ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ V

Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΓΚΗ ΠΑΡΑΔΟΧΗΣ ΤΗΣ ΑΥΤΟΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ

1. Ἡ ἀρχὴ τῆς οἰκοδομήσεως.

Ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον IV,3 (σελ. 62), δυνάμεθα νὰ χαρακτηρίσωμεν τὰ ἠλεκτρόνια ἑνὸς πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου ὡς *1s*, *2s*, $2p_x$, $2p_y$ κλπ. Τὸ συμπέρασμα αὐτὸ εἶχε προκύψει ἐκ θεωρητικῶν συλλογισμῶν.

Ἀντιστρέφοντες τοὺς συλλογισμοὺς ἐκείνους δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ἓν πολυηλεκτρονικὸν ἄτομον συγκροτούμενον ὡς ἑξῆς: Ὁ πυρὴν (μὲ φορτίον $+Ze$) δημιουργεῖ περὶ ἑαυτὸν ἠλεκτροστατικὸν πεδίον Coulomb. Ἐὰν ἐντὸς αὐτοῦ τοῦ πεδίου ὑπάρξῃ ἓν ἠλεκτρόνιον τὸ σύστημα τῶν δύο σωματιδίων (πυρῆνος καὶ ἠλεκτρονίου) ἀποτελεῖ ἓν ὑδρογονοειδὲς ἄτομον αἱ καταστάσεις τοῦ ὁποίου περιγράφονται ἀπὸ ὑδρογονοειδεῖς συναρτήσεις ὡς αἱ περιγραφεῖσαι εἰς τὸ Κεφ. III. Αἱ καταστάσεις αὐταὶ χαρακτηρίζονται ἑκάστη ὑπὸ τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν n, l καὶ m. Ἡ ἐνέργεια τοῦ συστήματος αὐτοῦ ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, n. Οἱ ἄλλοι δύο, ὅμως, κβαντικοὶ ἀριθμοὶ χαρακτηρίζουν τὴν μορφὴν τῆς κυματικῆς συναρτήσεως δι' ἑκάστην κατάστασιν (III,4).

Ἤδη ἐὰν προστεθῇ καὶ δεύτερον ἠλεκτρόνιον, τὸ σύστημα τῶν τριῶν σωματιδίων θὰ εἶναι τὸ ἄτομον τοῦ ἡλίου ἢ γενικῶς ἓν ἡλιοειδὲς ἄτομον (Li^+, Be^{++}, B^{+++} κλπ.). Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν δὲ τῶν διευκρινίσεων αἱ ὁποῖαι ἐδόθησαν εἰς τὴν παράγραφον IV,3 λέγομεν ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια αὐτοῦ δύνανται νὰ εὑρεθοῦν εἰς διαφόρους στάθμας ἐνεργείας χαρακτηριζόμενα ἑκάστοτε ὑπὸ τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν n, l καὶ m. Μὲ προσέγγισιν μηδενικῆς τάξεως αἱ στάθμαι αὗται εἶναι ὡς αἱ ἀντίστοιχοι τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου, ἡ δὲ ὁλικὴ ἐνέργεια τοῦ συστήματος εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ἀντιστοίχων δύο τιμῶν ἐνεργείας τοῦ ὑδρογονοειδοῦς. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας διαταράξεως πρώ-

της τάξεως δεικνύει ὅτι αἱ στάθμαι αἱ χαρακτηριζόμεναι ὑπὸ τῆς ἰδίας μὲν τιμῆς τοῦ n, ἀλλὰ διαφορετικῆς τιμῆς τοῦ l, δὲν εὑρίσκονται πλέον εἰς τὸ αὐτὸ ὕψος, ὡς συνέβαινε εἰς τὸ ὑδρογονοειδὲς ἄτομον. Τοῦτο προέκυψεν ὡς ἀναγκαία συνέπεια τῆς ἀρχῆς τοῦ ἀδιακρίτου μεταξὺ τῶν δύο ἠλεκτρονίων.

Δηλαδή, προκειμένου περὶ τῆς συγκροτήσεως ἑνὸς ἡλιοειδοῦς ἀτόμου δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν ὅτι προκαταβολικῶς ὑπάρχουν ἐντὸς αὐτοῦ ὡρισμένα τροχιακά, χαρακτηριζόμενα ἕκαστον ὑπὸ τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν n, l, καὶ m καὶ ὑπὸ ὡρισμένης τιμῆς ἐνεργείας, διαφόρου δι' ἕκαστον ἐξ αὐτῶν. Ἐν συνεχείᾳ φανταζόμεθα ὅτι πλησιάζομεν πρὸς τὸν πυρῆνα τὸ πρῶτον καὶ κατόπιν τὸ δεύτερον ἠλεκτρόνιον. Τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα δυνάμεθα νὰ «τοποθετήσωμεν» εἰς οἱονδήποτε ἀπὸ τὰ ὑπάρχοντα τροχιακά. Οὕτω, ἐὰν τοποθετήσωμεν ἀμφότερα τὰ ἠλεκτρόνια εἰς τροχιακὸν $1s$, θὰ σχηματισθῇ ἄτομον μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2$, εἰς τὸ ὁποῖον ἀμφότερα τὰ ἠλεκτρόνια ἔχουν τὴν ἰδίαν πιθανότητα νὰ εὑρεθοῦν εἰς ὡρισμένην ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, ἡ δὲ συνάρτησις κατανομῆς τῆς πιθανότητος ταύτης ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν δι' ἀμφότερα. Ἡ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου εἰς αὐτὴν τὴν κατάστασιν ἔχει ὡρισμένην τιμὴν (σχ. 14).

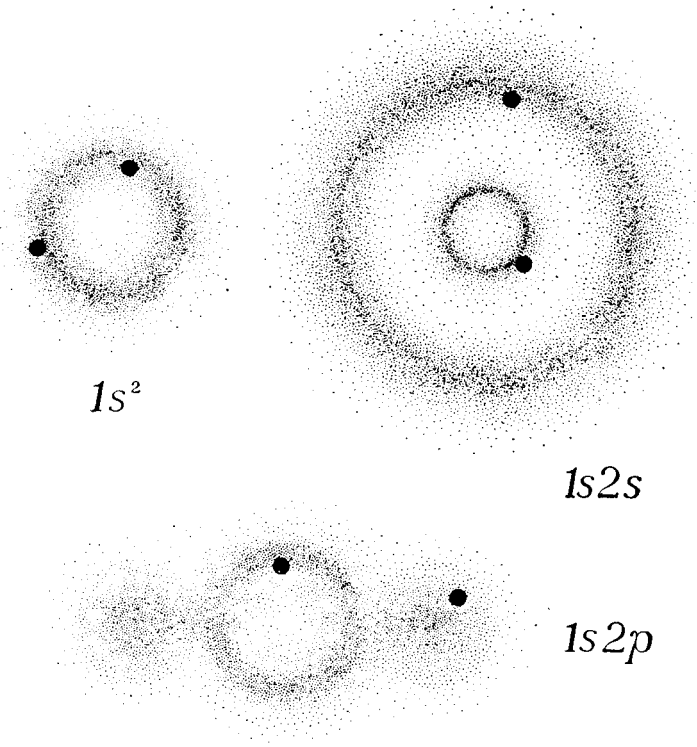
Ἐὰν τοποθετήσωμεν τὸ ἓν ἠλεκτρόνιον εἰς τροχιακὸν $1s$ ἀλλὰ τὸ ἕτερον εἰς $2s$ (ἀπεικόνισις $1s^12s^1$), ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς πιθανότητος θὰ ἔχῃ δι' ἀμφότερα σφαιρικὴν συμμετρίαν, ἀλλ' ἡ πιθανωτέρα ἐν τῷ χώρῳ διάταξις τοῦ συστήματος θὰ εἶναι νὰ εὕρωμεν τὰ δύο ἠλεκτρόνια εἰς διαφορετικὰς ἀποστάσεις ἀπὸ τοῦ πυρῆνος (σχ. 15). Μὲ τὴν ἀπεικόνισιν αὐτὴν ($1s^12s^1$) τὸ σύστημα δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς δύο διαφορετικὰς καταστάσεις χαρακτηριζομένας ὑπὸ διαφορετικῆς τιμῆς ἐνεργείας (σχ. 14).

Ὁ λόγος διὰ τὸν ὁποῖον τὸ ἡλιοειδὲς ἄτομον μὲ ἀπεικόνισιν $1s^12s^1$ δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς δύο καταστάσεις διαφερούσας ἀπὸ ἀπόψεως ἐνεργείας, θὰ γίνῃ περισσότερον ἀντιληπτὸς ἀπὸ τὴν ἐν συνεχείᾳ (§ VI,3) συζήτησιν τῆς αὐτοστροφῆς τοῦ ἠλεκτρονίου καὶ τὴν δυνατότητα προσανατολισμοῦ αὐτῆς.

Ὁπωσδήποτε, ἐκ τῶν μέχρι τοῦδε λεχθέντων διαφαίνεται ὅτι, γενικεύοντες τοὺς ἰδίους συλλογισμοὺς διὰ πολυηλεκτρονικὰ ἄτομα, δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν τὴν συγκρότησιν αὐτῶν ὡς ἑξῆς: Εἰς τὸν κατ' ἀρχὰς γυμνὸν πυρῆνα πλησιάζομεν διαδοχικῶς τὰ ἠλεκτρόνια τὸ ἓν κατόπιν τοῦ ἄλλου, τοποθετοῦντες αὐτὰ ἐπὶ διαφόρων τροχιακῶν*, τύπου $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ κλπ. κατὰ σειρὰν αὐξήσεως τῆς ἀντιστοί-

* Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν μὴ παραβιάσεως τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς (βλ. Κεφ. VI, 1).

χου πρὸς ἕκαστον ἐνεργείας. Ἕκαστον ἠλεκτρόνιον δύναται νὰ θεωρηθῇ ὅτι ἔχει ἐνέργειαν ὡρισμένην μέν, ἀλλὰ διαφορετικὴν δι' ἕνα ἕκαστον ἐκ



Σχ. 15.

τῶν ἐν λόγῳ τύπων τροχιακῶν, αὐξάνουσαν κατὰ τὴν ἀναφερομένην σειράν. Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις αὐτὰς ἡ συνολικὴ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου θὰ εἶναι ἁπλῶς τὸ ἄθροισμα τῶν ἐνεργειῶν τῶν ἠλεκτρονίων. Ὁ δὲ τύπος τοῦ τροχιακοῦ δεικνύει τὰς περιοχὰς χώρου μὲ ηὐξημένην πιθανότητα συναντήσεως τοῦ ἠλεκτρονίου, περίπου ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου.

