὲν καὶ ἡ φ_0 ἴση πρὸς τὴν μονάδα.

Ὅθεν $\psi_0 = N_0 \cdot 1 \cdot e^{-\frac{c}{2}x^2}$, ὅπου ὁ συντελεστὴς N_0 θὰ προσδιορισθῇ διὰ τῆς κανονικοποιήσεως τῆς ψ_0.

$n = 1$: Θέτομεν $a_0 = 0$ καὶ $a_1 = 1$.

Διὰ $n = 1$ πρέπει $\lambda - c = 2c$ καί, κατὰ συνέπειαν

$a_3 = a_5 = \ldots\ldots = 0$. Ἄρα $\varphi_1 = x$ καὶ $\psi_1 = N_1 \cdot x \cdot e^{-\frac{c}{2}x^2}$

$n = 2$: Θέτομεν $a_1 = 0$ καὶ $a_0 = 1$.

Διὰ $n = 2$ ἔχομεν $\lambda - c = 4c$ καὶ $\lambda = 5c$. Ὁ a_2 εὑρίσκεται ἐκ τῆς (6) ἐὰν τεθῇ $n = 0$, $a_n = a_0 = 1$, $a_{n+2} = a_2$ καὶ $\lambda = 5c$

$$a_2 = -\frac{5c - c - 2 \cdot 0 \cdot c}{(0+1)(0+2)} \cdot 1 = -2c$$

Ἄρα $\varphi_2 = 1 - 2cx^2$ καὶ $\psi_2 = N_2(1 - 2cx^2)e^{-\frac{c}{2}x^2}$

$n = 3$: Θέτομεν $a_0 = 0$ καὶ $a_1 = 1$.

Ἔχομεν $\lambda - c = 6c$ καὶ $\lambda = 7c$

$$a_3 = -\frac{7c - c - 2 \cdot 1 \cdot c}{(1+1)(1+2)} \cdot 1 = -\frac{4c}{6} = -\frac{2}{3}c$$

Ἄρα $\varphi_3 = x - \frac{2}{3}cx^3$ καὶ $\psi_3 = N_3\left(x - \frac{2}{3}cx^3\right)e^{-\frac{c}{2}x^2}$

$n=4$: Θέτομεν $a_1=0$ καὶ $a_0=1$.

Ἔχομεν $\lambda-c=8c$ καὶ $\lambda=9c$

$$a_2=-\frac{9c-c-2\cdot 0\cdot c}{(0+1)(0+2)}\cdot 1=-4c$$

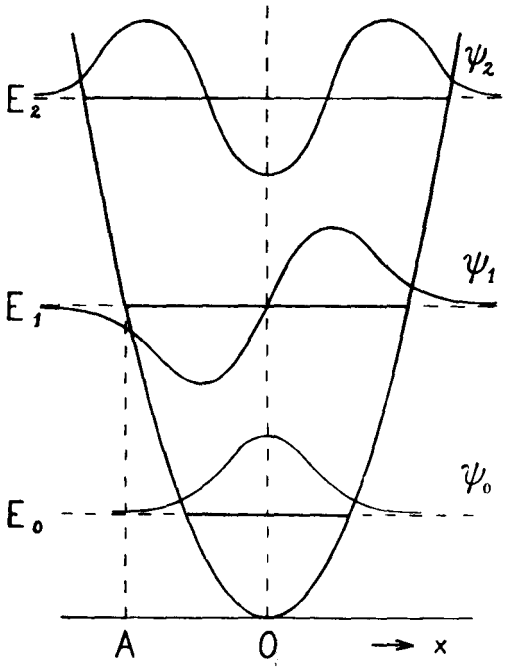
$$a_4=-\frac{9c-c-2\cdot 2\cdot c}{(2+1)(2+2)}(-4c)=\frac{4}{3}c^2$$

$$\varphi_4=1-4cx^2+\frac{4}{3}c^2x^4$$

$$\psi_4=N_4\left(1-4cx^2+\frac{4}{3}c^2x^4\right)e^{-\frac{c}{2}x^2}$$

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συντελεστῶν κανονικοποιήσεως βλ. Παράρτημα II. Τὸ σημεῖον μὲ τὸ ὁποῖον λαμβάνεται ὁ συντελεστὴς **N** δὲν ἔχει σημασίαν, καθ' ὅσον φυσικὴν σημασίαν ἔχει μόνον τὸ τετράγωνον τῆς ψ.

