ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

Τὸ σύστημα τῶν ἀτομικῶν μονάδων.

Ἐπειδὴ κατὰ τὴν κυματομηχανικὴν λύσιν ἀτομικῶν καὶ μοριακῶν προβλημάτων, ὡρισμέναι ποσότητες ἐμφανίζονται πάντοτε ὡς ἀκέραια πολλαπλάσια στοιχειωδῶν τοιούτων, αἱ μαθηματικαὶ ἐκφράσεις εἰς τὰ ἐν λόγῳ προβλήματα ἁπλουστεύονται σημαντικῶς, ἐὰν χρησιμοποιηθῇ τὸ λεγόμενον σύστημα ἀτομικῶν μονάδων, *a.u.* Εἰς τὸ σύστημα τοῦτο λαμβάνονται ὡς μονάδες ἡ μᾶζα καὶ τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου, καὶ ὡς μονὰς στροφορμῆς ἡ $h/2\pi$, αἱ δὲ λοιπαὶ προκύπτουν ἐξ αὐτῶν:

1 *a.u.* μάζης $= 9.108 \times 10^{-28}$ gm = μᾶζα ἠλεκτρονίου
1 *a.u.* ἠλεκτρικοῦ φορτίου $= 4.8029 \times 10^{-10}$ e.s.u. $= e$
1 *a.u.* στροφορμῆς $= 1.0544 \times 10^{-27}$ erg. sec $= h/2\pi$
1 *a.u.* μήκους $= a_0 = h^2/4\pi^2me^2 = 0.52917$ Å (ἀκτὶς Bohr)
1 *a.u.* ἐνεργείας $= e^2/a_0 = 4.3592 \times 10^{-11}$ erg
1 *a.u.* χρόνου $= a_0h/2\pi e^2 = 2.4189 \times 10^{-17}$ sec
κ.λ.π.

Εἰς ἀτομικὰς μονάδας ἡ ἐνέργεια τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου ($-2\pi^2me^4/h^2$) ἔχει τὴν τιμὴν $-1/2$ *a.u.* Δηλ. ἡ ἀτομικὴ μονὰς ἐνεργείας εἶναι τὸ διπλάσιον τῆς ἐνεργείας ἰονισμοῦ τοῦ ἀτόμου τοῦ H.

Ἡ εἰς τὰς κυματικὰς ἐξισώσεις ἀπαντωμένη ἔκφρασις $-h^2/8\pi^2m$ γράφεται ἁπλῶς $-1/2$, ἐὰν αἱ ποσότητες νοοῦνται εἰς ἀτομικὰς μονάδας. Οἱ ὅροι τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας e^2/r γράφονται $1/r$, αἱ κυματικαὶ συναρτήσεις ἁπλουστεύονται ἀναλόγως κ.λ.π.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI

Ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας δεσμοῦ τοῦ H_2^+ κατὰ τὴν ἁπλῆν θεωρίαν MO.

Ἔχομεν πρὸς ὑπολογισμὸν τὸ ὁλοκλήρωμα VII (7)

$$E_+ = \frac{1}{2+2S}\int (1s_a + 1s_b)\cdot \mathbf{H}_t\,(1s_a + 1s_b)\,d\tau \qquad \text{VII(7)}$$

ὅπου $\mathbf{H}_t = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$

Κατὰ τὸ Παράρτημα III, $\mathbf{H}_t(1s_a + 1s_b) = \mathbf{H}_t(1s_a) + \mathbf{H}_t(1s_b)$.

Τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ὅρου, $1/R$, τοῦ ὀφειλομένου εἰς τὴν ἄπωσιν μεταξὺ τῶν πυρήνων δυνάμεθα νὰ διαχωρίσωμεν ἐκ τοῦ λοιποῦ ὑπολογισμοῦ, θεωροῦντες τὸν συνολικὸν Χαμιλτώνειον, $\mathbf{H}_t$, ὡς ἄθροισμα

$$\mathbf{H}_t = \mathbf{H} + 1/R, \text{ ὅπου}$$

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

Ὁ ἁπλούστερος Χαμιλτώνειος, $\mathbf{H}$, ἐκφράζει τὴν κινητικὴν καὶ δυναμικὴν ἐνέργειαν μόνον τοῦ ἠλεκτρονίου. Ἤδη,

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{H}_t(1s_a) &= \mathbf{H}(1s_a) + \frac{1}{R}\cdot(1s_a) \\ \mathbf{H}_t(1s_b) &= \mathbf{H}(1s_b) + \frac{1}{R}\cdot(1s_b) \end{aligned}\right\} = \mathbf{H}_t(1s_a + 1s_b)$$

$$\begin{aligned}(1s_a + 1s_b)\cdot\mathbf{H}_t(1s_a + 1s_b) &= (1s_a)\cdot\mathbf{H}_t\,(1s_a + 1s_b) + (1s_b)\cdot\mathbf{H}_t\,(1s_a + 1s_b) = \\ &= (1s_a)\cdot\mathbf{H}(1s_a) + (1s_a)^2/R + (1s_a)\cdot\mathbf{H}(1s_b) + (1s_a)(1s_b)/R \\ &+ (1s_b)\cdot\mathbf{H}(1s_a) + (1s_a)(1s_b)/R + (1s_b)\cdot\mathbf{H}(1s_b) + (1s_b)^2/R\end{aligned}$$

Οἱ ὅροι 2ος, 4ος, 6ος καὶ 8ος κατὰ τὴν ὁλοκλήρωσιν κατὰ μέρη θὰ δώσουν

$$\frac{1}{2+2S}\cdot\frac{1}{R}\left[\int(1s_a)^2\,d\tau+\int(1s_b)^2\,d\tau+2\int(1s_a)(1s_b)\,d\tau\right]$$

Τὰ ἐντὸς τῆς ἀγκύλης δύο πρῶτα ὁλοκληρώματα ἐκφράζουν τὴν συνθήκην κανονικοποιήσεως τῶν $1s_a$ καὶ $1s_b$ καί, ἑπομένως, ἰσοῦνται ἕκαστον πρὸς τὴν μονάδα, τὸ δὲ τρίτον εἶναι τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως, S. Ἑπομένως ἡ τελευταία αὕτη σχέσις εἶναι:

$$\frac{1}{2+2S}\cdot\frac{1}{R}\left[1+1+2S\right]=\frac{1}{R}$$

Διὰ τὰ λοιπὰ τέσσαρα ὁλοκληρώματα εἶναι εὔκολον νὰ δειχθῇ ὅτι,

$$\int(1s_a)\cdot\mathbf{H}(1s_a)\,d\tau=\int(1s_b)\cdot\mathbf{H}(1s_b)\,d\tau=\alpha$$

καὶ $$\int(1s_a)\cdot\mathbf{H}(1s_b)\,d\tau=\int(1s_b)\cdot\mathbf{H}(1s_a)\,d\tau=\beta$$

Οὕτω, διὰ τὰ α ἔχομεν,

$$\mathbf{H}(1s_a)=\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}\right)\cdot(1s_a)-\frac{1}{r_b}\cdot(1s_a)$$

ὅπου παρατηροῦμεν ἀμέσως ὅτι ἡ ἔκφρασις $\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}\right)(1s_a)$ σημαίνει δρᾶσιν τοῦ ἀκριβοῦς Χαμιλτωνείου ἑνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου (τοῦ A) ἐπὶ μιᾶς ἀκριβοῦς ἰδιοσυναρτήσεως τοῦ αὐτοῦ ἀτόμου καὶ συγκεκριμένως τῆς θεμελιώδους. Κατὰ τὰ γνωστὰ (πρβλ. σελ. 32), τὸ ἀποτέλεσμα πρέπει νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ ἰδιοσυνάρτησις πολλαπλασιασμένη ἐπὶ τὴν ἀντίστοιχον ἰδιοτιμήν. Ἡ ἰδιοτιμή, ἐν προκειμένῳ, εἶναι ἡ θεμελιώδης ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου τοῦ ὑδρογόνου τῆς ὁποίας ἡ τιμή, εἰς ἀτομικὰς μονάδας ἐνεργείας, εἶναι $-1/2$. Ἄρα,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}\right)(1s_a)=-\frac{1}{2}(1s_a)$$

καὶ $$\int(1s_a)\cdot\mathbf{H}(1s_a)\,d\tau=-\frac{1}{2}\int(1s_a)^2\,d\tau-\int\frac{(1s_a)^2}{r_b}\,d\tau$$

λόγῳ δὲ τοῦ ὅτι ἡ $1s_a$ εἶναι κανονικοποιημένη, ἔχομεν ἐν τέλει,

$$\int(1s_a)\cdot\mathbf{H}(1s_a)\,d\tau=-\frac{1}{2}-\int\frac{(1s_a)^2}{r_b}\,d\tau$$

Διὰ τὸ δεύτερον ὁλοκλήρωμα ἀκριβῶς ὁμοίως εὑρίσκομεν,

$$\int(1s_b)\cdot\mathbf{H}(1s_b)\,d\tau=-\frac{1}{2}-\int\frac{(1s_b)^2}{r_a}\,d\tau$$

Λόγῳ τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου εἶναι προφανὴς ἡ ἰσότης,

$$\int \frac{(1s_a)^2}{r_b}\, d\tau = \int \frac{(1s_b)^2}{r_a}\, d\tau$$

διότι κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν δύο τούτων ὁλοκληρωμάτων εἰς ἕκαστον στοιχεῖον χώρου τοῦ ἑνὸς θὰ ἀντιστοιχῇ ἓν τοῦ ἑτέρου, διὰ τὰ ὁποῖα αἱ τιμαὶ τῶν ἀντιστοίχων συναρτήσεων καὶ ἀποστάσεων θὰ εἶναι ἴσαι.