Εἰς τὴν Παλαιὰν Κβαντικὴν Θεωρίαν τὰ ἠλεκτρόνια ἐθεωροῦντο ὅτι κινοῦνται περὶ τὸν πυρῆνα ἐπὶ ὡρισμένων τροχιῶν, κυκλικῶν ἢ ἐλλειπτικῶν. Δι' ἀναλόγων δέ, ὡς ἀνωτέρω, συλλογισμῶν τὰ ἠλεκτρόνια ἑνὸς πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου ἐθεωροῦντο ὅτι κινοῦνται περὶ τὸν πυρῆνα ἐπὶ ὡρισμένων τροχιῶν, παραπλησίων πρὸς τὰς δυνατὰς τροχιὰς τοῦ ἠλεκτρονίου τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου, χαρακτηριζόμενα ἑκάστοτε ὑπὸ τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν ἀντιστοίχως. Ἡ δὲ ἀντίληψις περὶ τῆς συγκροτήσεως τῶν ἀτόμων διὰ διαδοχικῆς τοποθετήσεως τῶν

ἠλεκτρονίων αὐτῶν ἐπὶ τοιούτων τροχιῶν εἶχεν ἐπικρατήσει νὰ ἀναφέρεται ὡς «ἡ ἀρχὴ τῆς οἰκοδομήσεως».

Τὴν ἀρχὴν τῆς οἰκοδομήσεως δυνάμεθα νὰ διατηρήσωμεν, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, καὶ ὑπὸ τὰς συγχρόνους ἀντιλήψεις, μὲ τὴν ἐπιφύλαξιν ὅτι διὰ τῆς τροχιᾶς τοῦ ἠλεκτρονίου ἐννοοῦμεν τὴν ἀντίστοιχον κυματικὴν συνάρτησιν. Ἐπίσης πρέπει νὰ ἐνθυμούμεθα ὅτι τροχιαὶ (ἢ τροχιακὰ) διαφέρουσαι ὡς πρὸς ἕνα οἱονδήποτε ἐκ τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν χαρακτηρίζονται γενικῶς ὑπὸ διαφορετικῆς τιμῆς τῆς ἐνεργείας τοῦ ἠλεκτρονίου.

Οὕτω τὰ ἠλεκτρόνια ἑνὸς πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου ἔχουν τὴν εὐχέρειαν νὰ εὑρεθοῦν εἰς στάθμας ἐνεργείας αἱ ὁποῖαι, κατὰ τὸ πλῆθος, εἶναι πολὺ περισσότεραι τῶν τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου. Ἀντιστοίχως δὲ τὸ φάσμα ἑνὸς πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου ἀναμένεται, καὶ εἶναι πράγματι, πολὺ πλουσιώτερον εἰς φασματικὰς γραμμάς.

2. Ἡ φασματοσκοπικὴ ἀρχὴ τοῦ συνδυασμοῦ.

Ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὴν παράγραφον III,3 (σελ. 38), αἱ συχνότητες τῶν φασματικῶν γραμμῶν τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου ἦτο γνωστὸν ὅτι δύνανται νὰ παρασταθοῦν ὡς διαφορὰ δύο ὅρων

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} \qquad (1)$$

τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ ἐξηρτᾶτο ἐκ μιᾶς παραμέτρου, n, δυναμένης νὰ λάβῃ διαφόρους ἀκεραίας τιμάς. Καὶ αἱ γραμμαὶ διὰ τὰς ὁποίας διεπιστοῦτο ὅτι ὁ πρῶτος ὅρος ἦτο σταθερός, ὁ δὲ δεύτερος διαδοχικῶς μεταβαλλόμενος, ἐχαρακτηρίζοντο ὡς ἀποτελοῦσαι μίαν φασματικὴν σειράν.

Ἐν συνεχείᾳ τῆς ἐπιτυχίας ταύτης, ὡς ἦτο φυσικόν, ἀνεζητήθη μήπως κάτι ἀνάλογον ἰσχύει καὶ διὰ τὰς φασματικὰς γραμμὰς τῶν λοιπῶν στοιχείων. Πράγματι δὲ διεπιστώθη ὅτι αἱ γραμμαὶ τοῦ φάσματος πλείστων ἀτόμων ἠδύναντο νὰ διακριθοῦν εἰς φασματικὰς σειρὰς ὡς ἑξῆς: Αἱ συχνότητες τῶν γραμμῶν, αἱ ὁποῖαι ἐχαρακτηρίζοντο ὡς ἀνήκουσαι εἰς μίαν σειράν, ἠδύναντο νὰ παρασταθοῦν ὡς διαφορὰ δύο ὅρων, ἐκ τῶν ὁποίων ὁ πρῶτος παρέμενε σταθερός, ἐνῷ ἡ τιμὴ τοῦ δευτέρου ἐξηρτᾶτο ἐκ μιᾶς παραμέτρου δυναμένης νὰ λάβῃ διαδοχικὰς ἀκεραίας τιμάς. Τὸ φάσμα πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων ἀποτελεῖται γενικῶς ἀπὸ πολλὰς φασματικὰς σειράς. Περαιτέρω δὲ διεπιστοῦτο ὅτι ὁ σταθερὸς ὅρος μιᾶς σειρᾶς συνέπιπτε μὲ κάποιον ἐκ τῶν μεταβλητῶν ὅρων μιᾶς ἄλλης.

Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον διεμορφώθη εἰς τὴν Φασματοσκοπίαν ἡ λε-

γομένη ἀρχὴ τοῦ συνδυασμοῦ (Ritz). Κατὰ τὴν ἀρχὴν ταύτην δι' ἕκαστον ἄτομον δύνανται νὰ διαπιστωθοῦν ὡρισμένοι «φασματικοὶ ὅροι», κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε ἡ συχνότης οἱασδήποτε γραμμῆς τοῦ φάσματος τοῦ ἐν λόγῳ ἀτόμου νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν δύο ἐξ αὐτῶν τῶν ὅρων.

Ἡ ὕπαρξις αὐτῶν τῶν φασματικῶν ὅρων εὗρε φυσικωτάτην ἑρμηνείαν ἐκ τῆς Κβαντικῆς Θεωρίας καὶ εἰδικώτερον ἐκ τῆς ἀντιλήψεως ὅτι ἡ ἐνέργεια ἑνὸς ἀτόμου πρέπει νὰ εἶναι κβαντωμένη, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν παραδοχὴν τῆς σχέσεως $\Delta E = h\nu$. Ὁ Bohr πρῶτος ἀνεγνώρισε τὴν σχέσιν μεταξὺ τῶν φασματικῶν ὅρων καὶ τῆς ἐνεργείας τῶν διαφόρων καταστάσεων ἑνὸς ἀτόμου. Διότι ἐὰν αἱ δυναταὶ καταστάσεις τοῦ ἀτόμου χαρακτηρίζονται ὑπὸ ἐνεργείας E_1, E_2, E_3, ..., τοὺς φασματικοὺς ὅρους δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν ὡς $\frac{E_1}{hc}$, $\frac{E_2}{hc}$, $\frac{E_3}{hc}$, ... Τότε ἡ διαφορὰ δύο ὅρων, π. χ. τῶν δύο πρώτων, θὰ εἶναι :

$$\frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = \frac{1}{\lambda_{12}} \qquad (2)$$

Ἡ σχέσις αὕτη εἶναι εὐεξήγητος διότι ἐκ ταύτης λαμβάνομεν

$$E_2 - E_1 = \Delta E = hc/\lambda_{12} = h\nu_{12}$$

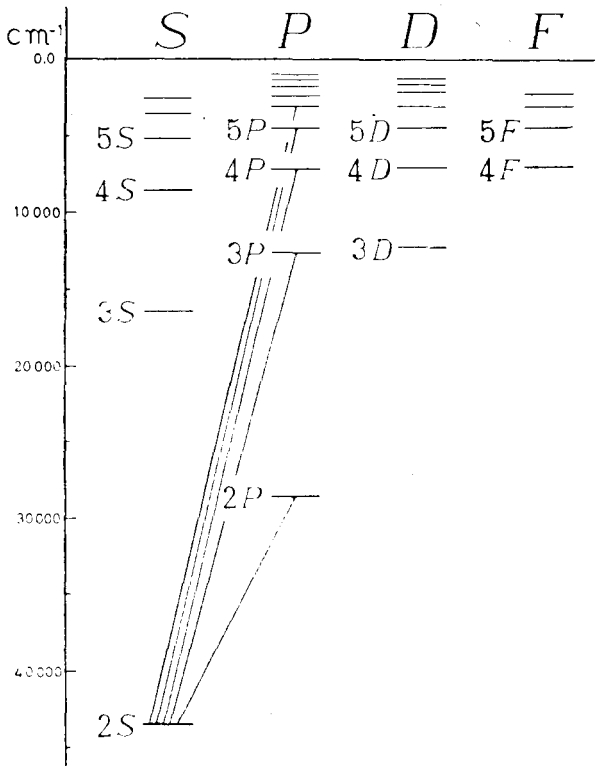
Ἄμεσος συνέπεια τῶν ἀνωτέρω εἶναι ὅτι οἱ πειραματικῶς διαπιστούμενοι φασματικοὶ ὅροι ἐκφράζουν τὴν ἐνέργειαν τῶν διαφόρων καταστάσεων τοῦ ἀτόμου (ἀκριβῶς εἰπεῖν εἶναι πολλαπλάσια αὐτῆς ἐπὶ τὴν σταθερὰν $1/hc$). Καί, ἐπομένως, ἐκ τῆς μελέτης τοῦ φάσματος ἑνὸς ἀτόμου δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ τιμαὶ τῆς ἐνεργείας ὅλων τῶν δυνατῶν καταστάσεων αὐτοῦ.

Τὰ ἀποτελέσματα τοιούτων ἐρευνῶν εἴθισται νὰ ἐκφράζωνται παραστατικῶς δι' «ἐνεργειακῶν διαγραμμάτων» ὡς τὸ τοῦ σχήματος 16. Αἱ στάθμαι ἐνεργείας κατατάσσονται εἰς σειρὰς (χαρακτηριζομένας ὡς S, P, D, F κλπ.), συμφώνως πρὸς τὴν φασματικὴν σειρὰν εἰς τὴν ὁποίαν ἀνήκει ὁ ἀντίστοιχος φασματικὸς ὅρος.

