ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ VI

ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΑΤΟΜΑ

1. Ἡ ἀπαγορευτικὴ ἀρχὴ

Κατὰ τὰ ἐκτεθέντα εἰς τὸ προηγούμενον κεφάλαιον δυνάμεθα νὰ φαντασθῶμεν τὴν συγκρότησιν ἑνὸς πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου ἐπιτυγχανομένην διὰ διαδοχικῆς τοποθετήσεως τῶν ἠλεκτρονίων αὐτοῦ εἰς τροχιὰς (ἢ τροχιακὰ) περὶ τὸν πυρῆνα. Μὲ προσέγγισιν μηδενικῆς τάξεως δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα συμπεριφέρονται ἕκαστον ἀνεξαρτήτως τῆς παρουσίας τῶν ἄλλων καί, ἑπομένως, ὅτι αἱ τροχιαὶ αὐτῶν εἶναι αἱ δυναταὶ τροχιαὶ (ἢ τροχιακὰ) τοῦ ἠλεκτρονίου τοῦ ἀντιστοίχου ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου.

Ἑκάστη τροχιὰ δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ ὑπὸ τριῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν, n, l καὶ m_l ὡς ἡ ἀντίστοιχος ὑδρογονοειδὴς κυματικὴ συνάρτησις. Ἀναλόγως δὲ τὸ ἠλεκτρόνιον θὰ ἔχῃ ἐνέργειαν τὴν ἐλαχίστην μὲν δυνατὴν εἰς τροχιὰν τύπου $1s$, ἀνωτέραν δὲ εἰς τροχιὰς $2s$, $2p$ κλπ. Ἡ δὲ συνολικὴ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου θὰ εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ἐνεργειῶν τῶν ἠλεκτρονίων αὐτοῦ.

Λογικῶς ἀναμένεται ὅτι, ἀπουσίᾳ ἐξωτερικῶν ἐπιδράσεων δυναμένων νὰ διεγείρουν ἓν ἄτομον, τοῦτο θὰ πρέπει νὰ ἔχῃ τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν ἠλεκτρονιακὴν ἐνέργειαν. Δηλ. οἱονδήποτε πολυηλεκτρονικὸν ἄτομον εἰς τὴν θεμελιώδη αὐτοῦ κατάστασιν θὰ ἔπρεπε νὰ ἔχῃ ὅλα τὰ ἠλεκτρόνια αὐτοῦ εἰς τροχιὰς τύπου $1s$, ὅπου ἡ μέση ἀπόστασις ὅλων τῶν ἠλεκτρονίων ἀπὸ τοῦ πυρῆνος θὰ ἦτο ἡ αὐτή.

Τὸ γνωστὸν ὅμως, ἐκ τῆς Γενικῆς Χημείας, περιοδικὸν σύστημα κατατάξεως τῶν στοιχείων (διὰ τοῦ ὁποίου ἐπιτυγχάνεται ἡ συστηματοποίησις καὶ κατανόησις ἑνὸς ἀφαντάστου πλήθους ἐμπειρικῶν δεδομένων) σαφῶς δεικνύει ὅτι τὰ ἠλεκτρόνια εὑρίσκονται διατεταγμένα εἰς διαδοχικοὺς φλοιούς, ἕκαστος τῶν ὁποίων ἀποτελεῖται ἀπὸ ἠλεκτρόνια ἔχοντα κοινὸν τὸν κύριον κβαντικὸν ἀριθμὸν n. Εἰδικώτερον δὲ ὁ πρῶτος φλοιὸς μὲ $n = 1$ δύναται νὰ περιλάβῃ μέχρι δύο ἠλε-

κτρόνια (H – He), ὁ δεύτερος μὲ $n = 2$ μέχρις ὀκτὼ (Li – Ne) κ.ο.κ.

Τοῦτο, ὡς γνωστόν, ἑρμηνεύεται διὰ τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς (Pauli), κατὰ τὴν ὁποίαν ἐντὸς ἑνὸς ἀτόμου δὲν δύνανται νὰ ὑπάρξουν δύο ἠλεκτρόνια ἔχοντα κοινοὺς καὶ τοὺς τέσσαρας κβαντικοὺς ἀριθμοὺς n, l, m_l καὶ m_s Οὕτω, εἰς τροχιὰν *1s* (ὅπου $n = 1$, $l = 0$ καὶ $m_l = 0$) δύνανται νὰ τοποθετηθοῦν μόνον δύο ἠλεκτρόνια, ὁπότε ταῦτα πρέπει νὰ ἔχουν διάφορον m_s ($+ 1/2$ καὶ $-1/2$). Τὸ τρίτον ἠλεκτρόνιον (πρὸς σχηματισμὸν τοῦ Li) πρέπει ἀναγκαστικῶς νὰ εὑρίσκεται εἰς τροχιὰν ἔχουσαν $n \neq 1$, ἡ χαμηλοτέρα δὲ δυνατή, ἀπὸ ἀπόψεως ἐνεργείας, εἶναι ἡ *2s*. Εἰς τροχιὰν *2s* ἐπίσης μόνον δύο ἠλεκτρόνια δύνανται νὰ ὑπάρξουν, διότι ταῦτα θὰ ἔχουν κοινοὺς τοὺς $n = 2$, $l = 0$ καὶ $m_l = 0$. Τοῦτο γενικῶς ἰσχύει δι' ὅλας τὰς τροχιὰς τύπου s ($l = 0$). Εἰς τροχιὰς ὅμως τύπου np δύνανται νὰ τοποθετηθοῦν μέχρις 6 ἠλεκτρόνια, ἀνὰ δύο ἀντιστοίχως εἰς τὰς np_x, np_y καὶ np_z. Εἰς τὸν τρίτον φλοιόν, τοῦ ὁποίου ἡ πλήρωσις ἄρχεται ἀπὸ τοῦ Na, δύνανται νὰ τοποθετηθοῦν ἀντιστοίχως 2 ἠλεκτρόνια εἰς *3s*, 6 εἰς *3p* καὶ 10 εἰς *3d* κ.ο.κ.

Ἀντὶ τῆς ἐνδείξεως τῆς τιμῆς τοῦ n, οἱ φλοιοὶ εἴθισται νὰ χαρακτηρίζονται διαδοχικῶς ὡς K, L, M, N, O, P, Q. Εἰδικώτερον τὰ ἠλεκτρόνια s, p, d κλπ. ἑνὸς φλοιοῦ λέγομεν ὅτι ἀποτελοῦν τὸν ἀντίστοιχον ὑποφλοιόν.

Μέχρι τοῦ στοιχείου ἀργὸν ($Z = 18$) ἡ συμπλήρωσις τῶν ὑποφλοιῶν γίνεται κανονικῶς κατὰ τὴν σειρὰν *1s*, *2s*, *2p*, *3s*, *3p*. Ἀλλ' ἐνῷ ὁ φλοιὸς M δύναται νὰ περιλάβῃ 10 ἀκόμη ἠλεκτρόνια (*3d*), ἐν τούτοις τὸ 19ον ἠλεκτρόνιον πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ἑπομένου στοιχείου, ἤτοι τοῦ καλίου, δὲν τοποθετεῖται εἰς τροχιὰν *3d*, ἀλλὰ εἰς *4s*. Τοῦτο συμβαίνει διότι ἡ ἐνεργειακὴ στάθμη *3D* τοῦ καλίου εἶναι ἀνωτέρα τῆς *4s* (πρβλ. σχ. 20). Ἡ πλήρωσις τοῦ ὑποφλοιοῦ *3d* ἄρχεται ἀπὸ τοῦ Sc, ἀφοῦ δηλ. προηγουμένως ἔχουν τοποθετηθῆ δύο ἠλεκτρόνια εἰς τροχιὰν *4s* *. Ἀνάλογοι πρωθύστεροι συμπληρώσεις παρατηροῦνται καὶ εἰς τοὺς ἀνωτέρους ὑποφλοιούς. Δὲν εἶναι δηλ. ἀπαραίτητος ἡ συμπλήρωσις ἑνὸς φλοιοῦ προτοῦ ἀρχίσῃ ἡ πλήρωσις τοῦ ἑπομένου. Τὰ ἠλεκτρόνια τοποθετοῦνται εἰς τοιαύτας τροχιὰς ὥστε νὰ προσδίδουν εἰς τὸ ἄτομον τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν ἐνέργειαν, ἀρκεῖ πρὸς τοῦτο νὰ μὴ παραβιάζεται ἡ ἀπαγορευτικὴ ἀρχή.

Οὕτω, ἡ ἀπεικόνισις τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων δύναται νὰ συναχθῇ μόνον τῇ βοηθείᾳ πειραματικῶν δεδομένων (φάσμα, χημικαὶ ἰδιότητες κλπ.).

---

* Βλ. Ἀλεξοπ. (5), σελ. 42.

2. Συμβολισμὸς ἀτομικῶν καταστάσεων πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων.

Συμπληρωμένος ὀνομάζεται ὁ φλοιὸς ἢ ὑποφλοιὸς ἑνὸς ἀτόμου, ὁ ὁποῖος περιέχει τὸν ἀνώτατον ἐπιτρεπτὸν ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων. Ὁ πυρὴν μετὰ τῶν ἠλεκτρονίων τῶν συμπληρωμένων (κατωτέρων) ὑποφλοιῶν ὀνομάζεται καρδία τοῦ ἀτόμου. Τὰ δὲ λοιπά, ἤτοι τὰ «ἐξώτατα» ἠλεκτρόνια αὐτοῦ ὀνομάζονται ἠλεκτρόνια σθένους διότι εἰς αὐτὰ ὀφείλεται ὁ σχηματισμὸς χημικῶν δεσμῶν μετ' ἄλλων ἀτόμων *. Ἐκ τῶν ἠλεκτρονίων σθένους τὸ εὑρισκόμενον εἰς τὴν σχετικῶς ὑψηλοτέραν στάθμην ὀνομάζεται ὀπτικὸν ἠλεκτρόνιον, διότι εἰς ἅλματα αὐτοῦ πρός, ἢ ἀπὸ ἀκόμη ὑψηλοτέρας στάθμας ὀφείλεται τὸ σύνηθες (ὁρατὸν καὶ ὑπεριῶδες) φάσμα τοῦ ἀτόμου.

Ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ ἀτόμου καθορίζεται ἀπὸ τὰς καθ' ἕκαστα στροφορμὰς μόνον τῶν ἠλεκτρονίων σθένους. Διότι, ὡς εἶναι προφανές, αἱ στροφορμαὶ **l** καὶ **s** τῶν ἠλεκτρονίων τῶν συμπληρωμένων ὑποφλοιῶν ἀλληλοεξουδετεροῦνται ἐντὸς ἑκάστου ὑποφλοιοῦ. Ἀναλόγως, εἰς τὴν ἠλεκτρονιακὴν ἀπεικόνισιν ἑνὸς ἀτόμου συνήθως δὲν ἀναφέρονται τὰ ἠλεκτρόνια τῆς καρδίας, ἀλλ' ἀντ' αὐτῶν γράφεται τὸ σύμβολον τοῦ στοιχείου τὸ ὁποῖον ἔχει ἀπεικόνισιν ὡς ἡ καρδία τοῦ ὑπ' ὄψιν ἀτόμου. Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ ἀπεικόνισις τοῦ καλίου γράφεται (A)$4s$, ἀντὶ τῆς ἀναλυτικωτέρας $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s$, καθόσον ἡ καρδία αὐτοῦ ἔχει τὴν ἀπεικόνισιν τοῦ ἀργοῦ, ἡ τοῦ λανθανίου γράφεται (Xe)$5d\ 6s^2$ κλπ.

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου μὲ ὡρισμένην ἀπεικόνισιν ὑπάρχουν δύο δυνατότητες:

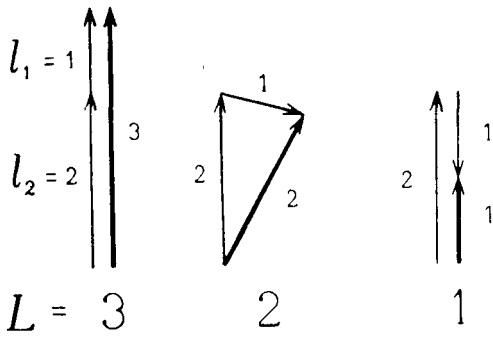
Κατὰ τὴν πρώτην, ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ τοῦ ἀτόμου, τὴν ὁποίαν θὰ συμβολίσωμεν διὰ **J**, εἶναι τὸ (ἀνυσματικὸν) ἄθροισμα τῶν ὁλικῶν στροφορμῶν (**j**) τῶν ἠλεκτρονίων σθένους. Ὁ τρόπος αὐτὸς σχηματισμοῦ τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς ἀναφέρεται ὡς σύζευξις **j - j**. Δὲν εἶναι ὅμως ὁ συνηθέστερος.

Ὁ ἕτερος δυνατὸς τρόπος συζεύξεως τῶν στροφορμῶν τῶν ἠλεκτρονίων, γνωστὸς ὡς σύζευξις κατὰ Russell - Saunders (1925), ἢ ἁπλούστερον σύζευξις L - S, εἶναι συνηθέστερος. Κατὰ τὴν σύζευξιν L - S σχηματίζεται κεχωρισμένως ἡ συνισταμένη τροχιακὴ στροφορμὴ **L** (ἐκ τῶν τροχιακῶν στροφορμῶν **l** τῶν ἠλεκτρονίων σθένους) καὶ ἡ συνισταμένη στροφορμὴ ἐξ αὐτοστροφῆς **S** (ἐκ τῶν **s**) καί, ἐν συνεχείᾳ, αἱ

---

* Ἡ διάκρισις αὕτη δὲν εἶναι κατηγορηματική, διότι εἰς ὡρισμένα στοιχεῖα ἠλεκτρόνια τῆς καρδίας, διὰ μικροῦ ποσοῦ ἐνεργείας, δύνανται νὰ διεγερθοῦν εἰς καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας ταῦτα συμπεριφέρονται ὡς ἠλεκτρόνια σθένους.

L καὶ **S** προστίθενται ἀνυσματικῶς πρὸς σχηματισμὸν τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς **J** τοῦ ἀτόμου. Κατὰ τὸν σχηματισμὸν τῶν συνισταμένων **L** (ἐκ τῶν **l**), **S** (ἐκ τῶν **s**) καὶ **J** (ἐκ τῶν **L** καὶ **S**) λαμβάνει χώραν κβάντωσις κατευθύνσεως ὡς ἑξῆς:



Σχ. 25. Σύζευξις τροχιακῶν στροφορμῶν δύο ἠλεκτρονίων ($l_1 = 1$ καὶ $l_2 = 2$) πρὸς σχηματισμὸν τῆς συνισταμένης στροφορμῆς L.

Τὰ ἀνύσματα **l**, εἰς τὰ ὁποῖα ἀναφερόμεθα διὰ τῶν ἀντιστοίχων κβαντικῶν ἀριθμῶν l, συντίθενται οὕτως ὥστε τὸ ἄθροισμα τῶν l νὰ εἶναι ἀκέραιος ἀριθμὸς L (τὸ μέγεθος τῆς στροφορμῆς **L** εἶναι πάλιν $\sqrt{L(L+1)}\cdot\frac{h}{2\pi}$). Μία περίπτωσις συνθέσεως τῶν τροχιακῶν στροφορμῶν δύο ἠλεκτρονίων, μὲ $l = 1$ καὶ 2, δεικνύεται εἰς τὸ σχῆμα 25. Γενικῶς ὁ L δύναται νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς $l_2 + l_1$, $l_2 + l_1 - 1$, $l_2 + l_1 - 2$, ..., $l_2 - l_1$ (ὅπου $l_2 \geqq l_1$).

Ὁμοίως συντίθενται αἱ στροφορμαὶ **s** ἐξ αὐτοστροφῆς τῶν καθ' ἕκαστα ἠλεκτρονίων. Ἡ συνισταμένη στροφορμὴ ἐξ αὐτοστροφῆς **S** χαρακτηρίζεται πάλιν ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ S (τὸ μέγεθος αὐτῆς εἶναι $\sqrt{S(S+1)}\,\frac{h}{2\pi}$).

Ὁ δὲ ἀριθμὸς S δύναται νὰ ἔχῃ τὰς ἀκεραίας τιμὰς (προκειμένου περὶ δύο ἠλεκτρονίων) $s_1 + s_2$ $(= 1)$ ἢ $s_1 + s_2 - 1$ $(= 0)$.

Ἐὰν τὰ ἠλεκτρόνια σθένους εἶναι περισσότερα τῶν δύο καὶ εὑρίσκονται εἰς καταστάσεις χαρακτηριζομένας ἀντιστοίχως ὑπὸ τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν l_i τότε ἡ σύνθεσις τῶν **L** καὶ **S** δύναται νὰ γίνῃ οὕτως

ὥστε $\quad L = \Sigma l_i\,,\ (\Sigma l_i)-1,\ (\Sigma l_i)-2, \ldots..$

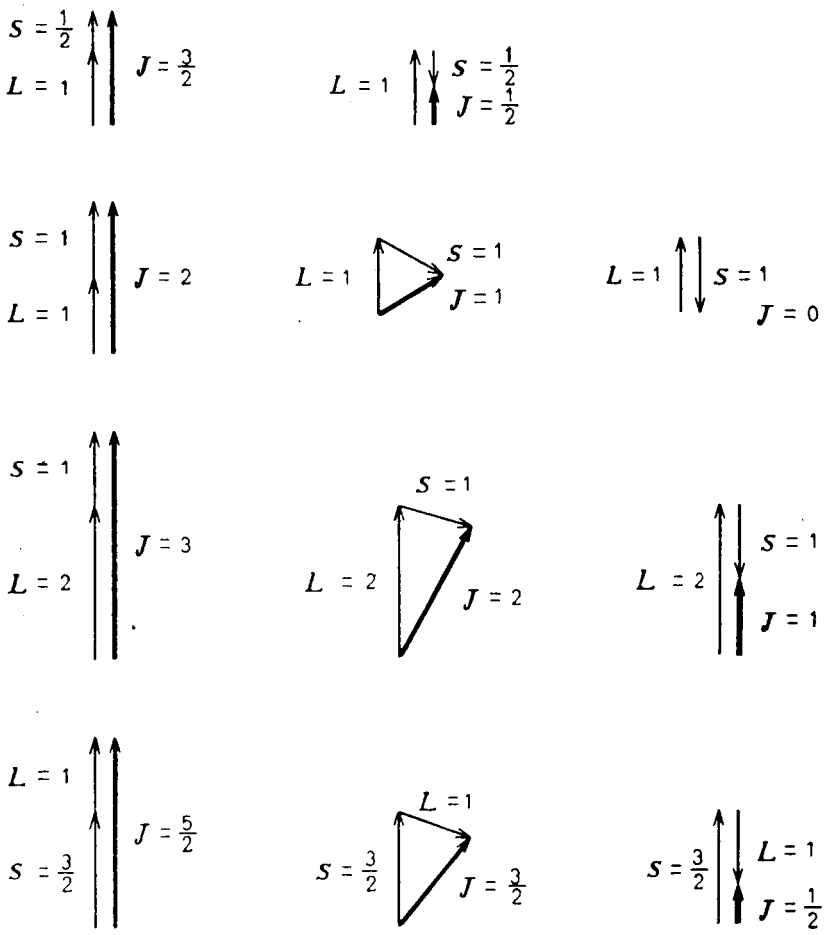
καὶ $\quad S = \Sigma s_i\,,\ (\Sigma s_i)-1,\ (\Sigma s_i)-2, \ldots.\ \frac{1}{2}$ ἢ 0

ὅπου $\quad \Sigma s_i = \frac{1}{2} \times$ ἀριθμὸς ἠλεκτρονίων σθένους.

Ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν ἔχωμεν τρία ἠλεκτρόνια σθένους μὲ $l = 1, 2$ καὶ 3 δυνάμεθα νὰ προχωρήσωμεν σταδιακῶς, συνθέτοντες πρῶτον τὰ δύο πρῶτα (σχ. 25) καὶ ἐν συνεχείᾳ τὸ τρίτον μὲ ὅλους τοὺς δυνατοὺς συνδυασμοὺς τῶν δύο πρώτων. Οὕτω θὰ εὕρωμεν

$l_1 + l_2 = 3$	2	1
$L = l_1 + l_2 + l_3 = 6,5,4,\ldots\ 0$	$5,4,3,\ldots -1$	$4,3,2,\ldots -2$

Επειδὴ δὲ μόνον ἡ ἀπόλυτος τιμὴ τοῦ L ἔχει σημασίαν (διότι ἐξ ἴσου καλῶς δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν θετικὴν τὴν τιμὴν τοῦ l_3) οἱ δυνατοὶ συνδυασμοὶ τῶν ἐν λόγῳ τριῶν τροχιακῶν στροφορμῶν εἶναι ἑπτά, ἀντιστοιχοῦντες εἰς τὰς τιμὰς τοῦ $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ καὶ 6.



Σχ. 26. Παραδείγματα συζεύξεως τῶν συνισταμένων στροφορμῶν κατὰ Russell - Saunders.

Ἀναλόγως διὰ τρία ἠλεκτρόνια ἡ τιμὴ τοῦ S δύναται νὰ εἶναι $\frac{3}{2}$ (↑ ↑ ↑) ἢ $\frac{1}{2}$ (↑ ↑ ↓) κ.ο.κ.

Ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ **J** χαρακτηρίζεται ἐπίσης ὑπὸ τοῦ κβαντικοῦ

ἀριθμοῦ J (τὸ μέγεθος αὐτῆς εἶναι $\sqrt{J(J+1)} \cdot h/2\pi$). Ὁ δὲ J δύναται νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς

$$L+S,\ L+S-1,\ L+S-2, \ldots\ldots,\ L-S$$

Ὀλίγα παραδείγματα συζεύξεως L - S δεικνύονται εἰς τὸ σχῆμα 26.

Γενικῶς, ὡς εὐκόλως συνάγεται ἐκ θεωρήσεως περισσοτέρων τῶν εἰς τὸ σχ. 26 δεικνυομένων περιπτώσεων, ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ δύναται νὰ λάβῃ τόσας τιμὰς δι' ἑκάστην ἐκ τῶν δυνατῶν τιμῶν τοῦ L, ὅσος ὁ ἀριθμὸς $2S+1$, ὁ ὁποῖος (ὡς ἀναφέρεται κατωτέρω) ὀνομάζεται πολλαπλότης τῆς καταστάσεως. Πλὴν τῶν περιπτώσεων ὅπου $S > L$, ὁπότε ὁ ἀριθμὸς τῶν δυνατῶν τιμῶν τοῦ J εἶναι $2L+1$, δὲν συμπίπτει δηλ. μὲ τὴν πολλαπλότητα $2S+1$. Πρὸς πληρεστέραν κατανόησιν ἂς μελετήσωμεν ὀλίγας περιπτώσεις ἀτόμων μὲ πολλὰ ἠλεκτρόνια σθένους.

Εἰς ἄτομα μὲ ἓν ἠλεκτρόνιον σθένους (ἀλκάλια) $S = s = 1/2$ καὶ $L = l$. Ἐὰν τὸ ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται εἰς τροχιὰν τύπου s, τότε $l = 0$ καὶ $J = S = 1/2$ *. Ἐὰν δὲ εἰς τροχιὰς τύπου p, d, f κλπ., ὁπότε $L = l = 1, 2, 3$ κλπ. τότε ὁ J δύναται νὰ λάβῃ δύο τιμὰς $L + 1/2$ ἢ $L - 1/2$. Ἡ σχετικῶς ἁπλῆ περίπτωσις τῶν ἀλκαλίων περιεγράφη ἐκτενέστερον εἰς τὰς σελ. 81 – 84. Δὲν παρέχει ὅμως αὕτη τὴν εὐχέρειαν κατανοήσεως τῆς συζεύξεως κατὰ Russell - Saunders.

Τὰ ἄτομα τῆς δευτέρας ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος (Be, Mg, Ca κλπ.) ἔχουν δύο ἠλεκτρόνια σθένους. Δύο ἠλεκτρόνια ἔχει ἐπίσης καὶ τὸ He. Ταῦτα δύνανται νὰ εἶναι προσανατολισμένα οὕτως ὥστε $S = s_1 + s_2 = 1$ ἢ $S = 0$. Ἀφ' ἑτέρου θὰ ἔχουν ἕκαστον μίαν τιμὴν τοῦ l ἀναλόγως τοῦ τύπου τῆς τροχιᾶς εἰς τὴν ὁποίαν εὑρίσκεται. Διάφοροι δυναταὶ τιμαὶ τῶν L καὶ J διὰ δύο ἠλεκτρόνια, δεικνύονται εἰς τὸν πίνακα 27.

Εἶναι φανερὸν ὅτι εἶναι σημαντικὸν τὸ πλῆθος τῶν καταστάσεων εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ εὑρεθῇ ἓν πολυηλεκτρονικὸν ἄτομον. Εἰς ἑκάστην δὲ ἐξ αὐτῶν τὸ ἄτομον ἔχει γενικῶς διαφορετικὴν τιμὴν ἐνεργείας. Συνέπεια τούτου εἶναι ὅτι τὸ φάσμα τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων εἶναι πλούσιον εἰς φασματικὰς γραμμὰς καὶ σειράς.

---

* Πρὸς ἀποφυγὴν ἐνδεχομένων ἀποριῶν ἴσως ἐπιβάλλεται ἐνταῦθα νὰ ἐπαναληφθῇ ὅτι ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς, J, ἐκφράζει τὸ μέγεθος τοῦ ἀνύσματος $\mathbf{J}$ ἀνεξαρτήτως τῆς παρουσίας ἢ μὴ ἐξωτερικοῦ πεδίου. Ἑκάστη κατάστασις μὲ ὡρισμένην τιμὴν τοῦ J, παρουσίᾳ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου διαχωρίζεται περαιτέρω εἰς $2J+1$ καταστάσεις, διαφερούσας ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ μαγνητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς, M_J, τοῦ ὁποίου αἱ δυναταὶ τιμαὶ εἶναι J, $J-1$, $J-2, \ldots, -J$.

Πίναξ 27. Παραδείγματα ἀτομικῶν καταστάσεων στοιχείου μὲ δύο ἠλεκτρόνια σθένους.

Τύπος τροχιακοῦ	l_1, l_2	L	S	J	*Συμβολισμὸς ἀτομικῆς καταστάσεως*
s, s	0, 0	0	0	0	^1S $^1S_0$
			1 *	1	^3S $^3S_1$
s, p	0, 1	1	0	1	^1P $^1P_1$
			1	2	^3P $^3P_2$
				1	$^3P_1$
				0	$^3P_0$
s, d	0, 2	2	0	2	^1D $^1D_2$
			1	3	^3D $^3D_3$
				2	$^3D_2$
				1	$^3D_1$
s, f	0, 3	3	0	3	^1F $^1F_3$
			1	4	^3F $^3F_4$
				3	$^3F_3$
				2	$^3F_2$
p, p	1, 1	2	0	2	^1D $^1D_2$
			1 *	3	^3D $^3D_3$
				2	$^3D_2$
				1	$^3D_1$
		1	0*	1	^1P $^1P_1$
			1	2	^3P $^3P_2$
				1	$^3P_1$
				0	$^3P_0$
		0	0	0	^1S $^1S_0$
			1*	1	^3S $^3S_1$

* Καταστάσεις ἐπιτρεπόμεναι (κατὰ Pauli) μόνον ἐὰν $n_1 \neq n_2$. Ἀφ' ἑτέρου, γενικῶς $l_1 \leq n_1 - 1$ καὶ $l_2 \leq n_2 - 1$.

Τὰ κύρια χαρακτηριστικὰ μιᾶς ἀτομικῆς καταστάσεως συμβολίζονται ὡς εἰς τὴν τελευταίαν στήλην τοῦ πίνακος 27. Ἡ τιμὴ τοῦ L δεικνύεται δι' ἑνὸς ἐκ τῶν κεφαλαίων λατινικῶν γραμμάτων S, P, D, F, G, H κλπ. ἀντιστοιχούντων κατὰ σειρὰν εἰς $L = 0, 1, 2, 3, 4$, κλπ. *. Ἄνω ἀριστερὰ τοῦ συμβόλου τούτου τίθεται ἕνας δείκτης, τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ ἰσοῦται πρὸς $2S + 1$. Ὁ δείκτης οὗτος ὀνομάζεται πολλαπλότης τῆς καταστάσεως, συνήθως δὲ ἰσοῦται πράγματι μὲ τὴν πολλαπλότητα τῆς καταστάσεως.

Ἐπὶ παραδείγματι παρατηροῦμεν ὅτι ἡ «τριαδικὴ κατάστασις P» (^3P, ὅπου $S = 1$) ἐκπροσωπεῖ πράγματι τρεῖς καταστάσεις διαφερούσας ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ J. Ἐὰν θέλωμεν νὰ κάμωμεν διάκρισιν μεταξὺ αὐτῶν θέτομεν τὴν συγκεκριμένην τιμὴν τοῦ J ὡς δείκτην κάτω δεξιά. Ἀνάλογα ἰσχύουν διὰ τὴν τριαδικὴν D κατάστασιν (^3D). Σύμβολα ὡς π.χ. $^3P_2$ διαβάζονται: «κατάστασις τριαδικὴ P δύο».

Ἐκτὸς τῶν τριαδικῶν καταστάσεων ὑπάρχουν καὶ αἱ μοναδικαὶ καταστάσεις ^1S, ^1P, ^1D, κλπ., εἰς τὰς ὁποίας μία εἶναι ἡ δυνατὴ τιμὴ τοῦ J.

Αἱ καταστάσεις ^3S τοῦ πίνακος 27 ἔχουν, κατὰ τὸν τεθέντα κανόνα, πολλαπλότητα 3 (διότι εἰς αὐτὰς $S = 1$), μολονότι εἶναι πράγματι ἁπλαῖ. Τοῦτο ἰσχύει γενικῶς δι' ὅλας τὰς καταστάσεις τύπου S ἀτόμων μὲ ὁσαδήποτε ἠλεκτρόνια σθένους. Ἐφ' ὅσον εἰς αὐτὰς $L = 0$, ἕπεται ὅτι ὁ J μίαν μόνον τιμὴν δύναται νὰ λάβῃ ἤτοι $J = S$. Ἐν τούτοις αὗται μολονότι ἁπλαῖ χαρακτηρίζονται ὡς ^1S, ^2S, ^3S, κλπ. ἀναλόγως ἐὰν $S = 0, 1/2, 1, \ldots$ ἀντιστοίχως. Ὁ λόγος τῆς προτιμήσεως ταύτης ἐξηγεῖται κατωτέρω.

Ἐπανερχόμενοι ἤδη εἰς τὰ ἀλκάλια δυνάμεθα νὰ συμπληρώσωμεν τὰ ἐκτεθέντα εἰς τὴν παράγραφον V,5. Οὕτως αἱ καταστάσεις τῶν ἀτόμων τῶν ἀλκαλίων (σχ. 16 καὶ 20) εἶναι δυαδικαὶ (ἐπειδὴ $S = s = 1/2$) καὶ δὴ αἱ $^2S_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ καὶ $^2P_{1/2}$, $^2D_{5/2}$ καὶ $^2D_{3/2}$, $^2F_{7/2}$ καὶ $^2F_{5/2}$ κλπ.

3. Τὸ φάσμα τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου.

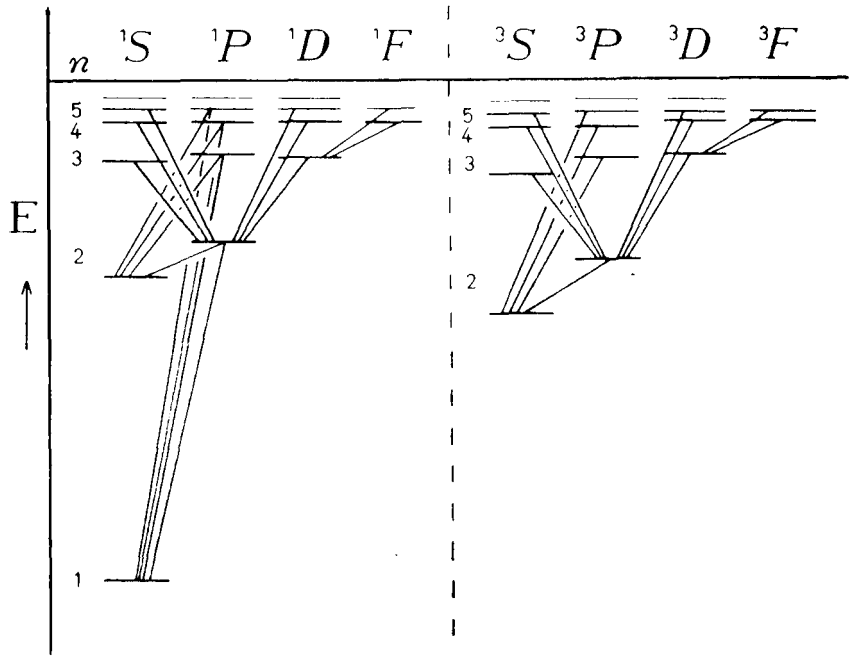
Ὁ χαρακτηρισμὸς τῆς πολλαπλότητος τῶν ἀτομικῶν καταστάσεων ἐκ τῆς τιμῆς τοῦ S (καὶ ὄχι ἐκ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν δυνατῶν τιμῶν

---

* Ὅπως γίνεται διπλῆ χρῆσις τοῦ συμβόλου s (βλ. ὑποσημ. σελ. 83), οὕτω καὶ τὸ γράμμα S χρησιμοποιεῖται πρὸς συμβολισμὸν ἄλλοτε μὲν τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ τῆς συνισταμένης στροφορμῆς ἐξ αὐτοστροφῆς πολλῶν ἠλεκτρονίων, ἄλλοτε δὲ πρὸς συμβολισμὸν ἀτομικῶν καταστάσεων ἐχουσῶν $L = 0$.

τοῦ J) ἔχει πειραματικὴν βάσιν. Ἂς λάβωμεν ὡς παράδειγμα τὸ φάσμα τοῦ ἀτόμου τοῦ ἡλίου (σχ. 28).

Ὡς εἴπομεν καὶ ἄλλοτε (σχ. 14, σελ. 60) ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ He ἔχει τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2$. Αὕτη, κατὰ τὸν πίνακα 27, εἶναι



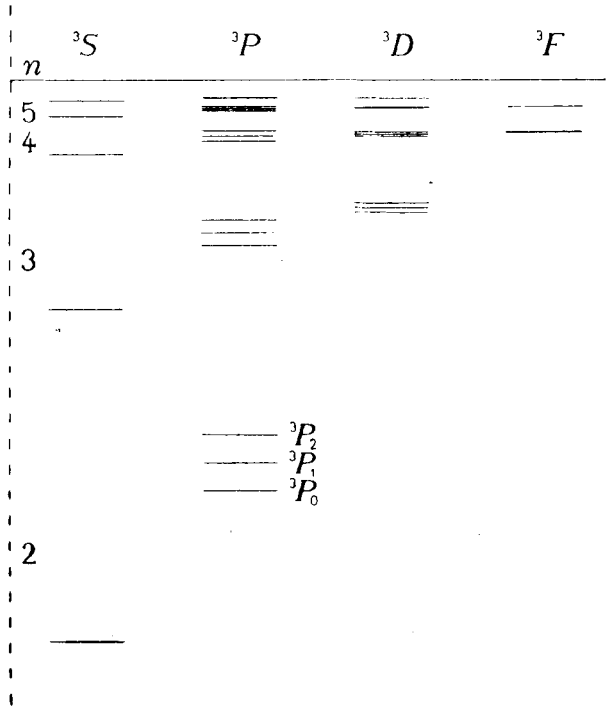
Σχ. 28. Ἐνεργειακὸν διάγραμμα τοῦ ἀτόμου He (ὄχι ὑπὸ κλίμακα).

κατάστασις ^1S. Διὰ διεγέρσεως τοῦ ἑνὸς ἐκ τῶν δύο ἠλεκτρονίων, τὸ ἄτομον θὰ εὑρεθῇ εἰς μίαν διηγερμένην κατάστασιν μὲ ἀπεικόνισιν $1s2s$, $1s2p$, $1s3s$, $1s3p$, $1s3d$, κλπ. Αἱ δυναταὶ δι' ἑκάστην ἀπεικόνισιν ἀτομικαὶ καταστάσεις (μοναδικαὶ καὶ τριαδικαὶ) δεικνύονται παραστατικῶς εἰς τὸ ἐνεργειακὸν διάγραμμα 28. Κατὰ τὴν πτῶσιν τοῦ διεγερθέντος ἠλεκτρονίου, ἤ, ἀκριβέστερον, κατὰ τὴν μεταβολὴν τῆς καταστάσεως τοῦ διεγερθέντος ἀτόμου πρὸς ἄλλην χαμηλοτέρας ἐνεργείας, ἐκπέμπεται ἡ ἀντίστοιχος φασματικὴ γραμμή.

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ φάσματος τοῦ ἡλίου τῇ βοηθείᾳ τῆς ἀρχῆς τοῦ συνδυασμοῦ, ἀποκαλύπτει ὅτι οἱ φασματικοί του ὅροι (δηλ. αἱ ἐνεργειακαί του στάθμαι) διακρίνονται εἰς δύο συστήματα τελείως ἀνεξάρτητα ἀλλήλων (σχ. 28), ἕνα σύστημα μονάδων καὶ ἕνα τριάδων. Αἱ γραμμαὶ τοῦ φάσματος δύνανται νὰ καταταγοῦν εἰς φασματικὰς σει-

ράς, ὡς καὶ εἰς τὰ ἀλκάλια, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι εἰς τὸ ἥλιον ἐμφανίζονται 9 φασματικαὶ σειραί. Δὲν παρατηροῦνται ὅμως γραμμαὶ ὀφειλόμεναι εἰς μεταβάσεις τοῦ ἀτόμου ἀπὸ καταστάσεις τοῦ μοναδικοῦ εἰς τοιαύτας τοῦ τριαδικοῦ συστήματος, ἢ ἀντιθέτως.