Οὕτω διαπιστοῦμεν τὴν ἰσότητα τῶν ὁλοκληρωμάτων Coulomb, α. Ἤδη ὁ ἀναγνώστης δύναται νὰ ἐπαναλάβῃ κατὰ γράμμα τὰ ἀνωτέρω, πρὸς ἀπόδειξιν τῆς ἰσότητος μεταξὺ τῶν ὁλοκληρωμάτων συντονισμοῦ, β. Τὸ ἀποτέλεσμα θὰ εἶναι

$$\beta = -\frac{1}{2} S - \int \frac{(1s_a)(1s_b)}{r_a}\, d\tau$$

Ἐν τέλει, τὸ ὁλοκλήρωμα VII (7) ἀναπτύσσεται εἰς

$$E_+ = \frac{1}{2+2S}(2\alpha + 2\beta) + \frac{1}{R} = \frac{\alpha+\beta}{1+S} + \frac{1}{R}$$

μὲ τὰ ἐπὶ μέρους ἀναπτύγματα τῶν α καὶ β ὡς ἀνωτέρω.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII

Ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας δεσμοῦ εἰς τὸ μόριον H_2 κατὰ Heitler - London.

A. ***Κανονικοποίησις τῆς συναρτήσεως ψ' ὅπου,***

$$\psi' = 1s_a(1) \cdot 1s_b(2) + 1s_a(2) \cdot 1s_b(1)$$

$$\int (\psi')^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 = \int [1s_a(1)]^2 \cdot d\tau_1 \cdot \int [1s_b(2)]^2 \cdot d\tau_2$$

$$+ \int [1s_a(2)]^2 \cdot d\tau_2 \cdot \int [1s_b(1)]^2 \cdot d\tau_1$$

$$+ 2 \int 1s_a(1) \cdot 1s_b(1) \cdot d\tau_1 \cdot \int 1s_a(2) \cdot 1s_b(2) \cdot d\tau_2 = \frac{1}{N^2}$$

Αἱ συναρτήσεις $1s_a$ καὶ $1s_b$ εἶναι ἤδη κανονικοποιημέναι. Ἄρα, $\int [1s_a(1)]^2 \, d\tau_1 = 1$ κλπ. Τὰ τελευταῖα δύο ὁλοκληρώματα εἶναι τὸ γνωστὸν ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως, S, ἐκπεφρασμένον εἰς τὰς συντεταγμένας τοῦ ὑπ' ἀρ. 1 καὶ τοῦ ὑπ' ἀρ. 2 ἠλεκτρονίου ἀντιστοίχως. Ἀλλὰ ἡ τιμὴ τοῦ S ἐξαρτᾶται μόνον ἀπὸ τὴν ἀπόστασιν μεταξὺ τῶν πυρήνων. Ἄρα

$$\int 1s_a(1) \cdot 1s_b(1) \cdot d\tau_1 = \int 1s_a(2) \cdot 1s_b(2) \cdot d\tau_2 = S$$

καὶ $$\int (\psi')^2 \, d\tau_1 \, d\tau_2 = 2 + 2 \, S^2 = \frac{1}{N^2}$$

B. ***Ὑπολογισμὸς τῆς συνολικῆς ἐνεργείας $\mathscr{E}$.***

Χρησιμοποιοῦντες τὴν κανονικοποιημένην ψ_{VB+} καὶ τὸν πλήρη Χαμιλτώνειον (VIII, 1) ἔχομεν πρὸς ὑπολογισμόν

$$\mathscr{E} = \int (\psi_{VB+})^* \cdot \mathbf{H} \, \psi_{VB+} \cdot d\tau_1 \, d\tau_2$$

Ἐνταῦθα $$(\psi_{VB+})^* = \psi_{VB+} = N \, \psi'.$$ Ἄρα

$$\mathscr{E} = \frac{1}{2+2S^2} \int \psi' \cdot \mathbf{H}\, \psi'\, d\tau_1\, d\tau_2$$

Ἀναπτύσσομεν :

$$\mathbf{H}\,\psi' = \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}\right)\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right]$$
$$+\left(-\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}\right)\cdot\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right]$$
$$+\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}}\right)\left[1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right]$$
$$+\left(-\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}\right)\cdot\left[1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right]$$

Θεωροῦντες τοὺς ὅρους πρῶτον καὶ τρίτον, παρατηροῦμεν ὅτι ὁ τελεστὴς ∇_1 δρᾷ μόνον ἐπὶ συναρτήσεων τῶν συντεταγμένων τοῦ ὑπ' ἀρ. 1 ἠλεκτρονίου, δηλ. ἐπὶ τῶν $1s_a(1)$ καὶ $1s_b(1)$, ὁ δὲ ∇_2 μόνον ἐπὶ τῶν $1s_a(2)$ καὶ $1s_b(2)$. Ἄρα ὁ πρῶτος ὅρος γράφεται,

$$\left[1s_b(2)\right]\cdot\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}}\right)\left[1s_a(1)\right] +$$
$$\left[1s_a(1)\right]\cdot\left(-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}\right)\left[1s_b(2)\right]$$

Γινόμενα ὡς τὸ $\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}}\right)\left[1s_a(1)\right]$ παριστοῦν δρᾶσιν τοῦ Χαμιλτωνείου ἑνὸς ἀτόμου ὑδρογόνου ἐπὶ μιᾶς ἰδιοσυναρτήσεώς του. Τὸ ἀποτέλεσμα πρέπει νὰ εἶναι ἡ ἰδία συνάρτησις πολλαπλασιασμένη ἐπὶ τὴν ἀντίστοιχον ἰδιοτιμήν, ἡ ὁποία ἐν προκειμένῳ εἶναι ἡ ἐνέργεια τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ ἀτόμου H, δηλ. -0.5 *a.u.* Ἤτοι,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}}\right)\left[1s_a(1)\right] = -0.5\left[1s_a(1)\right]$$

Κατόπιν αὐτῶν τῶν παρατηρήσεων, τὸ ἀνάπτυγμα $\mathbf{H}\,\psi'$ ἁπλουστεύεται εἰς

$$\mathbf{H}\,\psi' = -\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2) + 1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right]$$
$$+\,\mathbf{H}'\cdot\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right] + \mathbf{H}''\cdot\left[1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right]$$

ὅπου $\quad \mathbf{H}' = -\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}$

$$\mathbf{H}'' = -\frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}$$

καὶ ὁ πρῶτος ὅρος εἶναι ἁπλῶς $-\psi'$.

Ὅθεν, τὸ ὁλοκλήρωμα $\mathscr{E}$ εἶναι ἄθροισμα τριῶν ὁλοκληρωμάτων ἀντιστοιχούντων εἰς τοὺς τρεῖς ὡς ἄνω ὅρους τοῦ $\mathbf{H}\psi'$:

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{2+2S^2}\int(\psi')^2\, d\tau_1\, d\tau_2$$

$$+\frac{1}{2+2S^2}\int(\psi')\cdot\mathbf{H}'\cdot\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right] d\tau_1\, d\tau_2$$

$$+\frac{1}{2+2S^2}\int(\psi')\cdot\mathbf{H}''\cdot\left[1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right] d\tau_1\, d\tau_2$$

Ὁ πρῶτος ἐκ τῶν τριῶν ὅρων τοῦ $\mathscr{E}$ ἰσοῦται πρὸς -1 *a.u.* λόγῳ τῆς σχέσεως κανονικοποιήσεως τῆς ψ' (-1 εἶναι ἐνταῦθα ἡ ἀδιατάρακτος ἐνέργεια $-2\times 0{,}5$). Ἂς ἀναπτύξωμεν τὸ ὁλοκλήρωμα τοῦ δευτέρου ὅρου:

$$\int\psi'\cdot\mathbf{H}'\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right] d\tau_1\, d\tau_2 =$$

$$\int\mathbf{H}'\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 +$$

$$+\int\mathbf{H}'\cdot 1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\cdot 1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

Ὁμοίως τὸ ὁλοκλήρωμα τοῦ τρίτου ὅρου εἶναι:

$$\int\psi'\cdot\mathbf{H}''\cdot\left[1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right] d\tau_1\, d\tau_2 =$$

$$\int\mathbf{H}''\cdot\left[1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 +$$

$$\int\mathbf{H}''\cdot 1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\cdot 1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

