ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ III

ΤΟ ΑΤΟΜΟΝ ΤΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

Ὡς εἴπομεν, σκοπὸς τῶν ἀνὰ χεῖρας σημειώσεων εἶναι ἡ ἐν γενικαῖς γραμμαῖς παρουσίασις τῆς κυματομηχανικῆς μεθόδου μελέτης χημικῶν προβλημάτων. Ἐκ τῶν ἤδη ἐκτεθέντων διαφαίνεται ὅτι εἰς τὰ ἑπόμενα κεφάλαια θὰ ἔχωμεν νὰ μελετήσωμεν συστήματα (μόρια) ἀποτελούμενα ἀπὸ πλῆθος σωματιδίων. Ὡς εἶναι δὲ εὐνόητον ἡ μελέτη ἑνὸς μορίου διευκολύνεται σημαντικώτατα, ἐὰν ἔχῃ προηγηθῇ ἐπαρκὴς κυματομηχανικὴ μελέτη τῶν ἀτόμων αὐτοῦ.

Ἀλλὰ καὶ τὰ ἁπλᾶ ἄτομα περιέχουν μὲν ἕνα μόνον πυρῆνα, ἀλλὰ συνήθως πολλὰ ἠλεκτρόνια. Κατὰ συνέπειαν καὶ τούτων ἡ μελέτη διευκολύνεται ἀπὸ μίαν προηγουμένην μελέτην τοῦ ἁπλουστάτου δυνατοῦ ἀτόμου ἤτοι τοῦ ὑδρογόνου.

Ὅθεν ἡ κυματομηχανικὴ μελέτη τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου ἔχει θεμελιώδη σημασίαν δι' ὁλόκληρον τὴν Κβαντικὴν Χημείαν.

1. Ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ ἀτόμου τοῦ Η.

Κλασσικῶς τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου εἶναι σύστημα δύο σωματιδίων ἤτοι τοῦ πυρῆνος, μάζης M καὶ φορτίου $+e$, καὶ τοῦ ἠλεκτρονίου, μάζης m καὶ φορτίου $-e$. Λόγῳ τοῦ ἀντιθέτου φορτίου ἀσκεῖται μεταξύ των ἠλεκτροστατικὴ ἕλξις

$$F = \frac{e^2}{r^2}$$

ὅπου r ἡ ἀπόστασις μεταξύ των.

Ἡ κατάστρωσις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως διὰ τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου εἶναι, κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον I, 2, εὐκολωτάτη. Ἐν πρώτοις λόγῳ τῆς μεγάλης διαφορᾶς μάζης ($M/m = 1836.5$) τὸ κέντρον βάρους τοῦ συστήματος δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι εὑρίσκεται εἰς τὸ κέντρον τοῦ πυρῆνος. Εἰς αὐτὸ τὸ σημεῖον τοποθετοῦμεν τὴν ἀρχὴν συστήματος Καρτεσιανῶν συντεταγμένων. Τοῦτο σημαίνει ὅτι

ἀδιαφοροῦμεν διὰ τὴν μεταφορικὴν ἐνέργειαν τοῦ ἀτόμου ἐν συνόλῳ. Περιοριζόμεθα δὲ μόνον εἰς τὴν θεώρησιν τῆς ἐσωτερικῆς αὐτοῦ ἐνεργείας κινητικῆς καὶ δυναμικῆς.

Ἡ κινητικὴ ἐνέργεια τοῦ πυρῆνος, ὡς πρὸς τὸ ληφθὲν σύστημα ἀναφορᾶς, εἶναι μηδέν. Τοῦ δὲ ἠλεκτρονίου εἶναι

$$T = \frac{1}{2m}\left(p^2_x + p^2_y + p^2_z\right) \qquad (1)$$

ὅπου $p_x = mv_x$ κλπ. εἶναι αἱ τρεῖς συνιστῶσαι τῆς ὁρμῆς.

Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια λόγῳ τοῦ πεδίου Coulomb εἶναι, ὡς γνωστὸν

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

ἔχει δὲ ἀρνητικὸν σημεῖον διότι ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος λαμβάνεται ὡς ἴση πρὸς τὸ μηδὲν ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος.

Ἐὰν αἱ συντεταγμέναι τοῦ ἠλεκτρονίου εἶναι x, y καὶ z, ἡ ἀπόστασις, r, αὐτοῦ ἀπὸ τοῦ πυρῆνος θὰ εἶναι

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \qquad (3)$$

Καταστρώνομεν ἤδη κατὰ τὰ γνωστὰ τὸν Χαμιλτώνειον τελεστὴν καὶ τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν

$$-\frac{1}{2m}\frac{h^2}{4\pi^2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{r}\psi = E\psi$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη γράφεται συνήθως ὑπὸ τὴν μορφὴν

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0 \qquad (4)$$

ὅπου ∇^2 εἶναι ὁ τελεστὴς τοῦ Laplace ὁριζόμενος ὡς ἑξῆς:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (5a)$$

δηλαδὴ

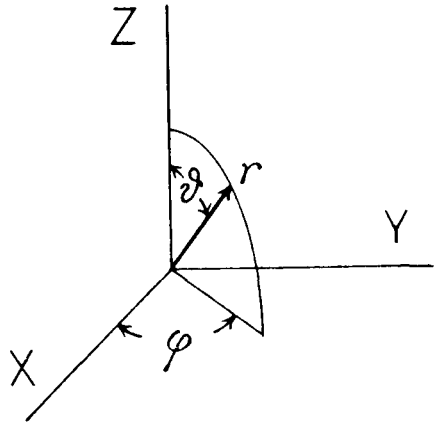
$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \qquad (5b)$$

Ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις (4) δύναται νὰ λυθῇ μαθηματικῶς, ἄνευ ἀνάγκης προσφυγῆς εἰς προσεγγιστικὰς μεθόδους. Αἱ λύσεις αὐτῆς εἶναι γενικῶς τῆς μορφῆς $\psi(x, y, z)$, δηλαδὴ συναρτήσεις τῶν τριῶν συντεταγμένων, αἱ ὁποῖαι ὁρίζουν τὴν θέσιν τοῦ ἠλεκτρονίου ὡς πρὸς τὸν πυρῆνα. Τινὲς ἐκ τῶν ἰδιοσυναρτήσεων αὐτῶν ἔχουν μορφὴν τοιαύτην, ὥστε αἱ τρεῖς συντεταγμέναι νὰ ἀπαντῶνται ὁμοῦ ὡς $x^2+y^2+z^2$. Τότε διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως (3) ἡ συνάρτησις λαμβάνει τὴν μορφὴν $\psi(r)$,

ἤτοι ἡ τιμὴ αὐτῆς ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῆς ἀποστάσεως r, ἐκ τοῦ πυρῆνος, ἀδιακρίτως προσανατολισμοῦ.

Ἡ λύσις τῆς ἐξισώσεως (4) δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ μεθόδου ἀναλόγου πρὸς τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν εἰς τὴν παράγραφον II,1. Ἐνταῦθα ὅμως θὰ περιορισθῶμεν εἰς ἁπλῆν μόνον σκιαγράφησιν τῆς λύσεως ταύτης χωρὶς νὰ εἰσέλθωμεν εἰς λεπτομερείας.

Τὸ πρόβλημα διευκολύνεται ἐὰν ἀντὶ Καρτεσιανῶν χρησιμοποιήσωμεν πολικὰς συντεταγμένας (σχ. 6), ὁπότε ἡ θέσις τοῦ ἠλεκτρονίου ὁρίζεται ὑπὸ τῶν μεταβλητῶν r, ϑ καὶ φ. Ἡ γωνία φ δύναται νὰ λάβῃ τιμὰς ἀπὸ 0 μέχρι 2π, ἐνῷ ἡ ϑ μόνον ἀπὸ 0 μέχρι π.



Σχ. 6.

Οἱ μετασχηματισμοὶ μεταξὺ τῶν δύο συστημάτων συντεταγμένων, ὡς γνωστόν, εἶναι:

$$\begin{aligned} x &= r\sin\vartheta\cos\varphi \\ y &= r\sin\vartheta\sin\varphi \\ z &= r\cos\vartheta \end{aligned} \tag{6}$$

καὶ ἀντιστρόφως:

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos\vartheta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \tan\varphi &= \frac{y}{x} \end{aligned} \tag{7}$$

Τὸ ἄθροισμα τῶν μερικῶν παραγώγων (5b) πρέπει νὰ ἐκφρασθῇ εἰς τὸ νέον σύστημα συντεταγμένων. Δι' ἐφαρμογῆς τῶν γνωστῶν κανόνων μερικῆς παραγωγίσεως * εὑρίσκομεν:

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \tag{8}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial x} \quad \text{κλπ.}$$

ἢ

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\vartheta^2} + \frac{1}{r^2\tan\vartheta}\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta} + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}$$

Συγχρόνως θεωροῦμεν τὴν συνάρτησιν ψ ὡς γινόμενον τριῶν παραγόντων, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι συνάρτησις μιᾶς μόνον μεταβλητῆς

$$\psi = \mathrm{R}(r)\cdot\Theta(\vartheta)\cdot\Phi(\varphi) \tag{9}$$

Εἰσάγοντες τὴν σχέσιν (9) εἰς τὴν (8) καὶ ταύτην εἰς τὴν (4) λαμβάνομεν διαφορικὴν ἐξίσωσιν περιέχουσαν τὴν συνάρτησιν ψ καὶ τὰς παραγώγους αὐτῆς ὡς πρὸς τὰς μεταβλητὰς r, ϑ καὶ φ.