Ἐὰν πρὸς λῆψιν τοῦ φάσματος χρησιμοποιηθῇ φασματογράφος ἐπαρκοῦς διαχωριστικῆς ἱκανότητος διαπιστοῦται ὅτι αἱ γραμμαὶ τοῦ συστήματος τῶν τριάδων εἶναι πράγματι τριπλαῖ (ἐξ οὗ καὶ ὁ χαρακτηρισμὸς) ἐνῷ αἱ γραμμαὶ τοῦ ἑτέρου συστήματος ἐξακολουθοῦν νὰ



Σχ. 29. Τριπλότης καταστάσεων τοῦ ὀρθο-ἡλίου. Τὸ ἓν ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται εἰς τροχιὰν *1s*, ἐνῷ τὸ ἕτερον εἰς *2s*, *2p*, *3s*, *3p*, *3d*, *4s* κλπ. Αἱ αὐτοστροφαί των εἶναι πάντοτε παράλληλοι ($S = 1$).

ἐμφανίζονται ὡς ἁπλαῖ. Ἵνα καταδειχθοῦν αἱ λεπτομέρειαι αὗται τοῦ φάσματος εἰς τὸ ἐνεργειακὸν διάγραμμα 28 θὰ ἔπρεπε τοῦτο νὰ μεγεθυνθῇ ἀναλόγως. Αἱ στάθμαι ἐνεργείας τοῦ τριαδικοῦ συστήματος εἶναι τριπλαῖ (πλὴν τῶν ^3S) ὡς δεικνύεται (ποιοτικῶς μόνον) εἰς τὸ σχῆμα 29.

Ἤδη εἶναι προφανὴς ἡ ἀντιστοιχία τῶν θεωρητικῶς προβλεπομέ-

νων καταστάσεων (πίναξ 27) πρὸς τὰς πειραματικῶς διαπιστουμένας (σχ. 28 καὶ 29). Περαιτέρω δὲ παρατηροῦμεν καὶ τὰ ἑξῆς:

Τὸ φάσμα τοῦ ἡλίου ὀφείλεται εἰς διηγερμένας καταστάσεις τοῦ ἀτόμου αἱ ὁποῖαι προκύπτουν διὰ διεγέρσεως ἑνὸς μόνον ἐκ τῶν δύο ἠλεκτρονίων ἀπὸ τῆς τροχιᾶς *1s* εἰς ἄλλας ὑψηλοτέρας ἐνεργείας. Εἰς τὰς διηγερμένας καταστάσεις τὰ δύο ἠλεκτρόνια δύνανται νὰ ἔχουν αὐτοστροφὰς παραλλήλους ($S = 1$) ἢ ἀντιπαραλλήλους ($S = 0$), ὁπότε ἡ κατάστασις τοῦ ἀτόμου θὰ εἶναι ἀντιστοίχως τριαδικὴ ἢ μοναδική. Εἰς τὸ φάσμα δὲν ἐμφανίζονται γραμμαὶ δυνάμεναι νὰ ἀποδοθοῦν εἰς μεταβάσεις ἀπὸ μοναδικῆς εἰς τριαδικὴν κατάστασιν ἢ ἀντιθέτως * (τὸ σχ. 28 δὲν περιέχει γραμμὰς ἀπὸ τοῦ ἑνὸς εἰς τὸ ἕτερον σύστημα φασματικῶν ὅρων). Τοῦτο σημαίνει ὅτι κατὰ τὰς μεταβολὰς καταστάσεως τοῦ ἀτόμου (διὰ προσλήψεως ἢ ἀποβολῆς ἐνεργείας) αἱ αὐτοστροφαὶ τῶν δύο ἠλεκτρονίων διατηροῦν τὸν μεταξύ των προσανατολισμόν. Οὕτω τὸ φάσμα ἐμφανίζεται ὡς ὀφειλόμενον εἰς δύο διαφορετικὰ ἄτομα ἡλίου. Τὸ μὲν ἐκπέμπει φάσμα ἐξ ἁπλῶν γραμμῶν καὶ ὀνομάζεται παρα-ἥλιον (↑ ↓). Τὸ δὲ ἐκπέμπει τριαδικὸν φάσμα καὶ ὀνομάζεται ὀρθο-ἥλιον (↑ ↑).

Ἤδη δικαιολογεῖται ὁ χαρακτηρισμὸς τῶν καταστάσεων ^3S ὡς τριαδικῶν. Αὗται, μολονότι ἁπλαῖ, συνδυάζονται μόνον μὲ καταστάσεις τοῦ τριαδικοῦ συστήματος.

Εἰς τὸ κάτω μέρος τοῦ πίνακος 27 περιγράφονται καταστάσεις (p, p) αἱ ὁποῖαι διὰ νὰ ἐπιτευχθοῦν, εἰς τὸ ἄτομον τοῦ He, ἀπαιτοῦν σύγχρονον διέγερσιν ἀμφοτέρων τῶν ἠλεκτρονίων πρὸς σχηματισμὸν ἀπεικονίσεων ὡς $2p^2$, $2p3p$ κλπ. Ἀλλὰ τὸ φάσμα δὲν περιέχει γραμμὰς δυναμένας νὰ ἀποδοθοῦν εἰς μεταβολὰς καταστάσεως τοῦ ἀτόμου ἀπὸ τῆς θεμελιώδους ($1s^2$) εἰς τοιαύτας διπλῶς διηγερμένας καταστάσεις ἢ ἀντιθέτως. Πράγματι ἓν σύγχρονον ἅλμα δύο ἠλεκτρονίων εἶναι ἐλάχιστα πιθανόν.

Ἂς συνδέσωμεν ἤδη τὰ ἐκτεθέντα εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον μὲ τὰ εἰς τὴν IV,3 (σελ. 58). Εἴχομεν περιγράψει πῶς προεβλέποντο αἱ τέσσαρες πρῶται διηγερμέναι καταστάσεις τοῦ He, βάσει τῆς Θεωρίας Διαταράξεως. Ἡ ἀντιστοιχία τῶν θεωρητικῶς ὑπολογιζομένων ἐνεργειακῶν σταθμῶν (σχ. 14) πρὸς τὰς πειραματικῶς διαπιστουμένας (σχ. 28) εἶναι προφανής:

---

* Τὸ γεγονὸς τοῦτο ἐκφράζει ὁ κανὼν τῆς ἀπαγορεύσεως τῶν διασυνδυασμῶν.

Σχ. 14	Σχ. 28
$1s2p$	$2\,^1P$
$1s2p$	$2\,^3P$
$1s2s$	$2\,^1S$
$1s2s$	$2\,^3S$
$1s^2$	$1\,^1S$

4. Ἐναλλαγὴ πολλαπλοτήτων.

Τὸ φάσμα τῶν στοιχείων τῆς ὁμάδος τῶν ἀλκαλικῶν γαιῶν, δηλ. τῶν ἐχόντων δύο ἠλεκτρόνια σθένους, εἶναι ἐντελῶς ἀνάλογον τοῦ ἡλίου. Τὸ ἐνεργειακόν των διάγραμμα ἀποτελεῖται ἐπίσης ἀπὸ δύο ἀνεξάρτητα συστήματα φασματικῶν ὅρων μοναδικὸν καὶ τριαδικόν*. Ὅπως δὲ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ἀλκαλίων, οὕτω καὶ εἰς τὴν παροῦσαν ὁμάδα, αὐξανομένου τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ καθίσταται ἐμφανεστέρα ἡ τριπλότης τῶν καταστάσεων ^3P, ^3D κλπ. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸ ἀσβέστιον αἱ τρεῖς στάθμαι τῆς καταστάσεως $4\,^3P$ ἀπέχουν τόσον μεταξύ των ὥστε ἡ μετάβασις $5\,^3S \rightarrow 4\,^3P$ (πρβλ. σχ. 29) δημιουργεῖ φασματικὴν «γραμμὴν» μὲ καταφανῆ τριπλότητα ($\lambda = 6103$, 6122 καὶ 6162 Å).

Εἰς τὰ στοιχεῖα τῆς ἑπομένης ὁμάδος τοῦ περιοδικοῦ συστήματος, ἤτοι μὲ τρία ἠλεκτρόνια σθένους, ἡ συνισταμένη στροφορμὴ ἐξ αὐτοστροφῆς δύναται νὰ ἔχῃ τιμὴν εἴτε $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, ἢ $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Καὶ ἐὰν μὲν $S = \frac{1}{2}$, θὰ προκύψουν ἀτομικαὶ καταστάσεις ἀνάλογοι πρὸς τὰς τῶν ἀλκαλίων. Τὸ ἐνεργειακὸν διάγραμμα θὰ περιέχῃ ἓν δυαδικὸν σύστημα φασματικῶν ὅρων τύπου $^2S_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ καὶ $^2P_{1/2}$, $^2D_{5/2}$ καὶ $^2D_{3/2}$ κλπ. (πρβλ. σχ. 20), οἱ μεταξὺ τῶν ὁποίων συνδυασμοὶ παρέχουν φασματικὰς σειρὰς ἐκ δυάδων. Ἐκτὸς αὐτοῦ ὅμως ἐμφανίζεται καὶ ἕτερον σύστημα φασματικῶν ὅρων ἀντιστοιχούντων εἰς τετραδικὰς ἀτομικὰς καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας $S = \frac{3}{2}$. Οἱ συνδυασμοὶ μεταξὺ αὐτῶν τῶν καταστάσεων ἐμφανίζονται ὡς τετραπλαῖ φασματικαὶ γραμμαί, ἢ τετράδες. Τετραδικὴ κατάστα-

* Οἱ ἀναφερθέντες δύο κανόνες ἤτοι α) ἡ ἀπαγόρευσις τῶν διασυνδυασμῶν καὶ β) ἡ ἔλλειψις φασματικῶν ὅρων ἀντιστοιχούντων εἰς διπλῶς διηγερμένας καταστάσεις, οἱ ὁποῖοι εἰς τὸν ἥλιον φαίνονται ἔχοντες ἀπόλυτον ἰσχύν, παρουσιάζουν ἐξαιρέσεις τινὰς εἰς τὰ βαρύτερα στοιχεῖα.

σις δύναται νὰ προκύψῃ, ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν τὰ τρία ἠλεκτρόνια σθένους εὑρίσκονται εἰς τροχιὰς s, p καὶ p μὲ αὐτοστροφὰς παραλλήλους *. Τότε $L = 0 + 1 + 1 = 2$ καὶ $S = \frac{3}{2}$, ἤτοι ἡ κατάστασις εἶναι ^4D καὶ περιλαμβάνει τέσσαρας στάθμας $^4D_{7/2}$, $^4D_{5/2}$, $^4D_{3/2}$ καὶ $^4D_{1/2}$.

Προχωροῦντες εἰς τὴν ὁμάδα τοῦ ἄνθρακος, διαπιστοῦμεν ὅτι τὸ φάσμα στοιχείων μὲ τέσσαρα ἠλεκτρόνια σθένους περιέχει μονάδας καὶ τριάδας καί, ἐνίοτε, πεντάδας. Ὡς εἶναι πλέον εὐνόητον τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὴν δυνατότητα ὑπάρξεως ἀτομικῶν καταστάσεων μὲ $S = 0 (\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow)$, $S = 1 (\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow)$ καὶ $S = 2 (\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow)$. Τὸ φάσμα στοιχείων μὲ πέντε ἠλεκτρόνια περιέχει δυάδας, τετράδας καί, ἐνίοτε, ἑξάδας· μὲ ἓξ ἠλεκτρόνια, μονάδας, τριάδας καὶ πεντάδας· μὲ ἑπτὰ ἠλεκτρόνια, δυάδας καὶ τετράδας καὶ τῶν εὐγενῶν ἀερίων, μονάδας καὶ τριάδας ὡς τὸ τοῦ ἡλίου.

Παρατηροῦμεν ὅτι προχωροῦντες εἰς διαδοχικὰς ὁμάδας τοῦ περιοδικοῦ συστήματος συναντῶμεν ἐναλλασσομένως ἀρτίας καὶ περιττὰς πολλαπλότητας. Καὶ δὴ ἀρτίας πολλαπλότητας παρουσιάζουν τὰ στοιχεῖα μὲ περιττὸν καὶ περιττὰς μὲ ἄρτιον ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων σθένους. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ἀναφέρεται ὡς ἐναλλαγὴ πολλαπλοτήτων ἢ νόμος τῆς ἐναλλαγῆς.

5. Ὁ κανὼν τῆς μεγίστης πολλαπλότητος.

Εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν τὸ ἄτομον ἔχει τὴν ἐλαχίστην ἐνέργειαν, τὴν ὁποίαν δύναται νὰ ἐπιτύχῃ ἄνευ παραβιάσεως τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς. Κατὰ συνέπειαν ὑπὸ ὁμαλὰς συνθήκας τὰ ἠλεκτρόνιά του ἔχουν τάσιν νὰ καταλάβουν τροχιακὰ κατὰ τὸ δυνατὸν χαμηλοτέρας ἐνεργείας.

Ἀφ' ἑτέρου ὅμως τὰ ἠλεκτρόνια ἔχουν ἐπίσης τάσιν νὰ προσανατολίσουν τὰς αὐτοστροφάς των οὕτως ὥστε νὰ ἐπιτυγχάνεται ἡ μεγίστη δυνατὴ τιμὴ τοῦ S. Ὁ κανὼν οὗτος (F. Hund, 1925) εἶναι χρησιμότατος πρὸς κατανόησιν τῶν ἰδιοτήτων τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τῶν στοιχείων, ἡ ὁποία κυρίως ἐνδιαφέρει τὴν Χημείαν.

Ἐπὶ παραδείγματι τὸ ἄζωτον εἰς τὴν θεμελιώδη του κατάστασιν ἔχει ἀπεικόνισιν $1s^2\, 2s^2\, 2p^3$. Τὰ τρία p-ἠλεκτρόνια προτιμοῦν νὰ καταλάβουν τὰ τροχιακὰ p_x, p_y καὶ p_z, οὕτως ὥστε νὰ δύνανται νὰ ἔχουν αὐτοστροφὰς παραλλήλους (κατάστασις $^4S_{3/2}$).

---

* Εἰς τοιαύτην ἀπεικόνισιν τὰ δύο p-ἠλεκτρόνια πρέπει νὰ ἔχουν διάφορον n ἢ m.

6. Ὁ νόμος τῆς μετατοπίσεως.

Εἰς τὰς προηγουμένας παραγράφους ἀνεφέρθημεν εἰς τὴν διαπίστωσιν τῶν καταστάσεων ἑνὸς ἀτόμου καὶ τῆς ἐνεργείας ἑκάστης, ἐκ τῆς μελέτης τοῦ φάσματος αὐτοῦ. Εἰς τὰς συζητηθείσας διηγερμένας καταστάσεις ἓν (ἢ περισσότερα) τῶν ἠλεκτρονίων σθένους εὑρίσκετο ἐν διεγέρσει, ἀλλ' ὁπωσδήποτε ἐντὸς τῆς ἀκτῖνος δράσεως τοῦ πυρῆνος.

Ἀλλ' ἡ διέγερσις ἑνὸς ἠλεκτρονίου δύναται νὰ φθάσῃ μέχρι τελείας ἀπομακρύνσεως αὐτοῦ ἐκ τοῦ ἀτόμου, τὸ ὁποῖον οὕτω παραμένει (ὡς ἰὸν) μὲ ἀριθμὸν ἠλεκτρονίων κατὰ μονάδα μικρότερον τοῦ φορτίου τοῦ πυρῆνος. Τὸ οὕτω σχηματιζόμενον ἰὸν δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς καταστάσεις ἀντιστοιχούσας πρὸς τὰς ἀτομικὰς καταστάσεις ἄλλου ἰσοηλεκτρονικοῦ ἀτόμου ἢ ἰόντος, ἐπὶ παραδείγματι πρὸς τὰς καταστάσεις τοῦ ἀμέσως προηγουμένου εἰς τὸ περιοδικὸν σύστημα ἀτόμου.

Τὸ ἐν λόγῳ ἰὸν δύναται περαιτέρω νὰ διεγερθῇ πρὸς ἐκπομπὴν φάσματος. Τὸ φάσμα δὲ τοῦτο θὰ εἶναι πανομοιότυπον πρὸς τὸ τοῦ προηγουμένου στοιχείου. *

Κατὰ ταῦτα τὸ φάσμα ἑνὸς (οὐδετέρου) ἀτόμου ὑπὸ συνθήκας ἠπίας διεγέρσεως ἔχει ὡς περιεγράφη εἰς τὰς προηγουμένας παραγράφους. Τοῦτο ὀνομάζεται φάσμα τόξου τοῦ ἐν λόγῳ ἀτόμου. Ὑπὸ δραστικωτέρας συνθήκας διεγέρσεως (διὰ σπινθῆρος) τὸ ἄτομον ἐκπέμπει ἐπὶ πλέον καὶ φάσμα ὅμοιον πρὸς τὸ τοῦ (οὐδετέρου) ἀτόμου μὲ ἀτομικὸν ἀριθμὸν κατὰ μονάδα μικρότερον. Τὸ δεύτερον τοῦτο φάσμα τοῦ θεωρουμένου στοιχείου ὀνομάζεται φάσμα σπινθῆρος. Εἰδικώτερον δὲ φάσμα σπινθῆρος πρώτης τάξεως.

Δι' ἀκόμη ἰσχυροτέρας διεγέρσεως τὸ ἄτομον δύναται νὰ ὑποστῇ διπλοῦν ἰονισμόν. Εἶναι ἤδη προφανὲς ὅτι τὸ ἀπομένον ἰὸν θὰ ἐκπέμψῃ φάσμα ὅμοιον μὲ τὸ τοῦ (οὐδετέρου) στοιχείου τοῦ ἔχοντος ἀτομικὸν ἀριθμὸν κατὰ δύο μονάδας μικρότερον. Τοῦτο ὀνομάζεται φάσμα σπινθῆρος δευτέρας τάξεως κ. ο. κ.

Αἱ ἀνωτέρω παρατηρήσεις εἴθισται νὰ ἀναφέρωνται ὡς νόμος τῆς μετατοπίσεως.

Ἐὰν ἀπαιτῆται διευκρίνισις περὶ τίνος φάσματος ἑνὸς στοιχείου πρόκειται, γράφομεν (πρὸς συντομίαν) τοὺς λατινικοὺς ἀριθμοὺς I, II, III... παρὰ τὸ σύμβολον τοῦ στοιχείου, ἀντὶ νὰ ἀναφέρωμεν ὅτι πρόκειται περὶ τοῦ φάσματος τόξου κλπ. Ἐπὶ παραδείγματι, διὰ τοῦ Li I

---

* Ἡ ὁμοιότης θὰ συνίσταται εἰς ἀντιστοιχίαν τῆς πολλαπλότητος τῶν ἑκατέρωθεν φασματικῶν γραμμῶν, ἀλλ' ὄχι καὶ εἰς σύμπτωσιν τοῦ μήκους κύματος αὐτῶν.

ἐννοοῦμεν τὸ φάσμα τόξου τοῦ (οὐδετέρου) λιθίου, διὰ τοῦ Li II τὸ φάσμα σπινθῆρος πρώτης τάξεως (ἤτοι τὸ φάσμα τοῦ Li^+) κ. ο. κ.

