5. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ - ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΑΕΡΙΩΝ

5. 1. Κινητική ἐνέργεια ἰδανικοῦ ἀερίου

Ἐάν συγκρίνωμεν τήν ἐξίσωσιν (3.19) μέ τήν καταστατικήν ἐξίσωσιν τῶν ἰδανικῶν ἀερίων εὑρίσκομεν:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m\overline{c^2}\right) = nRT = \frac{N}{N_L} RT \qquad (5.1)$$

ὅπου N_L σταθερά Loschmidt.

Ἄρα:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m\overline{c^2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_L} = \frac{3}{2} kT \qquad (5.2)$$

Ἐφ'ὅσον δέ $\bar{E} = N_L \bar{\varepsilon}$, θά εἶναι:

$$\bar{E} = N_L \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} RT \qquad (5.3)$$

Ἄρα ἡ μέση κινητική ἐνέργεια ἑνός mole ἀερίου, εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν, εἶναι περίπου:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \approx \left(\frac{3}{2}\right)(2)(300) = 900 \frac{\text{cal}}{\text{mole}}$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.2) προκύπτει ὅτι μόρια μέ διαφόρους μάζας m_1, m_2, m_3 ἔχουν τήν αὐτήν κινητικήν ἐνέργειαν εἰς τήν αὐτήν θερμοκρασίαν:

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{c_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{c_2^2} = \frac{1}{2} m_3 \overline{c_3^2} = \frac{3}{2} kT$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.2) εἶναι βασικῆς σημασίας καθ'ὅσον ἐκφράζει τήν ἐξάρτησιν τῆς κινητικῆς ἐνεργείας ἀπό τήν θερμοκρασίαν. Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι ἡ θερμοκρασία εἶναι στατιστικόν μέγεθος καί ἀναφέρεται εἰς μεγάλον ἀριθμόν μορίων. Ἐφ'ὅσον ἡ κινητική ἐνέργεια ἑνός ἰδανικοῦ ἀερίου εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς θερμοκρασίας, ἕπεται ὅτι ἡ κινητική ἐνέργεια δέν μεταβάλλεται ὅταν μεταβληθῇ ἡ πίεσις ἤ ὁ ὄγκος αὐτοῦ, ὑπό σταθεράν θερμοκρασίαν. Εἰς τήν περίπτωσιν ἰδανικοῦ ἀερίου ἡ κινητική ἐνέργεια συμπίπτει μέ τήν ἐσωτερικήν ἐνέργειαν αὐτοῦ:

$$\bar{E} = U = f(T)$$

5. 2. Θερμοχωρητικότητες τῶν ἀερίων καί βαθμοί ἐλευθερίας

Δοθέντος ὅτι ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης, ὑπό v = σταθ., εἶναι:

$$c_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad (5.4)$$

βάσει τῆς ἐξισώσεως (5.3) εὑρίσκομεν

$$c_v = \frac{3}{2} R = 2.98 \text{ cal.mol}^{-1}\text{grad}^{-1}$$

Ἡ τιμή αὕτη τῆς c_v παρατηρεῖται εἰς ὅλα τά μονατομικά ἀέρια, ὡς εἶναι τά εὐγενῆ ἀέρια, ἀτμοί ὑδραργύρου, ἀλκαλίων κλπ. Εἰς τήν περίπτωσιν πολυατομικῶν μορίων αἱ τιμαί τῆς θερμοχωρητικότητος c_v εἶναι μεγαλύτεραι. Ἑπομένως συμπεραίνομεν ὅτι εἰς τά μονατομικά μόρια ἡ προσφερομένη, ὑπό σταθερόν ὄγκον, θερμότης προκαλεῖ αὔξησιν τῆς μεταφορικῆς αὐτῶν ἐνεργείας.