Ἡ οὕτως ἐπιτυγχανομένη πρόοδος συνίσταται εἰς τὸ ὅτι ἡ νέα αὕτη διαφορικὴ ἐξίσωσις δύναται νὰ διαχωρισθῇ * εἰς τρεῖς ἁπλουστέρας, τὰς (10), (11) καὶ (12), ἑκάστη τῶν ὁποίων περιέχει μίαν μόνον μεταβλητήν. Πρὸς διαχωρισμὸν εἰσήχθησαν αἱ m καὶ β, μὴ ἐξαρτώμεναι ἐκ τῶν μεταβλητῶν. Αἱ ἐπιτρεπόμεναι τιμαὶ τῶν m, β καὶ E θὰ εὑρεθοῦν ἐκ τῆς λύσεως τῶν ἐξισώσεων.

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \tag{10}$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\Theta + \beta\Theta = 0 \tag{11}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mathrm{R}}{dr}\right) - \frac{\beta}{r^2}\mathrm{R} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(\mathrm{E} + \frac{Ze^2}{r}\right)\mathrm{R} = 0 \tag{12}$$

---

* Ἀποφασιστικὴν βαθμίδα διὰ τὴν ἐπίτευξιν τῆς λύσεως μιᾶς διαφορικῆς ἐξισώσεως περιεχούσης πολλὰς μεταβλητὰς ἀποτελεῖ ὁ διαχωρισμὸς αὐτῆς. Ἐπὶ παραδείγματι ἡ ὑπ' ὄψιν διαφορικὴ ἐξίσωσις δύναται νὰ μετασχηματισθῇ ὡς ἑξῆς:

$$\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \begin{pmatrix}\text{Ὅροι ἐξαρτώμενοι μό-}\\ \text{νον ἐκ τῶν } r \text{ καὶ } \vartheta\end{pmatrix} \tag{4a}$$

Ἡ ἐξίσωσις ὑποτίθεται ἰσχύουσα δι' ὅλας τὰς τιμὰς τῶν μεταβλητῶν. Παρατηροῦμεν ὅμως ὅτι διὰ σταθερὰν τιμὴν τῆς φ καὶ μεταβλητὰς r καὶ ϑ, τὸ ἀριστερὸν μέλος τῆς (4a) θὰ ἔχῃ τιμὴν σταθεράν. Ἄρα ἐὰν τὸ δεξιὸν μέλος ἐξισωθῇ πρὸς μίαν σταθερὰν ἡ νέα προκύπτουσα ἐξίσωσις

$$(\text{Ὅροι } r \text{ καὶ } \vartheta) = K \tag{4b}$$

θὰ πρέπει νὰ ἰσχύῃ δι' ὅλας τὰς τιμὰς τῶν r καὶ ϑ, ἐνῷ συγχρόνως θὰ πρέπει νὰ ἐπαληθεύεται ἡ

$$\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = K$$

Κατ' ἀνάλογον τρόπον διαχωρίζεται ἡ (4b) εἰς δύο, τὰς (11) καὶ (12). Εἰς τὴν (10) ἐτέθη $K = -m^2$ πρὸς διευκόλυνσιν τῆς λύσεως αὐτῆς.

Τὸ πρόβλημα, οὕτως, ἀνάγεται εἰς τὴν εὕρεσιν τῶν συναρτήσεων R, Θ καὶ Φ, αἱ ὁποῖαι ἱκανοποιοῦν τὰς ἐξισώσεις (10), (11) καὶ (12). Ὡς εἶναι εὐνόητον θὰ εὑρεθοῦν ἄπειροι τοιαῦται συναρτήσεις. Αἱ δὲ ἐν τέλει ζητούμεναι συναρτήσεις ψ θὰ εἶναι ὅλα τὰ δυνατὰ γινόμενα R·Θ·Φ.

Χάριν ἀκριβείας, εἰς τὴν ἐξίσωσιν (12) ἐτέθη ἡ ἀνηγμένη μᾶζα (μ) τοῦ συστήματος ἀντὶ τῆς μάζης τοῦ ἠλεκτρονίου. Ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν δύο αὐτῶν μεγεθῶν εἶναι ἀσήμαντος. Ἐπίσης τὸ φορτίον τοῦ πυρῆνος ἐτέθη $+Ze$, ὥστε τὰ ἀποτελέσματα νὰ ἰσχύουν ὄχι μόνον διὰ τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου, ἀλλ' ἐπίσης καὶ δι' οἱονδήποτε ὑδρογονοειδὲς ἄτομον. Ὑδρογονοειδῆ ἄτομα ὀνομάζονται τὰ ἰόντα He^{+}, Li^{++}, Be^{+++} κλπ., τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦνται ἐξ ἑνὸς πυρῆνος καὶ ἑνὸς ἠλεκτρονίου. Προφανῶς Z εἶναι ὁ ἀτομικὸς ἀριθμὸς τοῦ στοιχείου, ἐνῷ κατὰ τὰ λοιπὰ ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου εἶναι ἀκριβῶς ἡ ἰδία μὲ τὴν τοῦ ὑδρογόνου.

2. Κβαντικοὶ ἀριθμοὶ τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου

Ἡ λύσις τῶν ἐξισώσεων (10), (11) καὶ (12) εἶναι προφανὲς ὅτι πρέπει νὰ ἀρχίσῃ ἐκ τῆς (10), διὰ νὰ προσδιορισθοῦν αἱ ἐπιτρεπόμεναι τιμαὶ τῆς παραμέτρου m. Ἐξ αὐτῶν ἐν συνεχείᾳ προσδιορίζονται, ἐκ τῆς (11), αἱ τιμαὶ τῆς β καὶ ἐν τέλει αἱ τιμαὶ τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας E ἐκ τῆς (12). Κατὰ τὴν διαδικασίαν αὐτὴν θὰ πρέπει νὰ ἀναζητηθοῦν συναρτήσεις Φ, Θ, καὶ R, αἱ ὁποῖαι νὰ εἶναι συνεχεῖς, μονότιμοι καὶ πεπερασμέναι καθ' ὅλον τὸ πεδίον μεταβολῆς τῶν ἀντιστοίχων μεταβλητῶν, διότι μόνον τότε δύναται νὰ ἔχῃ τὰς ἰδιότητας αὐτὰς καὶ ἡ ὁλικὴ συνάρτησις $\psi = R.\ \Theta.\ \Phi$.

Ἡ λύσις τῆς ἐξισώσεως (10) εἶναι ἁπλῆ. Αὕτη γράφεται καὶ ὡς ἑξῆς:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -m^2\Phi$$

Ὡς εὐκόλως δύναται νὰ διαπιστωθῇ δι' ἐπαληθεύσεως αἱ λύσεις αὐτῆς εἶναι τῆς μορφῆς

$$\Phi = N[a\cos(m\varphi) + a'\cdot\sin(m\varphi)] \qquad (13)$$

Ὁ συντελεστὴς a' δύναται νὰ εἶναι πραγματικὸς ἢ φανταστικὸς ἀριθμός. Ὁ N εἶναι ὁ συνήθης συντελεστὴς κανονικοποιήσεως. Εὐνόητον ὅτι καὶ αἱ ἁπλαῖ συναρτήσεις $\cos(m\varphi)$ καὶ $\sin(m\varphi)$ ἀποτελοῦν λύσεις τῆς (10) (ὁπότε a ἢ $a' = 0$).

Αἱ τιμαὶ τὰς ὁποίας δύναται νὰ λάβῃ ἡ παράμετρος m καθορίζονται ἀπὸ τὴν ἀπαίτησιν ὅπως ἡ Φ εἶναι μονότιμος συνάρτησις τῆς

γωνίας φ. Δηλ. ἡ Φ πρέπει νὰ ἔχῃ τὴν ἰδίαν τιμὴν διὰ $\varphi = \varphi_1$ καὶ $\varphi = \varphi_1 + 2\pi$ καθ' ὅσον αἱ δύο αὐταὶ τιμαὶ τῆς φ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸ αὐτὸ σημεῖον τοῦ χώρου. Διὰ νὰ ἐξασφαλισθῇ τοῦτο ἡ m πρέπει νὰ ἔχῃ μόνον ἀκεραίας τιμάς, θετικὰς ἢ ἀρνητικὰς ἢ καὶ μηδέν:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots\ldots$$

Ὁ ἀριθμὸς m ὀνομάζεται «μαγνητικὸς κβαντικὸς ἀριθμός».