7. Εἰσαγωγὴ τῆς αὐτοστροφῆς εἰς τὴν Κυματομηχανικήν.

Ὡς εἴδομεν, σχεδὸν συγχρόνως οἱ μὲν Uhlenbeck καὶ Goudsmit προέτεινον τὴν ἔννοιαν τῆς αὐτοστροφῆς τοῦ ἠλεκτρονίου ὡς ἀναγκαῖον συμπλήρωμα τῆς Παλαιᾶς Κβαντικῆς Θεωρίας, ὁ δὲ Schrödinger διεμόρφωνε τὴν Κυματομηχανικήν. Ἀλλ' ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ Schrödinger δὲν προέβλεπε διὰ τὸ ἠλεκτρόνιον αὐτοστροφήν. Ἡ κυματικὴ συνάρτησις ψ, ἡ ὁποία περιγράφει τὴν κατάστασιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου, περιέχει τὰς χωρικὰς συντεταγμένας αὐτοῦ, ἀλλ' οὐδὲν λέγει περὶ τοῦ προσανατολισμοῦ τῆς στροφορμῆς του.

Παρίσταται, ὅθεν, ἀνάγκη διατυπώσεως μιᾶς γενικωτέρας καταστατικῆς συναρτήσεως, ἡ ὁποία πλὴν τῶν τριῶν χωρικῶν συντεταγμένων x, y καὶ z (ἢ r, ϑ καὶ φ) νὰ περιλαμβάνῃ καὶ τετάρτην συντεταγμένην ω, ἐκφράζουσαν τὸν προσανατολισμὸν τῆς s, $1/2$ καὶ $-1/2$. Ἔχουν προταθεῖ διάφοροι τρόποι ἀντιμετωπίσεως τῆς ἀνάγκης ταύτης. Ὁ ἁπλούστερος καὶ κατὰ κανόνα χρησιμοποιούμενος εἰς προβλήματα Κβαντικῆς Χημείας ἔχει ὡς ἑξῆς:

Ὑποθέτομεν μίαν συνάρτησιν, τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ω καὶ τὴν ὁποίαν θὰ ὀνομάσωμεν συνάρτησιν αὐτοστροφῆς. Ἡ συνάρτησις αὕτη, ἑπομένως, δύναται νὰ λάβῃ δύομορφάς, τὰς ὁποίας συμβολίζομεν διὰ α (ἐὰν $s = 1/2$) καὶ β (ἐὰν $s = -1/2$). Τὴν δὲ συνολικὴν καταστατικὴν συνάρτησιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου θεωροῦμεν ὡς γινόμενον τῆς συναρτήσεως αὐτοστροφῆς ἐπὶ τὴν τροχιακὴν συνάρτησιν ψ. Δηλ. ἡ εἰς τὰ πρῶτα κεφάλαια περιγραφεῖσα κυματικὴ συνάρτησις ψ (ὡς λύσις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger) παριστᾷ μόνον τὸ τροχιακὸν μέρος τῆς συνολικῆς καταστατικῆς συναρτήσεως. Ἐξ οὗ καὶ ἡ ὀνομασία τροχιακόν.

Ἤδη ἡ συνολικὴ καταστατικὴ συνάρτησις ἑνὸς ἠλεκτρονίου, εὑρισκομένου εἰς τὸ συγκεκριμμένον τροχιακὸν ψ, δύναται νὰ εἶναι εἴτε ἡ $\psi.\alpha$ εἴτε ἡ $\psi.\beta$. Ἐπειδὴ δὲ ἕκαστον τροχιακὸν χαρακτηρίζεται ὑπὸ ὡρισμένης τιμῆς τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν n, l καὶ m, εἶναι φανερὸν λόγῳ τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς, ὅτι ἐντὸς ἑνὸς ἀτόμου τὸ πολὺ δύο ἠλεκτρόνια δύνανται νὰ εὑρίσκωνται εἰς ὡρισμένον τροχιακὸν ψ καί, τότε, ταῦτα θὰ περιγράφωνται ὑπὸ τῶν συναρτήσεων $\psi.\alpha$ καὶ $\psi.\beta$ ἀντιστοίχως.

Τὰς συνολικὰς καταστατικὰς συναρτήσεις $\psi\cdot\alpha$ ἢ $\psi\cdot\beta$ θὰ ὀνομάζωμεν ἐφεξῆς συναρτήσεις s.-o., χάριν συντομίας *.

Εἰς τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου, ἀπουσίᾳ ἐξωτερικοῦ πεδίου, ὁ προσανατολισμὸς τῆς αὐτοστροφῆς τοῦ ἠλεκτρονίου (μὴ ὑπάρχοντος δευτέρου) δὲν ἔχει σημασίαν. Καί, ἀντιστοίχως, δὲν ἔχει σημασίαν ἡ διάκρισις μεταξὺ τῆς συναρτήσεως s.-o. καὶ τῆς ἁπλῆς κατὰ Schrödinger συναρτήσεως ψ. Πρὸς μελέτην ὅμως τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων, ἀκόμη καὶ τοῦ ἁπλουστέρου ἐξ αὐτῶν, δηλ. τοῦ He, ὡς εἴδομεν, ἀναγκαζόμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν προσεγγιστικὰς μεθόδους (κεφ. IV), ὡς ἡ Θεωρία Διαταράξεως καὶ ἡ Μέθοδος τῶν Παραλλαγῶν. Ἀμφότεραι δὲ ἀπαιτοῦν τὸν ὑπολογισμὸν ὁλοκληρωμάτων ὡς τὰ IV, § 2 (18) (σελ. 57), IV, § 5 (23) (σελ. 64) κλπ. Κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοιούτων ὁλοκληρωμάτων ἐάν, ἀντὶ τῶν τροχιακῶν ψ, θέλωμεν νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὰς ἀντιστοίχους συναρτήσεις s.-o., εἶναι προφανὲς ὅτι θὰ παραστῇ ἀνάγκη νὰ ὑπολογίσωμεν παραστάσεις ὡς αἱ κατωτέρω (1).

Τοῦτο τακτοποιεῖται διὰ τῆς παραδοχῆς ὅτι αἱ συναρτήσεις α καὶ β εἶναι κανονικοποιημέναι καὶ ἀμοιβαίως ὀρθογωνικαὶ οὕτως ὥστε νὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις:

$$\begin{aligned} \int \alpha^2 d\omega &= 1 \\ \int \beta^2 d\omega &= 1 \\ \int \alpha \cdot \beta d\omega &= 0 \end{aligned} \qquad (1)$$

Ἐν τέλει ἐπιβάλλεται νὰ ἀναφέρωμεν ὅτι ἡ ἔννοια τῆς αὐτοστροφῆς τοῦ ἠλεκτρονίου, ἀρχικῶς ἐπιβληθεῖσα ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων, εὗρε θεωρητικὴν δικαίωσιν διὰ τῆς ἐργασίας τοῦ Dirac, ἡ ὁποία λαμβάνει ὑπ' ὄψιν καὶ τὰ πορίσματα τῆς Θεωρίας τῆς Σχετικότητος. Ἀλλ' ἡ πολύπλοκος Κυματομηχανικὴ τοῦ Dirac ** δὲν ἔχει ἐφαρμοσθῆ εἰμὴ μόνον εἰς τὸ πρόβλημα τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου.

8. Ὁ πλήρης Χαμιλτώνειος πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου.

Εἰς τὴν παράγραφον IV 1 (σελ. 51) περιεγράψαμεν τὴν κατάστρωσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως ἀτόμου ἔχοντος δύο ἠλεκτρόνια (He). Ἀκριβῶς ἀνάλογος θὰ εἶναι, βεβαίως, ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις ἀτόμου μὲ πολλὰ ἠλεκτρόνια, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς θὰ περιέχῃ περισσοτέρους ὅρους. Ἐπὶ παραδείγματι δι' ἄτομον μὲ τρία ἠλεκτρόνια (Li), ὁ Χαμιλτώνειος τελεστὴς θὰ εἶναι [πρβλ. IV 1, (3), σελ. 51].

* Ἐκ τῶν ἀρχικῶν τῆς διεθνοῦς ὁρολογίας spin-orbital.

** P.A.M. Dirac: *Proc. Roy. Soc.* **A 117**, 610, **A 118**, 351 (1928).

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2)$$
$$- Ze^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}\right) + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{23}} \qquad (2)$$

Οἱ τρεῖς τελευταῖοι ὅροι ἐκφράζουν τὴν ἀμοιβαίαν ἄπωσιν μεταξὺ τῶν ἠλεκτρονίων, αἱ δὲ r_{12}, r_{13} καὶ r_{23} εἶναι αἱ μεταξύ των ἀποστάσεις. Γενικῶς δὲ δι' ἄτομον μὲ n ἠλεκτρόνια ὁ πλήρης Χαμιλτώνειος θὰ εἶναι *.

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - Ze^2\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{r_i} + e^2\sum_{ij(j>i)}\frac{1}{r_{ij}} \qquad (3)$$

Ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις ($\mathbf{H}\psi = E\psi$) θὰ εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν IV 1, (4).

Ἡ παρουσία ὅμως ὅρων περιεχόντων τὰς ἀποστάσεις r_{ij} μεταξὺ τῶν ἠλεκτρονίων ἀνὰ δύο καθιστᾷ ἀδύνατον τὴν πλήρη λύσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως, ὅπως καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ He.

Ἵνα εὕρωμεν λύσεις κατὰ προσέγγισιν θὰ ἠδυνάμεθα, κατ' ἀρχήν, νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν Θεωρίαν Διαταράξεως ὡς τὴν περιεγράψαμεν εἰς τὸ πρόβλημα τοῦ He. Ἐὰν θεωρήσωμεν ὡς διατάραξιν, $\mathbf{H}'$, τὸ τελευταῖον ἄθροισμα τοῦ πλήρους Χαμιλτωνείου (3) καὶ ὡς ἀδιατάρακτον Χαμιλτώνειον, $\mathbf{H}^0$, τὰ δύο πρῶτα

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}'$$

τότε ἡ ἀδιατάρακτος κυματικὴ ἐξίσωσις

$$\mathbf{H}^0\psi^0 = E^0\psi^0$$

δύναται νὰ διαχωρισθῇ καὶ λυθῇ ἀκριβῶς ὅπως καὶ ἡ τοῦ He. Αἱ ἀδιατάρακτοι συναρτήσεις ψ^0 θὰ εὑρεθοῦν ὅτι εἶναι γινόμενα ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων ὡς ἡ IV, 1 (8). Δηλαδή, ὑπὸ συνθήκας τοιαύτης ἁπλουστεύσεως, ἕκαστον ἠλεκτρόνιον θὰ ἐθεωρεῖτο ὅτι εὑρίσκεται εἰς τροχιακὸν ὑδρογονοειδὲς καὶ ὅτι ἔχει τὴν ἀντίστοιχον ἐνέργειαν τοῦ ὑδρογονοειδοῦς ἀτόμου.

* Τὴν ἔννοιαν τοῦ τελευταίου ἀθροίσματος εἰς τὴν σχέσιν (3) δύναται νὰ παραστήσῃ τὸ κάτωθι σχῆμα :

$$\begin{array}{l} i = 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \ldots\ldots,\ n \\ 12 + 13 + 14 + 15 + \ldots\ldots + 1n = \sum_{1j(j>1)} \\ 23 + 24 + 25 + \ldots\ldots + 2n = \sum_{2j(j>2)} \\ 34 + 35 + \ldots\ldots + 3n = \sum_{3j(j>3)} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \hline \qquad\qquad = \sum_{ij(j>i)} \end{array}$$

Ἀλλ' ἡ ἐνέργεια τῶν ὑδρογονοειδῶν τροχιακῶν καθορίζεται μόνον ὑπὸ τοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸ ὑδρογονοειδὲς ἄτομον τὰ τροχιακὰ *3s*, *3p* καὶ *3d* ἔχουν τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν. Ἐκ τῶν ὀλίγων ὅμως παραδειγμάτων ἀναλύσεως φασμάτων πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων, τὰ ὁποῖα ἀνεφέραμεν, εἶναι προφανὲς ὅτι εἰς τὰ πολυηλεκτρονικὰ ἄτομα ἐξ ἴσου σημαντικὸν ρόλον πρὸς καθορισμὸν τῆς ἐνεργείας τῶν ἠλεκτρονίων παίζει καὶ ὁ δεύτερος – τουλάχιστον – κβαντικὸς ἀριθμὸς *l*.

Βεβαίως, ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας διαταράξεως θὰ ἀπεκάλυπτεν ὅτι αἱ ἐνεργειακαὶ στάθμαι τοῦ ἀτόμου ἐξαρτῶνται καὶ ἐκ τῶν *l* (πρβλ. σχ. 14). Ἀλλὰ διὰ τὸν ὑπολογισμὸν αὐτὸν θὰ ἀπητεῖτο πολλὴ καὶ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον περιττὴ ἐργασία. Τοῦτο εὐκόλως διαφαίνεται ἐὰν ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν τὰ ἐκτεθέντα εἰς τὴν § IV 3 (σελ. 58). Ὁ βαθμὸς τῆς σαικουλικῆς ὁριζούσης τοῦ προβλήματος [IV 2 (19), σελ. 57] ἰσοῦται μὲ τὸν βαθμὸν ἐκφυλισμοῦ τῆς θεωρουμένης καταστάσεως τοῦ ἀδιαταράκτου ἀτόμου.

Εἶναι προφανὲς ὅτι θὰ ἐλαμβάναμεν σαικουλικὴν ὁρίζουσαν πολὺ μικροτέρου βαθμοῦ καί, κατὰ συνέπειαν, εὐκολωτέραν πρὸς λύσιν, ἐὰν ὡς ἀφετηρίαν τῶν ὑπολογισμῶν ἐχρησιμοποιοῦμεν ἀτομικὰ τροχιακὰ ὄχι ὑδρογονοειδῆ, ἀλλὰ τοιαύτης μορφῆς ὥστε ἡ ἐνέργεια ἑκάστου νὰ ἐξαρτᾶται τοὐλάχιστον ἐκ τῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν *n* καὶ *l* κατὰ τρόπον ὑποδεικνυόμενον ὑπὸ τῶν φασματοσκοπικῶν δεδομένων. Τοιαῦτα ἀτομικὰ τροχιακὰ ἔχουν προταθῆ ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν. Τὰ πλέον ἀκριβῆ (ἀλλ' ὄχι καὶ πλέον εὔχρηστα) εἶναι τὰ ὑπολογιζόμενα διὰ τῆς μεθόδου SCF περιγραφομένης κατωτέρω (§ 13). Ἀλλὰ τὰ συνηθέστερον χρησιμοποιούμενα εἶναι τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ τοῦ Slater.

9. Ἀτομικὰ τροχιακὰ κατὰ Slater.

Ὁ Slater λαμβάνων ὑπ' ὄψιν θεωρητικὰ καὶ πειραματικὰ δεδομένα προέτεινε τοὺς κατωτέρω ἀναφερομένους κανόνας, βάσει τῶν ὁποίων εἶναι δυνατὸν νὰ καταστρωθοῦν συναρτήσεις, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν εὐχερῶς ὡς ἀτομικὰ τροχιακὰ πρὸς περαιτέρω ὑπολογισμούς.

Λόγῳ τῆς σχετικῶς ἁπλῆς μορφῆς των τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ τοῦ Slater χρησιμοποιοῦνται σχεδὸν κατὰ κανόνα, ὡς ἀφετηρία πρὸς μελέτην τῶν πολυηλεκτρονικῶν ἀτόμων καὶ ἐν συνεχείᾳ τῶν μορίων. Βεβαίως ἡ δι' αὐτῶν διευκόλυνσις τῶν ὑπολογισμῶν ἐπιτυγχάνεται εἰς βάρος τῆς ἀκριβείας. Τὰ ἀποτελέσματα εἶναι ἡμιποσοτικῶς ἀκριβῆ. Ἀλλ' ἡ ἡμιποσοτικὴ (ἢ καὶ ἁπλῶς ποιοτικὴ) λύσις ἑνὸς προβλήματος

θεωρητικῆς Χημείας εἶναι συνήθως ἀρκούντως ἱκανοποιητική.

Κατὰ τοὺς κανόνας τοῦ Slater τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ χαρακτηρίζονται ὡς *1s*, *2s*, *3p* κλπ. ὡς τὰ ἀντίστοιχα ὑδρογονοειδῆ. Ἀλλ' ἡ μορφὴ αὐτῶν ἐξαρτᾶται, σὺν τοῖς ἄλλοις, καὶ ἐκ τοῦ συγκεκριμένου ἀριθμοῦ ἠλεκτρονίων τοῦ ὑπ' ὄψιν ἀτόμου, ὡς κατωτέρω.

Ἐνθυμούμεθα ὅτι αἱ ὑδρογονοειδεῖς ἰδιοσυναρτήσεις (III, 4) ἔχουν τὴν μορφὴν γινομένου $\psi = N \cdot R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$, ὅπου N ὁ συντελεστὴς κανονικοποιήσεως, $R(r)$ ὁ ἀκτινικὸς παράγων ἐξαρτώμενος μόνον ἐκ τῆς ἐπιβατικῆς ἀκτῖνος r, καὶ $\Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ ὁ γωνιακὸς παράγων ἐξαρτώμενος ἐκ τῶν πολικῶν γωνιῶν ϑ καὶ φ Ὁ γωνιακὸς παράγων διατηρεῖται εἰς τὰ τροχιακὰ τοῦ Slater, ἀλλὰ τροποποιεῖται ὁ ἀκτινικὸς παράγων δι' ἀφαιρέσεως ἐκ τοῦ ἀτομικοῦ ἀριθμοῦ Z μιᾶς σταθερᾶς προασπίσεως σ, τῆς ὁποίας ἡ τιμή, δι' ἕκαστον τροχιακόν, ὑπολογίζεται ὡς ἑξῆς:

Ἀναφερόμεθα εἰς μίαν συγκεκριμένην ἀπεικόνισιν τοῦ ἀτόμου καὶ διαχωρίζομεν τὰ ἠλεκτρόνια αὐτοῦ εἰς ὁμάδας, κατατάσσοντες τὰ ἠλεκτρόνια τῶν ὑποφλοιῶν *s* καὶ *p* ἑνὸς φλοιοῦ εἰς μίαν ὁμάδα τὰ δὲ *d*, *f* κλπ. κεχωρισμένως:

1. *1s*	5. *4s*, *4p*
2. *2s*, *2p*	6. *4d*
3. *3s*, *3p*	7. *4f*
4. *3d*	8. *5s*, *5p*
	. . . . .

Διὰ τὰ ἠλεκτρόνια *1s* ἡ σταθερὰ προασπίσεως τίθεται $\sigma = 0.30$.

Διὰ τὰ λοιπὰ *s* ὡς καὶ διὰ τὰ ἠλεκτρόνια *p* ἡ σ ἀποτελεῖται:

α) Ἐξ ἑνὸς ποσοῦ 0.35 δι' ἕκαστον τῶν λοιπῶν ἠλεκτρονίων τῆς ἰδίας ὁμάδος.