Ἡ μορφὴ τῶν συναρτήσεων ψ_0, ψ_1 καὶ ψ_2 φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 4. Ἡ παραβολικὴ γραμμὴ ἐκφράζει τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν $V=\frac{1}{2}kx^2$.



Σχ. 4.

Συναρτήσεις ὡς αἱ ψ_0 καὶ ψ_2 ὀνομάζονται συμμετρικαί, ὡς πρὸς τὸν ἄξονα τῶν y, αἱ δέ, ὡς ἡ ψ_1, ἀντισυμμετρικαί.

Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ ἰδιοσυναρτήσεις ἔχουν ἑκάστη τόσα σημεῖα τομῆς μὲ τὸν ἄξονα τῶν x ὅσος εἶναι ὁ βαθμὸς τοῦ ἀντιστοίχου πολυωνύμου φ. Ἡ πιθανότης νὰ εὑρεθῇ ὁ ταλαντωτὴς εἰς τὰ σημεῖα αὐτὰ (ὅπου $\psi=0$) εἶναι μηδέν, ἐνῷ αὕτη εἶναι μεγίστη εἰς ἄλλας περιοχάς, δηλ. ἐκεῖ ὅπου ἡ ψ ἔχει μέγιστον ἢ ἐλάχιστον.

Κατὰ τὰς κλασσικὰς ἀντιλήψεις, ὁ ταλαντωτὴς κινούμενος περὶ τὴν θέσιν ἰσορροπίας δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ ταύτης τόσον μόνον

ὥστε ἡ δυναμική του ἐνέργεια νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν ὁλικήν, $V = E$ καὶ $T = 0$. Ἐπὶ παραδείγματι ἐὰν ἔχῃ ὁλικὴν ἐνέργειαν E_1 δύναται νὰ ἀπομακρυνθῇ μέχρι $\pm A$. Παρατηροῦμεν ὅμως ὅτι ἡ ἀντίστοιχος ἰδιοσυνάρτησις καὶ πέραν τοῦ σημείου αὐτοῦ ἔχει τιμὴν μικρὰν μέν, ἀλλὰ πάντως ὄχι μηδενικήν. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὁ ταλαντωτὴς ἔχει μίαν, ἔστω καὶ μικράν, πιθανότητα νὰ εὑρεθῇ εἰς ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ σημείου ἰσορροπίας του μεγαλυτέραν ἐκείνης τὴν ὁποίαν κλασσικῶς ἐπιτρέπει ἡ ὁλική του ἐνέργεια.

Ἡ δυνατότης αὕτη διαπιστοῦται εἰς πλείστας περιπτώσεις καὶ εἶναι γνωστὴ ὡς «φαινόμενον σήραγγος». Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς φαινόμενον σήραγγος ὀφείλεται ἡ αὐθόρμητος ἀπόσπασις σωματίων α ἐξ ὡρισμένων πυρήνων.

2. Ὀρθογωνικότης

Ἐὰν δύο συναρτήσεις $\psi_1(x, y, z, \ldots)$ καὶ $\psi_2(x, y, z, \ldots)$ εἶναι τοιαύτης μορφῆς ὥστε:

$$\int \psi_1^* \psi_2 dx dy dz \ldots = 0 \qquad (11)$$

αἱ συναρτήσεις αὗται ὀνομάζονται ὀρθογωνικαὶ πρὸς ἀλλήλας. Ὡς εὐνόητον, ἡ ὁλοκλήρωσις νοεῖται ὑπεράνω ὁλοκλήρου τοῦ πεδίου μεταβολῆς τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν.

Ἡ ὀρθογωνικότης τῶν συναρτήσεων εἶναι χρησιμωτάτη ἰδιότης, ἐπιτρέπουσα τὴν ἁπλούστευσιν πολλῶν ὑπολογισμῶν εἰς σημαντικὸν βαθμόν. Αἱ ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ Χαμιλτωνείου τελεστοῦ εἶναι πάντοτε ὀρθογωνικαὶ πρὸς ἀλλήλας (εἰς δὲ τὴν περίπτωσιν ἐκφυλισμοῦ, ὡς θὰ ἴδωμεν ἀργότερον, δυνάμεθα νὰ καταστήσωμεν ταύτας ὀρθογωνικάς).