Ἵνα ἀρκεσθῶμεν εἰς ἓν παράδειγμα, εἰς τὴν κανονικοποιημένην συνάρτησιν $\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\varphi$ ἀντιστοιχεῖ μαγνητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς $m = 2$.

Ἤδη ἡ λύσις τῶν διαφορικῶν ἐξισώσεων (11) καὶ (12) δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ τῆς μεθόδου τῶν πολυωνύμων, ὡς αὕτη ἀνεπτύχθη εἰς τὴν παράγραφον II,1 προκειμένου περὶ διαφορικῆς ἐξισώσεως ἀναφερομένης εἰς μίαν μόνον μεταβλητήν. Ὅπως δὲ προέκυψεν ἐκεῖ ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς τοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ, ἀναλόγως προκύπτουν καὶ ἐδῶ δύο κβαντικοὶ ἀριθμοί, ὁ l ἐκ τῆς (11) καὶ ὁ n ἐκ τῆς (12). Ἐπειδὴ δὲ ὁ m περιέχεται εἰς τὴν (11) προκύπτει ὡρισμένη σχέσις μεταξὺ m καὶ l καί, ἐν συνεχείᾳ, ὡρισμένη σχέσις μεταξὺ l καὶ n.

Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα συνοψίζονται ὡς ἑξῆς:

Ὁ n, ὀνομαζόμενος «κύριος κβαντικὸς ἀριθμός», δύναται νὰ λάβῃ τὰς ἀκεραίας τιμὰς $n = 1, 2, 3, \ldots$ κλπ. ἀπεριορίστως.

Ὁ l, ὀνομαζόμενος «ἀζιμουθιακὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς» δύναται νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς μόνον $l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n - 1$.

Ὁ δὲ μαγνητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς δύναται νὰ λάβῃ μόνον τὰς τιμάς $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l$.

Ἀφ' ἑτέρου, κατὰ τὴν λύσιν τῆς ἐξισώσεως (12), εὑρίσκονται καὶ αἱ ἐπιτρεπόμεναι τιμαὶ τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας E, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ. Συγκεκριμένως ἐνταῦθα εὑρίσκεται

$$E_n = -\frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^2} \frac{Z^2}{n^2} \qquad (14)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἐνέργεια μιᾶς καταστάσεως ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ καὶ ὄχι ἐκ τῶν l καὶ m. Τοῦτο εἶναι συνέπεια τῆς σφαιρικῆς συμμετρίας τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὑρίσκεται τὸ ἠλεκτρόνιον, δὲν παρατηρεῖται δὲ εἰς πολυηλεκτρονικὰ ἄτομα, ὅπου ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τιμῆς ὅλων τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν.

3. Τὸ φάσμα τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου

Ἡ σχέσις (14) εὑρισκομένη πανομοιότυπος καὶ ὑπὸ τῆς Παλαιᾶς Κβαντικῆς Θεωρίας (κατὰ τὴν μέθοδον Bohr) ἀποδίδει μὲ θαυμαστὴν ἀκρίβειαν τὸ φάσμα τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου. Τοῦτο δὲ ἀποτελεῖ μίαν ἐκ τῶν ἰσχυροτέρων ἐνδείξεων, ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται ἡ πεποίθησις ὅτι αἱ ἰδιότητες οἱουδήποτε ἀτόμου ἢ μορίου θὰ ἠδύναντο νὰ προβλεφθοῦν μὲ ἀπεριόριστον ἀκρίβειαν ἐὰν κατωρθοῦτο νὰ λυθῇ ἀκριβῶς ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις αὐτοῦ.

Κατὰ ταῦτα ἡ χαμηλοτέρα δυνατὴ τιμὴ ἐνεργείας τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου ($Z = 1$, $n = 1$) θὰ εἶναι

$$E_1 = -\frac{2\pi^2\mu e^4}{h^2}$$

Ἡ κατάστασις ἑνὸς συστήματος, εἰς τὴν ὁποίαν τοῦτο ἔχει τὴν μικροτέραν δυνατὴν τιμὴν ἐνεργείας, ὀνομάζεται θεμελιώδης κατάστασις.

Ἡ ἐνέργεια ἡ ἀπαιτουμένη ὅπως ἀπομακρυνθῇ τὸ ἠλεκτρόνιον ἐκ τοῦ ἀτόμου εὑρισκομένου εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν, καλουμένη ἐνέργεια ἰονισμοῦ, θὰ εἶναι ἴση (κατ' ἀπόλυτον τιμὴν) μὲ τὴν E_1 ὡς ἀνωτέρω. Ἡ τιμὴ αὐτῆς εἶναι 2.1528×10^{-11} ergs ἢ 13.530 v.e., ἢ 311.934 kcal/mole.

Καταστάσεις τοῦ συστήματος μὲ ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς θεμελιώδους ὀνομάζονται διηγερμέναι καταστάσεις. Εἰς τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου αὗται θὰ ἔχουν ἐνέργειαν $E_2 = E_1 \times \frac{1}{4}$, $E_3 = E_1 \times \frac{1}{9}$ κ.λ.π. γενικῶς δὲ $E_n = E_1 \times \frac{1}{n^2}$.

Ἐάν, ἤδη, τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου μεταπέσῃ ἐκ διηγερμένης τινὸς καταστάσεως εἰς τὴν θεμελιώδη, θὰ ἐκπέμψῃ ἀκτινοβολίαν συχνότητος

$$\nu_{1n} = \frac{E_n - E_1}{h} = \frac{E_1}{h}\left[\frac{1}{n^2} - 1\right]$$

ἤτοι

$$\nu_{1n} = \frac{-E_1}{h}\left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right] \qquad (15)$$

$$n = 2, 3, \ldots .$$

Ἀναλόγως, ἐὰν ἀπὸ διηγερμένας καταστάσεις μὲ $n = 3, 4, \ldots\ldots$ μεταπέσῃ εἰς τὴν κατάστασιν $n = 2$, ἡ συχνότης τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας θὰ εἶναι

$$\nu_{2n} = \frac{-E_1}{h}\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] \tag{16}$$

$$n = 3,\ 4,\ \ldots\ldots$$

Γενικῶς δὲ τὸ φάσμα τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου ἀναμένεται νὰ ἀποτελῆται ἀπὸ συχνότητας δυναμένας νὰ παρασταθοῦν ὑπὸ τοῦ τύπου

$$\nu_{n_1 n_2} = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3}\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right] \tag{17}$$

ὅπου $n_1 = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ldots$
καὶ $n_2 = n_1 + 1,\ n_1 + 2,\ n_1 + 3,\ \ldots\ldots$

Πρὸ τῆς ἐμφανίσεως τῆς Κβαντικῆς Θεωρίας ἦτο γνωστὸν ὅτι τὰ μήκη κύματος τῶν γραμμῶν τοῦ φάσματος τοῦ ὑδρογόνου ἀποδίδονται ὑπὸ τοῦ γενικοῦ τύπου

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{18}$$

ὅπου R εἶναι ἡ καλουμένη σταθερὰ τοῦ Rydberg.

Εἰς τὴν Φασματοσκοπίαν ἡ συχνότης ἐκφράζεται ὄχι εἰς ἀριθμὸν κυμάνσεων ἀνὰ δευτερόλεπτον (ν), ἀλλὰ κατὰ προτίμησιν εἰς ἀριθμὸν κυμάτων ἀνὰ ἑκατοστόμετρον ($\bar{\nu}$). Τὰ δύο ταῦτα μεγέθη εἶναι ἀνάλογα, συνδέονται δὲ μὲ τὴν ταχύτητα τοῦ φωτὸς διὰ τῆς γνωστῆς σχέσεως $c = \lambda\nu$. Ὅθεν

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \tag{19}$$

Ἡ $\bar{\nu}$ ὀνομάζεται «ἀριθμὸς κυμάτων» καὶ ἐκφράζεται εἰς cm^{-1}. Ὁ λόγος τῆς προτιμήσεως αὐτῆς εἶναι προφανής: ἡ $\bar{\nu}$ δύναται νὰ ὑπολογισθῇ μὲ τὴν αὐτὴν ἀκρίβειαν μὲ τὴν ὁποίαν μετρᾶται τὸ μῆκος κύματος, ἐνῷ τοῦτο δὲν εἶναι δυνατὸν διὰ τὴν συχνότητα ν, λόγῳ τῆς μικροτέρας ἀκριβείας μετὰ τῆς ὁποίας εἶναι γνωστὴ ἡ ταχύτης τοῦ φωτός.