Εἶναι εὔκολον νὰ διαπιστωθῇ ὅτι,

$$\int\mathbf{H}'\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 = \int\mathbf{H}''\cdot\left[1s_a(2)\cdot 1s_b(1)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 = Q.$$

Πρὸς τοῦτο ἀναπτύσσομεν κατὰ τοὺς ὅρους τοῦ $\mathbf{H}'$:

$$\int\mathbf{H}'\left[1s_a(1)\cdot 1s_b(2)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 =$$

$$- \int \frac{1}{r_{1b}} \left[1s_a(1)\right]^2 d\tau_1 \cdot \int \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_2$$

$$- \int \frac{1}{r_{2a}} \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_2 \cdot \int \left[1s_a(1)\right]^2 d\tau_1$$

$$+ \frac{1}{R} \int \left[1s_a(1)\right]^2 d\tau_1 \cdot \int \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_2$$

$$+ \int \frac{1}{r_{12}} \left[1s_a(1)\right]^2 \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_1 \, d\tau_2 =$$

$$= - \int \frac{1}{r_{1b}} \left[1s_a(1)\right]^2 d\tau_1 - \int \frac{1}{r_{2a}} \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_2$$

$$+ \frac{1}{r_{12}} \left[1s_a(1)\right]^2 \left[1s_b(2)\right]^2 \cdot d\tau_1 \cdot d\tau_2 + \frac{1}{R}$$

Τὰ δύο πρῶτα ὁλοκληρώματα εἶναι, προφανῶς, ἴσα μεταξύ των, διότι εἶναι τὸ αὐτὸ ὁλοκλήρωμα (πυρηνικῆς ἕλξεως),

$$q = \int \frac{(1s_a)^2}{r_b} d\tau = \int \frac{(1s_b)^2}{r_a} d\tau$$

ἐκπεφρασμένον εἰς τὰς συντεταγμένας τῶν ὑπ' ἀρ. 1 καὶ 2 ἠλεκτρονίων ἀντιστοίχως (βλ. § VII, **4** καὶ Παράρτ. VI). Ἐφ' ὅσον ὑποθέτομεν ὑδρογονοειδεῖς τὰς συναρτήσεις *1s*, ἡ τιμὴ τοῦ q εἶναι *

$$q = \frac{1}{R} - \left(1 + \frac{1}{R}\right) e^{-2R}$$

Ὥστε μέχρι στιγμῆς ἔχομεν: $\int \mathbf{H}' \left[1s_a(1) \cdot 1s_b(2)\right]^2 d\tau_1 \, d\tau_2 =$

$$- 2q + \frac{1}{R} + \int \frac{1}{r_{12}} \left[1s_a(1)\right]^2 \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_1 \, d\tau_2$$

Ἐὰν ἤδη ἀναπτύξωμεν καθ' ὅμοιον τρόπον τὸ δεύτερον ὁλοκλήρωμα εὑρίσκομεν

$$\int \mathbf{H}'' \cdot \left[1s_a(2) \cdot 1s_b(1)\right]^2 d\tau_1 \, d\tau_2 =$$

$$- 2q + \frac{1}{R} + \int \frac{1}{r_{12}} \left[1s_a(2)\right]^2 \left[1s_b(1)\right]^2 d\tau_1 \, d\tau_2$$

Ἀλλὰ εἶναι προφανὲς ὅτι

---

* Ἐκ τῶν πινάκων C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.* **19**, 1445 (1951).

$$\int \frac{1}{r_{12}} \left[1s_a(1)\right]^2 \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 = \int \frac{1}{r_{12}} \left[1s_a(2)\right]^2 \left[1s_b(1)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 = c$$

διότι τὸ μὲν πρῶτον ὁλοκλήρωμα ὑποννοεῖ ὅτι τὸ ὑπ' ἀρ. 1 ἠλεκτρόνιον ἀνήκει εἰς τὸν πυρῆνα A καὶ τὸ 2 εἰς τὸν B, τὸ δὲ δεύτερον ἀντιθέτως, ἐκφράζουν δὲ ἀμφότερα τὴν ἐνέργειαν ἀπώσεως μεταξὺ δύο τοιούτων ἠλεκτρονιακῶν νεφῶν. Ἡ ἐνέργεια ὅμως αὕτη, τὴν ὁποίαν θὰ συμβολίσωμεν διὰ c, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἀρίθμησιν τῶν δύο ἠλεκτρονίων καὶ κατὰ συνέπειαν, τὰ δύο ὡς ἄνω ὁλοκληρώματα πρέπει νὰ εἶναι ἴσα.

Κατόπιν τούτου πρέπει νὰ εἶναι ἴσα καὶ τὰ ὁλοκληρώματα Q μεταξύ των καὶ ἕκαστον ἴσον πρὸς

$$Q = -2q + \frac{1}{R} + c$$

Ἡ τιμὴ τοῦ c συναρτήσει τῆς R εἶναι *

$$c = \int \frac{1}{r_{12}} \left[1s_a(1)\right]^2 \left[1s_b(2)\right]^2 d\tau_1\, d\tau_2 =$$

$$= \frac{1}{R} - \left(\frac{1}{R} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4} R + \frac{1}{6} R^2\right) e^{-2R}$$

Ἐπανερχόμενοι εἰς τὴν τελευταίαν ἔκφρασιν τῆς $\mathscr{E}$, ἁπλοποιοῦμεν ταύτην ὡς ἑξῆς:

$$\mathscr{E} = -1 + \frac{1}{2+2S^2}\left[2Q + \int \mathbf{H}' \cdot 1s_a(1) \cdot 1s_b(2) \cdot 1s_a(2) \cdot 1s_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2 \right.$$
$$\left. + \int \mathbf{H}'' \cdot 1s_a(1) \cdot 1s_b(2) \cdot 1s_a(2) \cdot 1s_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2\right]$$

Ἐξ ἴσου εὐκόλως δυνάμεθα νὰ διαπιστώσωμεν ὅτι τὰ ἐντὸς τῆς ἀγκύλης δύο ὁλοκληρώματα εἶναι ἴσα μεταξύ των. Ταῦτα συμβολίζομεν διὰ J. Ἂς λάβωμεν τὸ πρῶτον καὶ ἂς ἀναπτύξωμεν κατὰ τοὺς ὅρους τοῦ $\mathbf{H}'$:

$$\int \mathbf{H}' \cdot 1s_a(1) \cdot 1s_b(2) \cdot 1s_a(2) \cdot 1s_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2 =$$
$$- \int \frac{1}{r_{1b}} 1s_a(1) \cdot 1s_b(1)\, d\tau_1 \cdot \int 1s_b(2) \cdot 1s_a(2)\, d\tau_2$$
$$- \int \frac{1}{r_{2a}} 1s_a(2) \cdot 1s_b(2)\, d\tau_2 \cdot \int 1s_a(1) \cdot 1s_b(1)\, d\tau_1$$
$$+ \frac{1}{R} \int 1s_a(1) \cdot 1s_b(1)\, d\tau_1 \cdot \int 1s_b(2) \cdot 1s_a(2)\, d\tau_2$$

$$+\int \frac{1}{r_{12}} \; 1s_a(1) \cdot 1s_b(1) \cdot 1s_a(2) \cdot 1s_b(2) \; d\tau_1 \, d\tau_2 =$$

$$-2q' \cdot S + \frac{S^2}{R} + c' = J$$

ὅπου, S τὸ ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως, q' τὸ ὁλοκλήρωμα πυρηνικῆς ἕλξεως (βλ. σελ. 158),

$$q' = \int \frac{1}{r_{1b}} \; 1s_a(1) \cdot 1s_b(1) \; d\tau_1 = \int \frac{1}{r_{2a}} \; 1s_a(2) \cdot 1s_b(2) \; d\tau_2$$

καὶ c′ τὸ ὁλοκλήρωμα ἠλεκτρονιακῆς ἀπώσεως—ἀνταλλαγῆς:

$$c' = \int \frac{1}{r_{12}} \; 1s_a(1) \cdot 1s_b(1) \cdot 1s_a(2) \cdot 1s_b(2) \; d\tau_1 \, d\tau_2$$

Ἐὰν ἀναπτύξωμεν τὸ δεύτερον ἐκ τῶν ὁλοκληρωμάτων J κατὰ τοὺς ὅρους τοῦ **H**″ εὑρίσκομεν ἀκριβῶς τὰς ἰδίας ἐκφράσεις.