Εἰς τὸ Παράρτημα II δεικνύεται ἡ ὀρθογωνικότης τῶν συναρτήσεων ψ_0 καὶ ψ_2 τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ. Ἐπειδὴ αἱ συναρτήσεις αὗται δὲν περιέχουν φανταστικὸν μέρος $\psi_1^* = \psi_1$.

3. Ἁπλουστευμένη μελέτη τῆς δονήσεως διατομικοῦ μορίου

Ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως τὸ διατομικὸν μόριον εἶναι βεβαίως ἁπλούστατον ἐν συγκρίσει πρὸς τὰ μόρια τὰ ὁποῖα συνήθως ἐνδιαφέρουν τὴν Χημείαν. Ἀπὸ αὐστηρᾶς ὅμως κυματομηχανικῆς ἀπόψεως εἶναι ἤδη ἀρκετὰ πολύπλοκον, διότι πρέπει νὰ θεωρηθῇ ὡς συγκρότημα πολλῶν σωματιδίων, ἐκ τῶν ὁποίων τὰ δύο εἶναι οἱ πυρῆνες, τὰ δὲ ὑπόλοιπα τὰ ἠλεκτρόνια.

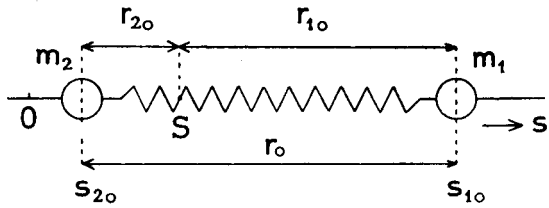
Θεωρούμενον οὕτως ὡς συγκρότημα σωματιδίων, ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστον εὑρίσκεται ἐντὸς τοῦ πολυπλόκου ἠλεκτροστατικοῦ πεδίου τῶν ἄλλων, δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς ποικίλας ἐνεργειακὰς καταστάσεις.

Ἑκάστη τούτων χαρακτηρίζεται βεβαίως ὑπὸ ὡρισμένης τιμῆς τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας. Αἱ διαφοραὶ ὅμως ἐνεργείας μεταξὺ αὐτῶν δύνανται νὰ εἶναι πολὺ μικραί, πολὺ μεγάλαι ἢ ἐνδιαμέσου τάξεως μεγέθους, ἐμφανίζονται δὲ ὡς ἀκτινοβολία ἀναλόγου συχνότητος ($\Delta E = h\nu$) κατὰ τὴν μετάβασιν τοῦ μορίου ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην.

Πρὸς τὸ παρὸν θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν μόνον καταστάσεις τοῦ μορίου, ἡ μεταξὺ τῶν ὁποίων διαφορὰ ἐνεργείας εἶναι μέσης τάξεως, καὶ δὴ τοιαύτη ὥστε ἡ ἀντιστοιχοῦσα συχνότης ἀκτινοβολίας (ἐκπεμπομένης ἢ ἀπορροφουμένης) νὰ ἐμπίπτῃ εἰς τὴν ἐγγὺς ὑπέρυθρον περιοχήν.

Ἡ ἐμφάνισις συχνοτήτων εἰς τὴν ἐγγὺς ὑπέρυθρον περιοχὴν ἑρμηνεύεται γενικῶς ὡς ὀφειλομένη εἰς ἐνδομοριακὰς ἐλαστικὰς δυνάμεις, συνεπείᾳ τῶν ὁποίων τὸ μόριον δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς δόνησιν. Ἡ δόνησις ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου δύναται νὰ εἶναι λίαν πολύπλοκος κίνησις ἑκάστου ἀτόμου ὡς πρὸς τὰ λοιπά. Ἀλλ' εἰς τὴν περίπτωσιν διατομικοῦ μορίου, διὰ τὴν ὁποίαν ἀποκλειστικῶς ἐνδιαφερόμεθα εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον, ἡ ἐνδομοριακὴ δόνησις δὲν εἶναι δυνατὸν παρὰ νὰ εἶναι ἁπλουστάτη, ἐφ' ὅσον βεβαίως θὰ ἀρκεσθῶμεν, ὡς κατωτέρω, νὰ ἐξομοιώσωμεν τὸ διατομικὸν μόριον πρὸς μηχανικὸν πρότυπον κατὰ τὸ δυνατὸν ἁπλούστερον.