Εἰς τὸ σχ. 16 φαίνονται αἱ οὕτως ὑπολογισθεῖσαι στάθμαι ἐνεργείας τοῦ ἀτόμου τοῦ λιθίου. Εἰς τὸ σχῆμα δεικνύονται ὀλίγαι ἐκ τῶν δυνατῶν μεταβάσεων καί, συγκεκριμμένως αἱ μεταβάσεις ἐκ τῶν καταστάσεων $2P$, $3P$, $4P$, $5P$, κλπ. εἰς τὴν κατάστασιν $2S$. Ἐὰν αἱ ἀντίστοιχοι ἐνέργειαι εἶναι E_{2p}, E_{3p}, κλπ., αἱ ἐν λόγῳ μεταβάσεις θὰ ἐμφανίζονται εἰς τὸ φάσμα ὡς γραμμαὶ μὲ συχνότητα, ἀντιστοίχως,

$$\frac{E_{2p} - E_{2s}}{h}, \quad \frac{E_{3p} - E_{2s}}{h}, \quad \frac{E_{4p} - E_{2s}}{h} \text{ κλπ.}$$

(κατὰ τὴν γενικὴν σχέσιν $\Delta E = h\nu$). Καί, ἐπειδὴ αἱ τιμαὶ τῆς ἐνερ-



Σχ. 16. Ἐνεργειακὸν διάγραμμα τοῦ ἀτόμου Li.

γείας θεωροῦνται ὡς ἔχουσαι ἀρνητικὸν σημεῖον, αἱ συχνότητες τῶν γραμμῶν τῆς ἐν λόγῳ φασματικῆς σειρᾶς θὰ ἀποδίδωνται ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\nu = \frac{E_{2s}}{h} - \frac{E_{np}}{h}$$

$$\text{ἢ} \quad \frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{E_{2s}}{ch} - \frac{E_{np}}{ch} \qquad (3)$$

ὅπου $n = 2, 3, 4, \ldots\ldots$ Ἤτοι αἱ μεταβάσεις αὗται συνιστοῦν μίαν φασματικὴν σειρὰν καί, συγκεκριμένως, τὴν χαρακτηριζομένην ὡς «P» *.

Ὡς εἴπομεν ἡ ἀρίθμησις τῶν ὅρων τῆς σειρᾶς δύναται νὰ εὑρεθῇ

* Τὰ σύμβολα S, P, D, F εἶναι τὰ ἀρχικὰ τῶν παλαιοτέρων ὀνομασιῶν τῶν φασματικῶν σειρῶν τῶν ἀλκαλίων sharp, principal, diffuse καὶ fundamental.

ἐμπειρικῶς. Ἐν προκειμένῳ τὰ μήκη κύματος τῶν γραμμῶν αὐτῆς ἀποδίδονται λίαν ἱκανοποιητικῶς ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$\frac{1}{\lambda} = 4.35 \times 10^4 - \frac{1.097 \times 10^5}{(n-\delta)^2} \quad (\text{εἰς } \text{cm}^{-1}) \qquad (4)$$

ἐὰν εἰς τὸν n δοθοῦν αἱ τιμαὶ 2, 3, 4, κλπ. Ἀντιστοίχως δὲ αἱ στάθμαι ἐνεργείας χαρακτηρίζονται ὡς $2P$, $3P$, $4P$, κλπ. Ἡ σταθερὰ διορθώσεως, δ, ἔχει εἰς τὴν παροῦσαν σειρὰν μικρὰν τιμήν, περίπου 0.04.

3. Χαρακτηρισμὸς τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν τοῦ ἀτόμου τοῦ Li.

Παρόμοιοι ἐμπειρικοὶ τύποι ἀποδίδουν τὰς συχνότητας καὶ τῶν ἄλλων τριῶν φασματικῶν σειρῶν τοῦ Li, ὡς διαφορὰς ἑνὸς σταθεροῦ ὅρου καὶ ἑνὸς μεταβλητοῦ. Ἐκ δὲ τῆς ἐμπειρικῶς προσδιοριζομένης τιμῆς τοῦ n δύναται νὰ γίνῃ ἡ ἀρίθμησις τῶν σταθμῶν ἐνεργείας μιᾶς σειρᾶς.

Εἶναι φανερὸν ὅτι ὁ n εἶναι ὁ κύριος κβαντικὸς ἀριθμός, ἐκ τοῦ ὁποίου κατὰ πρῶτον λόγον ἐξαρτᾶται τὸ ὕψος τῆς ἐνεργειακῆς στάθμης (σχ. 16). Ἐπίσης ὅμως φαίνεται εἰς τὸ σχ. 16, ὅτι καταστάσεις ἔχουσαι τὴν αὐτὴν μὲν τιμὴν τοῦ n, ἀλλ' ἀνήκουσαι εἰς διαφορετικὰς σειράς, διαφέρουν γενικῶς ἀπὸ ἀπόψεως ἐνεργείας.

Ἡ δ ἔχει τιμὴν σταθερὰν δι' ἑκάστην σειράν. Αὕτη εἶναι σχετικῶς μεγάλη εἰς τὴν σειρὰν S (0.41) καὶ βαίνει ἐλαττουμένη μέχρι μηδενισμοῦ εἰς τὴν P. Τὸ γεγονὸς τοῦτο ὑποδεικνύει τὴν τιμὴν τοῦ δευτέρου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς ἑκάστην σειρὰν ὡς ἑξῆς:

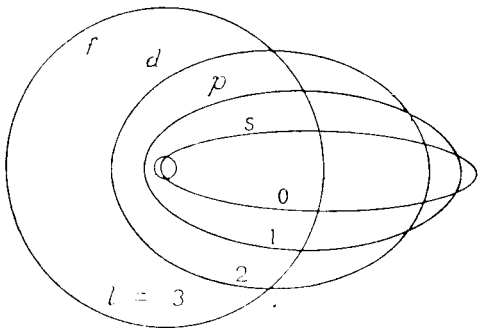
Κατὰ τὴν Παλαιὰν Κβαντικὴν Θεωρίαν τὰ ἠλεκτρόνια ἐθεωροῦντο ὅτι κινοῦνται περὶ τὸν πυρῆνα ἐπὶ τροχιᾶς κυκλικῆς ἢ ἐλλειπτικῆς. Τροχιαὶ ἔχουσαι τὸν αὐτὸν κύριον κβαντικὸν ἀριθμὸν εἶχον ἴσους τοὺς μεγάλους ἡμιάξονας, ἀλλὰ διέφερον ὡς πρὸς τὸν μικρὸν ἡμιάξονα ὁ ὁποῖος ἦτο ἀνάλογος τοῦ δευτέρου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ k. Ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς k ἀργότερον ἀπεδείχθη ἴσος πρὸς $l+1$.

Εἰς τὸ σχῆμα 17 φαίνονται αἱ τέσσαρες δυναταὶ τροχιαὶ μὲ $n=4$. Ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ τιμὴ τοῦ l, τόσον μεγαλυτέρα εἶναι ἡ ἐκκεντρότης τῆς τροχιᾶς *. Ἠλεκτρόνιον κινούμενον ἐπὶ τῆς τροχιᾶς s πλησιάζει σημαντικῶς τὸν πυρῆνα, ἐνῷ τὸ ἐπὶ τῆς τροχιᾶς f παραμένει εἰς σταθερὰν ἀπόστασιν.

---

* Ὡς εἴπομεν εἰς τὴν παράγραφον III, 4 (σελ. 41) αἱ κυματικαὶ συναρτήσεις τύπου s ἔχουν σφαιρικὴν συμμετρίαν. Τοῦτο δὲν πρέπει νὰ συγχέεται μὲ τὸ ὅτι κατὰ τὴν Παλαιὰν Κβαντικὴν Θεωρίαν αἱ τροχιαι s εἶχον τὴν μεγαλυτέραν δυνατὴν ἐκκεντρότητα.

Τὸ ἄτομον τοῦ Li ἔχει τρία ἠλεκτρόνια. Ἐκ τῆς γνωστῆς εὐκολίας μετὰ τῆς ὁποίας τὸ λίθιον χάνει ἓν ἠλεκτρόνιον πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἰόντος Li^+ (ὅπως καὶ τὰ ἄλλα ἀλκάλια) εἶναι φανερὸν ὅτι τὰ μὲν δύο ἠλεκτρόνια αὐτοῦ εὑρίσκονται εἰς σχετικῶς μικρὰν ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, τὸ δὲ τρίτον εὑρίσκεται, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, εἰς μεγαλυτέραν ἀπόστασιν, ὑφιστάμενον ὡς ἐκ τούτου μικροτέραν ἕλξιν καὶ κατὰ συνέπειαν δυνάμενον νὰ ἀπομακρυνθῇ εὐκόλως. Τοῦτο ἄλλωστε φαίνεται καὶ ἐκ τῆς μελέτης τοῦ φάσματος αὐτοῦ (σχ. 16), τὸ ὁποῖον δύναται εὐκόλως νὰ ἑρμηνευθῇ ὡς ὀφειλόμενον εἰς ἅλματα ἑνὸς μόνον ἠλεκτρονίου μεταξὺ τῶν διαφόρων δυνατῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν αὐτοῦ. Διὰ τοῦτο τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦτο καλεῖται καὶ ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον.



Σχ. 17. Τροχιαὶ κατὰ Sommerfeld ἔχουσαι τὸν αὐτὸν κύριον κβαντικὸν ἀριθμὸν $n = 4$.

Ἐὰν τὰ δύο ἠλεκτρόνια εὑρίσκονται εἰς τὴν μικροτέραν δυνατὴν τροχιὰν *1s* (αὕτη εἰς τὸ σχῆμα 17 δεικνύεται διὰ τοῦ μικροῦ κύκλου περὶ τὸν πυρῆνα), τὸ ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον θὰ εὑρίσκεται, κατὰ τοὺς ἀνωτέρω συλλογισμούς, εἰς κάποιαν τροχιὰν μὲ $n>1$, τουλάχιστον εἰς τὴν *2s*. Διεγειρόμενον δὲ δύναται νὰ ἀνέλθῃ εἰς τροχιὰς ἀκόμη ὑψηλοτέρας στάθμης ἐνεργείας.