Ἐπανερχόμενοι εἰς τὴν σχέσιν (17) καὶ συνδυάζοντες ταύτην μετὰ τῶν (18) καὶ (19) διαπιστοῦμεν ὅτι ἡ σταθερὰ τοῦ Rydberg εἶναι

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3} \tag{20}$$

Αἱ εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν φασματικαὶ γραμμαὶ τοῦ ὑδρογόνου ἀποδίδονται ὑπὸ τοῦ τύπου (15). Ὅταν αἱ συχνότητες φασματικῶν τινων γραμμῶν ἀποδίδονται ὑπὸ ἑνὸς τύπου περιέχοντος μίαν παράμετρον (n) διὰ διαδοχικὰς ἀκεραίας τιμὰς τῆς παραμέτρου ταύτης, λέγομεν ὅτι αἱ γραμμαὶ αὐταὶ ἀποτελοῦν μίαν «φασματικὴν σειράν». Ἡ ἐν προκειμένῳ εἶναι γνωστὴ ὡς σειρὰ Lyman.

Ἡ εἰς τὴν ὁρατὴν περιοχὴν φασματικὴ σειρὰ τοῦ ὑδρογόνου, ἡ σειρὰ Balmer, ἀποδίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου (16). Εἰς τὰς γραμμὰς τῆς σειρᾶς αὐτῆς εἶχε, τὸ πρῶτον, διαπιστωθῆ ὑπὸ τοῦ Balmer ἡ ἰσχὺς τοῦ ἐμπειρικοῦ τύπου

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2-4}, \quad \text{εἰς Å} \qquad (16a)$$

$$n = 3, 4, 5, \ldots\ldots$$

Ὁ τύπος (16a), ἀνάλογος τοῦ (16), ὡς καὶ ὁ γενικὸς τύπος (18) εἶναι γνωστὸς ὡς τύπος τοῦ Balmer.

Ἄλλαι δύο φασματικαὶ σειραὶ ἀνευρίσκονται εἰς τὸ ὑπέρυθρον, ἡ σειρὰ Paschen ($n_1 = 3$ καὶ $n_2 = 4, 5, 6, \ldots\ldots$) καὶ ἡ σειρὰ Brackett ($n_1 = 4$ καὶ $n_2 = 5, 6, 7$). Ἐν τέλει δέ, εἰς τὸ ἀκρότατον ὑπέρυθρον παρατηρεῖται ἡ ἀρχὴ τῆς σειρᾶς Pfund ($n_1 = 5$, $n_2 = 6$).

4. Αἱ ὑδρογονοειδεῖς ἰδιοσυναρτήσεις

Ὡς εἴπομεν, ἡ θεμελιώδης κατάστασις ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν τιμὴν 1 διὰ τὸν κύριον κβαντικὸν ἀριθμόν. Ἄρα οἱ ἄλλοι δύο κβαντικοὶ ἀριθμοὶ θὰ εἶναι $l = 0$ καὶ $m = 0$. Ἡ κυματικὴ συνάρτησις τῆς καταστάσεως αὐτῆς εἶναι

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

ὅπου

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2}$$

Ὁ λόγος διὰ τὸν ὁποῖον ἐτέθη εἰς τὴν συνάρτησιν τὸ διακριτικὸν *1s* θὰ καταστῇ ἐμφανὴς ἀπὸ τὰ περαιτέρω.

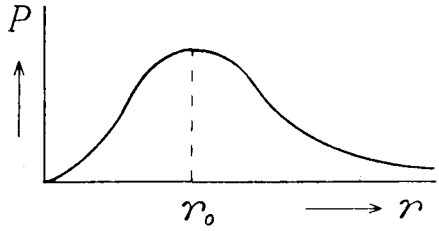
Παρατηροῦμεν, ἐν πρώτοις, ὅτι ἡ συνάρτησις αὕτη ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν, δηλ. ἡ τιμὴ αὐτῆς δὲν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς γωνίας ϑ καὶ φ, ἀλλὰ μόνον ἀπὸ τὴν ἀπόστασιν, r, τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ πυρῆνος.

Ἂς ἀναζητήσωμεν τὴν πιθανωτέραν ἀπόστασιν, r_0, διὰ τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου ($Z = 1$) εὑρισκομένου εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν. Ὡς στοιχεῖον χώρου καθορίζομεν τὸν χῶρον τὸν περιλαμβανόμενον μεταξὺ δύο σφαιρικῶν ἐπιφανειῶν ἀκτῖνος r καὶ $r + dr$. Προφανῶς ὁ χῶρος αὐτὸς θὰ ἔχῃ ὄγκον $4\pi r^2 dr$, ἡ δὲ πιθανότης νὰ εὑρεθῇ τὸ ἠλεκτρόνιον ἐντὸς αὐτοῦ θὰ εἶναι, κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγραφον I,4 (σελ. 7), $\psi^2 4\pi r^2 dr$.

Ἡ συνάρτησις $P = 4\pi r^2 \psi^2$ θὰ εἶναι ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς πιθανότητος ὡς πρὸς τὴν ἀπόστασιν

$$P = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

Ἡ μορφὴ αὐτῆς φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 7. Εἰς $r = 0$ αὕτη μηδενίζεται λόγῳ τοῦ πρώτου παράγοντος καὶ διὰ $r \to \alpha$ μηδενίζεται λόγῳ τοῦ ἐκθετικοῦ παράγοντος. Ἔχει δὲ μέγιστον διὰ $r = r_0$.



Σχ. 7.

Τὴν ἀπόστασιν r_0 δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν ἐὰν μηδενίσωμεν τὴν πρώτην παράγωγον τῆς P ὡς πρὸς r. Αὕτη εἶναι

$$\frac{dP}{dr} = (a_0 - r) \frac{8r}{a_0^4} e^{-2r/a_0}$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ παράγωγος μηδενίζεται διὰ $r_0 = a_0$.

Ἄρα ἡ a_0 εἶναι ἡ πιθανωτέρα ἀπόστασις τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ πυρῆνος εἰς τὸ μὴ διηγερμένον ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου.

Κατὰ τὴν Παλαιὰν Κβαντικὴν Θεωρίαν ἡ ἀκτὶς τῆς μικροτέρας κυκλικῆς τροχιᾶς τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου ὑπελογίζετο ἐπίσης εἰς a_0. Διὰ τοῦτο ἡ a_0 ὀνομάζεται «ἀκτὶς τοῦ Bohr». Ἐκ τῶν γνωστῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς τοῦ Planck καὶ τῆς μάζης καὶ τοῦ φορτίου τοῦ ἠλεκτρονίου ἡ τιμὴ τῆς a_0 ὑπολογίζεται εἰς 0.53 Å.

Ἡ ἐν προκειμένῳ ὑπεροχὴ τῆς Κυματομηχανικῆς ἔγκειται εἰς τὸ ὅτι κατὰ τὴν θεωρίαν Bohr τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου (μὲ τὸ ἠλεκτρόνιον κινούμενον ἐπὶ κυκλικῆς τροχιᾶς) θὰ ἔπρεπε νὰ εἶναι ἐπίπεδον, ἐνῷ κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα τοῦτο ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν.

Ἂς θεωρήσωμεν ἤδη διηγερμένας καταστάσεις τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου καὶ τὰς ἀντιστοίχους κυματικὰς συναρτήσεις.

Ἐὰν ὁ κύριος κβαντικὸς ἀριθμὸς εἶναι $n = 2$, ὁ l δύναται νὰ εἶναι 0 ἢ 1. Καὶ ἐὰν $l = 0$, ὁ m δύναται νὰ λάβῃ μόνον τὴν τιμὴν μηδέν. Ἐὰν δὲ $l = 1$, ὁ m δύναται νὰ εἶναι 1, 0, ἢ -1. Οὕτως ἔχομεν τοὺς εἰς τὴν σελ. 41 ἄνω τέσσαρας δυνατοὺς συνδυασμοὺς διὰ $n = 2$ καὶ τὰς ἀντιστοίχους κυματικὰς συναρτήσεις.

Ὡς πρὸς τὸ σύστημα συντεταγμένων x, y, z, αἱ τέσσαρες αὐταὶ συναρτήσεις ἔχουν ἑκάστη διάφορον μορφὴν ἢ προσανατολισμόν.

Ἡ συνάρτησις ψ_{2s} ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἀπόστασιν r, ὅπως καὶ ἡ ψ_{1s} καὶ ἔχει ἑπομένως, σφαιρικὴν συμμετρίαν. Ἀδιακρίτως προσανατολισμοῦ τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει τὴν μεγίστην πιθανότητα νὰ εὑρεθῇ εἰς ὡρισμένην ἀπόστασιν, ἡ ὁποία ὅμως ἐνταῦθα εἶναι 5, 24 πλασία τῆς ἀκτῖνος Bohr a_0.

n, l, m	
2, 0, 0	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Z}{a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$
2, 1, 0	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\cdot\frac{Z}{a_0}re^{-\frac{Z}{2a_0}r}\cdot\cos\vartheta$
2, 1 ± 1	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}re^{-\frac{Z}{2a_0}r}\cdot\sin\vartheta.\cos\varphi$
2, 1 ± 1	$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}re^{-\frac{Z}{2a_0}r}\cdot\sin\vartheta\cdot\sin\varphi$

Κυματικαὶ συναρτήσεις ἔχουσαι σφαιρικὴν συμμετρίαν χαρακτηρίζονται διὰ τοῦ γράμματος s. Ὁμοίως καὶ αἱ καταστάσεις τὰς ὁποίας αὗται περιγράφουν χαρακτηρίζονται ὡς καταστάσεις s.