Ἀντὶ δηλ. νὰ θεωρήσωμεν τὸ μόριον ὡς συγκρότημα πολλῶν σωματιδίων, θὰ θεωρήσωμεν τοῦτο ὡς συνιστάμενον ἐκ δύο μόνον σωματιδίων, τῶν ἀτόμων αὐτοῦ. Τὰ δύο ἄτομα θὰ θεωρήσωμεν ὡς σφαίρας μικροῦ ὄγκου ἐχούσας μᾶζαν m_1 καὶ m_2 καὶ εὑρισκομένας, εἰς τὴν κατάστασιν ἰσορροπίας, εἰς ἀπόστασιν r_0 μεταξύ των. Ἐὰν ἡ ἀπόστα-



Σχ. 5.

σις αὕτη μεταβληθῇ ἀπὸ r_0 εἰς r, ἐμφανίζεται μεταξὺ τῶν δύο μαζῶν δύναμις τείνουσα νὰ ἐπαναφέρῃ ταύτας εἰς τὴν ἀρχικὴν ἀπόστασιν. Ἐφ' ὅσον ἡ διαφορὰ $\Delta r = r - r_0$ δὲν εἶναι μεγάλη, δεχόμεθα ὅτι ἡ δύναμις ὑπακούει εἰς τὸν ἁπλοῦν νόμον τοῦ Hooke

$$F = -k(r - r_0) \qquad (12)$$

ὅπου ἡ σταθερὰ ἀναλογίας, k, εἶναι χαρακτηριστικὴ τῆς ἰσχύος τοῦ

χημικοῦ δεσμοῦ. Ἡ k ὀνομάζεται γενικῶς κατευθύνουσα δύναμις, εἰδικῶς δὲ εἰς τὴν χημικὴν ὁρολογίαν σταθερὰ δυνάμεως.

Συμφώνως πρὸς αὐτὴν τὴν λίαν ἁπλουστευμένην εἰκόνα, ἐὰν ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν δύο μαζῶν διαταραχθῇ λόγῳ ἐξωτερικοῦ αἰτίου (π.χ. λόγῳ συγκρούσεως μὲ ἄλλο μόριον), τὸ μόριον ἐν συνεχείᾳ θὰ ἐκτελέσῃ ἐνδομοριακὴν κίνησιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ἀπόστασις r αὐξομειοῦται περιοδικῶς. Τὴν κίνησιν ταύτην θὰ ἐπιχειρήσωμεν νὰ περιγράψωμεν κατωτέρω.

Ὁρίζομεν ὡς ἄξονα συντεταγμένων τὴν εὐθεῖαν τὴν διερχομένην διὰ τῶν κέντρων τῶν δύο μαζῶν, τὰ δὲ διαστήματα, s, μετροῦμεν ἀπό τινος σημείου αὐτῆς, 0. Τὸ κέντρον βάρους τοῦ μορίου ἔστω ὅτι εὑρίσκεται εἰς ἀπόστασιν S.

Ἵνα μὴ ἔχῃ τὸ μόριον ἐν συνόλῳ μεταφορικὴν κίνησιν θέτομεν

$$\frac{dS}{dt} = 0 \qquad (13)$$

Ἐὰν δὲ εἰς τυχοῦσαν χρονικὴν στιγμήν, t, αἱ συντεταγμέναι τῶν μαζῶν εἶναι s_1 καὶ s_2 ἀντιστοίχως, αὗται θὰ συνδέωνται μὲ τὴν συντεταγμένην, S, τοῦ κέντρου βάρους διὰ τῆς σχέσεως

$$(s_1 - S)m_1 + (s_2 - S)m_2 = 0 \qquad (14)$$

Παραγωγίζοντες τὴν (14) ὡς πρὸς t καὶ λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν καὶ τὴν (13) εὑρίσκομεν

$$m_1 \frac{ds_1}{dt} + m_2 \frac{ds_2}{dt} = 0 \quad \text{ἢ} \quad m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0 \qquad (15)$$

Κατὰ τὴν σχέσιν (15) οἱ ὁρμαὶ τῶν δύο ἀτόμων εἶναι ἴσαι κατ' ἀπόλυτον τιμὴν ἀλλ' ἀντιθέτου σημείου. Τὴν ἀπόλυτον ταύτην τιμὴν ἂς καλέσωμεν p.

$$p_1^2 = p_2^2 = p^2 \qquad (16)$$

Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος θὰ εἶναι:

$$T = T_1 + T_2 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{m_1^2 v_1^2}{2m_1} + \frac{m_2^2 v_2^2}{2m_2},$$

$$T = \frac{p^2}{2}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \qquad (17)$$