Ἡ εἰς τὴν βιβλιογραφίαν * ἀνευρισκομένη τιμὴ τοῦ c' συναρτήσει τῆς R εἶναι (εἰς ἀτομ. μονάδας):

R	c'	R	c'
0.0	0.625 000	4.0	0.015 627
1.0	0.436 651	4.5	0.007 714
1.5	0.296 835	5.0	0.003 717
2.0	0.184 156	6.0	0.000 814
2.5	0.106 622	7.0	0.000 168
3.0	0.058 508	8.0	0.000 033
3.5	0.030 766	10.0	0.000 001

Ὥστε, ἐν τέλει, ἡ ὑπολογιζομένη ἐνέργεια βάσει τῆς δοκιμαστικῆς συναρτήσεως ψ_{VB+} εἶναι,

$$\mathscr{E} = -1 + \frac{Q + J}{1 + S^2} \quad a.\,u.$$

ὅπου Q, J καὶ S εἶναι συναρτήσεις τῆς R ὡς ἀνωτέρω.

---

* J.O. Hirschfelder and J. W. Linnett, *J. Chem. Phys.* **18**, 130 (1950).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VIII

Σακουλική μορφή τοῦ προβλήματος τῶν γραμμικῶν συνδυασμῶν.

Ἔστω ὅτι ἔχομεν πρὸς συνδυασμὸν τὰ ἀτομικὰ τροχιακὰ φ_1 καὶ φ_2 ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἢ διαφορετικῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ζητοῦνται αἱ καλύτεραι τιμαὶ τῶν συντελεστῶν c_1 καὶ c_2,

$$\psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

Αὗται προσδιορίζονται ἐκ τοῦ συστήματος τῶν ἐξισώσεων,

$$\partial \mathscr{E}/\partial c_1 = 0 \text{ καὶ } \partial \mathscr{E}/\partial c_2 = 0$$

ὅπου

$$\mathscr{E} = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau} \qquad \text{(I)}$$

Οἱαδήποτε καὶ ἂν εἶναι ἡ μορφὴ τοῦ Χαμιλτωνείου τοῦ προβλήματος, οὗτος εἶναι πάντοτε γραμμικὸς τελεστής. Ἄρα (βλ. Παραρτ. III)

$$\mathbf{H} \psi = c_1 \mathbf{H} \varphi_1 + c_2 \mathbf{H} \varphi_2$$

καὶ

$$\psi \mathbf{H} \psi = c_1^2 \varphi_1 \mathbf{H} \varphi_1 + c_1 c_2 \varphi_1 \mathbf{H} \varphi_2 + c_1 c_2 \varphi_2 \mathbf{H} \varphi_1 + c_2^2 \varphi_2 \mathbf{H} \varphi_2$$

Ἐὰν χρησιμοποιήσωμεν τὸν συμβολισμὸν μητροστοιχείων IV, **2** (18) (σελ. 57), ἤτοι,

$$(1 \mathbf{H} 1) = \int \varphi_1 \mathbf{H} \varphi_1 \, d\tau$$

$$(1 \mathbf{H} 2) = \int \varphi_1 \mathbf{H} \varphi_2 \, d\tau$$

. . . . . .

ὁ ἀριθμητὴς τῆς παραστάσεως (I) θὰ εἶναι,

$$A = c_1^2 (1 \mathbf{H} 1) + c_1 c_2 \left[(1 \mathbf{H} 2) + (2 \mathbf{H} 1) \right] + c_2^2 (2 \mathbf{H} 2)$$

Ὁ παρονομαστὴς εἶναι:

$$\Pi = \int \psi^2 \, d\tau = c_1^2 \int \varphi_1^2 \, d\tau + 2 c_1 c_2 \int \varphi_1 \varphi_2 \, d\tau + c_2^2 \int \varphi_2^2 \, d\tau$$

Ὁλοκληρώματα τοῦ τελευταίου τύπου συμβολίζομεν ὡς ἑξῆς:

$$S_{11} = \int \varphi_1^2 \, d\tau$$

$$S_{22} = \int \varphi_2^2 \, d\tau$$

$$S_{12} = \int \varphi_1 \cdot \varphi_2 \, d\tau$$

. . . . . .

Προφανῶς τὰ S_{11} καὶ S_{22} θὰ ἰσοῦνται πρὸς τὴν μονάδα, ἐὰν αἱ συναρτήσεις φ_1 καὶ φ_2 εἶναι κανονικοποιημέναι, τὸ δὲ S_{12} εἶναι τὸ γνωστὸν ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως. Ἄρα

$$\Pi = c_1^2 \cdot S_{11} + 2c_1 c_2 \cdot S_{12} + c_2^2 \cdot S_{22}$$

Ἵνα μηδενίσωμεν τὴν παράγωγον τῆς $\mathscr{E}$ ὡς πρὸς c_1, ἀρκεῖ νὰ θέσωμεν

$$\Pi \cdot (\partial A/\partial c_1) - A(\partial \Pi/\partial c_1) = 0$$

ἤ, ἐὰν διαιρέσωμεν διὰ Π

$$\frac{\partial A}{\partial c_1} - \mathscr{E} \frac{\partial \Pi}{\partial c_1} = 0 \qquad (\mathrm{II}_1)$$

Ὁμοίως, ἐκ τοῦ μηδενισμοῦ τῆς παραγώγου ὡς πρὸς c_2 θὰ ἔχωμεν,

$$\frac{\partial A}{\partial c_2} - \mathscr{E} \frac{\partial \Pi}{\partial c_2} = 0 \qquad (\mathrm{II}_2)$$

Μία σημαντικωτάτη ἰδιότης τοῦ Χαμιλτωνείου τελεστοῦ εἶναι ὅτι οὗτος εἶναι Ἑρμίτειος. Ὡς Ἑρμίτειος χαρακτηρίζεται ἕνας τελεστὴς **G**, ἐὰν δι' αὐτὸν ἰσχύουν σχέσεις ὡς

$$\int \varphi^* (\mathbf{G}\, \chi) \, d\tau = \int \chi \, (\mathbf{G}^* \, \varphi^*) \, d\tau$$

διὰ συναρτήσεις φ καὶ χ συνεχεῖς, μονοτίμους καὶ πεπερασμένας. Ἐκ τῆς ἰδιότητος ταύτης προκύπτουν ἰσότητες μεταξὺ τῶν ὡς ἄνω ὁλοκληρωμάτων ὡς $(1\,\mathbf{H}\,2) = (2\,\mathbf{H}\,1)$ κλπ.

Παραγωγίζοντες τὰς ἐκφράσεις A καὶ Π καὶ ἐφαρμόζοντες τὰς σχέσεις (II_1) καὶ (II_2) εὑρίσκομεν

$$2c_1(1\,\mathbf{H}\,1) + 2c_2(1\,\mathbf{H}\,2) - E(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12}) = 0$$

$$2c_1(2\,\mathbf{H}\,1) + 2c_2(2\,\mathbf{H}\,2) - E(2c_1 S_{21} + 2c_2 S_{22}) = 0$$

ὅπου ἐγένετο ἐπίσης χρῆσις τῆς προφανοῦς ἰσότητος $S_{12} = S_{21}$. Τὸ σύστημα τῶν δύο ἐξισώσεων ἰσχύει εἰς τὸ ἐλάχιστον τῆς ἐνεργείας. Διὰ τοῦτο ἐτέθη τὸ σύμβολον E ἀντὶ τοῦ $\mathscr{E}$.

Εἰς τὸ σύστημα τοῦτο, τὸ ὁποῖον ἁπλοποιούμενον γράφεται

$$\left[(1\,\mathbf{H}\,1) - E\,S_{11}\right]c_1 + \left[(1\,\mathbf{H}\,2) - E\,S_{12}\right]c_2 = 0$$

$$\left[(2\,\mathbf{H}\,1) - E\,S_{21}\right]c_1 + \left[(2\,\mathbf{H}\,2) - E\,S_{22}\right]c_2 = 0$$

προσδιοριστοῖοι ἄγνωστοι εἶναι οἱ c_1 καὶ c_2. Μία προφανὴς λύσις τοῦ συστήματος εἶναι $c_1 = 0$ καὶ $c_2 = 0$, ὁπότε καὶ $\psi = 0$. Ἡ λύσις αὕτη εἶναι κοινοτοπικὴ διότι μᾶς λέγει ὅτι μία δυνατότης νὰ περιγράφεται τὸ ἠλεκτρόνιον ὑπὸ μοριακοῦ τροχιακοῦ εἶναι νὰ μὴ ὑπάρχῃ ἠλεκτρόνιον!