Διάφορος ὅμως εἶναι ἡ περίπτωσις τῆς συναρτήσεως ψ_{2p_z}. Αὕτη εἶναι φανερὸν ὅτι ἔχει τιμὴν μηδενικὴν εἰς τὸ ἐπίπεδον xy, ὅπου $\cos\vartheta = \cos 90^0 = 0$. Ἡ ψ_{2p_x} ἐπίσης μηδενίζεται εἰς τὸ ἐπίπεδον yz καὶ ἡ ψ_{2p_y} εἰς τὸ ἐπίπεδον xz. Τοῦτο θὰ καταστῇ ἐμφανέστερον ἐὰν ἀντικαταστήσωμεν τὰς πολικὰς συντεταγμένας διὰ τῶν x, y καὶ z κατὰ τὰς σχέσεις (6) (σελ. 33)

$$\begin{aligned} \psi_{2p_z} &= N\cdot z\cdot e^{-\beta r} \\ \psi_{2p_x} &= N\cdot x\cdot e^{-\beta r} \\ \psi_{2p_y} &= N\cdot y\cdot e^{-\beta r} \end{aligned} \qquad (21)$$

Τί παριστοῦν αἱ σταθεραὶ N καὶ β εὑρίσκεται εὐκόλως διὰ συγκρίσεως μὲ τὰς ὡς ἄνω ἀναλυτικὰς ἐκφράσεις τῶν συναρτήσεων.

Ὡς εἶναι ἤδη φανερόν, ἐκ τῶν σχέσεων (21), αἱ συζητούμεναι συναρτήσεις (χαρακτηριζόμεναι καὶ αἱ τρεῖς ὑπὸ τῆς τιμῆς τοῦ $l = 1$) περιέχουν ἀφ' ἑνὸς μὲν ἕνα ἐκθετικὸν παράγοντα, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἀνὰ μίαν ἐκ τῶν συντεταγμένων x, y καὶ z. Καὶ λόγῳ μὲν τοῦ ἐκθετικοῦ παράγοντος ἡ τιμὴ αὐτῶν τείνει εἰς τὸ μηδὲν ὅταν ἡ ἀπόστασις (r) ἀπὸ τοῦ πυρῆνος τείνει εἰς τὸ ἄπειρον. Συγχρόνως ὅμως ἑκάστη μηδενίζεται εἰς ἓν ἐπίπεδον, ὡς π.χ. ἡ ψ_{2p_z} εἰς τὸ ἐπίπεδον xy (ὅπου $z=0$).

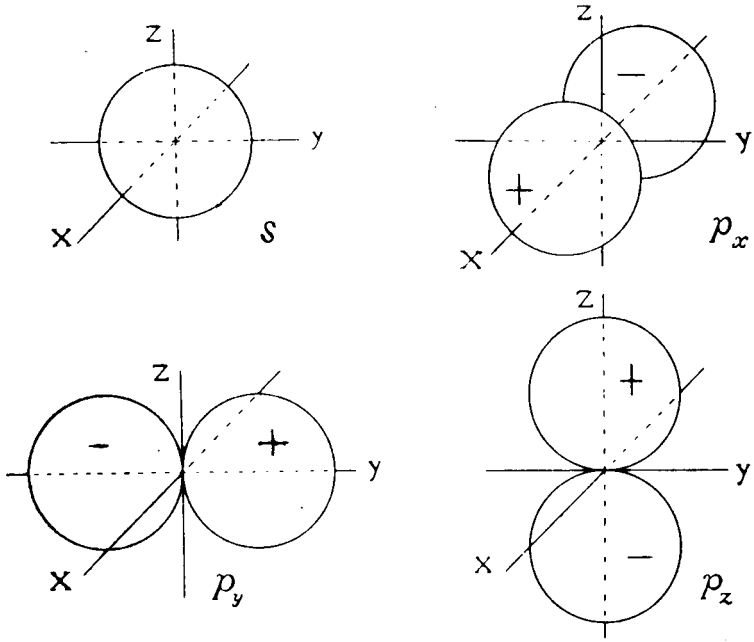
Τὰ ἐπίπεδα αὐτὰ ὀνομάζονται δεσμικὰ ἐπίπεδα κατ' ἀναλογίαν πρὸς τοὺς δεσμοὺς τῶν στασίμων κυμάτων.

Συναρτήσεις τῆς μορφῆς αὐτῆς, ὡς αἱ (21), χαρακτηρίζονται ὡς συναρτήσεις p. Αὗται εἶναι συμμετρικαὶ ὡς πρὸς ἕνα ἄξονα καὶ ἔχουν ἓν δεσμικὸν ἐπίπεδον, τὸ κάθετον ἐπὶ τὸν ἐν λόγῳ ἄξονα. Χαρακτηρίζονται δὲ ὑπὸ τῆς τιμῆς τοῦ ἀζιμουθιακοῦ ἀριθμοῦ $l = 1$. Διαφέρουν

μεταξύ των ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ m. Καὶ ἐπειδὴ διὰ $l = 1$ ὁ m δύναται νὰ λάβῃ μόνον τρεῖς τιμὰς (1, 0, -1) αἱ p συναρτήσεις εἶναι τρεῖς, ἀντιστοιχοῦσαι ἑκάστη εἰς ἕνα ἐκ τῶν ἀξόνων x, y καὶ z. Διὰ τοῦτο χαρακτηρίζονται ἀντιστοίχως ὡς p_x, p_y καὶ p_z.

Ἤδη καθίσταται φανερὸν τὸ νόημα τῶν χρησιμοποιηθέντων διακριτικῶν $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν συναρτήσεων ψ. Ὁ ἀριθμὸς 1 ἢ 2 παριστᾷ τὴν τιμὴν τοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ. s σημαίνει ὅτι ἡ συνάρτησις ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν ($l = 0$). Τὰ δὲ p_x κλπ. ὡς εἴπομεν ἀμέσως ἀνωτέρω.

Παραστατικῶς ἡ μορφὴ τῶν συναρτήσεων ἀποδίδεται συνήθως ὑπὸ σχημάτων ὡς τὸ σχ. 8. Εἰς ταῦτα ὑποτίθεται ὅτι παρίσταται μία ἐπιφάνεια ἴσης πιθανότητος, τὸ δὲ ἠλεκτρόνιον ἔχει πιθανότητα 90 % νὰ εὑρεθῇ ἐντὸς τοῦ ὑπ' αὐτῆς περικλειομένου χώρου. Οὕτω διὰ τὴν κατάστασιν s ἡ ἐν λόγῳ ἐπιφάνεια εἶναι προφανὲς ὅτι θὰ εἶναι μία σφαῖρα. Αἱ δὲ συναρτήσεις p ἐκτείνονται κατὰ μῆκος τῶν ἀντιστοίχων ἀξόνων ὡς φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 8.



Σχ. 8.

Ἕως τώρα ἀνεφέρθημεν εἰς συναρτήσεις τύπου s καὶ p.

Εἰς ἀκόμη ὑψηλοτέρας στάθμας ἐνεργείας (ὅπου $n = 3, 4$ κλπ.) εἶναι δυναταὶ ἰδιοσυναρτήσεις καὶ ἄλλων τύπων.

Ἐάν, ἐπὶ παραδείγματι, ὁ κύριος κβαντικὸς ἀριθμὸς εἶναι $n = 3$, ὁ l δύναται νὰ εἶναι 0, 1 ἢ 2 καὶ ὁ m ἀναλόγως, κατὰ τὰ γνωστά. Οὕτω θὰ ἔχωμεν τοὺς κάτωθι δυνατοὺς συνδυασμοὺς κβαντικῶν ἀριθμῶν

	n	l	m
$3s$	3	0	0
$3p$	3	1	1
	3	1	0
	3	1	−1
$3d$	3	2	2
	3	2	1
	3	2	0
	3	2	−1
	3	2	−2

Ἑπομένως ὑπάρχουν 9 ἀνεξάρτητοι συναρτήσεις μὲ $n = 3$. Ἐκ τούτων ἡ μία εἶναι τύπου s μὲ σφαιρικὴν συμμετρίαν ($l = 0$). Ἄλλαι τρεῖς εἶναι τύπου p, μὲ συμμετρίαν ὡς εἰς τὸ σχ. 8.