Ἐνταῦθα παρίσταται ἀνάγκη νά εἰσαγάγωμεν τήν ἔννοιαν τοῦ βαθμοῦ ἐλευθερίας. Ὁ ἀριθμός τῶν ἀνεξαρτήτων ἀλλήλων τρόπων κινήσεως ἑνός μορίου ἀποτελεῖ τούς καλουμένους βαθμούς ἐλευθερίας. Τά μονατομικά μόρια ἑνός ἀερίου ἔχουν μόνον μεταφορικήν κίνησιν καί συνεπῶς τρεῖς βαθμούς ἐλευθερίας.

Ἡ μέση μεταφορική ἐνέργεια τῶν μορίων ἀναλύεται ὡς πρός τούς τρεῖς ἀνεξαρτήτους ἄξονας συντεταγμένων κατά τούς ὁποίους τό μόριον δύναται νά κινῆται ἐλευθέρως, ἤτοι:

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{1}{2}m\overline{u^2} + \frac{1}{2}m\overline{\upsilon^2} + \frac{1}{2}m\overline{w^2} \qquad (5.5)$$

$$\bar{\varepsilon}_t = \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u + \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_\upsilon + \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_w = \frac{3}{2}kT \qquad (5.6)$$

Ἡ ἀρχή τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας διατυποῦται κατά διαφόρους τρόπους. Οἱαδήποτε ὅμως διατύπωσις καί ἐάν ἐπιλεγῆ, ἡ ἀρχή αὕτη εἰς ὡρισμένας μόνον περιπτώσεις εὑρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ μέ τό πείραμα. Ἡ ἀσυμφωνία ἔγκειται εἰς τό γεγονός ὅτι ἡ ἀρχή αὕτη περιγράφεται συμφώνως πρός τούς νόμους τῆς κλασσικῆς Φυσικῆς, ἡ ὁποία ἀδυνατεῖ νά περιγράφῃ πλήρως τάς μοριακάς ἰδιότητας. Οὕτως οἱ νόμοι τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς ἤρχισαν νά ἐρευνῶνται ὑπό τό πρῖσμα τῆς κβαντικῆς θεωρίας.

Ἡ κινητική ἐνέργεια τῆς μεταφορικῆς κινήσεως μορίου μάζης m, εἰς σύστημα καρτεσιανῶν συντεταγμένων, δίδεται ὑπό τῆς ἐξισώσεως:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2}m\left(u^2 + \upsilon^2 + w^2\right) \qquad (5.7)$$

Ἡ ἀντίστοιχος ἔκφρασις εἰς σφαιρικάς συντεταγμένας (σχ.4.2,α,b, ἐξίσωσις 4.28) εἶναι:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2}m\left(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta\dot{\varphi}^2\right) \qquad (5.8)$$

Αἱ διάφοροι ἐκφράσεις δεικνύουν ὅτι οἱαιδήποτε συντεταγμέναι καί ἐάν χρησιμοποιηθοῦν, ἡ κινητική ἐνέργεια δίδεται ὡς ἄθροισμα τριῶν ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς χρονικῆς παραγώγου τῆς ἀντιστοίχου μεταβλητῆς. Ἔχομεν δηλαδή τρεῖς βαθμούς ἐλευθερίας. Ἡ ἀρχή τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας δύναται νά διατυπωθῆ γενικῶς ὡς ἑξῆς: Ἐάν ἡ ἐνέργεια ἑνός μορίου δύναται νά γραφῆ ὡς ἄθροισμα ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων εἶναι ἀνάλογος τοῦ τε -

τραγώνου τῆς ἀντιστοίχου ἀνεξαρτήτου μεταβλητῆς, ἕκαστος ὅρος συνεισφέρει ἐνέργειαν ἴσην πρός $\frac{1}{2}$ kT εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν. Δηλαδή ἡ ἐνέργεια κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξύ τῶν διαφόρων τρόπων κινήσεως τοῦ μορίου.