Ἤδη ὁρίζομεν

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{1}{\mu}$$

$$\text{ἢ} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad (18)$$

Ἡ μ ὀνομάζεται «ἀνηγμένη μᾶζα» τοῦ συστήματος. Ὥστε ἡ ὁλικὴ ἐνδομοριακὴ κινητικὴ ἐνέργεια θὰ εἶναι

$$T = \frac{p^2}{2\mu} \tag{19}$$

Πρὸς περιγραφὴν τῆς κινήσεως ἑκατέρου ἀτόμου παρατηροῦμεν τὰς κάτωθι σχέσεις

$$r = s_1 - s_2$$
$$r_0 = s_{10} - s_{20}$$
$$r - r_0 = (s_1 - s_{10}) - (s_2 - s_{20})$$

Ἡ σχέσις (14) διὰ τὰς συντεταγμένας s_{10} καὶ s_{20} γίνεται

$$m_1 s_{10} + m_2 s_{20} - S(m_1 + m_2) = 0$$

καὶ δι' ἀφαιρέσεως ταύτης ἐκ τῆς (14) εὑρίσκεται

$$m_1(s_1 - s_{10}) + m_2(s_2 - s_{20}) = 0$$

Ὁρίζομεν τὰς μεταβλητὰς x, x_1 καὶ x_2 ὡς ἑξῆς:

$$x = r - r_0$$
$$x_1 = s_1 - s_{10}$$
$$x_2 = s_2 - s_{20}$$

ὁπότε ἔχομεν

$$x = x_1 - x_2$$
$$m_1 x_1 + m_2 x_2 = 0$$
$$F = -kx$$

Ἐκ συνδυασμοῦ δὲ τῶν τριῶν τελευταίων σχέσεων

$$x = x_1 + x_1 \frac{m_1}{m_2} = x_1 \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) = x_1 \frac{m_1}{\mu}$$

$$F = -kx_1 \frac{m_1}{\mu}$$

Ἡ δύναμις F προκαλεῖ ἐπιτάχυνσιν τῆς μάζης m_1

$$\frac{d^2 s_1}{dt^2} = \frac{d^2 x_1}{dt^2}$$

$$-kx_1 \frac{m_1}{\mu} = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2}$$

Ὥστε ἡ κίνησις τῆς μάζης m_1 ὁρίζεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως

$$\frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\frac{k}{\mu} x_1 \tag{20}$$

Ἡ διαφορικὴ ἐξίσωσις (20) ἔχει ὡς λύσεις τριγωνομετρικὰς συναρτήσεις ὡς

$$x_1 = A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot t\right) \tag{21}$$

Θέτομεν

$$k = 4\pi^2 \mu \nu^2 \tag{22}$$

ὁπότε

$$x_1 = A \cdot \sin(2\pi\nu t) \tag{23}$$

Δηλαδὴ ἡ μᾶζα m_1 ἐκτελεῖ ἁπλῆν ἁρμονικὴν κίνησιν περὶ τὴν θέσιν ἰσορροπίας αὐτῆς μὲ συχνότητα ν, ὁριζομένην ὑπὸ τῆς (22).

Εἶναι φανερὸν ὅτι τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα θὰ εὑρίσκετο ἐὰν ὁ ὑπολογισμὸς τῆς (20) ἐγίνετο ὡς πρὸς τὴν m_2.

Τὰ δύο ἄτομα ὑπετέθησαν ἀνόμοια. Τοιοῦτον μόριον παρουσιάζει γενικῶς ἀνομοιομορφίαν κατανομῆς τῶν ἠλεκτρικῶν φορτίων ὥστε νὰ μὴ συμπίπτουν τὰ κέντρα θετικοῦ καὶ ἀρνητικοῦ φορτίου. Ἐμφανίζεται ἑπομένως ὡς ἠλεκτρικὸν δίπολον.