Ἂς θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον διεγερθὲν εὑρίσκεται εἰς μίαν ἐκ τῶν τεσσάρων τροχιῶν τοῦ σχήματος 17. Ἐὰν συμβῇ νὰ εὑρεθῇ εἰς τὴν *4f*, (ἡ ὁποία εἶναι κυκλική), κινούμενον πάντοτε εἰς μεγάλην ἀπόστασιν ἀπὸ τοῦ πυρῆνος ὁμοιάζει πρὸς τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου. Διότι ἡ ἀπόστασις αὐτοῦ ἀπὸ τοῦ πυρῆνος ἐλάχιστα δύναται νὰ διαφέρῃ τῆς ἀποστάσεώς του ἀπὸ τοῦ κέντρου βάρους τῶν δύο ἠλεκτρονίων τῆς τροχιᾶς *1s*. Οὕτω τὸ ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται πρακτικῶς εἰς τὴν ἰδίαν κατάστασιν ὡς ἐὰν ἦτο μόνον καὶ ὁ πυρὴν εἶχε φορτίον $+1$. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰς τροχιὰς *5f*, *6f* κλπ., αἱ ὁποῖαι εὑρίσκονται εἰς ἀκόμη μεγαλυτέραν ἀπόστασιν.

Τὰ ἅλματα τοῦ ὀπτικοῦ ἠλεκτρονίου ἐκ τῶν τροχιῶν *4f*, *5f*, *6f*, κλπ. εἰς κάποιαν ἄλλην χαμηλοτέρας ἐνεργείας, δημιουργοῦν, κατὰ τὰ λεχθέντα, μίαν φασματικὴν σειράν, τὴν *F*. Ἀλλ' ἐπειδὴ εἰς τὰς τροχιὰς

f τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦτο πρέπει νὰ συμπεριφέρεται ὡς ἐὰν εὑρίσκετο ἐντὸς ἀτόμου ὑδρογόνου, ἡ σειρὰ F πρέπει νὰ ὁμοιάζει πρὸς φασματικὴν σειρὰν ὑδρογόνου. Ὡς εἴπομεν εἰς τὴν παράγραφον III,3 (σελ. 37) αἱ φασματικαὶ σειραὶ τοῦ ὑδρογόνου ἀποδίδονται ὑπὸ σχέσεων ὡς

$$\frac{1}{\lambda} = T - \frac{R}{n^2} \qquad (5)$$

ὅπου T ὁ σταθερὸς ὅρος τῆς σειρᾶς. Ὁ τύπος οὗτος συμπίπτει μὲ τὸν (4) τῆς σελ. 73 ἐὰν $\delta=0$. Εἴπομεν δὲ ὅτι πράγματι διαπιστοῦται πειραματικῶς ὅτι ἡ δ μηδενίζεται διὰ τὴν σειρὰν F, ἐνῶ αὕτη ἔχει τὴν μεγίστην τιμὴν εἰς τὴν σειρὰν S.

Ἐὰν ἀντιθέτως θεωρήσωμεν τὸ ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον τοῦ Li κινούμενον ἐπὶ τῆς τροχιᾶς $4s$ τοῦ σχήματος 17, παρατηροῦμεν ὅτι τοῦτο εἰς ἓν τμῆμα τῆς διαδρομῆς του εὑρίσκεται τόσον κοντὰ εἰς τὸ κεντρικὸν συγκρότημα τοῦ ἀτόμου, ὥστε ἡ ἀπόστασις αὐτοῦ ἀπὸ τοῦ πυρῆνος νὰ δύναται νὰ ἔχῃ σχετικῶς σημαντικὴν διαφορὰν ἀπὸ τῆς ἀποστάσεώς του ἀπὸ τὰ δύο ἄλλα ἠλεκτρόνια. Κατὰ συνέπειαν εἰς αὐτὴν τὴν κατάστασιν τὸ ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον ἀναμένεται νὰ συμπεριφέρεται ὄχι ὡς ἐὰν ἦτο μόνον. Καὶ ἡ φασματικὴ σειρὰ S ἀναμένεται νὰ δεικνύει τὴν μεγίστην ἀπόκλισιν ἐκ τῆς ἁπλῆς ὑδρογονοειδοῦς, δηλ. τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς σταθερᾶς διορθώσεως δ.

Οἱ ἐκτεθέντες συλλογισμοὶ ἐβασίσθησαν ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὴν μελέτην τοῦ φάσματος τοῦ Li, ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν θεωρίαν τῶν ἐλλειπτικῶν τροχιῶν, μολονότι, ὡς ἐτονίσθη ἐπανειλημμένως, ἡ σύγχρονος Κυματομηχανικὴ δὲν δέχεται τὴν ἔννοιαν τῆς τροχιᾶς. Τοῦτο ἐπροτιμήθη διότι τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς ἐρευνητικῆς ἐργασίας πρὸς καθορισμὸν καὶ χαρακτηρισμὸν τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν τῶν ἀτόμων διεξήγετο συγχρόνως μὲ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς θεωρίας Bohr - Sommerfeld, δηλ. πολλὰ ἔτη πρὸ τῆς ἐμφανίσεως τῆς Κυματομηχανικῆς. Ὡς συμπέρασμα δὲ δύναται νὰ εξαχθῇ ὅτι ἡ ὀρθὴ σειρὰ ἀντιστοιχίας τῶν τιμῶν τοῦ δευτέρου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ πρὸς τὰς καταστάσεις S, P, D, F εἶναι 0, 1, 2, 3.

Οὕτω αἱ καταστάσεις τοῦ ἀτόμου τοῦ Li, αἱ πειραματικῶς διαπιστούμεναι ἐκ τῆς μελέτης τοῦ φάσματος αὐτοῦ δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν ὑπὸ δύο μόνον κβαντικῶν ἀριθμῶν *.

---

* Ὅσάκις ἀναφερόμεθα εἰς καταστάσεις ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἐντὸς ἀτόμου χρησιμοποιοῦμεν τὰ γράμματα s, p, d, f κλπ., ὡς ἐπράξαμεν εἰς τὰ προηγούμενα κεφάλαια. Ἐὰν ὅμως θέλομεν νὰ συμβολίσωμεν τὴν κατάσταιν ἑνὸς ἀτόμου ἐν συνόλῳ, τότε χρησιμοποιοῦμεν τὰ κεφαλαῖα S, P, D, F κλπ. Προκειμένου περὶ ἀλκαλίων ἡ διάκρισις αὕτη δὲν εἶναι, ἴσως, ἀπαραίτητος, καθ'

'Η περιγραφὴ τῆς ἑρμηνείας τοῦ φάσματος τοῦ Li ἐγένετο ἐνταῦθα διὰ νὰ δειχθῇ πῶς τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἠνάγκαζον τὴν Παλαιὰν Κβαντικὴν Θεωρίαν νὰ δεχθῇ τὴν ὕπαρξιν κβαντικῶν ἀριθμῶν.

'Αλλ' ἐπίσης καὶ ἡ ἰσχὺς τοῦ κανόνος ἐπιλογῆς $\Delta l = \pm 1$ δύναται νὰ καταδειχθῇ ὡς πειραματικὸν δεδομένον ἐκ τοῦ ἰδίου παραδείγματος. Εἰς τὸ σχῆμα 16 σημειοῦνται μόνον τὰ ἅλματα τοῦ ὀπτικοῦ ἠλεκτρονίου ἐκ τῶν σταθμῶν P εἰς τὴν $2S$, εἰς τὰ ὁποῖα, ὡς εἴπομεν, ὀφείλεται ἡ φασματικὴ σειρὰ P.

Αἱ συχνότητες τῶν φασματικῶν γραμμῶν, αἱ ὁποῖαι ἀποτελοῦν τὴν σειρὰν S, ἀντιστοιχοῦν (πρβλ. καὶ σχ. 20) εἰς ἅλματα τοῦ ὀπτικοῦ ἠλεκτρονίου ἐκ τῶν σταθμῶν $3S$, $4S$, $5S$ κλπ. εἰς τὴν $2P$. 'Ομοίως ἡ σειρὰ D ὀφείλεται εἰς ἅλματα ἐκ τῶν σταθμῶν D εἰς τὴν $2P$. Τέλος δὲ ἡ σειρὰ F ὀφείλεται εἰς ἅλματα ἐκ τῶν σταθμῶν F εἰς τὴν $3D$.

Κατὰ κανόνα δηλ. παρατηροῦμεν ὅτι τὰ ἠλεκτρονικὰ ἅλματα λαμβάνουν χώραν μόνον μεταξὺ καταστάσεων, αἱ ὁποῖαι ἀνήκουν εἰς γειτονικὰς σειράς. Τὸ φάσμα δὲν περιέχει συχνότητας ἀντιστοιχούσας εἰς ἅλματα ἐξ ἀνωτέρων πρὸς τὴν κατωτέραν στάθμην τῆς αὐτῆς σειρᾶς. Οὔτε ἐκ τῶν σταθμῶν D ἢ F πρὸς τὰς κατωτέρας S. Αὐτὸ τὸ γεγονὸς ἐκφράζει ὁ κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta l = \pm 1$.

4. Φαινόμενον Zeeman.

'Η ὕπαρξις στροφορμῆς εἰς ἕνα ἄτομον δύναται νὰ διαπιστωθῇ πειραματικῶς διὰ τῆς τοποθετήσεως αὐτοῦ ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου.