β) Ἐκ 0.85 δι' ἕκαστον ἠλεκτρόνιον ἔχον κύριον κβαντικὸν ἀριθμὸν κατὰ μονάδα μικρότερον τοῦ θεωρουμένου καὶ

γ) Ἐξ 1.00 δι' ἕκαστον ἠλεκτρόνιον ἀκόμη μικροτέρου n.

Διὰ τὰ ἠλεκτρόνια *d*, ἢ *f*, ἡ σ ἀποτελεῖται:

α) Ἐξ ἑνὸς ποσοῦ 0.35 δι' ἕκαστον τῶν λοιπῶν ἠλεκτρονίων τῆς ἰδίας ὁμάδος καὶ

β) Ἐξ 1.00 δι' ἕκαστον τῶν ἠλεκτρονίων τῶν ἐσωτερικωτέρων τῆς θεωρουμένης ὁμάδων.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς προασπίσεως ἑνὸς ἠλεκτρονίου δὲν λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν τὰ ἠλεκτρόνια τῶν ἐξωτερικωτέρων αὐτοῦ ὁμάδων.

Ἡ ὡς ἄνω ὑπολογιζομένη τιμὴ τῆς σ εἰσάγεται εἰς συναρτήσεις τῆς μορφῆς

$$N \cdot r^{(n-1)} \cdot e^{-(Z-\sigma)\frac{r}{na_0}} \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi) \qquad (4)$$

ὅπου N ὁ συντελεστὴς κανονικοποιήσεως, n ὁ κύριος κβαντικὸς ἀριθμὸς τοῦ θεωρουμένου ἠλεκτρονίου, Z, ὁ ἀτομικὸς ἀριθμός, a_0 ἡ ἀκτὶς τοῦ Bohr (σελ. 40) καὶ $\Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$ ὁ γωνιακὸς παράγων τῆς ἀντιστοίχου ὑδρογονοειδοῦς συναρτήσεως (III,4).

Ὅπως αἱ ὑδρογονοειδεῖς ἰδιοσυναρτήσεις (σελ. 41) δύνανται νὰ γραφοῦν καὶ ὑπὸ τὴν μορφὴν III,4 (21) (σελ. 41) βάσει τῶν σχέσεων μετασχηματισμοῦ συντεταγμένων III,1 (6) (σελ. 33), οὕτω καὶ τὰ τροχιακὰ Slater δύνανται νὰ γραφοῦν ὑπὸ τὴν ἑξῆς μορφήν:

$$\begin{aligned}
\varphi(1s) &= N_{1s} \cdot e^{-Z'r} \\
\varphi(2s) &= N_{2s} \cdot re^{-Z'r/2} \\
\varphi(2p_x) &= N_{2p} \cdot xe^{-Z'r/2} \\
\varphi(3s) &= N_{3s} \cdot r^2 e^{-Z'r/3} \\
\varphi(3p_x) &= N_{3p} \cdot xre^{-Z'r/3} \\
\varphi(3d_{xy}) &= N_{3d} \cdot 2xye^{-Z'r/3} \\
\varphi(3d_{x^2-y^2}) &= N_{3d} \cdot (x^2-y^2)e^{-Z'r/3} \\
\varphi(3d_{z^2}) &= N_{3d} \cdot \frac{3z^2-r^2}{\sqrt{3}} \cdot e^{-Z'r/3}
\end{aligned} \qquad (5)$$

Εἰς τὰς συναρτήσεις αὐτὰς αἱ ἀποστάσεις μετρῶνται μὲ μονάδα τὴν ἀκτῖνα Bohr, ὁ δὲ Z' εἶναι ὁ ἐνεργὸς ἀτομικὸς ἀριθμὸς ($Z' = Z - \sigma$).

Τροχιακὰ μὲ $n > 3$ ὑπολογιζόμενα κατὰ τοὺς κανόνας τοῦ Slater δὲν εἶναι ἀρκούντως ἱκανοποιητικά. Ἀλλὰ τὰ ἐλαφρὰ στοιχεῖα, μέχρι τοῦ ἀργοῦ, δὲν ἔχουν τοιαῦτα ἠλεκτρόνια. Μεταξὺ δὲ τῶν στοιχείων αὐτῶν εὑρίσκονται καὶ τὰ περισσότερα ἐξ ἐκείνων διὰ τὰ ὁποῖα ἐνδιαφέρεται ἡ Ὀργανικὴ Χημεία.

Ὁπωσδήποτε διὰ τροχιακὰ μὲ $n > 3$, ἡ τιμὴ τοῦ n εἰς τὸν τύπον (4) τίθεται διαδοχικῶς 3.7, 4.0 καὶ 4.2 ἀντὶ τῶν ὀρθῶν 4, 5 καὶ 6.

Ὡς παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῶν κανόνων τοῦ Slater θὰ ἀναφέρωμεν τὰ λίαν ἐνδιαφέροντα τροχιακὰ τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος. Ἡ θεμελιώδης κατάστασις τοῦ C ἔχει τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2 2s^2 2p^2$. Χρειαζόμεθα τρία τροχιακὰ $1s$, $2s$ καὶ $2p$. Ἂς ὑπολογίσωμεν δι' ἕκαστον τὴν σταθερὰν προασπίσεως.

$$1s \quad , \quad \sigma = 0.30, \quad Z' = 5.70$$

$$2s \text{ καὶ } 2p, \ \sigma = 3 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 2.75, \ Z' = 3.25$$

Τὰ ἀντίστοιχα ἀτομικὰ τροχιακά, κανονικοποιημένα * καὶ μὲ μονάδα ἀποστάσεων τὴν $a_0 = 0.528$ Å, θὰ εἶναι

$$\varphi(1s) = 7.67e^{-5.70r}$$

$$\varphi(2s) = 1.096re^{-\frac{3.25}{2}r}$$

$$\varphi(2p_x) = 1.90xe^{-\frac{3.25}{2}r} \qquad (6)$$

$$\varphi(2p_y) = 1.90ye^{-\frac{3.25}{2}r}$$

$$\varphi(2p_z) = 1.90ze^{-\frac{3.25}{2}r}$$

Τὰ p-ἠλεκτρόνια δύνανται νὰ εὑρίσκωνται εἰς δύο οἱαδήποτε ἐκ τῶν τριῶν (ἐκφυλισμένων) τροχιακῶν $2p$.

10. Ἀρχὴ τοῦ ἀδιακρίτου. Ἀντισυμμετροποίησις

Ἀφοῦ πρῶτον ἀποφασίσωμεν ποῖα ἀτομικὰ τροχιακὰ θὰ χρησιμοποιήσωμεν (ὑδρογονοειδῆ, Slater κλπ.) τὸ ἑπόμενον βῆμα, πρὸς μελέτην ἑνὸς πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου, εἶναι νὰ καταστρώσωμεν τὴν κυματικὴν συνάρτησιν δι' ὁλόκληρον τὸ ἄτομον. Ὡς θὰ ἴδωμεν παρίσταται ἀνάγκη νὰ καταστρωθοῦν πολλαὶ τοιαῦται ἀτομικαὶ συναρτήσεις ψ_1^0, ψ_2^0, ψ_3^0,.... λόγῳ δυνατότητος ἐκφυλισμοῦ. Ἐν συνεχείᾳ δὲ θὰ χρησιμοποιήσωμεν αὐτὰς τὰς ἐκφυλισμένας ἀτομικὰς συναρτήσεις, ὡς συναρτήσεις μηδενικῆς τάξεως, διὰ νὰ ὑπολογίσωμεν διά τινος προσεγγιστικῆς μεθόδου τὰς τιμὰς τῆς ἐνεργείας.

Ἂς θεωρήσωμεν πρῶτον τὴν ἁπλῆν σχετικῶς περίπτωσιν ἀτόμου μὲ δύο ἠλεκτρόνια. Τὸ He εἰς τὴν θεμελιώδη του κατάστασιν ἔχει ἀπεικόνισιν $1s^2$. Ἐὰν ὡς ἀτομικὸν τροχιακὸν $1s$ χρησιμοποιήσωμεν τὸ ὑδρογονοειδὲς ψ_{1s}, ὡς ἐπράξαμεν εἰς τὴν § IV 1, ἡ ἀτομικὴ συνάρτησις μηδενικῆς τάξεως (ἀδιατάρακτος) θὰ εἶναι τὸ γινόμενον

$$\psi^0_{1s^2} = \psi_{1s}(1)\cdot\psi_{1s}(2) \qquad (7)$$

ὅπου διὰ $\psi_{1s}(1)$ ἐννοοῦμεν ὅτι τὰς μεταβλητὰς x, y, z (ἢ r, ϑ, φ), ἐκ τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἡ συνάρτησις ψ_{1s}, ἔχομεν ἀντικαταστήσει διὰ τῶν συντεταγμένων x_1, y_1, z_1 τοῦ ὑπ' ἀρ. 1 ἠλεκτρονίου.

---

* Οἱ συντελεσταὶ κανονικοποιήσεως εἰς τὰς συναρτήσεις (5) ἔχουν τὴν τιμὴν

$$N_{1s} = \frac{(Z')^{3/2}}{1.7725} \quad N_{2s} = \frac{(Z')^{5/2}}{17.367} \quad N_{2p} = \frac{(Z')^{5/2}}{10.026}$$

$$N_{3s} = \frac{(Z')^{7/2}}{2261} \quad N_{3p} = \frac{(Z')^{7/2}}{984} \quad N_{3d} = \frac{(Z')^{7/2}}{75.3}$$

'Αλλ' ὡς εἴπομεν, ἡ καταστατικὴ συνάρτησις ἑνὸς ἠλεκτρονίου πρέπει, ἐκτὸς τοῦ τροχιακοῦ παράγοντος ψ, νὰ περιλαμβάνῃ καὶ τὸν παράγοντα αὐτοστροφῆς α ἢ β (σελ. 101). Κατ' ἀντιστοιχίαν θὰ γράφωμεν α (1) ἐὰν ἐννοοῦμεν ὅτι τὸ ὑπ' ἀρ. 1 ἠλεκτρόνιον ἔχῃ $s = \frac{1}{2}$, $\beta(1)$ ἐὰν τοῦτο ἔχῃ $s = -\frac{1}{2}$, $\alpha(2)$ ἐὰν τὸ ὑπ' ἀρ. 2 ἠλεκτρόνιον ἔχῃ $s = \frac{1}{2}$ κ.ο.κ.

Κατὰ ταῦτα εἰς τὸ τροχιακὸν ψ_{1s} δύναται νὰ τοποθετηθῇ ἓν ἠλεκτρόνιον κατὰ δύο τρόπους, οὕτως ὥστε νὰ περιγράφεται ὑπὸ τῆς $\psi_{1s}(1)\ \alpha(1)$ ἢ τῆς $\psi_{1s}(1)\ \beta(1)$.

'Αλλ' εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν δύο ἠλεκτρόνια εὑρίσκονται συγχρόνως εἰς τροχιακὸν $1s$. 'Επομένως, κατὰ τὴν ἀπαγορευτικὴν ἀρχήν, ἀποκλείονται οἱ συνδυασμοὶ $\alpha(1)\alpha(2)$ καὶ $\beta(1)\beta(2)$ καὶ ἐπιτρέπονται μόνον οἱ $\alpha(1)\beta(2)$ καὶ $\beta(1)\alpha(2)$, διότι μόνον εἰς τοὺς δύο τελευταίους συνδυασμοὺς τὰ ἠλεκτρόνια διαφέρουν ὡς πρὸς τὸν κβαντικὸν ἀριθμὸν s.

Ἄρα ἡ πλήρης ἀτομικὴ συνάρτησις διὰ τὴν κατάστασιν $1s^2$ δὲν θὰ εἶναι ἡ (7), ἀλλὰ μία ἐκ τῶν (8)

$$\psi_{1s}(1)\alpha(1)\cdot\psi_{1s}(2)\beta(2) \tag{8a}$$

$$\psi_{1s}(1)\beta(1)\cdot\psi_{1s}(2)\alpha(2) \tag{8b}$$

Πλέον προσεκτικὴ ὅμως παρατήρησις τῶν συναρτήσεων (8) ἀποκαλύπτει ὅτι αὗται περιγράφουν καταστάσεις μὴ δυναμένας νὰ διακριθοῦν μεταξύ των. Πράγματι, ἐὰν ἡ (8α) παριστᾷ τὴν κατάστασιν $\uparrow\downarrow$, τότε ἡ (8b) παριστᾷ τὴν $\downarrow\uparrow$. 'Η διαφορὰ μεταξὺ τῶν δύο θὰ εἶχε νόημα ἐὰν ὑπῆρχε τρόπος (πειραματικὸς) νὰ διακρίνωμεν ἕκαστον ἠλεκτρόνιον. 'Αλλὰ τοιαύτη διάκρισις δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ γίνῃ.

'Η ἀντίληψις περὶ τοῦ ἀδιακρίτου μεταξὺ τῶν ὁμοειδῶν σωματιδίων ἑνὸς συστήματος, ὀφειλομένη εἰς τὸν Heisenberg, ἀποτελεῖ θεμελιώδη ἀρχὴν τῆς συγχρόνου Κβαντικῆς Θεωρίας. Τυπικῶς αὕτη διατυποῦται διὰ τῆς ἀπαιτήσεως ὅπως ἡ καταστατικὴ συνάρτησις τοῦ συστήματος ἐν συνόλῳ ἔχῃ τοιαύτην μορφήν, ὥστε ἡ ἀπόλυτος τιμὴ αὐτῆς νὰ μὴ ἀλλάσσῃ, ἐὰν ἀνταλλάξωμεν τὰς συντεταγμένας δύο ὁμοειδῶν σωματιδίων. Κατὰ τὴν ἀνταλλαγὴν ὅμως ταύτην ἡ συνάρτησις δύναται νὰ διατηρήσῃ ἢ νὰ ἀλλάξῃ σημεῖον, καθ' ὅσον φυσικὴν σημασίαν ἔχει μόνον τὸ τετράγωνον τῆς συναρτήσεως.

Οὐδεμία τῶν συναρτήσεων (8) εἶναι σύμφωνος μὲ τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀδιακρίτου. 'Επὶ παραδείγματι ἐὰν εἰς τὴν (8α) ἀνταλλάξωμεν τὰς συντεταγμένας τῶν δύο ἠλεκτρονίων, ἡ συνάρτησις δὲν θὰ παραμείνῃ ὡς ἔχει, ἀλλὰ θὰ ἀλλάξῃ μορφὴν μετατρεπομένη εἰς τὴν (8b).

'Αλλά, γενικῶς, καταστάσεις περιγραφόμεναι ὑπὸ συναρτήσεων ὡς αἱ (8) εἶναι κατ' ἀνάγκην ἐκφυλισμέναι, διότι ἐφ' ὅσον εἶναι μεταξύ των

ἀδιάκριτοι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν αὐτὴν τιμὴν ἐνεργείας. Ὡς εἴπομεν δὲ καὶ ἄλλοτε (§ III, 5, σελ. 45), ἐὰν ὑπάρχουν περισσότεραι τῆς μιᾶς συναρτήσεις ψ_1, ψ_2,.... ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τὴν αὐτὴν τιμὴν ἐνεργείας, τότε τὸ σύστημα δύναται νὰ περιγραφῇ ἐξ ἴσου καλῶς ὑπὸ ἄλλων ἰσαρίθμων συναρτήσεων αἱ ὁποῖαι εἶναι γραμμικοὶ συνδυασμοὶ τῶν πρώτων.

Ὅθεν ἵνα φέρωμεν τὰς συναρτήσεις (8) εἰς συμφωνίαν μὲ τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀδιακρίτου δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τοὺς ἑξῆς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς αὐτῶν

$$\psi_{1s}(1)\alpha(1)\cdot\psi_{1s}(2)\beta(2) + \psi_{1s}(1)\beta(1)\cdot\psi_{1s}(2)\alpha(2) \qquad (9a)$$

$$\psi_{1s}(1)\alpha(1)\cdot\psi_{1s}(2)\beta(2) - \psi_{1s}(1)\beta(1)\cdot\psi_{1s}(2)\alpha(2) \qquad (9b)$$

Ἤδη ἡ ἀνταλλαγὴ τῶν συντεταγμένων τῶν δύο ἠλεκτρονίων μετατρέπει τὸ πρῶτον μέρος τῶν συναρτήσεων (9) εἰς τὸ δεύτερον καὶ τὸ δεύτερον εἰς τὸ πρῶτον. Καὶ ἡ μὲν (9a) παραμένει ὡς ἔχει, ἡ δὲ (9b) ἁπλῶς ἀλλάσσει σημεῖον. Συναρτήσεις ὡς ἡ (9a) ὀνομάζονται συμμετρικαί, αἱ δὲ ὡς ἡ (9b) ἀντισυμμετρικαὶ ὡς πρὸς τὴν ἀνταλλαγήν.

Αἱ συναρτήσεις (9) γράφονται καὶ ὑπὸ μορφὴν γινομένου ἐκ δύο παραγόντων, τροχιακοῦ καὶ αὐτοστροφῆς.

$$\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \qquad (10a)$$

$$\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \qquad (10b)$$

Εἰς ἀμφοτέρας τὸ τροχιακὸν μέρος (τὸ ὁποῖον εἶναι ἡ συνάρτησις IV, 1 (14) σελ. 54) εἶναι συμμετρικὸν ὡς πρὸς τὴν ἀνταλλαγήν. Ἀλλ' ἡ συνάρτησις αὐτοστροφῆς (ἡ ἐντὸς ἀγκύλης) εἶναι εἰς μὲν τὴν (10a) συμμετρική, εἰς δὲ τὴν (10b) ἀντισυμμετρική.

Ἵνα ἀνακεφαλαιώσωμεν: Ἐπρόκειτο νὰ καταστρώσωμεν συνολικὴν συνάρτησιν διὰ τὸ ἄτομον τοῦ He μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2$. Ὡς ἀτομικὸν τροχιακὸν $1s$ ἐχρησιμοποιήσαμεν τὴν ὑδρογονοειδῆ συνάρτησιν ψ_{1s}. Ἄλλη ὑδρογονοειδὴς συνάρτησις ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν αὐτὴν τιμὴν ἐνεργείας μετὰ τῆς ψ_{1s} δὲν ὑπάρχει. Δηλ. δὲν ἀντιμετωπίζομεν περίπτωσιν χ ω ρ ι κ ο ῦ ἐ κ φ υ λ ι σ μ ο ῦ. Ἡ κατὰ Schrödinger ἀδιατάρακτος συνάρτησις, διὰ τὸ ἄτομον ἐν συνόλῳ, εἶναι μία μόνον ἡ $\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)$. Ὅθεν τὸ ἄτομον τοῦ He μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2$ μίαν μόνον τιμὴν ἐνεργείας δύναται νὰ ἔχῃ. Ἐν τούτοις, ἐὰν λάβωμεν ὑπ' ὄψιν καὶ τὴν αὐτοστροφὴν τῶν ἠλεκτρονίων, εὑρίσκομεν δύο συναρτήσεις s. — o. δυναμένας νὰ περιγράψουν τὴν ἐν λόγῳ κατάστασιν, μίαν συμμετρικὴν καὶ μίαν ἀντισυμμετρικὴν ὡς πρὸς τὴν ἀνταλλαγὴν τῶν ἠλεκτρονίων, μολονότι ἀμφότεραι προϋποθέτουν αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους.