Κατὰ τὴν ἀνωτέρω δὲ περιγραφεῖσαν δόνησιν τοῦ μορίου θὰ αὐξομειοῦται μὲ τὴν ἰδίαν συχνότητα καὶ ἡ διπολικὴ αὐτοῦ ροπή. Κατὰ συνέπειαν καὶ συμφώνως πάντοτε πρὸς τὰς κλασσικὰς ἀντιλήψεις, τὸ διατομικὸν μόριον (τὸ μὴ συμμετρικὸν) ὡς παλλόμενον δίπολον, δύναται νὰ ἐκπέμψῃ ἢ νὰ ἀπορροφήσῃ ἠλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν συχνότητος ἴσης πρὸς τὴν συχνότητα δονήσεως αὐτοῦ. Ἐκ δὲ τῆς συχνότητος ταύτης καὶ ἐκ τῶν γνωστῶν μαζῶν τῶν δύο ἀτόμων δύναται νὰ ὑπολογισθῇ, κατὰ τὴν (22), ἡ σταθερὰ δυνάμεως τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ. Οὐδεὶς περιορισμὸς ὑφίσταται ὡς πρὸς τὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν δύναται νὰ περιέχῃ τὸ δονούμενον μόριον. Αὕτη ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ πλάτους τῆς δονήσεως, δύναται δὲ νὰ λάβῃ οἱανδήποτε τιμὴν περιλαμβανομένης καὶ τῆς μηδενικῆς.

Διαφορετικὰ ὅμως, ὡς πρὸς τὴν ἐνέργειαν, συμπεράσματα ἐξάγονται ἐὰν τὸ πρόβλημα τῆς δονήσεως τοῦ διατομικοῦ μορίου λυθῇ ἐπὶ τῇ βάσει τῶν ἀντιλήψεων τῆς Κυματομηχανικῆς.

Ἔχομεν ἤδη ἐκφράσει τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν αὐτοῦ T (19). Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια εὑρίσκεται εὐκόλως ἐκ τῆς ὁλοκληρώσεως

$$V = \int_0^x kx\,dx = \frac{1}{2} kx^2 \tag{24}$$

Ἑπομένως ἔχομεν

$$T + V = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{kx^2}{2}$$

Ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς θὰ εἶναι

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2\mu}\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

καὶ ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις

$$-\frac{1}{2\mu}\cdot\frac{h^2}{4\pi^2}\cdot\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\psi=E\psi$$

ἡ ὁποία μετασχηματίζεται εἰς

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E-\frac{1}{2}kx^2\right)\psi=0 \qquad (25)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ (25) συμπίπτει μὲ τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ (1) ἐὰν ὡς μᾶζα ληφθῇ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ μορίου. Ἑπομένως ὅσα ἐλέχθησαν διὰ τὴν λύσιν τῆς (1) ἰσχύουν καὶ διὰ τὴν (25).

Ἑπομένως ἡ ἐνέργεια δονήσεως τοῦ μορίου εἶναι κβαντωμένη κατὰ τὴν σχέσιν (9). Τοῦτο δὲ ἔχει καὶ ἐνέργειαν μηδενὸς ἴσην πρὸς $\frac{1}{2}h\nu$.

Ὡς πρὸς τὴν συχνότητα τῆς ἐκπεμπομένης ἢ ἀπορροφουμένης ὑπὸ τοῦ μορίου ἀκτινοβολίας, αὕτη εὑρίσκεται κατὰ τὴν (10) ὅση ἀκριβῶς προβλέπεται κλασσικῶς (22).

Ἐννοεῖται, ἡ σχέσις (10) παρέχει τὴν διαφορὰν ἐνεργείας δονήσεως μεταξὺ δύο γειτονικῶν καταστάσεων ($\Delta n=\pm 1$) καὶ τὴν εἰς αὐτὴν ἀντιστοιχοῦσαν συχνότητα. Εἰς τὴν διαφορὰν ἐνεργείας μεταξὺ δύο καταστάσεων τῶν ὁποίων οἱ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ διαφέρουν κατὰ 2, 3 κλπ. ἀντιστοιχεῖ συχνότης διπλασία, τριπλασία κλπ. Ἡ δυνατότης, ἢ μή, ἐμφανίσεως τοιούτων συχνοτήτων συζητεῖται κατωτέρω.

4. Ἀρχὴ τῆς ἀντιστοιχίας. Κανόνες ἐπιλογῆς

Ὡς εἴδομεν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον τὸ διατομικὸν μόριον, ἀπὸ ἀπόψεως ἐνεργείας δονήσεως, δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς διαφόρους καταστάσεις, ἡ ἐνέργεια ἑκάστης τῶν ὁποίων διαφέρει τῆς ἀμέσως προηγουμένης κατὰ $h\nu$.