Ἐνθυμούμεθα ὅτι πρὸς λύσιν ἑνὸς συστήματος n πρωτοβαθμίων ἐξισώσεων μὲ ἰσαρίθμους ἀγνώστους, ἐφαρμόζομεν τὴν μέθοδον τῶν ὁριζουσῶν:

$$\begin{aligned}
\alpha_1 x + \beta_1 y + \ldots\ldots + \omega_1 z &= k_1 \\
\alpha_2 x + \beta_2 y + \ldots\ldots + \omega_2 z &= k_2 \\
\ldots\ldots\ldots\ldots & \\
\alpha_n x + \beta_n y + \ldots\ldots + \omega_n z &= k_n
\end{aligned}$$

$$x = \frac{\begin{vmatrix} k_1 & \beta_1 \ldots\ldots & \omega_1 \\ k_2 & \beta_2 & \omega_2 \\ \vdots & & \vdots \\ k_n & \beta_n \ldots\ldots & \omega_n \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \ldots\ldots & \omega_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \omega_2 \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_n & \beta_n \ldots\ldots & \omega_n \end{vmatrix}}, \qquad y = \frac{\begin{vmatrix} \alpha_1 & k_1 \ldots\ldots & \omega_1 \\ \alpha_2 & k_2 & \omega_2 \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_n & k_n \ldots\ldots & \omega_n \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \ldots\ldots & \omega_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \omega_2 \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_n & \beta_n \ldots\ldots & \omega_n \end{vmatrix}} \quad \text{κ.λ.π.}$$

Εἶναι προφανὲς ὅτι, ἐὰν οἱ σταθεροὶ ὅροι, k, εἶναι ὅλοι μηδέν, αἱ ὁρίζουσαι τῶν ἀριθμητῶν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἀγνώστων θὰ ἔχουν μίαν μηδενικὴν στήλην καὶ ἡ λύσις θὰ εἶναι κοινοτοπικὴ $x = 0$, $y = 0$, ..., $z = 0$.

Δυνάμεθα ὅμως νὰ εὕρωμεν μὴ κοινοτοπικὰς λύσεις ἐὰν εἰσαγάγωμεν μίαν ἀπροσδιοριστίαν, ἐὰν δηλ. θέσωμεν καὶ τὴν ὁρίζουσαν τοῦ παρονομαστοῦ ἴσην μὲ τὸ μηδέν. Ἡ ἀπροσδιοριστία αἴρεται ἐκ τῶν ὑστέρων δεδομένου ὅτι ἔχομεν μίαν ἀνεξάρτητον σχέσιν μεταξύ τῶν ἀγνώστων c_1, c_2 κλπ. δηλ. τὴν συνθήκην κανονικοποιήσεως.

Ὥστε, ἐὰν ἔχωμεν, ὡς ἐν προκειμένῳ, σύστημα ὁμογενῶν γραμ-

μικῶν ἐξισώσεων (δηλ. πρώτου βαθμοῦ μὲ μηδενικοὺς τοὺς σταθεροὺς ὅρους) διὰ νὰ εὕρωμεν λύσεις αὐτοῦ ὀφείλομεν πρῶτον νὰ διερευνήσωμεν ἐὰν ὑπάρχῃ δυνατότης μηδενισμοῦ τῆς ὁριζούσης τῶν συντελεστῶν τῶν ἀγνώστων

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \cdots\cdots & \omega_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \omega_2 \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_n & \beta_n \cdots\cdots & \omega_n \end{vmatrix} = 0$$

Εἰς τὸ ἐν προκειμένῳ παράδειγμα δύο τοιούτων ἐξισώσεων ἡ ὁρίζουσα αὕτη, ἡ ὁποία ὀνομάζεται σαικουλικὴ ὁρίζουσα, εἶναι:

$$\begin{vmatrix} (1\,\mathbf{H}\,1) - \mathrm{E}\,S_{11} & (1\,\mathbf{H}\,2) - \mathrm{E}\,S_{12} \\ (2\,\mathbf{H}\,1) - \mathrm{E}\,S_{21} & (2\,\mathbf{H}\,2) - \mathrm{E}\,S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Δυνατότης μηδενισμοῦ ὑπάρχει πράγματι, καθόσον τὰ στοιχεῖα τῆς ὁριζούσης περιέχουν μίαν παράμετρον, τὴν Ε, τῆς ὁποίας ἡ τιμὴ δύναται νὰ προσδιορισθῇ καταλλήλως.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IX

Ὑπολογισμὸς γραφικῆς παραστάσεως p - ἀτομικοῦ τροχιακοῦ.

Ἔστω τὸ ἀτομικὸν τροχιακὸν $2p_z$ εἰς τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου. Τοῦτο εἰς ἀτομικὰς μονάδας καὶ εἰς πολικὰς συντεταγμένας εἶναι ἡ συνάρτησις ψ (κανονικοποιημένη):

$$\psi = (1/4\sqrt{2\pi}\,)\, r \cdot \cos\vartheta \cdot e^{-r/2}$$

Ζητοῦμεν νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς συντεταγμένας τῶν σημείων τῆς τομῆς ὑπὸ τοῦ ἐπιπέδου XZ μιᾶς ἐπιφανείας, E_i, τοιαύτης ὥστε:

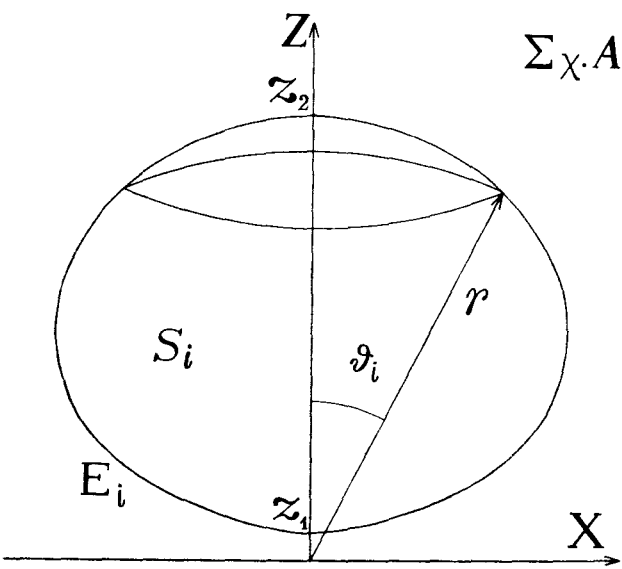
α) Ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας E_i ἡ συνάρτησις ψ ὀφείλει νὰ ἔχῃ τιμὴν σταθερὰν ἔστω ψ_i.

β) Τὸ ὁλοκλήρωμα S_i ὀφείλει νὰ ἔχῃ τιμὴν δεδομένην (π.χ. 0.5 ἢ 0.9). Ἡ ὁλοκλήρωσις νοεῖται εἰς τὸν χῶρον τὸν ὁποῖον περικλείει ἡ ἐπιφάνεια E_i

$$S_i = \iiint\limits_{E_i} \psi^2 \, dxdydz$$

Παρατηροῦμεν ὅτι, λόγῳ τῆς συμμετρίας τῆς ψ, ἡ ἐπιφάνεια E_i ἔχει ἐπίσης ὡς ἄξονα συμμετρίας τὸν Z, ὁ ὁποῖος τὴν συναντᾶ εἰς δύο σημεῖα, z_1 καὶ z_2 μὲ $z_1 < z_2$ (σχ. A). Ἐπὶ τῶν σημείων αὐτῶν ἡ ψ ἔχει προφανῶς τὴν τιμὴν ψ_i. Ἡ τιμή, ψ_z, τῆς ψ ἐπὶ τῶν σημείων τοῦ ἄξονος τῶν Z φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα B. Ἐπειδὴ $\psi_{z_1} = \psi_{z_2} = \psi_i$, ἡ z_2 θὰ εἶναι συνάρτησις τῆς z_1.

Ὅθεν ἀρκεῖ νὰ ἐκφράσωμεν τὸ S_i ὡς συνάρτησιν τῆς z_1 (ἢ τῆς z_2). Κατόπιν δίδοντες τὴν ἐπιθυμητὴν τιμὴν εἰς τὸ S_i θὰ προσδιορίζωμεν τὰς z_1 καὶ z_2, ἐξ αὐτῶν τὴν ψ_i καὶ θέτοντες $\psi = \psi_i$, θὰ ἔχωμεν τὴν συνάρτησιν $\vartheta = f(r)$ τῆς ζητουμένης τομῆς. Εἰς τὴν πρᾶξιν, ὡς θὰ ἴδωμεν, παρουσιάζεται μία δυσχέρεια ἐκ τοῦ ὅτι ἡ z_2 εἶναι πολύπλοκος συνάρτησις τῆς z_1, ὡς κατωτέρω:



Ἡ συνάρτησις ψ_z προκύπτει ἐκ τῆς ψ, ἐὰν θέσωμεν $\vartheta = 0$, ὁπότε $r = z$:

$$\psi_z = (1/4\sqrt{2\pi}) \cdot z \cdot e^{-z/2}$$

Θέτοντες πρῶτον $z = z_2$ καὶ $\psi_z = \psi_i$ καὶ κατόπιν $z = z_1$ καὶ ὁμοίως $\psi_z = \psi_i$ καὶ διαιροῦντες λαμβάνομεν

$$\frac{z_2}{z_1} = e^{(z_2 - z_1)/2}$$

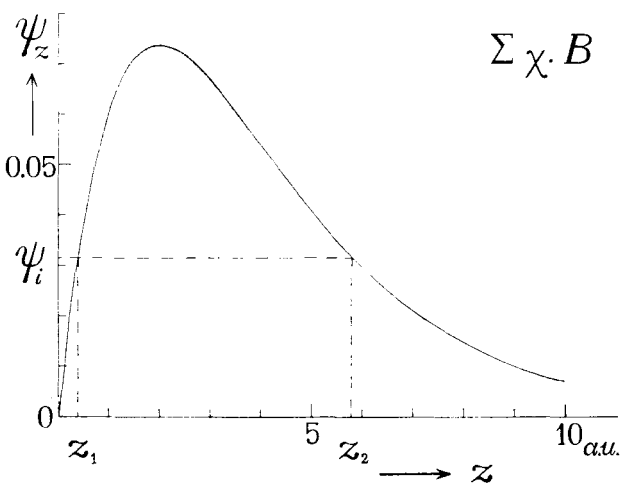
Ἡ ὁλοκλήρωσις εἶναι προτιμώτερον νὰ γίνῃ εἰς πολικὰς συντεταγμένας. Ὁ μετασχηματισμὸς τοῦ γινομένου $dx\,dy\,dz$ εἰς πολικὰς συντεταγμένας εἶναι (Eyring[2] σελ. 367):

$$dx\,dy\,dz = r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$$

Ὅρια ὁλοκληρώσεως: Ἡ ὁλοκλήρωσις ὡς πρὸς τὴν γωνίαν φ ἀπὸ 0 μέχρι 2π (σχ. 6, σελ. 33), ὑπὸ r καὶ ϑ σταθερά, εἶναι εὔκολος λόγῳ τῆς σταθερᾶς τιμῆς τῆς ψ κατὰ μῆκος περιφερείας κύκλου περὶ τὸν ἄξονα τῶν Z. Ἐν συνεχείᾳ, ὑπὸ σταθερὸν r, ὁλοκληροῦμεν ὡς πρὸς τὴν γωνίαν ϑ ἀπὸ 0 μέχρι τῆς τιμῆς ϑ_i (σχ. A), ἡ ὁποία εἶναι συνάρτησις τῆς r. Τὴν συνάρτησιν ταύτην εὑρίσκομεν, προφανῶς, ἐὰν θέσωμεν $\psi = \psi_i$:

$$\cos\vartheta_i = \frac{\psi_i \cdot 4\sqrt{2\pi}}{r \cdot e^{-r/2}}$$

Ἐν τέλει, ὁλοκληροῦμεν ὡς πρὸς r ἀπὸ z_1 μέχρι z_2.



$$S_i = \frac{1}{16 \cdot 2\pi} \iiint\limits_{E_i} r^2 \cdot \cos^2 \vartheta \cdot e^{-r} \cdot r^2 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

$$32\pi \cdot S_i = \int_{z_1}^{z_2} r^4 \cdot e^{-r} \cdot dr \int_0^{\vartheta_i} \cos^2\vartheta \cdot \sin\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$-16 S_i = \int_{z_1}^{z_2} r^4 e^{-r} \, dr \int_1^{\cos \vartheta_i} \cos^2 \vartheta \, d(\cos \vartheta) =$$

$$= \int_{z_1}^{z_2} r^4 \cdot e^{-r} \, dr \cdot \frac{1}{3} \left[\cos^3 \vartheta_i - 1\right] = \frac{1}{3} \int_{z_1}^{z_2} r^4 e^{-r} \frac{\psi_i^3 \, 4^3 (2\pi)^{3/2}}{r^3 \cdot e^{-3r/2}} \, dr$$

$$-\frac{1}{3} \int_{z_1}^{z_2} r^4 e^{-r} \, dr = \frac{1}{3} \psi_i^3 \, 64 \, (2\pi)^{3/2} \int_{z_1}^{z_2} r \cdot e^{r/2} \, dr -$$

$$\frac{1}{3} \int_{z_1}^{z_2} r^4 e^{-r} \, dr$$

Εἰς πίνακας ὁλοκληρωμάτων (Eyring[2], σελ. 388) ἀνευρίσκομεν τὰ ἀόριστα ὁλοκληρώματα,

$$\int r e^{r/2} \, dr = (2r - 4) e^{r/2} + C$$

$$-\int r^4 e^{-r} \, dr = (r^4 + 4r^3 + 12r^2 + 24r + 24) e^{-r} + C$$

Ἀφ' ἑτέρου ἔχομεν

$$\psi_i = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} z_1 \cdot e^{-z_1/2} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} z_2 e^{-z_2/2}$$

Ἄρα, ἡ ὁλοκλήρωσις ὡς πρὸς r θὰ δώσῃ:

$$-48 S_i = \psi_i^3 \, 64 (2\pi)^{3/2} \left[(2z_2 - 4) e^{z_2/2} - (2z_1 - 4) e^{z_1/2}\right] +$$

$$(z_2^4 + 4z_2^3 + 12z_2^2 + 24z_2 + 24) e^{-z_2} - (z_1^4 + 4z_1^3 + 12z_1^2 + 24z_1 + 24) e^{-z_1}$$

Μετὰ δὲ τὴν ἀντικατάστασιν τῆς τιμῆς τοῦ ψ_i καὶ τὰς ἁπλοποιήσεις λαμβάνομεν,

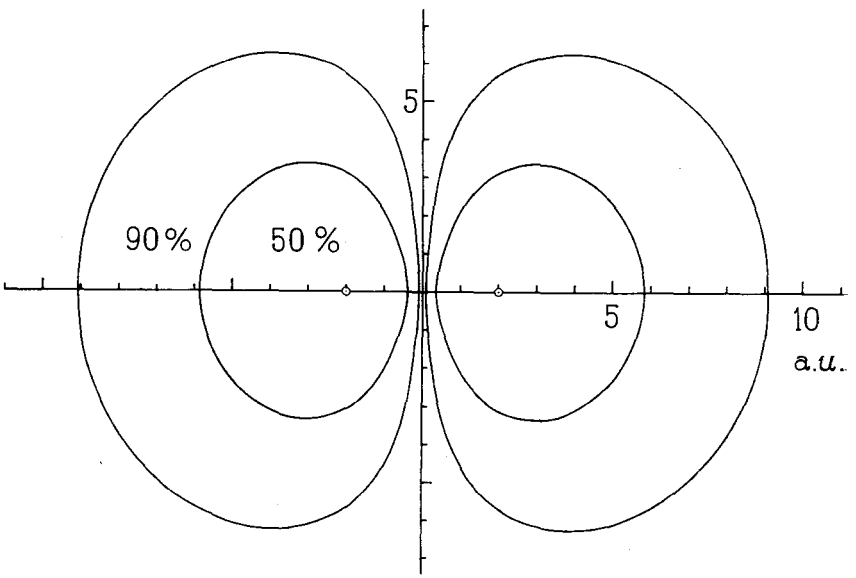
$$2S_i = \left(\frac{1}{8} z_1^4 + \frac{1}{2} z_1^2 + z_1 + 1\right) e^{-z_1} - \left(\frac{1}{8} z_2^4 + \frac{1}{2} z_2^2 + z_2 + 1\right) e^{-z_2}$$

Ἡ ὡς ἄνω ὁλοκλήρωσις ἐγένετο ἐντὸς τοῦ θετικοῦ μόνον λωβοῦ τῆς ἰσοπιθάνου ἐπιφανείας E_i, καὶ S_i εἶναι ἡ πιθανότης τοῦ ἠλεκτρονίου νὰ εὑρεθῇ ἐντὸς αὐτοῦ. Ἀλλ' ὡς γνωστὸν ἡ ἰσοπίθανος ἐπιφάνεια ἔχει καὶ τὸν ἀρνητικὸν λωβὸν ($-\psi_i$). Ὅθεν δι' ἀμφοτέρους τοὺς λωβοὺς ἡ πιθανότης εἶναι $2S_i$.

Κατὰ τὴν τελευταίαν ὡς ἄνω σχέσιν, δὲν εἶναι δυνατόν, ὡς εἴπο-

μεν καὶ προηγουμένως, νὰ προσδιορίσωμεν τὴν τιμὴν ψ_i ἐκ τῆς δεδομένης τιμῆς τοῦ S_i. Τὸ ἀντίστροφον, ὅμως, εἶναι εὔκολον. Θέτομεν μίαν δοκιμαστικὴν τιμὴν εἰς τὸ ψ_i, ἐκ τοῦ σχήματος Β εὑρίσκομεν τὰ z_1 καὶ z_2 καὶ ἐξ αὐτῶν τὴν ἀντίστοιχον τιμὴν τοῦ S_i. Τὸ αὐτὸ δὲ ἐπαναλαμβάνομεν ἕως ὅτου εὕρωμεν τὴν ἐπιθυμητὴν τιμὴν τοῦ S_i. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον, διὰ δύο τιμὰς πιθανότητος, 50 % καὶ 90 %, εὑρέθησαν αἱ κάτωθι ἀντίστοιχοι τιμαί:

ψ_i	z_1	z_2	$2S_i$
0.0094876	0.1000	9.128	0.9000
0.0315456	0.3838	5.828	0.5000



Σχ. Γ. Ἀκριβὴς μορφὴ κατὰ μῆκος τομῆς δύο ἰοοπιθάνων ἐπιφανειῶν (διὰ πιθανότητα 50 % καὶ 90 %) $2p$ - ἀτομικοῦ τροχιακοῦ ἀτόμου ὑδρογόνου.