'Εὰν ἡ στροφορμὴ τοῦ ἠλεκτρονίου θεωρηθῇ ὅτι ὀφείλεται εἰς τὴν κίνησιν αὐτοῦ περὶ τὸν πυρῆνα, τότε τοῦτο ἰσοδυναμεῖ μὲ ἠλεκτρικὸν ρεῦμα διατρέχον κλειστὸν ἀγωγὸν μὲ ὡρισμένην φοράν. 'Αλλά, ὡς γνωστόν**, τοιοῦτον ρεῦμα δημιουργεῖ μαγνητικὸν πεδίον ὡρισμένης ἐντάσεως, ὡς ἐὰν ἦτο μαγνήτης μὲ ὡρισμένην μαγνητικὴν ροπήν. Μαγνήτης δὲ εὑρισκόμενος ἐντὸς ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου H, ὑπόκειται εἰς ζεῦγος δυνάμεων τεῖνον νὰ προσανατολίσῃ τὴν μαγνητικήν του ροπὴν $\boldsymbol{\mu}$, κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου. Εἰς τὸν προσανατολισμὸν αὐτὸν ἀντιστοιχεῖ ἡ μικροτέρα τιμὴ τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ μαγνήτου τῆς ὀφειλομένης εἰς τὸ πεδίον H. Διὰ νὰ ἀναγκασθῇ ὁ μαγνήτης

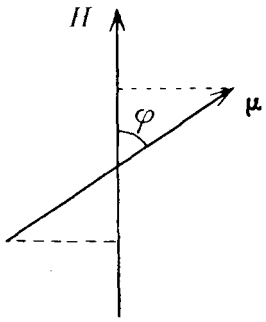
ὅσον εἰς ἑκάστην κατάστασιν τοῦ ὀπτικοῦ των ἠλεκτρονίου ἀντιστοιχεῖ μία κατάστασις τοῦ ἀτόμου. 'Η διάκρισις ὅμως μεταξὺ ἠλεκτρονικῶν καὶ ἀτομικῶν καταστάσεων εἶναι ἀναγκαία εἰς τὰ πολυηλεκτρονικὰ ἄτομα (βλ. Κεφ. VI, § 2), διὰ τοῦτο δὲ χρησιμοποιεῖται γενικῶς.

** Βλ. Κ. Δ. 'Αλεξοπούλου: *Γεν. Φυσική. ΙΙ. Ἠλεκτρισμός.* Ἐκδ. 1959, σελ. 65 - 68.

νὰ στραφῇ οὕτως ὥστε ἡ μαγνητική του ροπὴ νὰ σχηματίζῃ ὡρισμένην γωνίαν φ μετὰ τῆς H, ἀπαιτεῖται νὰ καταβληθῇ ἔργον, τὸ ὁποῖον καὶ ἀντιπροσωπεύει τὴν δυναμικήν του ἐνέργειαν εἰς τὴν νέαν θέσιν. Διὰ τὴν τιμὴν μ_z τῆς προβολῆς τῆς μαγνητικῆς ροπῆς ἐπὶ τὴν διεύθυνσιν τῆς H, ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια εἶναι

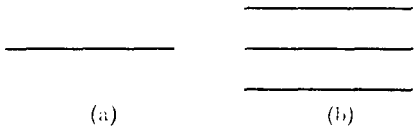
$$V = V^0 - H\mu_z \qquad (6)$$

ὅπου V^0 ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια ἀπουσίᾳ τοῦ πεδίου H.



Σχ. 18.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἄτομον τοῦ ὁποίου τὰ ἠλεκτρόνια ἔχουν στροφορμὴν ἰσοδυναμεῖ μὲ μικρὸν μαγνήτην. Προσέτι δὲ τοῦτο ἔχει διάφορον ἐνέργειαν κατὰ τοὺς διαφόρους δυνατοὺς προσανατολισμοὺς τῆς στροφορμῆς του, κατὰ τὸ σχ. 12, ἐὰν εὑρεθῇ ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου. Δηλ. ἡ ἐνέργειά του ἐξαρτᾶται καὶ ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ μαγνητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ m. Ἐπὶ παραδείγματι αἱ τρεῖς p— καταστάσεις αἱ ὁποῖαι ἄνευ πεδίου ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμὴν ἐνεργείας (κατάστασις τριπλῶς ἐκφυλισμένη), παρουσίᾳ πεδίου ἀντιστοιχοῦν ἑκάστη εἰς διαφορετικὴν ἐνέργειαν.


(a) (b)

Σχ. 19. Ἄρσις τοῦ ἐκφυλισμοῦ καταστάσεως p ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου. Ἐνεργειακαὶ στάθμαι (a) ἀπουσίᾳ καὶ (b) παρουσίᾳ πεδίου.

Ὡς συνέπεια τῶν ἀνωτέρω, ἀναμένεται ὅτι, ἐὰν ἡ φωτεινὴ πηγὴ (π. χ. σωλὴν Geissler) εὑρίσκεται ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου, τότε ὡρισμέναι τουλάχιστον ἐκ τῶν φασματικῶν γραμμῶν θὰ πρέπει νὰ ἐμφανισθοῦν ὡς τριπλαῖ (ἢ πενταπλαῖ κλπ.). Τοῦτο πράγματι παρατηρεῖται καὶ χαρακτηρίζεται ὡς κανονικὸν φαινόμενον Zeeman: ὀλίγαι δηλ. φασματικαὶ γραμμαὶ ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν μαγνητικοῦ πεδίου διαχωρίζονται * εἰς τρεῖς ἐκ τῶν ὁποίων ἡ κεντρικὴ διατηρεῖ τὴν ἀρχικὴν (ἄνευ πεδίου) συχνότητα. Ἡ δὲ διαφορὰ συχνότητος ταύτης ἀπὸ τὰς τῶν δύο ἄλλων συμμετρικῶς ἑκατέρωθεν αὐτῆς κειμένων εἶναι ἀνάλογος τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου [πρβλ. μὲ σχέσιν (6)]. (Βλ. ἐπίσης Κεφ. XV).

Ἀλλὰ εἰς τὰς περισσοτέρας φασματικὰς γραμμὰς παρατηρεῖται τὸ λεγόμενον ἀνώμαλον φαινόμενον Zeeman, δηλ. αὗται ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν μαγνητικοῦ πεδίου διαχωρίζονται ὄχι εἰς τρεῖς, ἀλλὰ εἰς τέσσαρας

* Ἐὰν ἡ παρατήρησις γίνεται κατὰ διεύθυνσιν κάθετον πρὸς τὴν τοῦ πεδίου.

ἢ καὶ περισσοτέρας γραμμὰς κατὰ τρόπον μὴ δυνάμενον νὰ προβλεφθῇ ἀπὸ τὰ μέχρι τοῦδε λεχθέντα.

Τὸ φαινόμενον Zeeman (κανονικὸν καὶ ἀνώμαλον) ἦτο γνωστὸν ἀπὸ τοῦ 1896, δηλ. πολὺ πρὸ τῆς ἐμφανίσεως τῶν Κβαντικῶν Θεωριῶν. Ὡς εἴπομεν δὲ ἡ θεωρία Bohr - Sommerfeld, θεωροῦσα τὰ ἠλεκτρόνια ὡς κινούμενα ἐπὶ τροχιῶν μὲ κβαντωμένην στροφορμήν, ἠδυνήθη νὰ ἑρμηνεύσῃ τὸ κανονικὸν φαινόμενον Zeeman, ἐνῷ τὸ ἀνώμαλον παρέμενεν ἀκόμη ἀνεξήγητον.

5. Πολλαπλότης τῶν φασματικῶν γραμμῶν τῶν ἀλκαλίων. Αὐτοστροφὴ τοῦ ἠλεκτρονίου.

Ὡς εἴδομεν εἰς τὰς προηγουμένας παραγράφους, διάφορα πειραματικὰ δεδομένα, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὰς ἀντιλήψεις τῆς Παλαιᾶς Κβαντικῆς Θεωρίας, ἐπέβαλλον τὴν παραδοχὴν τῆς ὑπάρξεως τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν πρὸς χαρακτηρισμὸν τῶν σταθμῶν ἐνεργείας ἑνὸς ἀτόμου. Ἡ μελέτη ἁπλῶν φασμάτων ὡς τοῦ ἀτόμου τοῦ Li δεικνύει ὅτι ἡ ἐνέργεια μιᾶς καταστάσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς τιμῆς δύο τουλάχιστον κβαντικῶν ἀριθμῶν, ἐνῶ τὸ φαινόμενον Zeeman δεικνύει σαφῶς, εἰς ὡρισμένας τουλάχιστον περιπτώσεις, ὅτι καταστάσεις διαφέρουσαι ὡς πρὸς τὴν τιμὴν ἑνὸς τρίτου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, τοῦ μαγνητικοῦ, δύνανται νὰ ἔχουν διάφορον ἐνέργειαν.

Ἀλλ' ἐνῷ ἡ παραδοχὴ τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν ἐπεβάλλετο πρὸς ἑρμηνείαν ὡρισμένων πειραματικῶν δεδομένων, δὲν ἦτο ἐν τούτοις ἀρκετὴ πρὸς ἑρμηνείαν ὅλων τῶν δεδομένων, ὅπως ἐπὶ παραδείγματι τοῦ ἀνωμάλου φαινομένου Zeeman.

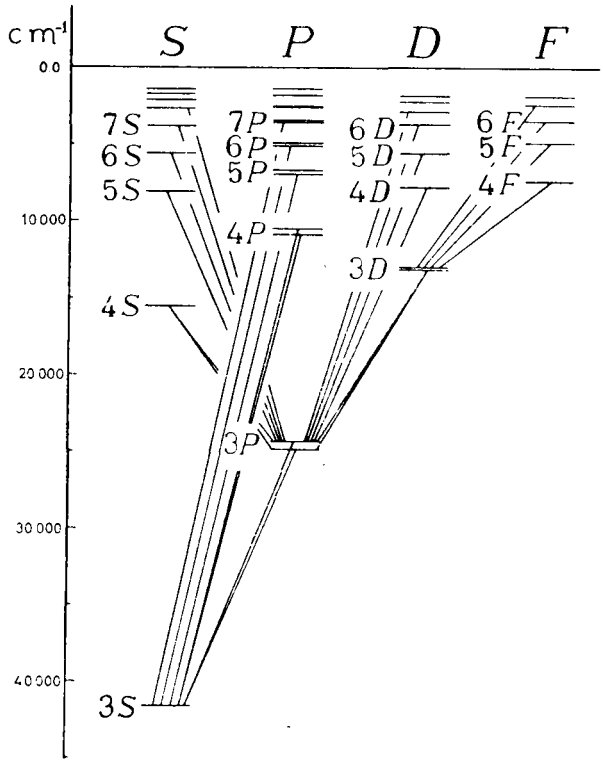
Μία ἄλλη παρατήρησις, καὶ δὴ ἐκ τῶν κυριωτέρων, μὴ δυναμένη νὰ ἐξηγηθῇ εἶναι ἡ πολλαπλότης * τῶν φασματικῶν γραμμῶν ἢ ὅρων, τὴν ὁποίαν δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν διὰ τοῦ χαρακτηριστικοῦ παραδείγματος τῶν φασμάτων τῶν ἀλκαλίων:

Ἐὰν λάβωμεν τὸ φάσμα τοῦ Na δι' ὀργάνου μικρᾶς διαχωριστικῆς ἱκανότητος καὶ ἐξ αὐτοῦ ὑπολογίσωμεν τοὺς φασματικοὺς ὅρους καὶ τὰς ἀντιστοίχους στάθμας ἐνεργείας (κατὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ συνδυασμοῦ) θὰ εὕρωμεν ἐνεργειακὸν διάγραμμα παρόμοιον μὲ τὸ τοῦ Li (σχ. 16). Ἡ κλῖμαξ ἐνεργείας θὰ εἶναι, βεβαίως, διαφορετική. Ἐπίσης ἐλλείπουν αἱ στάθμαι $2S$ καὶ $2P$. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις εἶναι εἰς τὸ Na ἡ $3S$. Καὶ ἡ πρώτη γραμμὴ τῆς φασματικῆς σειρᾶς P ὀφείλε-

* Νὰ μὴ γίνῃ σύγχυσις μὲ τὸν ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου διαχωρισμὸν μιᾶς γραμμῆς εἰς πολλὰς (Zeeman). Ἡ πολλαπλότης ἀναφέρεται εἰς τὸ φάσμα ἄνευ ἐξωτερικοῦ πεδίου.