Ἡ μέση τιμή τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς μορφῆς τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως V(r). Ὅταν ἡ ἐξάρτησις αὕτη δίδεται δι'ἑνός δευτεροβαθμίου ὅρου, τότε ἡ συνεισφορά τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν εἶναι $\frac{1}{2}$ kT. Τό μόνον σύστημα, εἰς τό ὁποῖον ἡ ἀρχή τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας δύναται νά ἰσχύσῃ καί διά τήν δυναμικήν ἐνέργειαν, εἶναι ὁ κλασσικός ἁρμονικός ταλαντωτής. Εἰς τό σύστημα τοῦτο, καί μόνον εἰς τοῦτο, ἡ μέση δυναμική ἐνέργεια (ὅταν ἡ θέσις ἰσορροπίας λαμβάνεται ὡς ἀρχή τοῦ ἄξονος x) δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως $\frac{1}{2}kx^2$, ὅπου k ἡ σταθερά δυνάμεως καί x ἡ ἀπομάκρυνσις ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας. Εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν ἡ συνεισφορά της εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν εἶναι $\frac{1}{2}$ kT. Συνεπῶς ἡ ὁλική ἐνέργεια ἑνός κλασσικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, ἐν μέρει δυναμική καί ἐν μέρει κινητική (δύο βαθμοί ἐλευθερίας), εἶναι ἴση πρός kT.

Ἡ μέση κινητική ἐνέργεια ἑνός μορίου ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν συνιστῶσαν ταχύτητος u, μολονότι $\bar{u}=0$, ἔχει θετικήν τιμήν:

$$\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m u^2 \, \frac{dN_u}{N} = \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 \, \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 u^2} du$$

$$= \frac{\beta m}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\beta^2 u^2} du \qquad (5.9)$$

Τῇ βοηθείᾳ τοῦ πίνακος (4.1) εὑρίσκομεν:

$$\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u = \frac{\beta m}{2\sqrt{\pi}} \; \frac{1}{2} \; \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^3} = \frac{m}{4\beta^2} = \frac{m}{4} \; \frac{2kT}{m} = \frac{1}{2} kT \qquad (5.10)$$

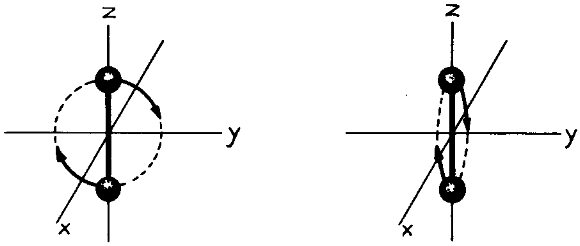
Τό αὐτό ἀποτέλεσμα εὑρίσκομεν καί διά τάς $\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_v$, $\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_w$.

Βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας ἔχομεν:

$$\left(\bar{\varepsilon}_t\right)_u = \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_\upsilon = \left(\bar{\varepsilon}_t\right)_w = \frac{1}{2}kT \qquad (5.11)$$

Κατά συνέπειαν δι'ἕν mole ἀερίου ἔχομεν, κατά βαθμόν ἐλευθερίας, ἐνέργειαν ἴσην πρός $\frac{1}{2}$ RT.

'Εάν τά μόρια τοῦ ἀερίου εἶναι πολυατομικά, τότε ἔχουν, ὡς ἐλέχθη, ἐπί πλέον καί περιστροφικάς καί δονητικάς κινήσεις, αἱ ὁποῖαι προσδίδουν νέους βαθμούς ἐλευθερίας. Εἰς ἕν διατομικόν μόριον ἔχομεν 3 μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας. 'Ομοίως ἔχομεν 2 περιστροφικούς βαθμούς ἐλευθερίας, διότι ἡ ἐνέργεια τῆς περιστροφικῆς κινήσεως εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς γωνιακῆς ταχύτητος περί τούς ἄξονας x καί y ὡς ἐμφαίνεται εἰς τό σχῆμα (5.1):



Σχ.5.1.

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y\omega_y^2 \qquad (5.12)$$

ὅπου I_x, I_y αἱ ροπαί ἀδρανείας καί ω_x, ω_y αἱ γωνιακαί ταχύτητες.

Δέν ὑπάρχει ἐνέργεια περιστροφῆς περί τόν ἄξονα z καθ' ὅσον ἡ ροπή ἀδρανείας ὡς πρός τόν ἄξονα τοῦτον εἶναι πρακτικῶς μηδενική.