Ἐκ πρώτης ὄψεως θὰ ἠδύνατο νὰ ὑποτεθῇ ὅτι αἱ δύο συναρτήσεις (10a) καὶ (10b) ἐκφράζουν ἕνα νέον εἶδος ἐκφυλισμοῦ. Δὲν πρόκει-

ται ὅμως περὶ αὐτοῦ. Διότι δύναται νὰ ἀποδειχθῇ θεωρητικῶς ὅτι ἐὰν ἓν ἄτομον εὑρίσκεται ἀρχικῶς εἰς συμμετρικὴν κατάστασιν δύναται νὰ μεταπέσῃ εἰς ἄλλην κατάστασιν συμμετρικὴν ἀλλ' ὄχι ἀντισυμμετρικήν Καὶ ἐξ ἀντισυμμετρικῆς καταστάσεως δύναται νὰ μεταπέσῃ εἰς ἄλλην ἀλλὰ μόνον ἀντισυμμετρικήν. Οὕτω αἱ καταστάσεις ἑνὸς ἀτόμου δύνανται νὰ περιγράφωνται εἴτε μόνον ἀπὸ συμμετρικὰς συναρτήσεις ἢ μόνον ἀπὸ ἀντισυμμετρικάς.

Ποῖον ὅμως ἐκ τῶν δύο αὐτῶν εἰδῶν συναρτήσεων περιγράφουν πράγματι τὰς καταστάσεις τῶν ἀτόμων ; Ἡ ἀπάντησις δύναται νὰ δοθῇ μόνον ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων. Οὕτω δὲ διαπιστοῦται * ὅτι αἱ καταστάσεις τῶν ἀτόμων περιγράφονται, κατὰ κανόνα ἄνευ ἐξαιρέσεων, ὑπὸ ἀντισυμμετρικῶν συναρτήσεων.

Ὥστε ἡ συνάρτησις (10a) δὲν περιγράφει πραγματικὴν κατάστασιν. Ἡ κατάστασις τοῦ He μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2$ περιγράφεται ὑπὸ τῆς (10b), ἡ ὁποία εἶναι α) πλήρως ἀντισυμμετρική, β) σύμφωνος πρὸς τὴν ἀπαγορευτικὴν ἀρχὴν καὶ γ) σύμφωνος πρὸς τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀδιακρίτου. Ἐνθυμούμεθα βεβαίως ὅτι ἡ συνάρτησις (10b) εἶναι ἀδιατάρακτος συνάρτησις. Τὸ τροχιακὸν μέρος αὐτῆς ἔχει ἀνάγκην βελτιώσεως εἴτε διὰ τῆς Θεωρίας Διαταράξεως ἢ διὰ τῆς Μεθόδου τῶν Παραλλαγῶν (βλ. Κεφ. IV). Ἐν τέλει δὲ ἡ συνάρτησις πρέπει νὰ κανονικοποιηθῇ ($N = 1/\sqrt{2}$).

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω ὁσάκις καταστρώνομεν μίαν συνάρτησιν πρὸς περιγραφὴν μιᾶς καταστάσεως πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου δὲν πρέπει νὰ λησμονῶμεν ὅτι αὕτη πρέπει νὰ εἶναι πλήρως ἀντισυμμετρικὴ ὡς πρὸς τὴν ἀνταλλαγὴν δύο ἠλεκτρονίων. Εἰς τὴν συνάρτησιν (10b) ἐπειδὴ ὁ τροχιακὸς παράγων ἦτο συμμετρικός, ἔπρεπε νὰ εἶναι ἀντισυμμετρικὸς ὁ παράγων αὐτοστροφῆς. Εἰς τὴν ἑπομένην ὅμως παράγραφον θὰ συναντήσωμεν περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας ὁ τροχιακὸς παράγων εἶναι ἀντισυμμετρικός. Τότε πρέπει νὰ τεθῇ συμμετρικὸς παράγων αὐτοστροφῆς. Τοῦτο ἐννοοῦμεν ὅταν λέγωμεν ὅτι ἡ συνάρτησις πρέπει νὰ εἶναι πλήρως ἀντισυμμετρική, ἢ ὅταν λέγωμεν ὅτι ἀντισυμμετροποιοῦμεν μίαν συνάρτησιν.

11. Ἀτομικαὶ συναρτήσεις. Ὁρίζουσαι κατὰ Slater

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἐθεωρήσαμεν τὴν ἁπλῆν σχετικῶς περίπτωσιν τῆς ἀπεικονίσεως $1s^2$ τοῦ ἀτόμου τοῦ He. Ἂς ἐπιχειρήσωμεν ἤδη νὰ καταστρώσωμεν συνάρτησιν περιγράφουσαν τὴν κα-

* Ἐκ τῆς μελέτης τῶν φασμάτων τῶν ἀτόμων.

τάστασιν (ἢ τὰς καταστάσεις) τοῦ ἰδίου ἀτόμου μὲ ἀπεικόνισιν *1s2s*.

Πρῶτον χρειαζόμεθα δύο τροχιακά, τύπου *1s* καὶ *2s*. Ἐὰν πρὸς τοῦτο χρησιμοποιήσωμεν τὰς ὑδρογονοειδεῖς ἰδιοσυναρτήσεις ψ_{1s} καὶ ψ_{2s}, ἀντιμετωπίζομεν τὴν περίπτωσιν ἐκφυλισμοῦ μεταξὺ τῶν ὑδρογονοειδῶν συναρτήσεων τύπου *2s*, $2p_x$, $2p_y$ καὶ $2p_z$ τὴν ὁποίαν περιεγράψαμεν εἰς τὴν § IV 3. Τότε τὸ τροχιακὸν μέρος τῆς συνολικῆς ἀτομικῆς συναρτήσεως δύναται νὰ ἔχῃ ὀκτὼ διαφορετικὰς μορφὰς (βλ. συναρτήσεις IV 3 (20) σελ. 59) καὶ ὁ βαθμὸς τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως τοῦ προβλήματος αὐξάνει ἀνεπιθυμήτως. Βεβαίως ἐὰν ἀντὶ τῶν ἁπλῶν ὑδρογονοειδῶν ψ_{1s} καὶ ψ_{2s} χρησιμοποιήσωμεν τοὺς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς χ_1 καὶ χ_2 τῆς σελίδος 61, δυνάμεθα νὰ (δηλ. δὲν θὰ κάμωμεν λάθος ἐὰν) ἀγνοήσωμεν τὰς συναρτήσεις *2p*, ἐπειδὴ αἱ χ_1 καὶ χ_2 εἶναι ἀκριβεῖς συναρτήσεις μηδενικῆς τάξεως. Ἀλλὰ τὰς ἀκριβεῖς συναρτήσεις μηδενικῆς τάξεως δὲν τὰς γνωρίζομεν πρὸ τῆς λύσεως τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως τοῦ προβλήματος.

Ἂς ὑποθέσωμεν ὅμως ὅτι ἀποφασίζομεν νὰ χρησιμοποιήσωμεν ἄλλου εἴδους ἀτομικὰ τροχιακά, π.χ. τὰ τροχιακὰ Slater, εἰς τὰ ὁποῖα δὲν ὑπάρχει ἐκφυλισμὸς μεταξὺ *2s* καὶ *2p*. Δηλ. πρὸς κατάστρωσιν τῆς συνολικῆς ἀτομικῆς συναρτήσεως διὰ τὴν ἀπεικόνισιν *1s2s* θὰ χρησιμοποιήσωμεν τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ $\varphi(1s)$ καὶ $\varphi(2s)$ (6).

Πρὸς σχηματισμὸν τοῦ τροχιακοῦ μέρους τῆς συνολικῆς συναρτήσεως θὰ τοποθετήσωμεν τὸ ὑπ' ἀρ. 1 ἠλεκτρόνιον εἰς τὸ $\varphi(1s)$ καὶ τὸ ὑπ' ἀρ. 2 εἰς τὸ $\varphi(2s)$. Τὰς συναρτήσεις τὰς ὁποίας θὰ λάβωμεν θὰ συμβολίσωμεν ὡς ἑξῆς:

$$\varphi_{1s}(1) = N_{1s} \cdot e^{-Z' r_1} \tag{11a}$$

$$\varphi_{2s}(2) = N_{2s} \cdot r_2 \cdot e^{-Z' r_2/2} \tag{11b}$$

Τότε τὸ τροχιακὸν τῆς ἀτομικῆς συναρτήσεως θὰ εἶναι $\varphi_{1s}(1) \cdot \varphi_{2s}(2)$. Ἀλλ' εἶναι προφανὲς ὅτι διάφορον θὰ εἶναι τὸ τελευταῖον τοῦτο, ἐὰν τοποθετήσωμεν τὸ ὑπ' ἀρ. 2 ἠλεκτρόνιον εἰς τὸ $\varphi(1s)$ καὶ τὸ ὑπ. ἀρ. 1 εἰς τὸ $\varphi(2s)$. Τότε θὰ λάβωμεν τὸ γινόμενον $\varphi_{1s}(2) \cdot \varphi_{2s}(1)$.

Εἶναι προφανές, κατόπιν τῶν λεχθέντων εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον, ὅτι ἡ συνολικὴ ἀτομικὴ συνάρτησις δὲν δύναται νὰ ἔχῃ τροχιακὸν μέρος οὔτε τὸ $\varphi_{1s}(1) \cdot \varphi_{2s}(2)$ οὔτε τὸ $\varphi_{1s}(2) \cdot \varphi_{2s}(1)$ διότι ἀμφότερα ἀντίκεινται πρὸς τὴν ἀρχὴν τοῦ ἀδιακρίτου. Ἀντ' αὐτῶν πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν τοὺς γραμμικοὺς συνδυασμοὺς

$$\begin{aligned} \chi_2 &= \varphi_{1s}(1) \cdot \varphi_{2s}(2) + \varphi_{1s}(2) \cdot \varphi_{2s}(1) \\ \chi_1 &= \varphi_{1s}(1) \cdot \varphi_{2s}(2) - \varphi_{1s}(2) \cdot \varphi_{2s}(1) \end{aligned} \tag{12}$$

Ἤδη πρέπει νὰ ἀντισυμμετροποιήσωμεν τοὺς χ_1 καὶ χ_2. Παρατηροῦμεν ὅτι ὁ χ_2 εἶναι συμμετρικὸς καὶ πρέπει νὰ πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ

ἀντισυμμετρικὴν συνάρτησιν αὐτοστροφῆς, ἐνῷ ὁ χ_1 εἶναι ἀντισυμμετρικὸς καὶ πρέπει νὰ πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ συμμετρικήν.

Ὡς εἴπομεν αἱ καθ' ἕκαστα συναρτήσεις αὐτοστροφῆς δύνανται νὰ εἶναι $\alpha(1)$, $\beta(1)$, $\alpha(2)$, $\beta(2)$. Ἑπομένως τὰ γινόμενα αὐτῶν ἀνὰ δύο δύνανται νὰ εἶναι

$$\begin{array}{c} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \qquad (13)$$

Τὰ γινόμενα $\alpha(1)\alpha(2)$ καὶ $\beta(1)\beta(2)$ ἐκφράζουν αὐτοστροφὰς παραλλήλους. Ἡ περίπτωσις αὕτη, εἰς τὴν θεωρουμένην ἀπεικόνισιν $1s^2s$, δὲν παραβιάζει τὴν ἀπαγορευτικὴν ἀρχὴν ἐφ' ὅσον $n_1 \neq n_2$.

Τὰ γινόμενα $\alpha(1)\beta(2)$ καὶ $\beta(1)\alpha(2)$ ἀντιστοιχοῦν εἰς δύο (ἀδιακρίτους) καταστάσεις μὲ αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους. Πάλιν εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ λάβωμεν τὸν συμμετρικὸν καὶ ἀντισυμμετρικὸν συνδυασμὸν αὐτῶν ἵνα μὴ παραβιάζεται ἡ ἀρχὴ τοῦ ἀδιακρίτου.

Οὕτως αἱ τέσσαρες δυναταὶ συναρτήσεις αὐτοστροφῆς (διὰ δύο ἠλεκτρόνια) εἶναι

$$\left.\begin{array}{c} \alpha(1)\cdot\alpha(2) \\ 1/\sqrt{2}\,[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\cdot\beta(2) \end{array}\right] \mathrm{S} \qquad (14)$$
$$1/\sqrt{2}\,[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad \mathrm{A}$$

Ἐκ τούτων αἱ τρεῖς πρῶται εἶναι συμμετρικαὶ ὡς πρὸς τὴν ἀνταλλαγὴν τῶν δύο ἠλεκτρονίων, ἡ δὲ τελευταία ἀντισυμμετρική. Οἱ συντελεσταὶ $1/\sqrt{2}$ τίθενται πρὸς κανονικοποίησιν *. Ὡς εἴπομεν δὲ αἱ συναρτήσεις (14) πρέπει νὰ πολλαπλασιασθοῦν ἐπὶ τὰς συναρτήσεις (12) πρὸς ἀντισυμμετροποίησιν.

Οὕτως, ὁ συμμετρικὸς συνδυασμὸς χ_1 δύναται νὰ πολλαπλασιασθῇ μόνον ἐπὶ τὴν ἀντισυμμετρικὴν (14)Α. Ἡ πλήρης ἀτομικὴ συνάρτησις θὰ εἶναι

* Κατὰ τὸν ὁρισμὸν τοῦ συντελεστοῦ κανονικοποιήσεως (Ι,8, σελ. 13)

$$\frac{1}{N^2} = \int [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]^2 d\tau = \int \alpha^2(1)\beta^2(2)d\tau + 2\int \alpha(1)\beta(2)\beta(1)\alpha(2)d\tau + \int \beta^2(1)\alpha^2(2)d\tau$$

Ἡ τιμὴ τῶν τριῶν τελευταίων ὁλοκληρωμάτων καθορίζεται ἐκ τῶν σχέσεων (1) (σελ. 102) κανονικοποιήσεως καὶ ὀρθογωνικότητος τῶν συναρτήσεων α καὶ β. Ὅθεν $\frac{1}{N^2} = 1 + 0 + 1 = 2$ καὶ $N = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\,[\varphi_{1s}(1)\alpha(1)\cdot\varphi_{2s}(2)\beta(2) - \varphi_{2s}(1)\beta(1)\cdot\varphi_{1s}(2)\alpha(2)$$

$$- \varphi_{1s}(1)\beta(1)\cdot\varphi_{2s}(2)\alpha(2) + \varphi_{2s}(1)\alpha(1)\cdot\varphi_{1s}(2)\beta(2)] \qquad (15)$$

Ἡ συνάρτησις (15) περιγράφει τὴν κατάστασιν τοῦ ἀτόμου, κατὰ τὴν ὁποίαν τοῦτο ἔχει τὸ μὲν ἓν ἠλεκτρόνιον εἰς τροχιακὸν $\varphi(1s)$ τὸ δὲ ἕτερον εἰς $\varphi(2s)$ καὶ μὲ αὐτοστροφὰς ἀντιπαραλλήλους. Τοῦτο, ὡς διαπιστοῦται εὐκόλως διὰ προσεκτικῆς παρατηρήσεως, ἐκφράζεται ὑφ' ἑνὸς ἑκάστου τῶν τεσσάρων ὅρων τῆς (15). Ἡ ὕπαρξις τεσσάρων ὅρων εἰς τὴν συνολικὴν συνάρτησιν ἐκφράζει τὴν δυνατότητα ἀνταλλαγῆς ἀφ' ἑνὸς μὲν τῶν δύο ἠλεκτρονίων ἐπὶ τῶν δύο τροχιακῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ τῶν καθ' ἕκαστα στροφορμῶν.

Ἐπειδὴ δὲν εὑρίσκομεν ἄλλην συνάρτησιν περιγράφουσαν τὴν ἰδίαν κατάστασιν, ἡ κατάστασις αὕτη τοῦ ἀτόμου τοῦ He δὲν εἶναι ἐκφυλισμένη. Ἡ ἐνέργεια αὐτῆς εἶναι ἡ $2\,^1S$ τοῦ σχήματος 28.

Προτοῦ θεωρήσωμεν τὰς ἄλλας τρεῖς δυνατὰς συνολικὰς συναρτήσεις, θὰ παρατηρήσωμεν ὅτι ἡ συνάρτησις (15) δύναται νὰ γραφῇ ὡς διαφορὰ δύο ὁριζουσῶν $D_2 - D_3$, ὅπου

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{2s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \\ \varphi_{2s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

Ὁ ἀντισυμμετρικὸς συνδυασμὸς χ_1 (12) δύναται νὰ πολλαπλασιασθῇ ἐπὶ τὰς συμμετρικὰς συναρτήσεις αὐτοστροφῆς (14), οὕτω δὲ θὰ λάβωμεν τρεῖς πλήρεις ἀτομικὰς συναρτήσεις

$$\chi_1\cdot\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\,\chi_1[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \qquad (16)$$

$$\chi_1\cdot\beta(1)\beta(2)$$

Ἡ πρώτη ἐκ τῶν συναρτήσεων (16) εἶναι ἡ ὁρίζουσα D_1

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{2s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

Ἡ τρίτη ἐξ αὐτῶν εἶναι ἡ ὁρίζουσα D_4

$$D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \\ \varphi_{2s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Καὶ ἡ δευτέρα ἐκ τῶν συναρτήσεων (16) εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν ὁριζουσῶν $D_2 + D_3$.

Καὶ αἱ τρεῖς συναρτήσεις (16) ἔχουν συμμετρικὸν παράγοντα αὐτοστροφῆς. Ἑπομένως περιγράφουν μίαν τριπλῶς ἐκφυλισμένην κατάστασιν, κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ δύο ἠλεκτρόνια ἔχουν αὐτοστροφὰς παραλλήλους. Ἡ ἐνέργεια αὐτῆς εἶναι ἡ 2^3S τοῦ σχήματος 28. Ἐννοεῖται ὁ ἐκφυλισμὸς αἴρεται παρουσίᾳ ἐξωτερικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, ὁπότε ἡ ἀρχικὴ στάθμη σχίζεται εἰς τρεῖς.

Οὕτω διὰ τὸ ἄτομον τοῦ He μὲ ἀπεικόνισιν $1s2s$ ἔχομεν τέσσαρας συνολικὰς ἀτομικὰς συναρτήσεις, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μία ἀντιστοιχεῖ εἰς κατάστασιν ^1S, αἱ δὲ λοιπαὶ τρεῖς εἰς κατάστασιν ^3S. Αἱ συναρτήσεις αὗται ἐκφράζονται ὡς γραμμικοὶ συνδυασμοὶ τῶν ὁριζουσῶν D_1, D_2, D_3 καὶ D_4 ὡς ἑξῆς:

$$\left.\begin{array}{l} D_1 \\ D_2 + D_3 \\ D_4 \end{array}\right] \quad {}^3S$$

$$D_2 - D_3 \qquad {}^1S$$

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον εὕρομεν μίαν μόνον συνάρτησιν τὴν (10b) δυναμένην νὰ περιγράψῃ τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2$. Ἤδη παρατηροῦμεν ὅτι καὶ ἐκείνη ἡ συνάρτησις δύναται νὰ παρασταθῇ ὡς ὁρίζουσα:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\cdot\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \tag{17}$$

Ὁ τρόπος αὐτὸς παραστάσεως τῶν ἀτομικῶν συναρτήσεων δι' ὁριζουσῶν ὀφείλεται εἰς τὸν J. C. Slater, παρουσιάζει δὲ πολλὰ πλεονεκτήματα.