Αἱ λοιπαὶ 5 ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν τιμὴν $l = 2$. Τοιαῦται συναρτήσεις (μὲ $l = 2$) χαρακτηρίζονται ὡς συναρτήσεις d. Ὅπως αἱ συναρτήσεις p εἶναι ἀνάλογοι τῶν x, y ἢ z κατὰ τὰς σχέσεις (21), αἱ d εἶναι ἀνάλογοι παραγόντων δευτέρου βαθμοῦ ὡς x^2, xy, xz κλπ.

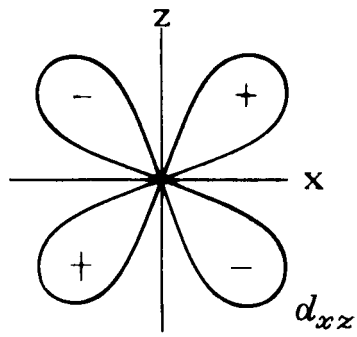
Διὰ νὰ περιορισθῶμεν εἰς ἓν παράδειγμα, ἡ συνάρτησις

$$\psi_{3d_{xz}} = N r^2 e^{-\beta r} \cdot \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi$$

(ὅπου $\beta = Z/3a_0$ καὶ N ὁ συντελεστὴς κανονικοποιήσεως) γράφεται, δυνάμει τοῦ μετασχηματισμοῦ (6),

$$\psi_{3d_{xz}} = N \cdot e^{-\beta r} \cdot xz$$

Εἶναι φανερὸν ὅτι ἡ συνάρτησις αὕτη ἔχει δύο δεσμικὰ ἐπίπεδα ($x = 0$ καὶ $z = 0$). Ἡ μορφὴ αὐτῆς φαίνεται εἰς τὸ σχ. 9.



Σχ. 9.

Διὰ τιμὰς τοῦ n ἀκόμη μεγαλυτέρας εἶναι δυναταὶ καὶ ἄλλων τύπων συναρτήσεις. Ἀναλόγως τῆς ἀντιστοίχου τιμῆς τοῦ l αὗται

χαρακτηρίζονται ὡς f, g, h, ὡς εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα. Ὡς εἶναι εὐνόητον αἱ συναρτήσεις f, g, h εἶναι πλέον πολύπλοκοι.

l	0	1	2	3	4	5
Τύπος συναρτήσεως	s	p	d	f	g	h

Αἱ ἀναφερθεῖσαι συναρτήσεις περιγράφουν καταστάσεις τοῦ ἀτόμου, αἱ ὁποῖαι γενικῶς διαφέρουν μεταξύ των ὡς πρὸς τὴν στροφορμὴν τοῦ ἠλεκτρονίου, ὡς ἐκτίθεται εἰς τὴν μεθεπομένην παράγραφον.

5. Ἐκφυλισμός. Γραμμικοὶ συνδυασμοί.

Ὡς εἴπομεν, εἰς τὸ ὑδρογονοειδὲς ἄτομον συμβαίνει ὥστε ἡ ὁλικὴ ἐνέργεια μιᾶς καταστάσεως νὰ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ. Οὕτως αἱ τέσσαρες ἰδιοσυναρτήσεις τῆς σελίδος 41 περιγράφουν μὲν ἑκάστη διαφορετικὴν κατάστασιν τοῦ ἀτόμου (ἀπὸ ἀπόψεως κατανομῆς τοῦ ἠλεκτρονίου ἐν τῷ χώρῳ), ἀλλὰ ἔχουν ὅλαι $n = 2$. Ἑπομένως καὶ αἱ τέσσαρες αὐταὶ καταστάσεις ἔχουν τὴν αὐτὴν ὁλικὴν ἐνέργειαν.

Εἰς περιπτώσεις εἰς τὰς ὁποίας διαπιστοῦμεν ὅτι εἰς μίαν ἰδιοτιμὴν τῆς ἐνεργείας ἑνὸς συστήματος ἀντιστοιχοῦν περισσότεραι τῆς μιᾶς ἰδιοσυναρτήσεις, λέγομεν ὅτι ἡ τιμὴ αὐτὴ τῆς ἐνεργείας εἶναι «ἐκφυλισμένη». Ὁ βαθμὸς τοῦ ἐκφυλισμοῦ εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀνεξαρτήτων συναρτήσεων, αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἐν λόγῳ τιμὴν τῆς ἐνεργείας. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὴν ἀναφερθεῖσαν περίπτωσιν ἡ ἐνέργεια εἶναι τετραπλῶς ἐκφυλισμένη.

Οὕτω, μὲ τὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας E_2 τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου δύναται νὰ λάβῃ μίαν οἱανδήποτε ἐκ τῶν τεσσάρων καταστάσεων ψ_{2s} ψ_{2p_x} ψ_{2p_y} ψ_{2p_z}. Γεννᾶται ἤδη εὐλόγως ἡ ἑξῆς ἀπορία: Ἔστω ὅτι ἓν μεμονωμένον ἄτομον H εὑρίσκεται πρὸς στιγμὴν εἰς κατάστασιν ψ_{2s}. Τί ἄραγε τὸ ἐμποδίζει νὰ λάβῃ μετ' ὀλίγον τὴν κατάστασιν ψ_{2p_x} ἐφ' ὅσον διὰ τὴν «μετατροπὴν» ταύτην δὲν ἀπαιτεῖται προσθήκη ἢ ἀφαίρεσις ἐνεργείας; Πράγματι, ἄνευ ἀποχρῶντος λόγου, ἡ διάκρισις μεταξὺ τῶν ἐν λόγῳ τεσσάρων καταστάσεων δὲν ἔχει φυσικὸν νόημα. Ὀρθὸν εἶναι νὰ ἀναφερώμεθα μόνον εἰς τὴν τετραπλῶς ἐκφυλισμένην κατάστασιν μὲ ἐνέργειαν E_2.

Θεμελιώδη σημασίαν διὰ τὴν περίπτωσιν ἐκφυλισμένων καταστάσεων ἔχει ἡ ἑξῆς παρατήρησις: Ἐκ τῶν τεσσάρων ὡς ἄνω ἰδιοσυναρτήσεων, διὰ προσθέσεων ἢ ἀφαιρέσεων μεταξὺ αὐτῶν, δυνάμεθα νὰ

σχηματίσωμεν ἄλλα συστήματα ἐκ τεσσάρων συναρτήσεων, ὡς αἱ χ_1, χ_2, χ_3, χ_4, ὅπου οἱ σταθεροὶ συντελεσταὶ a, b, c, d δύνανται νὰ

$$\begin{aligned}
\chi_1 &= a_1\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x} + c_1\psi_{2p_y} + d_1\psi_{2p_z} \\
\chi_2 &= a_2\psi_{2s} + b_2\psi_{2p_x} + c_2\psi_{2p_y} + d_2\psi_{2p_z} \\
\chi_3 &= a_3\psi_{2s} + b_3\psi_{2p_x} + c_3\psi_{2p_y} + d_3\psi_{2p_z} \\
\chi_4 &= a_4\psi_{2s} + b_4\psi_{2p_x} + c_4\psi_{2p_y} + d_4\psi_{2p_z}
\end{aligned} \tag{22}$$

εἶναι ἀριθμοὶ θετικοὶ ἢ ἀρνητικοὶ ἢ καὶ φανταστικοί. Ἐπίσης μερικοὶ ἐξ αὐτῶν δύνανται νὰ ἔχουν τὴν τιμὴν μηδέν. Αἱ οὕτω σχηματιζόμεναι συναρτήσεις χ λέγομεν ὅτι εἶναι γραμμικοὶ συνδυασμοὶ τῶν ἀρχικῶν ψ. Ἐπειδὴ δὲ ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς εἶναι γραμμικὸς τελεστής, ἐὰν ὑπάρχουν a συναρτήσεις ψ_1, ψ_2,..., ψ_a (γραμμικῶς ἀνεξάρτητοι *), αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν λύσεις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως ἑνὸς συστήματος διὰ τὴν αὐτὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας, τότε καὶ οἱοσδήποτε γραμμικὸς συνδυασμὸς αὐτῶν εἶναι ἐπίσης λύσις τῆς ἰδίας ἐξισώσεως διὰ τὴν αὐτὴν τιμὴν τῆς ἐνεργείας (βλ. Παράρτημα III).