ται εἰς ἄλματα τοῦ ὀπτικοῦ ἠλεκτρονίου ἐκ τῆς $3S$ εἰς τὴν $3P$ (ἀπορροφ.) ἢ ἀντιθέτως (ἐκπομπή). Αὐτὴ εἶναι ἡ γνωστὴ ἰσχυρὰ κιτρίνη γραμμὴ τοῦ Na ἡ χαρακτηρισθεῖσα εἰς τὸ ἡλιακὸν φάσμα ὡς γραμμὴ D.

Οὕτω τὸ φάσμα τοῦ Na, ληφθὲν μὲ ὄργανον μικρᾶς διαχωριστικῆς ἱκανότητος, δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ, ὡς καὶ τὸ τοῦ Li, ἐπὶ τῇ βάσει δύο μόνον κβαντικῶν ἀριθμῶν (βλ. § V 3). Ἀλλ' ὡς εἶναι γνωστόν, δι' ὀργάνων ὄχι ἐξαιρετικῆς ἀλλ' ἁπλῶς καλῆς διαχωριστικῆς ἱκανότητος ἡ γραμμὴ D τοῦ νατρίου φαίνεται διπλῆ ὡς D_1 καὶ D_2 εἰς μήκη



Σχ. 20. Ἐνεργειακὸν διάγραμμα τοῦ ἀτόμου Na.

κύματος 5896 καὶ 5890 Å ἀντιστοίχως *. Ἀνάλογος διαχωρισμὸς παρατηρεῖται εἰς ὅλας τὰς γραμμὰς τῶν σειρῶν S, P καὶ D. Δηλ. αἱ

* Νὰ μὴ γίνῃ σύγχυσις τοῦ συμβόλου D μὲ τὰς γραμμὰς τῆς φασματικῆς σειρᾶς D. Ἡ γραμμὴ τοῦ φάσματος τοῦ Na εἰς 5890·96 Å, ἐκ τῶν πρώτων ἀνακαλυφθεισῶν εἰς τὸ ἡλιακὸν φάσμα, εἶχε χαρακτηρισθῆ ὡς D ὑπὸ τοῦ Fraunhofer. Ὑπὸ τὴν σύγχρονον ὁρολογίαν αὕτη εἶναι ἡ πρώτη γραμμὴ τῆς φασματικῆς σειρᾶς P. Αἱ γραμμαὶ αἱ ἀποτελοῦσαι τὰς σειρὰς S, P, D, F κλπ. εὑρίσκονται κατὰ τὰ ἐκτεθέντα εἰς τὰς παραγράφους V,2 καὶ V,3.

«γραμμαὶ» αὐταὶ εἶναι πράγματι ζεύγη γραμμῶν ἢ δυάδες. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι αἱ ἐνεργειακαὶ στάθμαι τῆς σειρᾶς P εἶναι ἑκάστη διπλῆ, ὡς φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 20.

Ἔτι μεγαλύτερος διαχωρισμὸς τῶν σταθμῶν P παρατηρεῖται εἰς τὰ μετὰ τὸ Na ἀλκάλια. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸ K (τοῦ ὁποίου τὸ ἐνεργειακὸν διάγραμμα εἶναι παρόμοιον μὲ τοῦ Na μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἐλλείπουν οἱ ὅροι $3S$, $3P$ καὶ $3D$) ἡ πρώτη «γραμμὴ» τῆς φασματικῆς σειρᾶς P (ὀφειλομένη εἰς τὴν μετάβασιν $4S - 4P$) ἀποτελεῖται ἀπὸ δύο συνιστώσας εἰς μῆκος κύματος 7645 καὶ 7699 Å. Ἡ διαφορά, 54 Å, δὲν ἀπαιτεῖ ὄργανα ἀκριβείας διὰ νὰ καταστῇ ἀντιληπτή. Ἀκόμη δὲ μεγαλυτέρα εἶναι ἡ διαφορὰ μεταξὺ τῶν δύο συνιστωσῶν τῶν σταθμῶν P εἰς τὰ Rb καὶ Cs, εἰς τὰ ὁποῖα δύναται ἐπίσης νὰ διαπιστωθῇ ὅτι καὶ αἱ στάθμαι τῆς σειρᾶς D εἶναι πράγματι διπλαῖ, ἀλλ' αἱ δύο συνιστῶσαι ἑκάστης εὑρίσκονται πολὺ πλησίον ἀλλήλων. Ἐν τούτοις αἱ στάθμαι τῆς σειρᾶς S εὑρίσκονται εἰς ὅλα τὰ ἀλκάλια ἁπλαῖ.

Τὸ λογικὸν συμπέρασμα τῶν ἀνωτέρω εἶναι ὅτι αἱ στάθμαι ἐνεργείας τῶν ἀλκαλίων (πλὴν τῶν S) εἶναι ὅλαι διπλαῖ. Ἐὰν δὲ εἰς ὡρισμένας περιπτώσεις τοῦτο δὲν «παρατηρεῖται», ὑπεύθυνος εἶναι ἡ ἀνεπάρκεια τοῦ χρησιμοποιουμένου ὀργάνου. Ἐπὶ παραδείγματι ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν ὄργανον ἐξαιρετικῆς διαχωριστικῆς ἱκανότητος θὰ διακρίνωμεν ὅτι καὶ τοῦ Li αἱ φασματικαὶ γραμμαὶ εἶναι πράγματι δυάδες, ἀλλὰ μὲ ἐλαχίστην διαφορὰν συχνότητος.

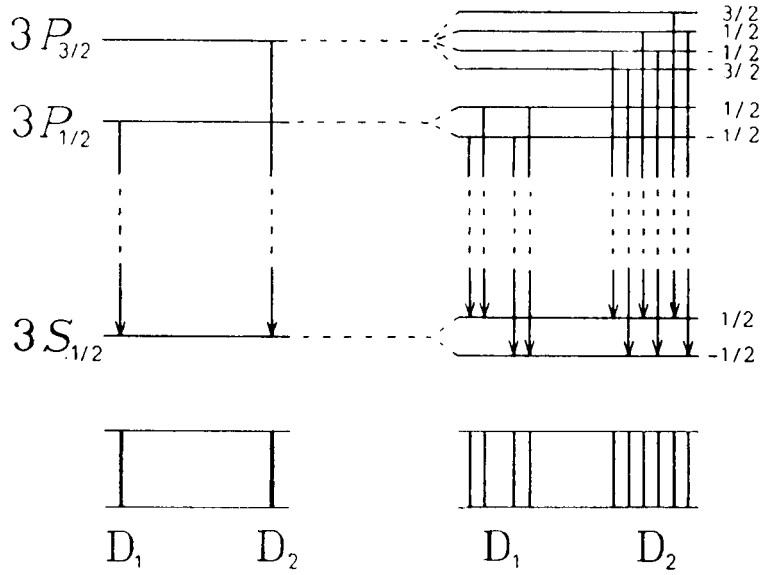
Ἀλλ' εἰς τί ὀφείλεται ὁ διαχωρισμὸς τῶν σταθμῶν P εἰς δύο συνιστώσας; Προφανῶς αἱ δύο αὗται στάθμαι, ὡς π.χ. αἱ $3P$ τοῦ σχ. 20, ἀντιστοιχοῦν εἰς καταστάσεις μὴ διαφερούσας ὡς πρὸς τὴν τιμὴν οὔτε τοῦ n οὔτε τοῦ l. Αἱ καταστάσεις $3P$ πρέπει νὰ ἔχουν $n = 3$. Ἐπειδὴ δὲ ἀμφότεραι ἀνήκουν εἰς φασματικὰς σειρὰς τύπου P, πρέπει νὰ ἔχουν $l = 1$. Ἡ σκέψις ἡ ὁποία ἔρχεται κατὰ νοῦν εἶναι ὅτι αἱ ἐν λόγῳ καταστάσεις διαφέρουν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ τρίτου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, δηλ. ὡς πρὸς τὸν προσανατολισμὸν τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς τοῦ ὀπτικοῦ ἠλεκτρονίου. Ἀλλ' ἡ ὑπόθεσις αὕτη δὲν εὐσταθεῖ διὰ τοὺς ἑξῆς λόγους:

1) Αἱ καταστάσεις P, κατὰ τὰ λεχθέντα εἰς τὴν παράγρ. III,6, ἔχουν τροχιακὴν στροφορμὴν ἴσην πρὸς τὴν μονάδα καὶ οἱ δυνατοὶ προσανατολισμοὶ αὐτῆς εἶναι τρεῖς καὶ ὄχι μόνον δύο.

2) Τὸ φαινόμενον Zeeman ἀποδεικνύει ὅτι αἱ ἐν λόγῳ δύο καταστάσεις ἔχουν διάφορον στροφορμήν, διότι παρουσίᾳ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου διαχωρίζονται ἡ μὲν εἰς δύο, ἡ δὲ εἰς τέσσαρας στάθμας (ὄχι εἰς τρεῖς ἢ πέντε). Τοῦτο θὰ γίνῃ περισσότερον κατανοητὸν ἀπὸ τὰ ἐν συνεχείᾳ.