Ἐν τῇ πράξει ἡ κατάστρωσις τῶν ἀπαιτουμένων εἰς ἑκάστην περίπτωσιν ὁριζουσῶν γίνεται ἀπ' εὐθείας (ἄνευ δηλ. τῶν ὡς ἄνω λεπτομερῶς ἐκτεθέντων συλλογισμῶν). Ἂς λάβωμεν ὡς παράδειγμα τὸ ἄτομον τοῦ Li μὲ ἀπεικόνισιν $1s^22s$.

Χρειαζόμεθα τὰ τροχιακὰ $\varphi(1s)$ καὶ $\varphi(2s)$ εἰς τὰ ὁποῖα θὰ τοποθετήσωμεν τὰ τρία ἠλεκτρόνια. Ἀλλὰ προηγουμένως θεωροῦμεν ὅτι ἔχομεν πολλαπλασιάσει ταῦτα ἐπὶ τὴν κατάλληλον συνάρτησιν αὐτοστροφῆς ὥστε νὰ ἔχωμεν τὰς ἀντιστοίχους συναρτήσεις s. — ο. ἤτοι $\varphi_{1s}\cdot\alpha$, $\varphi_{1s}\cdot\beta$, $\varphi_{2s}\cdot\alpha$ καὶ $\varphi_{2s}\cdot\beta$.

Ἵνα τοποθετήσωμεν τὰ τρία ἠλεκτρόνια κατὰ τρόπον ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2 2s$ δυνάμεθα νὰ ἐπιλέξωμεν τρεῖς συναρτήσεις s. — o. δηλ. εἴτε τὰς $\varphi_{1s}\cdot\alpha$, $\varphi_{1s}\cdot\beta$ καὶ $\varphi_{2s}\cdot\alpha$, ἢ τὰς $\varphi_{1s}\cdot\alpha$, $\varphi_{1s}\cdot\beta$ καὶ $\varphi_{2s}\cdot\beta$. Οὕτω δυνάμεθα νὰ συγκροτήσωμεν δύο δυνατὰς ὁριζούσας ὡς ἑξῆς:

$$\frac{1}{\sqrt{1\cdot 2\cdot 3}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}\cdot\alpha(1) & \varphi_{1s}\cdot\alpha(2) & \varphi_{1s}\cdot\alpha(3) \\ \varphi_{1s}\cdot\beta(1) & \varphi_{1s}\cdot\beta(2) & \varphi_{1s}\cdot\beta(3) \\ \varphi_{2s}\cdot\alpha(1) & \varphi_{2s}\cdot\alpha(2) & \varphi_{2s}\cdot\alpha(3) \end{vmatrix} \tag{18}$$

$$\frac{1}{\sqrt{1\cdot 2\cdot 3}}\begin{vmatrix} \varphi_{1s}\cdot\alpha(1) & \varphi_{1s}\cdot\alpha(2) & \varphi_{1s}\cdot\alpha(3) \\ \varphi_{1s}\cdot\beta(1) & \varphi_{1s}\cdot\beta(2) & \varphi_{1s}\cdot\beta(3) \\ \varphi_{2s}\cdot\beta(1) & \varphi_{2s}\cdot\beta(2) & \varphi_{2s}\cdot\beta(3) \end{vmatrix} \tag{19}$$

Δηλαδὴ τὰ στοιχεῖα μιᾶς ὁριζοντίου σειρᾶς εἶναι ἡ αὐτὴ συνάρτησις s. - o., ἀλλ' ἐκπεφρασμένη διαδοχικῶς εἰς τὰς συντεταγμένας τοῦ ὑπ' ἀρ. 1, 2, ... κλπ. ἠλεκτρονίου. Ἢ ἄλλως, τὰ στοιχεῖα τῆς νοστῆς στήλης εἶναι ὅλαι κατὰ σειρὰν αἱ ἐκλεγεῖσαι συναρτήσεις s. - o. ἐκπεφρασμέναι εἰς τὰς συντεταγμένας τοῦ νοστοῦ ἠλεκτρονίου. Ἐὰν τὰ χρησιμοποιούμενα ἀτομικὰ τροχιακὰ εἶναι κανονικοποιημένα, ὁ συντελεστὴς κανονικοποιήσεως τῆς ὁριζούσης εἶναι $1/\sqrt{n!}$, ὅπου n ὁ ἀριθμὸς τῶν στηλῶν αὐτῆς.

Ἀκόμη ἕνα παράδειγμα: Ἔστω πάλιν τὸ ἄτομον τοῦ Li ἀλλὰ μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2 2p$, δηλ. εἰς τὴν πρώτην διηγερμένην κατάστασιν. Πόσας καὶ ποίας ὁριζούσας πρέπει νὰ καταστρώσωμεν.

Τὰ τροχιακὰ p εἶναι πάντοτε τρία, ἀντιστοιχοῦντα εἰς $m_l = 1, 0$ καὶ -1. Ἄρα ἔχομεν ἓξ δυνατὰς συναρτήσεις s. - o. πρὸς τοποθέτησιν τοῦ ἠλεκτρονίου p. Ἑπομένως, ἓξ δυνατοὺς συνδυασμοὺς συναρτήσεων s. - o. ἀντιστοιχοῦντας εἰς τὴν ἀπεικόνισιν $1s^2 2p$, τοὺς ἑξῆς:

$$\begin{array}{llll} 1) & 1s\cdot\alpha & 1s\cdot\beta & 2p_1\cdot\alpha \\ 2) & 1s\cdot\alpha & 1s\cdot\beta & 2p_1\cdot\beta \\ 3) & 1s\cdot\alpha & 1s\cdot\beta & 2p_0\cdot\alpha \\ 4) & 1s\cdot\alpha & 1s\cdot\beta & 2p_0\cdot\beta \\ 5) & 1s\cdot\alpha & 1s\cdot\beta & 2p_{-1}\cdot\alpha \\ 6) & 1s\cdot\alpha & 1s\cdot\beta & 2p_{-1}\cdot\beta \end{array} \tag{20}$$

Ὥστε πρέπει νὰ καταστρώσωμεν ἐξ ὁριζούσας Slater. Ἑκάστη θὰ περιλαμβάνῃ ἕνα ἐκ τῶν ὡς ἄνω συνδυασμῶν συναρτήσεων s.-o. Ἐπὶ παραδείγματι ἡ πρώτη ἐξ αὐτῶν θὰ εἶναι:

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{1\cdot 2\cdot 3}} \begin{vmatrix} 1s\cdot\alpha(1) & 1s\cdot\alpha(2) & 1s\cdot\alpha(3) \\ 1s\cdot\beta(1) & 1s\cdot\beta(2) & 1s\cdot\beta(3) \\ 2p_1\cdot\alpha(1) & 2p_1\cdot\alpha(2) & 2p_1\cdot\alpha(3) \end{vmatrix} \qquad (21)$$

Ἀναλόγως καταστρώνομεν καὶ τὰς λοιπὰς D_2, D_3, ... D_6.

Οὕτω δι' ἕκαστον ἄτομον μὲ ὡρισμένην ἀπεικόνισιν προσδιορίζονται πρῶτον αἱ ὁρίζουσαι Slater, αἱ ὁποῖαι πρέπει νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν πρὸς διεξαγωγὴν περαιτέρω ὑπολογισμῶν, ὡς ἀναφέρεται εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον.

Αἱ ὁρίζουσαι Slater, ὡς εἴπομεν, εἶναι κυματικαὶ συναρτήσεις δι' ὁλόκληρον τὸ ἄτομον (μὲ προσέγγισιν μηδενικῆς τάξεως). Παρουσιαζόμεναι ὑπὸ τὴν μορφὴν αὐτὴν αἱ ἀτομικαὶ συναρτήσεις εἶναι φανερὸν ὅτι ἱκανοποιοῦν τὴν ἀπαίτησιν ἀντισυμμετροποιήσεως. Διότι ἀνταλλαγὴ τῆς θέσεως δύο ἠλεκτρονίων σημαίνει ἀνταλλαγὴν δύο στηλῶν τῆς ὁριζούσης. Ἀλλ' ὡς εἶναι γνωστόν, ἀνταλλαγὴ δύο στηλῶν ἀλλάσσει τὸ σημεῖον τῆς ὁριζούσης.

Ἀφ' ἑτέρου ἡ παραδοχὴ ὅτι αἱ ἀτομικαὶ συναρτήσεις πρέπει νὰ ἔχουν τὴν μορφὴν ὁριζούσης Slater, ἀποτελεῖ τὴν κυματομηχανικὴν διατύπωσιν τῆς ἀπαγορευτικῆς ἀρχῆς. Πράγματι ἐὰν θεωρήσωμεν δύο ἠλεκτρόνια τοῦ ἀτόμου εἰς τὸ αὐτὸ τροχιακὸν καὶ μὲ αὐτοστροφὰς παραλλήλους καὶ καταστρώσωμεν τὴν ὁρίζουσαν Slater, αὕτη θὰ ἔχῃ δύο ὁριζοντίους σειρὰς ὁμοίας. Ἀλλὰ τοιαύτη ὁρίζουσα εἶναι ἴση μὲ τὸ μηδέν. Ἄρα ἡ πιθανότης νὰ εὑρεθῇ τὸ ἄτομον εἰς τοιαύτην κατάστασιν (εἰς τὴν ὁποίαν δύο ἠλεκτρόνια αὐτοῦ θὰ εἶχον καὶ τοὺς τέσσαρας κβαντικοὺς ἀριθμοὺς ὁμοίους) εἶναι μηδέν.

12. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας ἀτομικῶν καταστάσεων. Παραγοντοποίησις τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως.

Προκειμένου νὰ μελετήσωμεν τί προβλέπει ἡ Κυματομηχανικὴ περὶ τῶν καταστάσεων ἑνὸς ἀτόμου μὲ ὡρισμένην ἀπεικόνισιν, καταστρώνομεν πρῶτον τὰς ἀτομικὰς συναρτήσεις αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ὑπ' ὄψιν ἀπεικόνισιν ὑπὸ μορφὴν ὁριζουσῶν Slater D_1, D_2, ..., D_k. Αἱ συναρτήσεις αὗται περιγράφουν μίαν ἀδιατάρακτον κατάστασιν μὲ βαθμὸν ἐκφυλισμοῦ k. Τοῦτο καθίσταται φανερὸν ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ὅτι πρὸς συγκρότησιν τῶν ὁριζουσῶν Slater χρησιμοποιοῦνται ἀτο-

μικὰ τροχιακὰ ἐκφυλισμένα, ὡς π.χ. τὰ p_1, p_0 καὶ p_{-1}, τὰ ὁποῖα δὲν διαφέρουν ὡς πρὸς τὴν ἐνέργειαν τοῦ ἐπ' αὐτῶν ἠλεκτρονίου.

Ἑπομένως δυνάμεθα νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν Θεωρίαν Διαταράξεως ἐπὶ τῆς ἐν λόγῳ ἀδιαταράκτου καταστάσεως, ὡς τὴν περιεγράψαμεν εἰς τὴν § IV 2. Ἀπαιτεῖται δηλ. ἡ κατάστρωσις καὶ λύσις τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως τοῦ προβλήματος, ἡ ὁποία θὰ εἶναι ὁμοία μὲ τὴν IV,2 (19) (σελ. 57) μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν στοιχείων αὐτῆς, ἀντὶ τῶν ἁπλῶν συναρτήσεων ψ_1, ψ_2, ..., θὰ χρησιμοποιηθοῦν αἱ ὁρίζουσαι D_1, D_2, ... D_k. Οὕτω ἡ σαικουλικὴ ἐξίσωσις

$$\begin{vmatrix} (1\mathbf{H}1) - \mathrm{E} & (1\mathbf{H}2) & \ldots\ldots(1\mathbf{H}k) \\ (2\mathbf{H}1) & (2\mathbf{H}2) - \mathrm{E} & \ldots\ldots(2\mathbf{H}k) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ (k\mathbf{H}1) & (k\mathbf{H}2) & \ldots\ldots(k\mathbf{H}k) - \mathrm{E} \end{vmatrix} = 0 \qquad (22)$$

θὰ εἶναι ἡ (22), ὅπου E ἡ ζητουμένη τιμὴ ἐνεργείας, **H** ὁ πλήρης* Χαμιλτώνειος (3) (σελ. 103) καὶ

$$(m\mathbf{H}n) = \int D^*_m \mathbf{H} D_n \, d\tau \qquad (23)$$

Κατ' ἀρχήν, βεβαίως, ἐκ τῆς λύσεως τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως ἀναμένονται νὰ προκύψουν τόσαι τιμαὶ τῆς E ὅσος ὁ βαθμὸς τῆς ἐξισώσεως δηλ. k. Συνήθως ὅμως εὑρίσκονται ὀλιγώτεραι διότι πολλαὶ ἐκ τῶν ριζῶν τῆς ἐξισώσεως ἐμφανίζονται ὡς πολλαπλαῖ.

Πρὸς λύσιν τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως ἀπαιτεῖται πρῶτον ὁ ὑπολογισμὸς τῶν ὁλοκληρωμάτων, ὡς τὸ (23), τὰ ὁποῖα ἀποτελοῦν τὰ στοιχεῖα αὐτῆς. Ἐκ πρώτης ὄψεως ἡ ἐργασία αὕτη φαίνεται ἀπελπιστικῶς ἐπίπονος. Ἐν τῇ πράξῃ ὅμως οἱ ἀπαιτούμενοι ὑπολογισμοὶ περιορίζονται σημαντικῶς διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως ὁρισμένων θεωρημάτων. Ἓν ἐξ αὐτῶν ἐφαρμόζεται εἰς τὸ κατωτέρω παράδειγμα.

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον εὕρομεν ὅτι διὰ τὸ ἄτομον τοῦ Li μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2 2p$ πρέπει νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὰς ὁριζούσας D_1, D_2, ..., D_6 ἐκ τῶν ὁποίων ἑκάστη περιλαμβάνει ἀνὰ τρεῖς ἀπὸ τὰς συναρτήσεις s.-o. ὡς εἰς (20). Συγκεκριμένως ἡ D_1 σχηματίζεται διὰ συνδυασμοῦ τῶν $1s{\cdot}\alpha$, $1s{\cdot}\beta$ καὶ $2p_1{\cdot}\alpha$.

Ἤδη σημειοῦμεν τοὺς κβαντικοὺς ἀριθμοὺς m_l καὶ m_s τοὺς ἀντιστοιχοῦντας εἰς τὰς τρεῖς αὐτὰς συναρτήσεις

	m_l	m_s
$1s{\cdot}\alpha$	0	1/2
$1s{\cdot}\beta$	0	— 1/2
$2p_1{\cdot}\alpha$	1	1/2

* Εἰς τὴν σαικουλικὴν ἐξίσωσιν ἀντὶ τῶν **H**′ καὶ E^Δ ὡς εἰς τὴν IV,2(19), δύναται νὰ τεθῇ ἀπ' εὐθείας ὁ $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}'$, ὁπότε $\mathrm{E} = \mathrm{E}^0 + \mathrm{E}^\Delta$.

Προσθέτοντες δὲ λέγομεν ὅτι ἡ D_1 ἔχει $\Sigma m_l = 1$ καὶ $\Sigma m_s = 1/2$. Ὁμοίως σημειοῦμεν τὰς τιμὰς τῶν Σm_l καὶ Σm_s καὶ τῶν ἄλλων ὁριζουσῶν :

	Σm_l	Σm_s
D_1	1	1/2
D_2	1	— 1/2
D_3	0	1/2
D_4	0	— 1/2
D_5	— 1	1/2
D_6	— 1	— 1/2

Τὸ θεώρημα τοῦ ὁποίου θὰ κάμωμεν χρῆσιν λέγει ὅτι : ἡ τιμὴ ἑνὸς ὁλοκληρώματος, ὡς τὸ (23), εἶναι μηδέν, ἐὰν αἱ δύο ὁρίζουσαι, D_m καὶ D_n , ἔχουν διάφορον Σm_l ἢ διάφορον Σm_s ἢ ἀμφότερα. Ἢ ἄλλως, τὸ ὁλοκλήρωμα (23) ἔχει τιμὴν διάφορον τοῦ μηδενός, μόνον ἐὰν αἱ D_m καὶ D_n ἔχουν ἴσον Σm_l καὶ ἴσον Σm_s.

Ἐκ τῶν ὁριζουσῶν $D_1 - D_6$ τοῦ ἐν προκειμένῳ προβλήματος, οὐδεμιᾶς ἀμφότερα τὰ Σm_l καὶ Σm_s συμπίπτουν μετ' ἄλλης. Ἄρα ἐκ τῶν 36 ὁλοκληρωμάτων τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως μόνον ἓξ θὰ ἔχουν τιμὴν διάφορον τοῦ μηδενός, τὰ (1**H**1), (2**H**2) κλπ. εἰς τὰ ὁποῖα D_m καὶ D_n εἶναι ἡ αὐτὴ ὁρίζουσα. Οὕτως ἡ σαικουλικὴ ἐξίσωσις τοῦ προβλήματος θὰ ἔχῃ τὴν μορφὴν (24).

$$\begin{vmatrix} (1\mathbf{H}1)-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (2\mathbf{H}2)-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (3\mathbf{H}3)-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (4\mathbf{H}4)-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (5\mathbf{H}5)-E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (6\mathbf{H}6)-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (24)$$

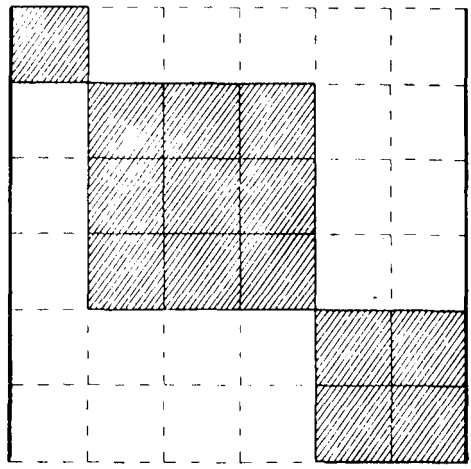
Δηλαδὴ ἡ σαικουλικὴ ἐξίσωσις λαμβάνει ἐν προκειμένῳ τὴν ἁπλῆν μορφὴν γινομένου τῶν στοιχείων τῆς κυρίας διαγωνίου αὐτῆς

$$[(1\mathbf{H}1)-E][(2\mathbf{H}2)-E].....[(6\mathbf{H}6)-E] = 0$$

Τὸ χρησιμοποιηθὲν θεώρημα εἶναι χρησιμώτατον, καθ' ὅσον δι' αὐτοῦ ἡ σαικουλικὴ ὁρίζουσα πολλῶν προβλημάτων παραγοντοποιεῖται, δηλ. μετατρέπεται εἰς γινόμενον παραγόντων μικροτέρου βαθμοῦ (ἐνταῦθα αὕτη μετετράπη εἰς γινόμενον ἓξ παραγόντων πρώτου βαθμοῦ). Ἐν συνεχείᾳ δὲ δυνάμεθα νὰ ζητήσωμεν τὰς ρίζας ἑκάστου παράγοντος κεχωρισμένως, ὑπολογίζοντες τὴν τιμὴν σχετικῶς ὀλίγων ὁλοκληρωμάτων.