Ἐπὶ παραδείγματι τὴν ἐκφυλισμένην κατάστασιν τοῦ ἀτόμου τοῦ H μὲ ἐνέργειαν E_2 περιγράφουν ἐξ ἴσου καλῶς εἴτε αἱ τέσσαρες συναρτήσεις τῆς σελ. 41, ἢ οἱ ἑξῆς τέσσαρες γραμμικοὶ συνδυασμοὶ αὐτῶν:

$$\begin{aligned}
&\psi_{2s} \\
&\psi_{2p(+1)} = \psi_{2p_x} + i\psi_{2p_y} \\
&\psi_{2p(0)} = \psi_{2p_z} \\
&\psi_{2p(-1)} = \psi_{2p_x} - i\psi_{2p_y}
\end{aligned} \tag{23}$$

Οἱ γραμμικοὶ συνδυασμοὶ (23) δὲν ἐπελέγησαν τυχαίως. Οὗτοι, ὡς δεικνύεται εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον, περιγράφουν καλύτερον τὴν ἐν λόγῳ ἐκφυλισμένην κατάστασιν εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις, ὅπου πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ δυνατότης ὑπάρξεως στροφορμῆς. Εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον θὰ ἐξηγηθῇ ἐπίσης διατὶ αἱ συναρτήσεις (23) δύνανται νὰ διακριθοῦν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ m (+1, 0, -1), ἐνῷ αἱ

---

* Αἱ συναρτήσεις ψ_1, ψ_2, ... ψ_a ὀνομάζονται γραμμικῶς ἀνεξάρτητοι ἐὰν οὐδεμία ἐξ αὐτῶν δύναται νὰ παρασταθῇ ὡς γραμμικὸς συνδυασμὸς τῶν λοιπῶν. Δηλαδὴ ἐὰν δὲν ὑπάρχῃ σχέσις τῆς μορφῆς

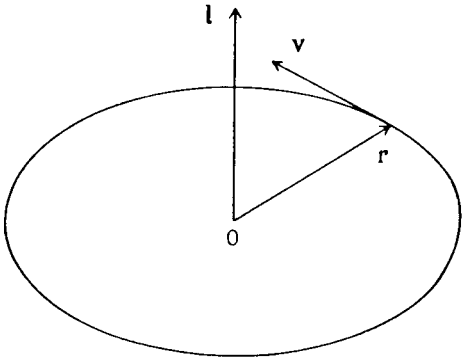
$$c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots\ldots + c_a\psi_a = 0$$

ὅπου c_1, c_2, ..., c_a σταθεροὶ συντελεσταί, ἱκανοποιουμένη ὑπὸ ὅλων τῶν τιμῶν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν.

ψ_{2p_x} καὶ ψ_{2p_y} ἀναφέρονται (εἰς τὴν σελ. 41) ὡς ἔχουσαι $m = \pm 1$ ἀδιακρίτως.

6. Τροχιακὴ στροφορμή. Κβάντωσις κατευθύνσεως

Κατὰ τὰς ἀντιλήψεις τῆς Παλαιᾶς Κβαντικῆς Θεωρίας, τὸ ἠλεκτρόνιον ἐθεωρεῖτο ὅτι κινεῖται περὶ τὸν πυρῆνα ἐπὶ ὡρισμένης τροχιᾶς, κυκλικῆς ἢ ἐλλειπτικῆς. Ἀλλά, ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς στοιχειώδους Φυσικῆς, μία τοιαύτη κίνησις συνοδεύεται ὑπὸ στροφορμῆς.



Σχ. 10.

Ἡ στροφορμὴ ὡς πρὸς σημεῖον 0 ἑνὸς ὑλικοῦ σημείου μάζης m κινουμένου ἐπὶ τροχιᾶς εἰς ἀπόστασιν **r** μετὰ ταχύτητος **v** ὁρίζεται ὡς ἄνυσμα **l**, συνδεόμενον μετὰ τῶν ἀνυσμάτων **r** καὶ $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ διὰ τῆς σχέσεως

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = m(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \qquad (24)$$

Ἡ Κυματομηχανικὴ ἀντὶ τῆς τροχιᾶς εἰσάγει τὴν ἔννοιαν τῆς κυματικῆς συναρτήσεως, ὡς εἴδομεν, διὰ τῆς ὁποίας δυνάμεθα, τοὐλάχιστον κατ' ἀρχήν, νὰ προβλέψωμεν ὅλας τὰς ἰδιότητας τοῦ συστήματος τοῦ εὑρισκομένου εἰς τὴν κατάστασιν τὴν ὁποίαν περιγράφει ἡ ἐν λόγῳ συνάρτησις. Ἐὰν γνωρίζωμεν τὰς κυματικὰς συναρτήσεις αἱ ὁποῖαι περιγράφουν τὰς καταστάσεις ἑνὸς συστήματος (ὡς π.χ. τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου) δυνάμεθα νὰ προϋπολογίσωμεν τὰ ἀποτελέσματα μετρήσεων φυσικῶν μεγεθῶν ἐπὶ τοῦ ἐν λόγῳ συστήματος. Ὁ ὑπολογισμὸς αὐτὸς γίνεται διὰ τῶν σχέσεων I (11) ἢ I (12), ὡς περιεγράφη εἰς τὴν παράγραφον I,9 (σελ. 14 - 15).

Οὕτω διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν ἐὰν ἄτομον εὑρισκόμενον εἰς ὡρισμένην κατάστασιν (ψ) ἔχῃ μετρήσιμον μέγεθος, ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν κλασσικὴν ἔννοιαν τῆς στροφορμῆς, πρέπει πρῶτον νὰ καταστρώσωμεν τὸν ἀντίστοιχον κυματομηχανικὸν τελεστήν.

Ἂς λάβωμεν ὡς ἐπίπεδον XY τὸ ὁριζόμενον ὑπὸ τῆς ταχύτητος **v** καὶ τοῦ σημείου 0 (σχ. 11). Τότε τὸ ἄνυσμα τῆς στροφορμῆς εὑρίσκεται ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν Z κατὰ τὸν γνωστὸν κανόνα. Ἡ ταχύτης **v** δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς δύο συνιστώσας $\mathbf{v}_x$ καὶ $\mathbf{v}_y$. Καὶ τὸ ἀνυσματικὸν γινόμενον $\mathbf{r} \times \mathbf{v}$ εἰς τὸ ἄθροισμα $\mathbf{r} \times \mathbf{v}_x + \mathbf{r} \times \mathbf{v}_y$. Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τοῦ ἀνυσματικοῦ γινομένου τὸ μέτρον τοῦ $\mathbf{r} \times \mathbf{v}_y$ (ἔστω θετικὸν)

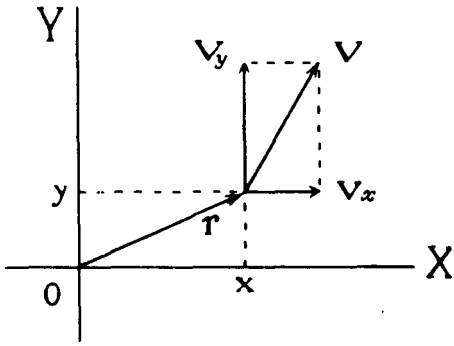
εἶναι ἴσον μὲ $x.v_y$. Ἀλλὰ τότε τὸ μέτρον τοῦ $\mathbf{r} \times \mathbf{v}_x$ εἶναι yv_x μὲ ἀντίθετον σημεῖον. Καὶ τὸ μέτρον τοῦ $\mathbf{r} \times \mathbf{v}$ εἶναι $x \cdot v_y - y \cdot v_x$. Ἐν τέλει δὲ τὸ μέτρον τῆς στροφορμῆς (l_z) εἶναι

$$l_z = mxv_y - myv_x = xp_y - yp_x \qquad (25a)$$

Ἐὰν εἴχομεν προσανατολίσει τυχαίως τὸ σύστημα συντεταγμένων, ἡ στροφορμὴ θὰ εἶχε καὶ τὰς ἄλλας δύο συνιστώσας

$$l_x = yp_z - zp_y\,, \qquad l_y = zp_x - xp_z \qquad (25b)$$

Οὕτως ἔχομεν τὰς συνιστώσας τῆς στροφορμῆς ἐκπεφρασμένας ὡς συναρτήσεις τῶν συντεταγμένων καὶ τῶν συνιστωσῶν τῶν ὁρμῶν τοῦ σωματιδίου. Δὲν ἔχομεν παρὰ νὰ ἀντικαταστήσωμεν τὰς συνιστώσας τῶν ὁρμῶν διὰ τῶν ἀντιστοίχων διαφορικῶν τελεστῶν I (1). Οὕτω δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν π.χ. τὸν κυματομηχανικὸν τελεστὴν τὸν ἐκφράζοντα τὴν z — συνιστῶσαν τῆς στροφορμῆς



Σχ. 11.

$$\mathbf{l}_{z\,op} = x\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\text{ἢ}\quad \mathbf{l}_{z\,op} = \frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad (26)$$

Ἤδη ἂς ὑπολογίσωμεν ἐὰν τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου εὑρισκόμενον εἰς κατάστασιν s ἔχῃ στροφορμήν, ἢ μᾶλλον ποίαν τιμὴν ἔχει ἡ z — συνιστῶσα αὐτῆς. Πρὸς τοῦτο θὰ ἀφήσωμεν τὸν τελεστὴν $\mathbf{l}_{z\,op}$ νὰ δράσῃ ἐπὶ τῆς ἀντιστοίχου καταστατικῆς συναρτήσεως π. χ. ἐπὶ τῆς ψ_{1s} (σελ. 39)

$$\mathbf{l}_{z\,op} \cdot \psi_{1s} = x\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial y} - y\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial x}$$

$$= \frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial y} - y\frac{\partial\psi_{1s}}{\partial x}\right) = 0 \qquad (27)$$

Τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι μηδὲν (βλ. Παράρτημα IV). Δηλαδὴ ἡ τιμὴ τῆς z — συνιστώσης τῆς στροφορμῆς τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου εἰς κατάστασιν $1s$ εἶναι μηδέν. Εἶναι δὲ προφανὲς ὅτι, λόγῳ τῆς συμμετρίας τῶν σχέσεων (25), τὸ αὐτὸ μηδενικὸν ἀποτέλεσμα θὰ προκύψῃ καὶ ἐκ τῆς δράσεως τῶν τελεστῶν $\mathbf{l}_{x\,op}$ καὶ $\mathbf{l}_{y\,op}$ ἐπὶ οἱασδήποτε τῶν συναρτήσεων

τύπου s. Δηλ. εἰς κατάστασιν s καὶ αἱ τρεῖς συνιστῶσαι τῆς στροφορμῆς εἶναι μηδέν.