Ἐν συνεχείᾳ θέτοντες εἰς τὴν δοθεῖσαν συνάρτησιν $\psi = \psi_i$ καὶ $r \cdot \cos\vartheta = z$ λαμβάνομεν,

$$z = 4\sqrt{2\pi} \cdot \psi_i \cdot e^{r/2} \text{ καὶ } x = \sqrt{r^2 - z^2}$$

διὰ διαφόρους δὲ τιμὰς τῆς r ἀπὸ z_1 μέχρι z_2, ἔχομεν τὰς συντεταγμένας, z καὶ x, τῶν σημείων τομῆς τῆς ὑπ' ὄψιν ἰσοπιθάνου ἐπιφανείας μετὰ τοῦ ἐπιπέδου XZ. Βάσει τῶν τιμῶν αὐτῶν ἐσχεδιάσθη τὸ σχῆμα Γ.

Τὸ σχῆμα Β παριστᾷ ἐπίσης ἀκριβῶς τὴν συνάρτησιν ψ_z. Παρα-

τηροῦμεν ὅτι ἐπὶ τοῦ ἄξονος, ἡ μεγαλυτέρα ἠλεκτρονιακὴ πυκνότης συναντᾶται εἰς ἀπόστασιν 2 *a. u.* ἀπὸ τοῦ πυρῆνος.

Ὅλοι οἱ ἀριθμητικοὶ ὑπολογισμοὶ ἐγένοντο, ὡς εἶναι εὐνόητον, τῇ βοηθείᾳ ἠλεκτρονικοῦ ὑπολογιστοῦ.

Ἀντιστοιχία ὁρολογίας

anharmonicity : *ἀναρμονικότης*
antibonding : *ἀντιδεσμευτικὸν*
band : *ταινία*
band centre : *κέντρον τῆς ταινίας*
bonding : *δεσμευτικὸν*
branch : *κλάδος*
centrifugal distortion : *φυγόκεντρος παραμόρφωσις*
configuration interaction : *ἀλληλεπίδρασις ἀπεικονίσεων*
continuum : *συνεχὲς*
dissociation energy : *ἐνέργεια διαστάσεως*
exchange integral : *ὁλοκλήρωμα ἀνταλλαγῆς*
force constant : *σταθερὰ δυνάμεως*
hermitian operator : *ἑρμίτειος τελεστὴς*
heteronuclear : *ἑτεροπυρηνικὸς*
homonuclear : *ὁμοπυρηνικὸς*
homopolar : *ὁμοιοπολικὸς*
hybrid : *ὑβρίδιον*
hybridization : *ὑβριδοποίησις*
internuclear : *διαπυρηνικὸς*
molecular orbital : *μοριακὸν τροχιακὸν*
non bonding : *μὴ δεσμευτικὸν*
non crossing rule : *κανὼν τῆς μὴ διασταυρώσεως*
non rigid rotator : *ἐλαστικὸς περιστροφεὺς*
overlap integral : *ὁλοκλήρωμα ὑπερκαλύψεως*
overlapping : *ὑπερκάλυψις*
overtone : *ὑπερτόνος*
potential function : *δυναμικὴ συνάρτησις*
reduced mass : *ἀνηγμένη μᾶζα*
resonance : *συντονισμὸς*
rigid rotator : *μὴ ἐλαστικὸς περιστροφεὺς*
rotation : *περιστροφὴ*
rotational structure : *περιστροφικὴ ὑφή*
trivial solution : *κοινοτοπικὴ λύσις*
valence bond : *δεσμὸς σθένους*

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟΝ*

Α

ἀδιακρίτου, ἀρχὴ εἰς τὸ μόριον H_2: 178
ἀζώτου, μορίου, ἀπεικόνισις: 189
—, —, θεμελιώδης μοριακὴ κατάστασις: 193
—, ὀξειδίου, θεμελιώδης ἀπεικόνισις καὶ μοριακὴ κατάστασις: 198
ἀλληλεπίδρασις ἀπεικονίσεων: 208
ἀναρμονικότης: 226, 228
ἀναρμονικότητος, σταθερά: 229
ἄνθρακος, μονοξειδίου, φάσμα: 262
—, μορίου, ἀπεικόνισις: 188
—, —, θεμελιώδης μοριακὴ κατάστασις: 193
ἀνταλλαγῆς, ὁλοκλήρωμα: 179
ἀντιδεσμευτικὰ μοριακὰ τροχιακά: 161, 203
ἀντισυμμετρικαὶ μοριακαὶ καταστάσεις Σ: 194
ἀντισυμμετρικὸν μοριακὸν τροχιακόν: 167
ἀντισυμμετροποιήσεως, ἀρχή, εἰς τὸ μόριον H_2: 176, 178
ἀπαγόρευσις διασυνδυασμῶν: 247
ἀπεικόνισις: 186
— (βλ. ἀλληλεπίδρασις —)
ἀπώθησις καταστάσεων: 215
ἀρχὴ μεγίστης ὑπερκαλύψεως: 169, 182, 199
— Franck - Condon: 252
ἀτομικὰ τροχιακά, ὑβρίδια: 160, 205
— —, ὑδρογονοειδῆ, εἰς ἀτομικὰς μονάδας: 153
ἀτομικῶν μονάδων, σύστημα: 266
α.μ.: βλ. ἀτομικαὶ μονάδες.

Β

βηρυλλίου, μορίου, ἀπεικόνισις: 188
βορίου, μορίου, ἀπεικόνισις: 188
—, —, θεμελιώδης μοριακὴ κατάστασις: 193
Born-Oppenheimer, προσέγγισις: 145

Γ

g, κατάστασις: 192
γραμμικῶν συνδυασμῶν μέθοδος: βλ. LCAO

Δ

δ: βλ. μοριακὰ τροχιακά: 166
Δ: βλ. συμβολισμὸς μοριακῶν καταστάσεων 189
δεσμευτικὰ μορ. τροχιακά: 161, 203
δεσμικὰ ἐπίπεδα: 163, 168
δεσμοὶ σ, π, δ: 189, 200
δεσμοῦ, ἐνέργεια: 256
— H - Cl, μῆκος: 236
—, ἰοντικὸς χαρακτήρ: 218
—, χημικοῦ ἑρμηνεία: 181
δεσμῶν σθένους, θεωρία: 173
— —, — εἰς διατομικὰ μόρια: 215
— —, — εἰς ἑτεροπυρηνικὰ μόρια: 216
διαστάσεως, ἐνέργεια: 255
διασταύρωσις ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων: 212
διασυνδυασμῶν, ἀπαγόρευσις: 247
διατάραξις εἰς τὸ μόριον H_2: 177
διεγέρσεως, ἐνέργεια: 258
διηγερμέναι καταστάσεις: 194
διπολικὴ ροπή: 197, 220, 226, 231
δονήσεως, ἐνέργεια: 222, 224
—, φάσμα: 226
δονητικῆς ταινίας, περιστροφικὴ ὑφή: 237, 241
δυνάμεως: βλ. σταθερὰ —
δυναμικὴ συνάρτησις: 222, 224, 243

Ε

ἐκφυλισμὸς π - μοριακῶν τροχιακῶν: 169, 190

---

* Μέρους Β'.

ἐλαστικὸς καὶ μή, περιστροφεύς : 234
ἐλλειπτικαὶ συντεταγμέναι : 150
ἐνέργεια δεσμοῦ : 256
— — εἰς τὸ μόριον H_2 : 179, 270
— διαστάσεως : 225
— διεγέρσεως : 258
— δονήσεως : 222, 224
— θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ H_2^+ : 156, 159
— Coulomb : 157
— περιστροφῆς : 230
— συντονισμοῦ : 157, 218
ἑρμίτειος τελεστής : 202, 277
ἑτεροπυρηνικὰ μόρια κατὰ τὴν θεωρίαν VB : 216
—μοριακὰ τροχιακά : 198

Η

ἠλεκτρονιακὸν φάσμα : 242, 244, 251
— — τοῦ CO : 262
ἠλεκτρονιακοῦ φάσματος, κανόνες ἐπιλογῆς : 247
ἠλεκτρονίου, τοποθέτησις ἐπὶ μοριακοῦ τροχιακοῦ : 175
ἠλεκτρονίων, εἴδη κατὰ τὴν θεωρίαν MO : 200
—, — κατὰ τὴν θεωρίαν VB : 216
ἡλίου, μορίου, ἀπεικόνισις : 186

Θ

θεμελιώδης συχνότης : 226
— ταινία τοῦ φάσματος δονήσεως : 227, 241
θεωρία δεσμῶν σθένους : 173
— μοριακῶν τροχιακῶν : 145, 151