Ἡ μεγίστη δυνατὴ διευκόλυνσις τῶν ὑπολογισμῶν ἐπιτυγχάνεται, ἐὰν ἡ παραγοντοποίησις τῆς σαικουλικῆς ὁριζούσης δύναται νὰ φθάσῃ, ὡς ἀνωτέρω, μέχρι μηδενισμοῦ ὅλων τῶν στοιχείων αὐτῆς

πλὴν τῶν εὑρισκομένων ἐπὶ τῆς κυρίας διαγωνίου. Ἀλλὰ τοῦτο δὲν εἶναι πάντοτε δυνατόν. Συνήθως ἡ παραγοντοποιημένη ὁρίζουσα ἔχει μορφὴν γινομένου πολλῶν ὁριζουσῶν ἀλλὰ μικροτέρου βαθμοῦ ὡς ἡ (25), ἡ ὁποία δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς γινόμενον ἑνὸς παράγοντος πρώ-



$= 0$ (25)

του βαθμοῦ, μιᾶς ὁριζούσης τρίτου βαθμοῦ καὶ μιᾶς δευτέρου (τὰ λευκὰ τετραγωνίδια ὑποτίθεται ὅτι περιέχουν στοιχεῖα τῶν ὁποίων ἡ τιμὴ εἶναι μηδέν).

Ἀλλὰ καὶ μετὰ τὴν παραγοντοποίησιν συνήθως δυνάμεθα νὰ ἁπλοποιήσωμεν περαιτέρω τὸ πρόβλημα. Ἐπὶ παραδείγματι πρὸς λύσιν τῆς ἐξισώσεως (24) δὲν ἀπαιτεῖται πράγματι ὁ ὑπολογισμὸς ἓξ ὁλοκληρωμάτων ἀλλὰ μόνον δύο. Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ D_1 ἔχει τὴν μεγαλυτέραν δυνατὴν τιμὴν τοῦ $\Sigma m_l + \Sigma m_s$. Εἶναι προφανὲς ὅτι αὕτη ἀντιστοιχεῖ εἰς κατάστασιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ J τοῦ ἀτόμου εἶναι 3/2. Αἱ δὲ D_3, D_4 καὶ D_6 περιγράφουν καταστάσεις κατὰ τὰς ὁποίας τὸ ἄτομον ἔχει τὴν ἰδίαν μὲν ὁλικὴν στροφορμὴν ἀλλὰ μὲ διάφορον ἐν τῷ χώρῳ προσανατολισμόν. Δηλ. αἱ καταστάσεις αὐταὶ διαφέρουν ὡς πρὸς τὸν M_J

	M_J	J
D_1	3/2	$\frac{3}{2}$
D_3	1/2	
D_4	— 1/2	
D_6	— 3/2	
D_2	1/2	$\frac{1}{2}$
D_5	— 1/2	

(26)

Ἀνάλογα ἰσχύουν καὶ διὰ τὰς D_2 καὶ D_5. Ἀλλὰ καταστάσεις τοῦ ἀτόμου ἔχουσαι κοινὸν J ἔχουν ἐπίσης κοινὴν τιμὴν ἐνεργείας, διαφέρουν δέ, ὡς πρὸς τὴν ἐνέργειαν, μόνον ἐὰν ὑφίσταται ἐξωτερικὸν πεδίον. Κατὰ τὴν κατάστρωσιν ὅμως τοῦ μελετωμένου προβλήματος, ὡς γίνεται συνήθως δὲν ἐλήφθη ὑπ' ὄψιν ἡ ὕπαρξις ἐξωτερικοῦ πεδίου. Ἄρα καταστάσεις μὲ κοινὸν J ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμὴν ἐνεργείας. Οὕτως, ἐὰν ὑπολογισθῇ ἡ τιμὴ τῆς ἐνεργείας ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν D_1, εἶναι περιττὸν νὰ ὑπολογισθῇ αὕτη καὶ διὰ τὰς D_3, D_4 καὶ D_6 διότι θὰ εὑρεθῇ ἡ ἰδία τιμή.

Καταλήγομεν οὕτω, ὅτι ἐξ ὅλων τῶν ὁλοκληρωμάτων ἀρκεῖ νὰ ὑπολογίσωμεν * τὰ

$$E_{3/2} = \int D_1^* \mathbf{H} D_1 d\tau \quad , \qquad (2^2P_{3/2})$$

καὶ

$$E_{1/2} = \int D_2^* \mathbf{H} D_2 d\tau \quad , \qquad (2^2P_{1/2})$$

ἵνα εὕρωμεν, μὲ προσέγγισιν πρώτης τάξεως, τὰς τιμὰς τῆς ἐνεργείας τῶν δύο καταστάσεων, εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ εὑρεθῇ τὸ ἄτομον τοῦ Li μὲ ἀπεικόνισιν $1s^2 2p$. Αἱ δύο αὗται τιμαὶ δύνανται νὰ παραβληθοῦν μὲ τὰς πειραματικῶς προσδιοριζομένας (αὗται ἀποτελοῦν τὴν δυάδα $2P$ τοῦ σχ. 16) πρὸς ἔλεγχον τῆς ἀκριβείας τῆς μεθόδου ὑπολογισμοῦ ὡς καὶ τῶν χρησιμοποιηθέντων ἀτομικῶν τροχιακῶν $\varphi(1s)$ καὶ $\varphi(2p)$.

Ὁμολογουμένως τὸ ἀνωτέρω περιγραφὲν παράδειγμα εἶναι ἐκ τῶν σχετικῶς ἁπλουστάτων. Ἐπρόκειτο περὶ ἀτόμου μὲ τρία μόνον ἠλεκτρόνια καὶ μὲ ἀπεικόνισιν ἀπαιτοῦσαν τὴν χρησιμοποίησιν ἓξ μόνον ὁριζουσῶν Slater. Διὰ πολυπλοκώτερα ἄτομα ἀπαιτεῖται, ὡς εἶναι εὐνόητον, λίαν ὑπομονητικὴ ἐργασία.

13. Ἡ μέθοδος τοῦ αὐτοσυνεποῦς πεδίου (SCF).

Εἰς τὰς παραγράφους 9 - 12 περιεγράψαμεν ἐν γενικαῖς γραμμαῖς μέθοδον κατὰ προσέγγισιν ὑπολογισμοῦ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν πολυηλεκτρονικοῦ ἀτόμου. Προϋπεθέσαμεν γνωστὰ τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ φ, τὰ ὁποῖα ἔπρεπε νὰ συνδυάσωμεν πρὸς κατάστρωσιν τῶν ἀτομικῶν συναρτήσεων D καί, ἐν συνεχείᾳ, τῆς σαικουλικῆς ἐξισώσεως.

Ἀκριβεστέρα μέθοδος εἶναι ἡ κατωτέρω σκιαγραφουμένη, κατὰ τὴν ὁποίαν ὑπολογίζεται συγχρόνως ἡ μορφὴ τῶν τροχιακῶν καὶ ἡ ἀντίστοιχος τιμὴ τῆς ἐνεργείας δι' ἑκάστην συγκεκριμένην περίπτω-

* Ὁ ὑπολογισμὸς τῶν ὁλοκληρωμάτων, περιγραφόμενος εἰς ἐκτενέστερα συγγράμματα, ἐξέρχεται τῶν σκοπῶν τοῦ παρόντος.

σιν καὶ εἰς διαδοχικὰς προσεγγίσεις. Ἡ μέθοδος αὕτη εἰσήχθη ὑπὸ τοῦ D. R. Hartree καὶ ἐβελτιώθη ὑπὸ τοῦ V. Fock.

Διὰ νὰ ἔχωμεν ἀπόλυτον ἀκρίβειαν θὰ ἔπρεπε νὰ λύσωμεν τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν (ἀτόμου μὲ n ἠλεκτρόνια) $\mathbf{H}\psi = E\psi$, θέτοντες ὡς $\mathbf{H}$ τὸν πλήρη Χαμιλτώνειον τελεστὴν τοῦ ἀτόμου (3) (σελ. 103).

Οἱ πρῶτοι δύο ὅροι τοῦ τελεστοῦ (3), οἱ ἀποτελοῦντες τὸν ἀδιατάρακτον Χαμιλτώνειον $\mathbf{H}^0$.

$$\mathbf{H}^0 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum_i \nabla_i^2 - Ze^2\sum_i \frac{1}{r_i} \tag{27}$$

εἶναι ἀθροίσματα ὅρων, ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστος ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν συντεταγμένων ἑνὸς μόνου ἠλεκτρονίου

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}^0_1 &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - Z\frac{e^2}{r_1} \\
\mathbf{H}^0_2 &= -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) - Z\frac{e^2}{r_2} \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{28}$$

καὶ $$\mathbf{H}^0 = \sum_i \mathbf{H}^0_i$$

Ἀλλ' ὁ τελευταῖος ὅρος τοῦ (3) περιέχει ὅρους ἐξαρτωμένους ἀπὸ τὰς ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν ἠλεκτρονίων ἀνὰ δύο r_{ij}, ἤτοι ἐξαρτωμένους ἀπὸ τὰς συντεταγμένας δύο ἑκάστοτε ἠλεκτρονίων καὶ μάλιστα κατὰ τρόπον ἀρκετὰ πολύπλοκον. Ἐὰν ὑπῆρχε τρόπος νὰ παραστήσωμεν τὸν ὅρον αὐτὸν τοῦ $\mathbf{H}$ ὡς ἄθροισμα ὅρων

$$V(r_1) + V(r_2) + V(r_3) + \ldots\ldots + V(r_n) \tag{29}$$

ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστος νὰ εἶναι συνάρτησις τῆς ἀποστάσεως ἑνὸς μόνον ἠλεκτρονίου ἀπὸ τοῦ πυρῆνος, τότε ἡ πλήρης κυματικὴ ἐξίσωσις θὰ ἠδύνατο νὰ διαχωρισθῇ εἰς n ἐπὶ μέρους ἐξισώσεις περιεχούσας ἑκάστη τὰς συντεταγμένας ἑνὸς μόνον ἠλεκτρονίου

$$\begin{aligned}
(\mathbf{H}_1^0 + V(r_1))\psi_1 &= \epsilon_1\psi_1 \\
(\mathbf{H}_2^0 + V(r_2))\psi_2 &= \epsilon_2\psi_2 \\
&\ldots\ldots\ldots \\
(\mathbf{H}_n^0 + V(r_n))\psi_n &= \epsilon_n\psi_n
\end{aligned} \tag{30}$$

Διαφορικαὶ ἐξισώσεις τῆς μορφῆς (30) δύνανται νὰ λυθοῦν ἀκριβῶς. Τότε ἡ τιμὴ τῆς συνολικῆς διὰ τὸ ἄτομον ἐνεργείας θὰ ἦτο $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \ldots\ldots + \epsilon_n$ καὶ ἡ ἀτομικὴ συνάρτησις ψ ὅλα τὰ δυνατὰ γινόμενα $\psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \ldots\ldots \cdot \psi_n$, δηλ. ἡ ἀντίστοιχος ὁρίζουσα Slater.

Ἀλλὰ καὶ ἀντιστρόφως: Ἐὰν ὑποθέσωμεν ὅτι γνωρίζομεν προκαταβολικῶς τὰς συναρτήσεις $\psi_1, \psi_2, \ldots\ldots, \psi_n$ τότε δυνάμεθα νὰ ὑπολο-

γίσωμεν τὴν συνάρτησιν $V(r_i)$ ἑκάστου ἠλεκτρονίου i, σκεπτόμενοι ὡς ἑξῆς:

Ὁ τελευταῖος ὅρος τοῦ πλήρους Χαμιλτωνείου τελεστοῦ (3) ἐκφράζει τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν τὴν ὀφειλομένην εἰς τὰς ἀπώσεις τῶν ἠλεκτρονίων μεταξύ των. Δι' ἕκαστον ἠλεκτρόνιον δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν δυναμικήν του ἐνέργειαν τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν ἐπ' αὐτοῦ ἐπίδρασιν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους τοῦ δημιουργουμένου ἐξ ὅλων τῶν ἄλλων ἠλεκτρονίων. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν τὰ λοιπὰ ἠλεκτρόνια εὑρίσκονται ἐπὶ τροχιακῶν τύπου s, ἡ ἐν τῷ χώρῳ κατανομὴ ἑκάστου ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν. Καὶ τὸ ὑπ' ὄψιν ἠλεκτρόνιον i εἶναι ὡς νὰ ἀπωθεῖται ὑπὸ νέφους συμμετρικῶς κατανεμημένου περὶ τὸν πυρῆνα. Ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας ἡ δυναμική του ἐνέργεια δύναται σχετικῶς εὐκόλως νὰ ἐκφρασθῇ ὡς συνάρτησις τῆς ἀποστάσεώς του ἀπὸ τοῦ πυρῆνος r_i.

Ἐὰν πάλιν μεταξὺ τῶν λοιπῶν ἠλεκτρονίων ὑπάρχουν ἠλεκτρόνια p, τότε ταῦτα ἀνὰ τρία p_x, p_y καὶ p_z δημιουργοῦν ἐπίσης νέφος σφαιρικῆς συμμετρίας, διότι τὸ νέφος ἑκάστου ἐκτείνεται κατὰ μῆκος ἑνὸς ἄξονος. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει γενικῶς διὰ συμπληρωμένους ὑποφλοιούς.

Τὸ νέφος ἀσυμπληρώτων ὑποφλοιῶν p, d, f κλπ. δὲν ἔχει σφαιρικὴν συμμετρίαν. Διὰ τοιοῦτον νέφος δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ μέση τιμὴ τῆς πυκνότητος $(\psi^* \cdot \psi)$ ἀνὰ τὰς διαφόρους τιμὰς τῶν πολικῶν γωνιῶν ϑ καὶ φ καὶ διὰ σταθερὰν τιμὴν τῆς r. Ἐν συνεχείᾳ δὲ ἡ μέση τιμὴ τῆς πυκνότητος δύναται νὰ ἐκφρασθῇ ὡς συνάρτησις τῆς r.

Ὥστε ἐὰν γνωρίζωμεν τὰς συναρτήσεις (τροχιακὰ) ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n, αἱ ὁποῖαι περιγράφουν ἕκαστον ἐκ τῶν n ἠλεκτρονίων, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν δι' ἓν ἐξ αὐτῶν τὴν δυναμικήν του συνάρτησιν $V(r_i)$, ἐκ τῶν συναρτήσεων ψ τῶν λοιπῶν. Ἡ $V(r_i)$ ἐκφράζει, οὕτως εἰπεῖν, τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν τοῦ ἠλεκτρονίου i, τὴν ὀφειλομένην εἰς τὴν ἐπ' αὐτοῦ ἐπίδρασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου τῶν λοιπῶν ἠλεκτρονίων ἐν συνόλῳ.

Ἀλλ' ὡς εἴπομεν, διὰ νὰ εὕρωμεν τὰς συναρτήσεις ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n ἐκ τῆς λύσεως τῶν ἐξισώσεων (30) πρέπει προηγουμένως νὰ γνωρίζομεν τὰς $V(r_i)$. Διέξοδον ἐξ αὐτοῦ τοῦ φαύλου κύκλου παρέχει ἡ μέθοδος τοῦ αὐτοσυνεποῦς πεδίου, ἀναφερομένη συνήθως διὰ τῶν ἀρχικῶν * SCF.

Κατὰ τὴν μέθοδον SCF ἐργαζόμεθα ὡς ἑξῆς:

α) Λαμβάνομεν πρῶτον ἓν σύνολον αὐθαιρέτων συναρτήσεων ψ_i Βεβαίως, πρὸς καθορισμὸν τῆς μορφῆς αὐτῶν καλὸν εἶναι νὰ λάβωμεν

---

* Ἀρχικὰ τοῦ ἀγγλικοῦ ὅρου self-consistent field.

ὑπ' ὄψιν ὅλα τὰ προηγούμενα δεδομένα, πειραματικὰ καὶ θεωρητικά, ὥστε αὗται νὰ πλησιάζουν κατὰ τὸ δυνατὸν πρὸς τὰς πραγματικάς.

β) Χρησιμοποιοῦμεν τὰς συναρτήσεις ψ_2, ψ_3, ..., ψ_n πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς $V(r_1)$. Ὁμοίως τὰς ψ_1, ψ_3, ..., ψ_n πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς $V(r_2)$ κλπ.

γ) Τὰς $V(r_1)$, $V(r_2)$ κλπ. εἰσάγομεν εἰς τὰς ἐξισώσεις (30), τὰς ὁποίας λύομεν πρὸς εὕρεσιν τῶν ἀντιστοίχων ψ_i. Αἱ τελευταῖαι αὗται ψ_i γενικῶς δὲν ταυτίζονται μὲ τὰς ἀρχικῶς ληφθείσας.

δ) Ἤδη χρησιμοποιοῦμεν τὰς εὑρεθείσας συναρτήσεις ψ_i (ἢ τὰς ἀρχικάς, ἀλλὰ βελτιωμένας κατὰ τρόπον ὑποδεικνυόμενον ἀπὸ τὸ ἀποτέλεσμα τοῦ πρώτου κύκλου ὑπολογισμῶν) πρὸς νέον ὑπολογισμὸν τῶν $V(r_i)$ ὡς εἰς β). Τὰς νέας $V(r_i)$ χρησιμοποιοῦμεν πρὸς εὕρεσιν νέων ψ_i κ.ο.κ. ἕως ὅτου φθάσωμεν εἰς ἕνα κύκλον ὑπολογισμῶν κατὰ τὸν ὁποῖον αἱ εὑρισκόμεναι ψ_i καὶ $V(r_i)$ ταυτίζονται μὲ τὰς προϋποτεθείσας. Τότε δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν ὅτι ἔχομεν προσδιορίσει ἓν ἠλεκτρικὸν πεδίον, ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὑρισκόμενα τὰ ἠλεκτρόνια λαμβάνουν τοιαύτας καταστάσεις, ὥστε ἐξ αὐτῶν νὰ δημιουργεῖται τὸ αὐτὸ πεδίον. Ἐξ οὗ καὶ τὸ ὄνομα τῆς μεθόδου.

Τὸ μειονέκτημα τῆς μεθόδου εἶναι ὅτι ἡ λύσις τῶν ἐξισώσεων (30) γίνεται ἀριθμητικῶς διὰ μεθόδου ἀναλόγου πρὸς τὴν περιγραφεῖσαν εἰς τὴν § I,5, οὕτω δὲ αἱ συναρτήσεις ψ_i παρέχονται τελικῶς ὑπὸ μορφὴν πινάκων τιμῶν καὶ ὄχι ὡς ἀναλυτικαὶ παραστάσεις.