'Αφ' ἑτέρου τὸ φαινόμενον Zeeman ἀποκαλύπτει ἐπίσης ὅτι εἰς τὰ ἀλκάλια καὶ αἱ καταστάσεις S ἔχουν στροφορμὴν (ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου διαχωρίζονται εἰς δύο) ἐνῷ, ὡς εἴπομεν, αὗται γενικῶς ἀναμένονται νὰ μὴ ἔχουν τροχιακὴν στροφορμήν.

Εἰς τὸ σχῆμα 21 δεικνύεται ἡ ἐπίδρασις μαγνητικοῦ πεδίου ἐπὶ τῶν γραμμῶν D_1 καὶ D_2 τοῦ νατρίου *. Εἰς τὸ κάτω μέρος τῆς εἰκόνος



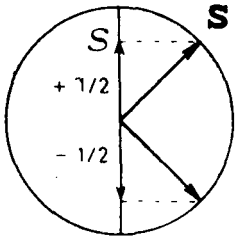
Σχ. 21. 'Ανώμαλον φαινόμενον Zeeman εἰς τὰς γραμμὰς D_1 καὶ D_2 τοῦ Na.

δεικνύονται αὗται ὡς φαίνονται εἰς τὸ φάσμα, ἀριστερὰ μὲν ἄνευ, δεξιὰ δὲ παρουσίᾳ πεδίου. Ὑπεράνω δὲ ἑκάστης δεικνύεται τὸ ἀντίστοιχον ἠλεκτρονιακὸν ἄλμα.

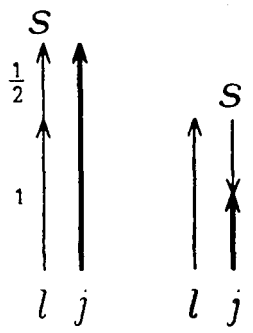
Εἶναι φανερὸν ὅτι μόνη ἡ ὑπόθεσις ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει τροχιακὴν στροφορμὴν δὲν εἶναι ἀρκετὴ πρὸς ἑρμηνείαν τῶν ἀνωτέρω. Ἐνῷ φυσικωτάτη ἑρμηνεία ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς ἁπλῆς ὑποθέσεως ὅτι, ἐπὶ πλέον τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς, τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει καὶ στροφορμήν, **s**, ὀφειλομένην εἰς περιστροφὴν αὐτοῦ περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου του, ὡς συμβαίνει εἰς τοὺς πλανήτας. Καὶ μάλιστα ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ τελευταία αὕτη στροφορμὴ **s** παρουσίᾳ μαγνητικοῦ πεδίου προσανατολίζεται, οὕτως ὥστε ἡ συνιστῶσα αὐτῆς, s, κατὰ

* Ὁ χαρακτηρισμὸς τῶν ὁταθμῶν S καὶ P διὰ τῶν διακριτικῶν 1/2 καὶ 3/2 ἐξηγεῖται κατωτέρω.

τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου * νὰ λαμβάνῃ μόνον τὰς τιμὰς 1/2 ἢ — 1/2 (εἰς μονάδας $h/2\pi$), τότε ἐξηγεῖται ἀμέσως ὁ διαχωρισμὸς τῶν κατα-



Σχ. 22. Στροφορμὴ ἐξ αὐτοστροφῆς.



Σχ. 23. Συνδυασμὸς στροφορμῶν ἑνὸς p-ἠλεκτρονίου ($l = 1$). Ἀριστερά $j = \frac{3}{2}$. Δεξιὰ $j = \frac{1}{2}$.

στάσεων S τῶν ἀλκαλίων εἰς δύο (σχ. 21, 22). Ἐπίσης εὐκόλως ἑρμηνεύεται ἡ συμπεριφορὰ τῶν καταστάσεων P ὡς ἑξῆς:

Τὸ ἠλεκτρόνιον εἰς καταστάσεις p ἔχει τροχιακὴν στροφορμήν, **l**, τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος εἶναι $\sqrt{1(1+1)}$ ($l = 1$, βλ. σελ. 49). Ἀπουσίᾳ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, ὁ προσανατολισμὸς αὐτῆς δὲν ἔχει σημασίαν. Ἀλλ' ἡ κίνησις τοῦ ἠλεκτρονίου ἐπὶ τῆς τροχιᾶς p δημιουργεῖ μαγνητικὸν πεδίον ἐντὸς τοῦ ἀτόμου, ὡς πρὸς τὸ ὁποῖον, ὡς εἴπομεν, ἡ **s** δύναται νὰ λάβῃ μόνον δύο προσανατολισμούς, οὕτως ὥστε ἡ z-συνιστῶσα αὐτῆς νὰ προστίθεται ἢ νὰ ἀφαιρεῖται ἀπὸ τὴν l (σχ. 23). Τοῦτο δὲν σημαίνει τίποτε περισσότερον (ἐπειδὴ ἀπουσίᾳ ἐξωτερικοῦ πεδίου ἡ «z-κατεύθυνσις» δύναται νὰ εἶναι οἱαδήποτε) τοῦ ὅτι τὰ ἀνύσματα **l** καὶ **s** δύνανται νὰ προσανατολισθοῦν μεταξύ των κατὰ τρόπον ὥστε ἡ συνισταμένη αὐτῶν **j** νὰ λαμβάνῃ μόνον δύο δυνατὰ μεγέθη. Ἡ **j** εἶναι προφανῶς ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ τοῦ ἠλεκτρονίου. Ὅπως δὲ ἀντὶ τῶν ἀνυσμάτων **l** καὶ **s** ἀναφέρομεν συνήθως τὰ l (= 0, 1, 2 ...) καὶ s ($= \pm 1/2$), οὕτω καὶ προκειμένου περὶ τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς, ἀντὶ τοῦ ἀνύσματος ** $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, ἀναφέρομεν συνήθως τὸ $j = l + s$. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὴν συζητουμένην περίπτωσιν τοῦ

* Ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς τὸ μέγεθος τοῦ ἀνύσματος **s** εἶναι $\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\cdot\frac{h}{2\pi}$.

** Τὸ μέγεθος τοῦ **j** εἶναι $\sqrt{j(j+1)}\cdot\frac{h}{2\pi}$.

ὀπτικοῦ ἠλεκτρονίου τῶν ἀλκαλίων, εὑρισκομένου εἰς τροχιὰν p, λέγομεν ὅτι ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ αὐτοῦ (j) δύναται νὰ ἔχῃ τιμὴν 3/2 ἢ 1/2 (σχ. 23).

Συμπεραίνομεν οὕτω, ὅτι τὸ ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον τῶν ἀλκαλίων, ἀπουσίᾳ ἐξωτερικοῦ πεδίου, δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς δύο καταστάσεις p. Ἀμφότεραι ἔχουν τροχιακὴν στροφορμὴν $l = 1$. Διαφέρουν ὅμως ὡς πρὸς τὴν ὁλικὴν στροφορμὴν ἔχουσαι ἡ μὲν $j = 3/2$, ἡ δὲ $j = 1/2$. Κατόπιν τούτου εἶναι φανερὸν διατὶ αἱ δύο P στάθμαι ἐνεργείας εἰς τὸ σχῆμα 21 ἐχαρακτηρίσθησαν ἡ μὲν ὡς $P_{3/2}$ ἡ δὲ ὡς $P_{1/2}$.

Εἰς κατάστασιν * s τὸ ἠλεκτρόνιον δὲν ἔχει τροχιακὴν στροφορμὴν ($l = 0$). Ἔχει ὅμως στροφορμὴν ἐξ αὐτοστροφῆς $s = 1/2$. Ἑπομένως ἡ ὁλικὴ στροφορμή του $j(= l + s)$ εἶναι 1/2. Ὅθεν ἡ κατάστασις S εἰς τὸ σχῆμα 21 ἐχαρακτηρίσθη ὡς $S_{1/2}$.

Ἐπειδὴ εἰς κατάστασιν s τὸ ἠλεκτρόνιον μίαν μόνον τιμὴν ὁλικῆς στροφορμῆς δύναται νὰ ἔχῃ, αἱ καταστάσεις S τῶν ἀλκαλίων εἶναι ἁπλαῖ. Διαπιστοῦται δηλ. τοῦτο μὲ ὁσονδήποτε τέλειον ὄργανον καὶ ἂν μελετηθῇ τὸ φάσμα αὐτῶν. Τὴν διπλότητα τῶν καταστάσεων P ἡρμηνεύσαμεν ἤδη. Ἀναλόγως δυνάμεθα νὰ ἑρμηνεύσωμεν καὶ τὴν διπλότητα τῶν καταστάσεων D, F κλπ.:

Εἰς τροχιὰν d τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει $l = 2$. Ἄρα δύναται νὰ ἔχῃ $j = 2 + 1/2$ ἢ $2 - 1/2$. Εἰς τροχιὰν F, ὅπου $l=3$, τὸ j δύναται νὰ εἶναι $3 + 1/2$ ἢ $3 - 1/2$ κ.ο.κ. Ἀντιστοίχως τὸ ἄτομον εὑρίσκεται εἰς καταστάσεις $D_{5/2}$, $D_{3/2}$ ἢ $F_{7/2}$, $F_{5/2}$ κ. ο. κ. Ὡς εἴπομεν δέ, διαπιστοῦται ἐκ τῆς μελέτης τοῦ φάσματος τῶν ἀλκαλίων, ὅτι ἡ διαφορὰ ἐνεργείας τῶν δύο συνιστωσῶν τῶν καταστάσεων P, D, F κλπ. ἀφ' ἑνὸς μὲν αὐξάνει μετὰ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ ἀλκαλίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐλαττοῦται κατὰ τὴν σειρὰν P, D, F κλπ.