Βεβαίως τὸ ἀποτέλεσμα τοῦτο ἐπετεύχθη κατόπιν πολλῶν ἁπλουστεύσεων, αἱ κυριώτεραι τῶν ὁποίων εἶναι α) ὅτι τὸ μόριον ἐθεωρήθη ὡς μὴ ἔχον περιστροφικὴν ἐνέργειαν καὶ β) ὅτι ἡ δύναμις τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ ἐθεωρήθη ὡς ἀπολύτως ἐλαστική. Ἡ ἀναθεώρησις τῶν ἁπλουστεύσεων αὐτῶν θὰ μᾶς ἀπασχολήσῃ ἀργότερον.

Πρὸς τὸ παρὸν ἂς ἀρκεσθῶμεν εἰς τὴν διαπίστωσιν ὅτι αἱ ἐνεργειακαὶ στάθμαι ἀπέχουν ἐξ ἴσου μεταξύ των, ἔστω καὶ ἐὰν τοῦτο ἀποδίδει τὴν πραγματικότητα μόνον χονδρικῶς.

Ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας ἐὰν τὸ μόριον μεταβῇ ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως δονήσεως εἰς ἄλλην ἀμέσως γειτονικὴν θὰ ἐκπέμψῃ, ἢ θὰ ἀπορ-

ροφήσῃ ἀκτινοβολίαν συχνότητος $\nu = \Delta E/h$ ὅπου ν εἶναι ἡ κλασσικὴ συχνότης δονήσεως αὐτοῦ.

Ἐκ πρώτης ὄψεως ὅμως φαίνεται ὅτι θὰ ἦτο δυνατὸν τὸ μόριον νὰ μεταβῇ ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην διαφέρουσαν εἰς ἐνέργειαν δονήσεως κατὰ πολλαπλάσιον τοῦ $h\nu$. Ἐπὶ παραδείγματι ἀπὸ E_0 εἰς E_2, ὁπότε θὰ ἔπρεπε νὰ ἀπορροφήσῃ ἐνέργειαν $E_2 - E_0 = 2h\nu$, ἤτοι θὰ ἔπρεπε νὰ παρουσιάζῃ ἀπορρόφησιν εἰς συχνότητα 2ν. Ἀντιστοίχως δὲ ἀπορρόφησιν εἰς συχνότητα 3ν διὰ τὴν μετάβασιν $E_0 \rightarrow E_3$ ἢ $E_1 \rightarrow E_4$ κ.ο.κ.

Γενικὴ ὅμως πειραματικὴ διαπίστωσις εἶναι ὅτι ἓν διατομικὸν μόριον παρουσιάζει ἰσχυρὰν ἀπορρόφησιν μόνον εἰς συχνότητα ν. Πράγματι παρουσιάζονται ἐνίοτε ἀπορροφήσεις εἰς 2ν κλπ , ἀλλ' ἀσυγκρίτως ἀσθενέστεραι, τὰς ὁποίας θὰ ἀγνοήσωμεν ἐπὶ τοῦ παρόντος διότι ἑρμηνεύονται διαφοροτρόπως.

Ἡ Κβαντικὴ Θεωρία δύναται νὰ ὑπολογίσῃ ὄχι μόνον τὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας τῶν διαφόρων μονίμων καταστάσεων ἑνὸς συστήματος σωματιδίων, ἀλλὰ καὶ τὴν ἔντασιν τῆς ἀκτινοβολίας κατὰ τὴν μετάβασιν τοῦ συστήματος ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐν λόγῳ ἐντάσεως προϋποθέτει γενικῶς τὴν γνῶσιν τῶν ἰδιοσυναρτήσεων τῶν δύο καταστάσεων. Ὁσάκις δὲ ἡ οὕτως ὑπολογιζομένη ἔντασις εὑρίσκεται ἴση πρὸς μηδέν, λέγομεν ὅτι ἡ μετάβασις μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν καταστάσεων εἶναι «ἀπηγορευμένη».

Προκύπτουν οὕτω δι' ἕκαστον σύστημα κανόνες, οἱ ὁποῖοι ὁρίζουν ποῖαι ἐκ τῶν δυνατῶν μεταβάσεων εἶναι «ἐπιτετραμμέναι». Οἱ κανόνες αὐτοὶ ὀνομάζονται «κανόνες ἐπιλογῆς».

Διὰ τὸν γραμμικὸν ἁρμονικὸν ταλαντωτὴν ὁ κανὼν ἐπιλογῆς ἐκφράζεται ὡς ἑξῆς

$$\Delta n = \pm 1$$

Τοῦτο λέγει ὅτι ἐπιτρέπονται μόνον μεταβάσεις μεταξὺ δύο καταστάσεων τῶν ὁποίων οἱ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ (n) διαφέρουν κατὰ μονάδα.