Εἰς τὸ Παράρτημα IV δεικνύεται ὅτι κατὰ τὰς ἀντιλήψεις τῆς Κυματομηχανικῆς, τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου εὑρισκόμενον εἰς κατάστασιν p χαρακτηρίζεται ὑπὸ μεγέθους, πρὸς τὸ ὁποῖον δυνάμεθα νὰ ἀντιστοιχήσωμεν τὴν ἔννοιαν τῆς στροφορμῆς λόγῳ περιφορᾶς τοῦ ἠλεκτρονίου περὶ τὸν πυρῆνα. Ἡ δὲ συνιστῶσα τῆς στροφορμῆς αὐτῆς κατὰ τὸν ἄξονα τῶν z δύναται νὰ ἔχῃ τὰς τιμὰς $\frac{h}{2\pi}$, 0 ἢ $-\frac{h}{2\pi}$, ἐὰν αἱ τρεῖς δυναταὶ p καταστάσεις περιγράφωνται ὑπὸ τῶν συναρτήσεων

$$\begin{aligned} \psi_{+1} &= \psi_x + i\psi_y \\ \psi_0 &= \psi_z \\ \psi_{-1} &= \psi_x - i\psi_y . \end{aligned} \tag{28}$$

ὅπου ψ_x, ψ_y καὶ ψ_z εἶναι αἱ συναρτήσεις p, αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὴν σελίδα 41. Ἀνάλογος ὑπολογισμὸς τῶν ἄλλων δύο συνιστωσῶν, l_x καὶ l_y, δεικνύει ὅτι αὗται δὲν ἔχουν ὡρισμένην τιμὴν εἰς τὰς καταστάσεις ψ_{+1}, ψ_0 καὶ ψ_{-1}. Τοῦτο σημαίνει ὅτι μίαν μόνον διεύθυνσιν ἐν τῷ χώρῳ δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν ἔναντι τῶν δύο ἄλλων, ὡς π.χ. τὴν διεύθυνσιν ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, καὶ πρὸς ταύτην ταυτίζομεν τὸν ἄξονα τῶν z. Τότε τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς τρεῖς διαφορετικὰς καταστάσεις p, διακρινομένας ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς z-συνιστώσης τῆς στροφορμῆς.

Ὁμοίως, διὰ τὰς πέντε δυνατὰς καταστάσεις d, δύνανται νὰ εὑρεθοῦν συναρτήσεις τύπου d περιγράφουσαι καταστάσεις τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου εἰς τὰς ὁποίας ἡ z-συνιστῶσα τῆς στροφορμῆς αὐτοῦ ἔχει τὰς τιμὰς $2\frac{h}{2\pi}$, $\frac{h}{2\pi}$, 0, $-\frac{h}{2\pi}$, $-2\frac{h}{2\pi}$.

Παρατηροῦμεν ὅτι, τοὐλάχιστον προκειμένου περὶ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου, τοῦ ὁποίου εἶναι γνωσταὶ αἱ ἀκριβεῖς καταστατικαὶ συναρτήσεις, ἡ Κυματομηχανικὴ προβλέπει ὅτι τοῦτο δύναται νὰ ἔχῃ στροφορμὴν (ὡς πρὸς διακεκριμμένην ἐν τῷ χώρῳ διεύθυνσιν), τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος εἶναι πολλαπλάσιον τοῦ $\frac{h}{2\pi}$. Ἐπίσης δὲ ὅτι, ἡ μεγίστη δυνατὴ τιμὴ τῆς στροφορμῆς ταύτης διὰ καταστάσεις s, p, d κλπ. εἶναι $l\frac{h}{2\pi}$, ὅπου $l = 0, 1, 2...$ εἶναι ὁ ἀζιμουθιακὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς καταστάσεως.

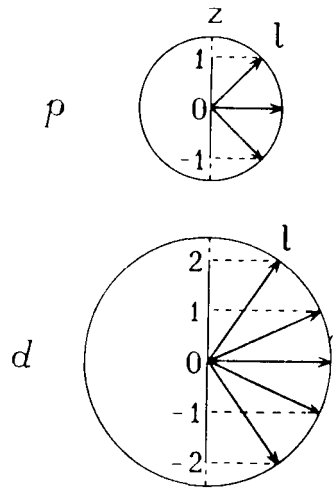
Ἐπειδὴ κατὰ τὰ ἀνωτέρω ἡ στροφορμὴ εἶναι πολλαπλάσιον τοῦ $\frac{h}{2\pi}$, τὸ μέγεθος αὐτῆς εἴθισται νὰ ἐκφράζεται ὑπὸ τοῦ συντελεστοῦ

0, 1, 2 ἢ −1, −2 κλπ. Οὕτω λέγομεν ὅτι ἡ z-συνιστῶσα τῆς στροφορμῆς δύναται νὰ λάβῃ εἰς τὰς διαφόρους καταστάσεις, ἀντιστοίχως, τὰς ἑξῆς τιμάς:

$$s: \quad 0$$
$$p: +1, \ 0, \ -1$$
$$d: +2, \ +1, \ 0, \ -1, \ -2$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

Εἶναι φανερὸν ὅτι αἱ τιμαὶ αὗται δύνανται νὰ ταυτισθοῦν μὲ τὰς ἐπιτρεπομένας τιμὰς τοῦ μαγνητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ m (σελ. 36).

Συγκεντρωτικὴ παραστατικὴ εἰκὼν τῶν ἀνωτέρω ἐπιτυγχάνεται ἐὰν φαντασθῶμεν ὅτι τὸ ἄτομον ἔχει στροφορμὴν **l**, ἀλλ' αὕτη δύναται νὰ προσανατολισθῇ μόνον πρὸς ὡρισμένας διευθύνσεις οὕτως ὥστε ἡ προβολὴ αὐτῆς ἐπὶ τὸν ἄξονα τῶν z νὰ εἶναι ἀκέραιον * πολλαπλάσιον τῆς ποσότητος $\frac{h}{2\pi}$ (σχ. 12). Τοῦτο ἐθεωρεῖτο κατὰ τὴν Παλαιὰν Κβαντικὴν Θεωρίαν ὡς πραγματικὸν φαινόμενον καὶ ἐχαρακτηρίζετο ὡς κβάντωσις τῆς κατευθύνσεως τῆς στροφορμῆς.



Σχ. 12. Κβάντωσις κατευθύνσεως. Προσανατολισμὸς τοῦ ἀνύσματος τῆς στροφορμῆς, οὕτως ὥστε ἡ z-συνιστῶσα αὐτοῦ νὰ εἶναι ἀκέραιον πολλαπλάσιον τοῦ $h/2\pi$.

Τὴν ἔννοιαν τῆς κβαντώσεως τῆς κατευθύνσεως τῆς στροφορμῆς δυνάμεθα νὰ διατηρήσωμεν, διότι αὕτη διευκολύνει τοὺς συλλογισμούς, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅμως ὅτι ἔχομεν ὑπ' ὄψιν τὰ ἀνωτέρω ἐκτεθέντα ὡς πρὸς τὴν κυματομηχανικὴν ἔννοιαν τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς.

Πειραματικῶς ἡ ὕπαρξις στροφορμῆς εἰς ἓν ἄτομον φαίνεται διὰ τοῦ φαινομένου Zeeman (βλ. § V, 4).

---

* Εἰς τὸ Παράρτημα IV δεικνύεται ὁ ὑπολογισμὸς μιᾶς τῶν συνιστωσῶν τῆς στροφορμῆς. Ἐὰν ὅμως ὑπολογισθῇ τὸ μέγεθος τοῦ ἀνύσματος **l**, τοῦτο εὑρίσκεται ἴσον πρὸς $\sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi}$ ὅπου $l = 0, 1, 2$ κλπ. διὰ καταστάσεις s, p, d, κλπ. ἀντιστοίχως.