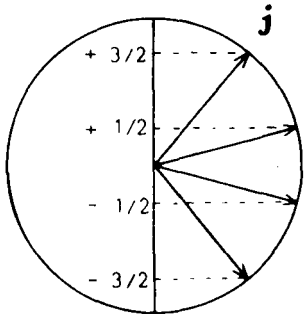
Οὕτω, διὰ τῆς ὑποθέσεως τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς τοῦ ἠλεκτρονίου, γίνεται κατανοητὴ ἡ διπλότης τῶν φασματικῶν γραμμῶν τῶν ἀλκαλίων, ἀπουσίᾳ ἐξωτερικοῦ πεδίου. Ἀλλὰ καὶ ἡ ἐπίδρασις ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἑρμηνεύεται, ἐξ ἴσου ἀβιάστως, ὡς ἑξῆς:

Λόγῳ τῆς κβαντώσεως τῆς κατευθύνσεως τῶν ἀνυσμάτων **l** καὶ

---

* Μέχρι τοῦδε εἴχομεν χρησιμοποιήσει τὸ λατινικὸν γράμμα s πρὸς συμβολισμὸν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων, π.χ. ὑδρογονοειδῶν κυματικῶν συναρτήσεων ἐχουσῶν σφαιρικὴν συμμετρίαν. Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον ἐσυμβολίσαμεν διὰ τοῦ ἰδίου γράμματος τὴν z-συνιστῶσαν τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς. Ἡ διπλῆ αὕτη χρῆσις τοῦ συμβόλου s, πανθομολογουμένως ἀτυχής, εἶναι διεθνῶς καθιερωμένη, ἐλπίζεται δὲ ὅτι δὲν προκαλεῖ σύγχυσιν.

s, ἀναμένεται ὅτι καὶ τὸ ἄθροισμα αὐτῶν **j** θὰ ὑπόκειται εἰς κβάντωσιν κατευθύνσεως, ἐὰν ὑφίσταται ἐξωτερικὸν μαγνητικὸν πεδίον. Δηλ. τὸ ἄνυσμα **j** δύναται νὰ προσανατολισθῇ μόνον πρὸς ὡρισμένας κατευθύνσεις, οὕτως ὥστε ἡ z-συνιστῶσα αὐτοῦ νὰ ἔχῃ τὰς τιμὰς $j, j-1, j-2, \ldots, -j$ (σχ. 24). Οὕτως αἱ καταστάσεις S καὶ $P_{1/2}$, ὅπου $j = 1/2$, διαχωρίζονται εἰς δύο (σχ. 22 καὶ 21). Αἱ καταστάσεις $P_{3/2}$ διαχωρίζονται εἰς τέσσαρας (σχ. 24 καὶ 21) κ.ο.κ. Γενικῶς δηλ. κατάστασις, ἡ ὁποία ἄνευ μαγνητικοῦ πεδίου ἔχει ὁλικὴν στροφορμὴν j, διαχωρίζεται ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου εἰς $2j+1$ διαφορετικὰς καταστάσεις. Αὗται δύνανται νὰ χαρακτηρισθοῦν διὰ τῆς ἀντιστοίχου τιμῆς τῆς προβολῆς τῆς **j** ἐπὶ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, ἡ ὁποία προβολὴ ὀνομάζεται μαγνητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς, m_j. Ἐπὶ παραδείγματι ἡ κατάστασις $P_{3/2}$ διαχωρίζεται ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου εἰς τέσσαρας καταστάσεις, αἱ ὁποῖαι, ἂν καὶ ἔχουν ὅλαι $j = 3/2$, διαφέρουν ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ m_j, ἡ ὁποία εἶναι ἀντιστοίχως 3/2, 1/2, - 1/2 καὶ - 3/2. Προσεκτικὴ παρατήρησις τοῦ σχήματος 21 ἀποκαλύπτει ὅτι εἰς τὸ φάσμα δὲν ἐμφανίζονται παρὰ μόνογραμμαὶ ὀφειλόμεναι εἰς ἅλματα τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ μιᾶς καταστάσεως εἰς ἄλλην τῆς ὁποίας ὁ m_j εἴτε εἶναι ὁ ἴδιος εἴτε κατὰ μονάδα μεγαλύτερος ἢ μικρότερος. Πειραματικῶς δηλ. διαπιστοῦται ὁ ἑξῆς κανὼν ἐπιλογῆς :



Σχ. 24. Διάσπασις καταστάσεως $P_{3/2}$ ὑπὸ μαγνητικοῦ πεδίου εἰς τέσσαρας. $j = 3/2$, $\mathbf{j} = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)}\cdot\frac{h}{2\pi}$.

$$\Delta m_j = 0 \text{ ἢ } \pm 1$$

6. Ἀνακεφαλαίωσις

Εἰς τὰς προηγουμένας παραγράφους ἀνεφέρθησαν ἐλάχιστα μόνον ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων, τῶν ὁποίων ἡ ἑρμηνεία δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ μόνον ἐὰν θεωρηθῇ ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει στροφορμὴν ἐξ αὐτοστροφῆς. Ἡ ὑπόθεσις αὕτη, διατυπωθεῖσα καὶ παλαιότερον, ἡδραιώθη ὑπὸ τῶν Uhlenbeck καὶ Goudsmit (1925), ἐν τῷ πλαισίῳ τῆς Παλαιᾶς Κβαντικῆς Θεωρίας.

Οὕτω, πρὸς πλήρη περιγραφὴν τῆς καταστάσεως ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἐντὸς ἀτόμου ἀπαιτοῦνται τέσσαρες κβαντικοὶ ἀριθμοί : Ἐκτὸς τῶν τριῶν

(ἤδη γνωστῶν ἐκ τοῦ Κεφ. III) n, l καὶ m, ἀπαιτεῖται καὶ ἡ τιμὴ τοῦ s ($^1/_2$ ἢ $-^1/_2$) ἡ ὁποία ἐκφράζει ἀντιστοίχως τοὺς δύο δυνατοὺς προσανατολισμοὺς τῆς στροφορμῆς, ἐξ αὐτοστροφῆς τοῦ ἠλεκτρονίου.

Εἰς καταστάσεις $s, p, d, f,\ldots..$ ἡ τιμὴ τοῦ l εἶναι ἀντιστοίχως 0, 1, 2, 3,....., τὸ δὲ μέγεθος τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς **l** εἶναι $\sqrt{l(l+1)}\cdot\frac{h}{2\pi}$. Τὸ ἄνυσμα τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς **l** δύναται νὰ προσανατολισθῇ μόνον οὕτως ὥστε ἡ προβολὴ αὐτοῦ ἐπὶ διακεκριμμένην ἐν τῷ χώρῳ διεύθυνσιν νὰ ἔχῃ τὰς ἀκεραίας τιμὰς $l, l-1, \ldots., -l$ (εἰς μονάδας $h/2\pi$). Ἡ δὲ συγκεκριμένη αὕτη ἀκεραία τιμὴ εἶναι ὁ μαγνητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς m, ὁ ὁποῖος συμβολίζεται * πολλάκις καὶ ὡς m_l.

Ἐκτὸς τῆς τροχιακῆς στροφορμῆς, τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει καὶ στροφορμὴν ἐξ αὐτοστροφῆς **s**, τῆς ὁποίας τὸ μέγεθος εἶναι $\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\cdot\frac{h}{2\pi}$ Αὕτη προσανατολίζεται ὡς πρὸς διακεκριμμένην ἐν τῷ χώρῳ διεύθυνσιν κατὰ δύο τρόπους, οὕτως ὥστε ἡ προβολὴ αὐτῆς, s, ἐπὶ τὴν ἐν λόγῳ διεύθυνσιν νὰ εἶναι $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ ἢ $-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Τοῦτο ἐκφράζομεν λέγοντες ὅτι ὁ μαγνητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς, τὸν ὁποῖον συμβολίζομεν διὰ m_s ἢ καὶ ἁπλῶς s, δύναται νὰ λάβῃ μόνον τὰς τιμὰς $1/2$ ἢ $-1/2$.

Εἰς καταστάσεις εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἠλεκτρόνιον ἔχει ἀμφότερα τὰ εἴδη τῆς στροφορμῆς (ὅπερ καὶ συνηθέστερον), ἡ κατάστασις αὐτοῦ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς **j**, ἡ ὁποία εἶναι ἡ συνισταμένη ** τῶν ἀνυσμάτων καὶ **l** καὶ **s**.

Μέτρον τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς ἀποτελεῖ ὁ λεγόμενος ἐσωτερικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς j, ὁ ὁποῖος εἶναι (ἀκριβῶς) $l+1/2$ ἢ $l-1/2$. Ἀντιστοίχως τὸ μέγεθος τοῦ ἀνύσματος **j** εἶναι $\sqrt{j(j+1)}\cdot h/2\pi$. Αἱ δύο καταστάσεις, αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τὰς δύο δυνατὰς τιμὰς τοῦ **j**, ἔχουν διάφορον ἐνέργειαν, ἔστω καὶ ἐὰν δὲν ὑφίστανται ἐξωτερικὸν πεδίον.

Παρουσίᾳ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ ὑφίσταται κβάντωσιν κατευθύνσεως, ἤτοι προσανατολίζεται μόνον κατὰ $2j+1$ δυνατὰς κατευθύνσεις οὕτως ὥστε ἡ συνιστῶσα αὐτῆς κατὰ

---

* Κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τοὺς m_s καὶ m_j.

** Ἐπὶ θυσίᾳ ἀκριβολογίας λέγομεν ὅτι τὰ ἀνύσματα **l** καὶ **s** δύνανται νὰ προσανατολισθοῦν πρὸς ἄλληλα εἴτε παραλλήλως εἴτε ἀντιπαραλλήλως, οὕτως ὥστε ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ δύναται νὰ ἔχῃ μέτρον εἴτε τὸ ἄθροισμα εἴτε τὴν διαφορὰν τῶν μέτρων αὐτῶν.

τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου νὰ ἔχῃ μέτρον j, $j-1$, $j-2$, ..., $-j$, τὸ ὁποῖον ὀνομάζεται μαγνητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς, m_j. Αἱ οὕτω προκύπτουσαι καταστάσεις, κοινοῦ μὲν j ἀλλὰ διαφόρου m_j ἔχουν διάφορον ἐνέργειαν, τῆς διαφορᾶς αὐξανομένης γενικῶς μετὰ τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου.

Ἀνεφέρθησαν ἐπίσης, ὡς πειραματικαὶ παρατηρήσεις, δύο κανόνες ἐπιλογῆς διέποντες τὰ ἠλεκτρονικὰ ἅλματα μεταξὺ διαφόρων καταστάσεων: $\Delta l = \pm 1$ καὶ $\Delta m_j = 0, \pm 1$.

Ἐν τέλει δέον ὅπως ὑπομνησθῇ ὅτι μέχρι τοῦδε ἀνεφέρθημεν μόνον εἰς ἄτομα (ἀλκαλιοειδῆ) τῶν ὁποίων τὸ φάσμα ὀφείλεται εἰς ἅλματα ἑνὸς μόνον ἠλεκτρονίου.