Κατὰ συνέπειαν τὸ διατομικὸν μόριον, ἐφ' ὅσον θεωρηθῇ ὡς γραμμικὸς ταλαντωτής, δύναται νὰ προσλάβῃ ἢ νὰ ἀποδώσῃ κβάντα ἐνεργείας μόνον $h\nu$, οὐχὶ δὲ διπλάσια κλπ. ἐν συμφωνίᾳ μὲ τὴν ἀναφερθεῖσαν γενικὴν πειραματικὴν διαπίστωσιν.

Κανόνας ἐπιλογῆς θὰ συναντήσωμεν καὶ εἰς ἄλλας περιπτώσεις εἰς τὰ ἑπόμενα κεφάλαια.

Ἡ Παλαιὰ Κβαντικὴ Θεωρία, πρὸ τῆς ἐμφανίσεως τῶν ἐργασιῶν τοῦ Schrödinger, δὲν ἠδύνατο νὰ ὑπολογίσῃ τὴν ἔντασιν φασματικῶν γραμμῶν. Ἠδύνατο ὅμως νὰ ὑπολογίσῃ, τοὐλάχιστον δι' ὡρισμένα ἁπλᾶ συστήματα, τὰς διαφορὰς ἐνεργείας μεταξὺ τῶν διαφόρων μονί-

μων καταστάσεων, βάσει τῶν συνθηκῶν κβαντώσεως τὰς ὁποίας ἐχρησιμοποίει.

Ἐπὶ παραδείγματι διὰ τὸν γραμμικὸν ἁρμονικὸν ταλαντωτὴν προέβλεπεν $E_n = nh\nu$ (δὲν προέβλεπεν ἐνέργειαν μηδενός). Ἑπομένως ἠδύναντο, ἐκ πρώτης ὄψεως, νὰ ἐμφανισθοῦν κβάντα ἐνεργείας $h\nu$, $2h\nu$ κλπ.

Ἵνα ἡ θεωρία ἀχθῇ εἰς συμφωνίαν μὲ τὰ πειραματικὰ δεδομένα, εἶχεν εἰσαχθῆ ὑπὸ τοῦ Bohr μία βοηθητικὴ ὑπόθεσις γνωστὴ ὡς «ἀρχὴ τῆς ἀντιστοιχίας», ἡ ὁποία ἐκκινᾷ ἀπὸ τὴν διαπίστωσιν ὅτι τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὑπολογισμῶν βάσει τῆς Κβαντικῆς Θεωρίας τείνουν νὰ συμπέσουν μὲ τὰ τῆς Κλασσικῆς Φυσικῆς εἰς τὴν ὁριακὴν περίπτωσιν μεγάλων κβαντικῶν ἀριθμῶν *. Ἐπεκτείνων τὴν ἀρχὴν τῆς ἀντιστοιχίας ὁ Bohr συνέδεε ** τὴν πιθανότητα μεταβάσεως ἑνὸς κβαντωμένου συστήματος ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην, μὲ τὴν ἔντασιν τῶν φασματικῶν γραμμῶν, τὰς ὁποίας θὰ ἔπρεπε νὰ παρουσιάζῃ τὸ σύστημα κατὰ τὴν κλασσικὴν ἠλεκτρομαγνητικὴν θεωρίαν. Οὕτως ἐὰν ἡ κλασσικὴ θεωρία δὲν προέβλεπεν ἐκπομπὴν ἢ ἀπορρόφησιν ἀκτινοβολίας ὡρισμένης συχνότητος, ἡ ἀντίστοιχος μετάβασις ἐχαρακτηρίζετο ὡς ἀπηγορευμένη καί, ἀναλόγως, διετυποῦντο οἱ κανόνες ἐπιλογῆς. Διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ περιγραφέντος ταλαντωτοῦ ἡ κλασσικὴ θεωρία προέβλεπε συχνότητα ἀκτινοβολίας, ἴσην πρὸς τὴν συχνότητα ταλαντώσεως αὐτοῦ, οὐδεμίαν δὲ ἄλλην. Ὅθεν προέκυπτε ὁ ἀναφερθεὶς κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta n = \pm 1$.

* Βλ. Ἀλεξοπ. (5) σελ. 28.

** Βλ. Rubinowicz (6) σελ. 81.