Τό διατομικόν μόριον ἔχει καί δύο βαθμούς ἐλευθερίας δονήσεως διότι ἡ ἐνέργεια δονήσεως εἶναι, ὡς ἐλέχθη, τό ἄθροισμα δύο ὅρων. 'Ο πρῶτος ἀναφέρεται εἰς τήν κινητικήν ἐνέργειαν αὐτοῦ καί εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς ταχύτητος τῶν δύο ἀτόμων κατά μῆκος τοῦ ἄξονος, ὁ ὁποῖος συνδέει τούς δύο πυρῆνας τοῦ μορίου. Ὁ δεύτερος ὅρος ἀναφέρεται εἰς τήν δυναμικήν ἐνέργειαν αὐτοῦ καί εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς ἀπομακρύνσεως ἀπό τήν θέσιν ἰσορροπίας. Ἤτοι ἔχομεν:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} mw^2 + \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (5.13)$$

Ἄρα οἱ βαθμοί ἐλευθερίας ἑνός διατομικοῦ μορίου εἶναι ἑπτά.

Εἰς τά τριατομικά μόρια πρέπει νά λάβωμεν ὑπ'ὄψιν τήν διάταξιν τῶν ἀτόμων εἰς τό μόριον. Ἐάν ἡ διάταξις αὐτῶν εἶναι εὐθύγραμμος (εὐθύγραμμα μόρια), ὡς N_2O κλπ., ἔχομεν δύο ἄξονας περιστροφῆς ὡς εἰς τά διατομικά μόρια. Ἐάν ἡ διάταξις εἶναι μή εὐθύγραμμος, ὡς H_2O κλπ., τότε ἔχομεν τρεῖς ἄξονας περιστροφῆς.

Γενικῶς, εἰς ἕν μόριον ἀποτελούμενον ἐκ N ἀτόμων ἔχομεν:

3 μεταφορικούς βαθμούς ἐλευθερίας

2 περιστροφικούς βαθμούς ἐλευθερίας δι'εὐθύγραμμα μόρια

3 περιστροφικούς βαθμούς ἐλευθερίας διά μή εὐθύγραμμα μόρια

2(3N-5) δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας δι'εὐθύγραμμα μόρια

2(3N-6) δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας διά μή εὐθύγραμμα μόρια.

Εἰς ἕν εὐθύγραμμον τριατομικόν μόριον ἔχομεν, κατά μέγιστον, 3+2+2(3N-5)=6N-5=13 βαθμούς ἐλευθερίας. Εἰς ἕν μή εὐθύγραμμον τριατομικόν μόριον ἔχομεν, κατά μέγιστον, 3+3+2(3N-6)=6N-6=12 βαθμούς ἐλευθερίας. Ὁ παράγων 2 εἰς τούς δονητικούς βαθμούς ἐλευθερίας ἐτέθη καθ'ὅσον ἡ δόνησις περιλαμβάνει δύο δευτεροβαθμίους ὅρους.

Ἡ ἀντίστοιχος ἐνέργεια εἶναι: $\frac{3}{2}kT$ διά τήν μεταφορικήν ἐνέργειαν, kT ἤ $\frac{3}{2}kT$ διά τήν περιστροφικήν ἐνέργειαν (εὐθύγραμμα ή μή μόρια) καί $2(3N-5)\frac{kT}{2}=(3N-5)kT$ ή $2(3N-6)\frac{kT}{2}=(3N-6)kT$ διά τήν δονητικήν ένέργειαν. Δοθέντος ότι:

$$c_V=\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

διά μονατομικά μόρια (N=1) έχομεν:

$$c_V= 3\cdot\frac{1}{2}R$$

Δι'εὐθύγραμμα μόρια :

$$c_V= 3\cdot\frac{1}{2}R+2\cdot\frac{1}{2}R+(3N-5)R=\left(3N-\frac{5}{2}\right)R \qquad (5.14)$$