Ι

ἰὸν μορίου ὑδρογόνου : 148
ἰοντικὸς χαρακτὴρ δεσμοῦ : 218, 220
ἰσοδύναμα ὑβρίδια : 207
ἰωδίου, ἐνέργεια διαστάσεως : 258
—, φάσμα ἀπορροφήσεως : 246

Κ

κανόνες ἐπιλογῆς διὰ τὸ ἠλεκτρονιακὸν φάσμα : 247
κανονικοποίησις : 154, 197, 206, 270
κανὼν ἐπιλογῆς διὰ τὰς ταινίας τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ φάσματος : 245
— — διὰ τὸ περιστρεφόμενον δίπολον : 232, 239
— — διὰ τὸ φάσμα δονήσεως : 226, 228, 239
— — διὰ τὸν ἐλαστικὸν περιστροφέα : 235
— τῆς μὴ διασταυρώσεως : 211
κβαντικὸς ἀριθμὸς δονήσεως : 225
— — τροχ. στροφορμῆς : 150, 190
κβάντωσις κατευθύνσεως τῆς S : 190
— στροφορμῆς : 231
κέντρον ταινίας : 239
κεφαλὴ ταινίας : 240, 250
κλάδοι P καὶ R : 239
κλάδος Q : 247, 248
κοινοτοπικὴ λύσις : 278
κυματικαὶ συναρτήσεις μορ. H_2 : 182
— — — HCl : 199, 208, 217

Λ

λιθίου, μορίου, ἀπεικόνισις : 188
—, —, θεμελιώδης μοριακὴ κατάστασις : 193
LCAO, μέθοδος : 151, 201

Μ

μὴ δεσμευτικὰ ἠλεκτρόνια : 200
μονάδες, ἀτομικαί : 266
μοριακὰ τροχιακά : 151
— —, ἀντιδεσμευτικά : 161
— — δεσμευτικά : 161
— — διὰ τὸ H_2^+ : 155, 160
— — εἰς ἑτεροπυρηνικὰ διατομικὰ μόρια : 196
— — ὁμοπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου : 171
— — σ καὶ π : 165
μοριακαὶ καταστάσεις τῆς αὐτῆς ἀπεικονίσεως : 195
μοριακῶν σταθερῶν, ὑπολογισμός : 262
μοριακῶν τροχιακῶν, θεωρία : 145
Morse, συνάρτησις : 222

N

νέου, μορίου, ἀπεικόνισις : 189

O

ὁλοκλήρωμα ἀνταλλαγῆς : 179
— ἀπώσεως - ἀνταλλαγῆς : 275
— Coulomb : 157, 179
— πυρηνικῆς ἕλξεως : 158
— συντονισμοῦ : 157
— ὑπερκαλύψεως : 154, 170
ὁμογενῶν γραμμικῶν ἐξισώσεων, σύστημα : 202
ὁμοπυρηνικὰ διατομικὰ μόρια 186
ὀξυγόνου, ἀπορρόφησις : 195
—, μορίου, ἀπεικόνισις : 189
—, —, διηγερμέναι καταστάσεις : 194
—, —, θεμελιώδης μοριακὴ κατάστασις : 194
Oppenheimer : βλ. Born — : 145
ὀρθογωνικότης *sp* — ὑβριδίων : 206
ὁρίζουσα, σαικουλική : 202
οὐρὰ ταινίας : 240, 251

Π

π : βλ. μοριακὰ τροχιακά, δεσμοί —.
Π : βλ. συμβολισμὸς μοριακῶν καταστάσεων,
παραβολὴ Fortrat : 240
περιστροφεὺς ἐλαστικὸς καὶ μή : 234
περιστροφικὴ ἐνέργεια : 231
— σταθερά : 233, 237
— ὑφὴ δονητικῆς ταινίας : 237
πιθαναὶ τιμαὶ διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως : 252
πολλαπλότης : 190, 248
πρόοδος ταινιῶν : 242, 245, 262
πυρηνικῆς ἕλξεως, ὁλοκλήρωμα : 158

P

ροπὴ ἀδρανείας : 231

Σ

σ : βλ. μοριακὰ τροχιακά, δεσμοί —.
Σ : βλ. συμβολισμὸς μοριακῶν καταστάσεων.
Σ καταστάσεων, πολλαπλότης : 248
σαικουλικὴ ὁρίζουσα καὶ ἐξίσωσις : 202
sp - ὑβρίδια : 205
σταθερὰ ἀναρμονικότητος : 229
— δυνάμεως : 224
— — τοῦ δεσμοῦ CO : 264
— — τοῦ δεσμοῦ HCl : 230
—, περιστροφική : 233, 237
— φυγοκέντρου παραμορφώσεως : 235
στροφορμή, ὁλική : 190
— περὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου : 150, 190, 231
—, τροχιακή, συνισταμένη : 190
στροφορμῶν, σύνθεσις : 191
σύγκρισις θεωριῶν VB καὶ MO : 182
σύζευξις ἠλεκτρονίων κατὰ τὴν θεωρίαν VB : 215
συμβολισμὸς μοριακῶν καταστάσεων : 189
— — τροχιακῶν : 166
συμμετρία μοριακῶν καταστάσεων *Σ* : 194
— — τροχιακῶν : 166
— συνδυασμῶν : 169
συνδυασμοὶ ἀτομικῶν τροχιακῶν: 199
— — —, γραμμικοί : βλ. LCAO
συνεχὴς ἀπορρόφησις : 257
συντελεσταὶ ἀναμίξεως : 160, 203, 206
συντονισμός : 164, 218
συντονισμοῦ, ἐνέργεια : 218
—, ὁλοκλήρωμα 157
σύστημα ταινιῶν : 242, 246, 251
σχεδὸν ὁμοπυρηνικὰ μόρια : 198

T

ταινία : 245
ταινίας, ἔντασις : 253
—, βλ. κέντρον, κεφαλή, οὐρὰ—.
ταινιῶν, πρόοδοι καὶ συστήματα : 242, 251
τελεστὴς ἑρμίτειος : 202, 277
τοποθέτησις : βλ. ἠλεκτρονίου—.
τροχιακή : βλ. στροφορμὴ
τροχιακῶν, μοριακῶν, θεωρία : 145, 151

Υ

ὑβρίδια ἀτομικὰ τροχιακά : 160
ὑβριδοποίησις *sp* : 205
ὑδρογόνου, ἰὸν μορίου — : 148
—, μοριακὴ κατάστασις : 192
—, μόριον : 173, 176, 270
ὑδροχλωρίου, δομή : 198, 216
—, φάσμα δονήσεως : 230
—, φάσμα δονήσεως — περιστροφῆς : 241
—, φάσμα περιστροφῆς : 236
ὑπεριῶδες κενοῦ : 196
ὑπερκαλύψεως, ἀρχὴ μεγίστης— : 169
—, ὁλοκλήρωμα : 154
ὑπερκάλυψις *p*-ἀτομικῶν τροχιακῶν : 166
ὑπερτόνοι : 228

u, κατάστασις : 192

Φ

φάσμα ἀπορροφήσεως : 244, 254, 246
— δονήσεως : 226
— ἐκπομπῆς : 244, 255
— ἠλεκτρονιακόν : 242, 244, 251
— — τοῦ CO : 262
— περιστροφῆς : 230
— συνεχές : 257
φάσματος, ἠλεκτρονιακοῦ, κανόνες ἐπιλογῆς : 247
φθορίου, μορίου, ἀπεικόνισις : 189
—, —, θεμελιώδης μοριακὴ κατάστασις : 194
Fortrat, παραβολή : 240
Franck — Condon, ἀρχή : 252
φυγοκέντρου παραμορφώσεως, σταθερά : 235

Χ

Χαμιλτώνειος ἰόντος H_2^+ : 149, 156
— μορίου H_2 : 174
Heitler — London, μέθοδος : 176
χημικὸς δεσμὸς εἰς τὸ ἰὸν H_2^+ : 163
— — εἰς τὸ μόριον H_2 : 181
Hund, κανών, εἰς τὸ μόριον B_2 : 193
—, —, εἰς τὸ μόριον C_2 : 193
—, —, εἰς τὸ μόριον O_2 : 189, 195

ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ

Α' ΜΕΡΟΥΣ

Σελὶς	στοῖχος	ἀντὶ	νὰ γίνῃ :
1	8	Plank	Planck
1	18	Plank	Planck
61	2 ἐκ τῶν κάτω	(σχ. 11)	(σχ. 14)
62	19	σχῆμα 11	σχῆμα 14
93	Πίναξ 27, στήλη 4η		
	στοῖχος 12	0	0*
	τελευταῖος	1	1*
136	προτελευταῖος ἀριστερὰ	opperator	operator

Β' ΜΕΡΟΥΣ

146	20	ἀκίνητα	ἀκίνητοι
155	7 ἐκ τῶν κάτω	ἀποτελεσματικότητα	τὴν ἀποτελεσματικότητα
188	17	Be^2	Be_2
220	27	τήσεως	τήσεις
	28	συναρτήσεως	συναρτήσεις