Διά μή εὐθύγραμμα μόρια:

$$c_V= 3\cdot\frac{1}{2}R+3\cdot\frac{1}{2}R+(3N-6)R = (3N-3)R \qquad (5.15)$$

Άρα ή θερμοχωρητικότης c_V τῶν εὐθυγράμμων μορίων εἶναι μεγαλυτέρα τῆς ἀντιστοίχου τῶν μή εὐθυγράμμων μορίων, μέ τόν αὐτόν ἀριθμόν ἀτόμων, διότι έχομεν ένα βαθμόν ἐλευθερίας δονήσεως περισσότερον καί ένα περιστροφικόν βαθμόν ἐλευθερίας ὀλιγώτερον.

5. 3. Θεώρημα ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας

Έστωσαν $x_1, x_2 \ldots x_\nu$ αἱ ἀνεξάρτητοι μεταβληταί τῆς ἐνεργείας ἑνός μορίου. Ἡ ἐνέργεια τούτου δίδεται, ὡς ἐλέχθη ήδη, ὡς ἄθροισμα όρων, έκαστος τῶν ὁποίων εἶναι ἀνάλογος τοῦ τετραγώνου τῆς ἀντιστοίχου μεταβλητῆς, ήτοι:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \alpha_1 x_1^2+\alpha_2 x_2^2+\ldots\\ &= \varepsilon_1+\varepsilon_2+\ldots\end{aligned} \qquad (5.16)$$

Γενικῶς δέ:

$$\varepsilon=\sum_{i=1}^{\nu}\alpha_i x_i^2 \qquad (5.17)$$

Τό ποσοστόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητή

x_i ἔχει τιμήν μεταξύ x_i καί $x_i + dx_i$, εἶναι:

$$\frac{dN_{x_i}}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i} dx_i}{\int e^{-\beta\varepsilon_i} dx_i} \qquad (5.18)$$

ὅπου ε_i ἡ ἐνέργεια ἡ ἀντιστοιχοῦσα είς τήν ἀνεξάρτητον με - ταβλητήν x_i καί $\beta = \frac{1}{kT}$.

Τό ποσοστόν τῶν μορίων, τῶν ὁποίων ἡ ἀνεξάρτητος μεταβλητή x_1 ἔχει τιμήν μεταξύ x_1 καί $x_1 + dx_1$, ἡ μεταβλητή x_2 ἔχει τιμήν μεταξύ x_2 καί $x_2 + dx_2$ κ.ο.κ. εἶναι βάσει τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως:

$$\frac{dN}{N} = \frac{\exp(-\beta\sum_i \varepsilon_i)\ dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu}{\int\ldots\int \exp(-\beta\sum_i \varepsilon_i) dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu} \qquad (5.19)$$

Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν τήν ἀνωτέρω ἐξίσωσιν ὡς καί τήν ἐξίσω - σιν (5.17) εὑρίσκομεν τήν μέσην τιμήν $\bar{\varepsilon}$:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int\ldots\int\left(\sum_{i=1}^{\nu} \alpha_i\ x_i^2\right)\ \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right) dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu}{\int\ldots\int \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right)\ dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu} \qquad (5.20)$$

Ἡ πολλαπλότης τοῦ ὁλοκληρώματος ἀντιστοιχεῖ είς τόν ἀριθμόν τῶν ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν.
Τά ὅρια τῶν ὁλοκληρωμάτων εἶναι $-\infty$ καί $+\infty$.

Ὁ ἀριθμητής τῆς ἐξισώσεως (5.20) συνίσταται ἐκ ν ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων ἔχει τήν μορφήν:

$$\frac{\int\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_j x_j^2\ \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right)\ dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu}{\int\ldots\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta\sum_i \alpha_i x_i^2\right)\ dx_1\, dx_2 \ldots dx_\nu} \qquad (5.21)$$

Τά ὁλοκληρώματα ἀριθμητοῦ καί παρονομαστοῦ τῆς ὡς ἄνω ἐξισώσεως (5.21) ἁπλοποιοῦνται, ἐκτός τοῦ ὁλοκληρώματος ὡς πρός τήν μεταβλητήν x_j, καί οὕτως ἔχομεν:

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_j x_j^2 \, \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j} \qquad (5.22)$$

'Αποδεικνύεται εὐκόλως, βάσει καί τοῦ πίνακος (4.1), ὅτι:

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_j x_j^2 \, \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\beta\alpha_j x_j^2\right) dx_j} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT \qquad (5.23)$$

'Εφ'ὅσον ἡ ἐξίσωσις (5.20) συνίσταται ἐκ ν τοιούτων ὅρων, δύναται νά γραφῆ:

$$\boxed{\bar{\varepsilon} = \nu \frac{1}{2} kT} \qquad (5.24)$$

Δηλαδή, ἕκαστος ἐκ τῶν ν ὅρων τῆς ἐξισώσεως (5.20) συνεισφέρει εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν $\bar{\varepsilon}$ τοῦ μορίου ἐνέργειαν ἴσην πρός $\frac{1}{2}$ kT.

Οὕτω διά τά μονατομικά μόρια ἔχομεν:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

Διά τά εὐθύγραμμα πολυατομικά μόρια:

$$\bar{\varepsilon} = (6N-5)\frac{1}{2} kT$$

Διά τά μή εὐθύγραμμα πολυατομικά μόρια:

$$\bar{\varepsilon} = (6N-6)\frac{1}{2} kT$$

'Η ἐξίσωσις (5.24) ἐκφράζει τήν ἀρχήν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας. 'Η ὁλική λοιπόν ἐνέργεια τῶν μορίων κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξύ τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας. Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι τό θεώρημα τοῦτο ἰσχύει μόνον ὅταν οἱ βαθμοί ἐλευθερίας ἐμφανίζονται εἰς τήν ἐξίσωσιν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας ὡς προσθετέοι περιέχοντες τήν ἀντίστοιχον μεταβλητήν εἰς τήν δευτέραν δύναμιν. 'Ως ἤδη ἐλέχθη ἡ ἀρχή αὕτη εἶναι ἀρχή τῆς κλασσικῆς Φυσικῆς.

5. 4. Σύγκρισις μετά τῶν πειραματικῶν τιμῶν θερμοχωρητικότητος

α) Μονατομικά μόρια

Εἴδομεν ὅτι εἰς τήν περίπτωσιν μονατομικῶν ἀερίων ἡ ἐνέργεια τῶν μορίων εἶναι ἀποκλειστικῶς μεταφορική καί ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης, ὑπό σταθερόν ὄγκον, εἶναι:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R = 2.98 \frac{\text{cal}}{\text{mole.grad}}$$

Ἐκ ταύτης προκύπτει ὅτι ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης, ὑπό σταθερόν ὄγκον, τῶν ἰδανικῶν ἀερίων πρέπει νά εἶναι σταθερά, ἀνεξάρτητος τῆς θερμοκρασίας.
Ἡ γραμμομοριακή θερμοχωρητικότης ὑπό σταθεράν πίεσιν εἶναι:

$$c_p = c_V + R = \frac{5}{2} R = 4.967 \frac{\text{cal}}{\text{mole.grad}}$$

Ὁ λόγος τῶν θερμοχωρητικοτήτων εἶναι:

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{5}{3} = 1.667$$

Δι' ὡρισμένα μονατομικά ἀέρια, ὡς He, Ne, Ar, ἀτμοί Hg, ἀτμοί Na, ὁ λόγος τῶν θερμοχωρητικοτήτων εὑρέθη πολύ πλησίον τῆς τιμῆς 1.67, ὡς ἀπαιτεῖται ὑπό τῆς προηγουμένης σχέσεως.

β) Πολυατομικά μόρια

Δι' ἀέρια συνιστάμενα ἐκ δύο ἤ περισσοτέρων ἀτόμων ὁ λόγος τῶν θερμοχωρητικοτήτων εἶναι μικρότερος τοῦ 1.67, ὑπό συνήθεις συνθήκας, καί αἱ τιμαί τῶν c_V καί c_p εἶναι μεγαλύτεραι τῶν ἀντιστοίχων τῶν μονατομικῶν ἀερίων. Ἡ ὕπαρξις τῆς περιστροφικῆς καί δονητικῆς ἐνεργείας εἰς τά μόρια ταῦτα καί ἡ αὔξησις αὐτῆς μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας εἶναι ὑπεύθυνος διά τήν ἀσυμφωνίαν μεταξύ τῶν πειραματικῶς εὑρισκομένων τιμῶν τῶν θερμοχωρητικοτήτων καί τῶν θεωρητικῶν τοιούτων.

Εἰς ἐπαρκῶς χαμηλάς θερμοκρασίας ἡ ἐπίδρασις τῆς ἐνεργείας περιστροφῆς καί, ἰδιαιτέρως, τῆς ἐνεργείας δονήσεως καθίσταται ἀμελητέα. Τό γεγονός τοῦτο ἐξηγεῖ διατί τό ὑδρογόνον καί τό δευτέριον συμπεριφέρονται ὡς μονατομικά ἀέρια εἰς τήν περιοχήν τῶν 50°K, ἤτοι -220°C. Πιθανῶς καί ἕτερα πολυατομικά μόρια νά ἐδείκνυον τήν αὐτήν συμπεριφοράν, ἀλλά ὑφίστανται ὑγροποίησιν πρίν ἤ ἡ ἐνέργεια τῆς περιστροφῆς καταστῇ ἀμελητέα. Ὡς ἐκ τούτου ἡ ἐλάττωσις τῶν c_p καί c_v εἰς 5 καί 3 $\mathrm{cal.grad^{-1}mole^{-1}}$ ἀντιστοίχως, μολονότι θεωρητικῶς δυνατή, δέν δύναται ἐν τούτοις νά παρατηρηθῇ εἰς ταῦτα.

Βάσει τῆς ἀρχῆς τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, αἱ θερμοχωρητικότητες c_v τῶν διατομικῶν μορίων διά τούς διαφόρους βαθμούς ἐλευθερίας εἶναι:

$$c_v(tr+rot) = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

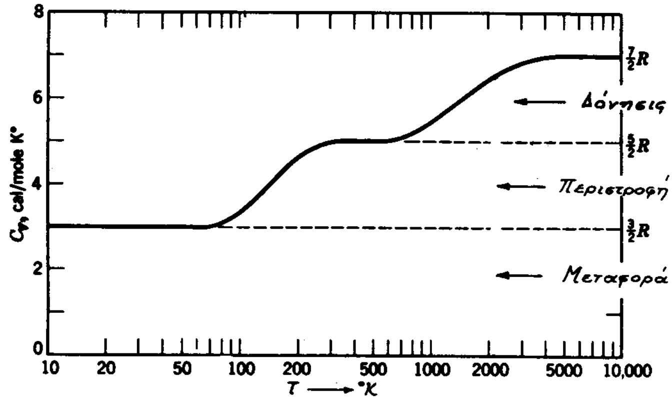
καί (5.25)

$$c_v(tr+rot+vib) = \frac{3}{2}R + R + R = \frac{7}{2}R$$

Αἱ θερμοχωρητικότητες c_v τῶν διατομικῶν ἀερίων H_2, O_2, CO, HCl εἶναι περίπου 5cal $\mathrm{grad^{-1}\,mole^{-1}}$ εἰς συνήθεις θερμοκρασίας, διότι τά μόρια τῶν ἀερίων αὐτῶν ἔχουν μόνον μεταφορικήν καί περιστροφικήν κίνησιν. Ἡ δόνησις ἐμφανίζεται μόνον εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας. Κατά τήν κλασσικήν ἀρχήν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας, ἡ τιμή τοῦ c_v πρέπει νά παραμείνῃ σταθερά (5cal $\mathrm{grad^{-1}\,mole^{-1}}$)μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας καί νά αὐξηθῇ ἀποτόμως εἰς 7cal $\mathrm{grad^{-1}\,mole^{-1}}$ὅταν ἡ δονητική ἐνέργεια συνεισφέρῃ εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν. Τοῦτο ὅμως εἶναι ἀντίθετον πρός τά πειραματικά δεδομένα.

Πειραματικῶς εὑρίσκεται ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης αὐξάνει βαθμιαίως, καί ὄχι ἀποτόμως μετά τῆς θερμοκρασίας (σχ.5.2).

Ἀκόμη καί εἰς τούς 2000°K, τό c_v τοῦ H_2, O_2, N_2, CO εἶναι 6.3 ἐνῷ τοῦ HCl εἶναι 6.9 cal $\mathrm{grad^{-1}\,mole^{-1}}$ Τό ἀέριον χλώριον ἔχει c_v= 6 cal $\mathrm{grad^{-1}\,mole^{-1}}$ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν καί



Σχ.5.2.

$c_v = 7\text{cal grad}^{-1}\text{mole}^{-1}$ εἰς 500°K.

Ἡ ἀντίθεσις αὕτη μεταξύ κλασσικῆς θεωρίας καί πειράματος ὑπάρχει καί εἰς τά τριατομικά κλπ. μόρια. Διαπιστοῦται διά τοῦ πειράματος ὅτι, εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας, αἱ πειραματικαί τιμαί τῶν θερμοχωρητικοτήτων προσεγγίζουν μέν τάς ἀντιστοίχους θεωρητικάς, ἡ προσέγγισις ὅμως αὕτη γίνεται βαθμιαίως.

Κατά τήν διεξαγωγήν τῶν σχετικῶν ἐρευνῶν παρουσιάζοντο συνεχῶς περισσότεραι περιπτώσεις ἀποκλίσεων μεταξύ τῶν ὑπολογιζομένων βάσει τῆς κλασσικῆς θεωρίας καί τῶν πειραματικῶς εὑρισκομένων τιμῶν τῶν θερμοχωρητικοτήτων, τοῦτο δέ ἤγαγεν εἰς τήν σκέψιν ὅτι ἡ ἀσυμφωνία αὐτή εἶχε βασικήν αἰτίαν. Ὡς ἐκ τούτου ἤρχισε νά ἐξετάζεται τό ἐνδεχόμενον νά μή ἰσχύουν εἰς μοριακά συστήματα οἱ νόμοι τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς. Διά τήν ἐξήγησιν τῶν ἀσυμφωνιῶν τούτων εἰσήχθη πλέον ἡ κβαντική θεωρία.

5. 5. Στοιχεῖα κβαντικῆς θεωρίας

Κατά τήν κβαντικήν θεωρίαν, καί ἐν ἀντιθέσει πρός τήν κλασσικήν Μηχανικήν, ή ἐνέργεια ἑνός μηχανικοῦ συστήματος, ὡς π.χ. σωματίων ἐκτελούντων ἁρμονικάς ταλαντώσεις, δύναται νά ἔχῃ ὡρισμένας μόνον τιμάς, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἀκέραια πολλαπλάσια τοῦ γινομένου $h\nu$ ὅπου h ἡ σταθερά δράσεως τοῦ Planck, καί ν ἡ ἰδιοσυχνότης τοῦ δονητοῦ ἤτοι:

$$\varepsilon_v = nh\nu \qquad (5.26)$$

ὅπου $n=0,1,2,3....$ ὁ κβαντικός ἀριθμός τῆς δονήσεως.
Ἡ κβάντωσις τῆς ἐνεργείας ἑνός ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ ἀποτελεῖ εἰδικήν, ἁπλῶς, περίπτωσιν. Ἡ κβάντωσις ἰσχύει καί δι' ἄλλα συστήματα ὡς εἶναι ἕν σύστημα περιστροφέων, κλπ.
Ἡ ἐνέργεια ἑνός περιστροφέως δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2$$

Τά πειραματικά δεδομένα ἐξηγοῦνται μόνον ἐάν ἀντικαταστήσωμεν τό J^2 διά τοῦ $J(J+1)$, $J=0,1,2,...$ Ἡ γενική συνθήκη κβαντώσεως ὡς διετυπώθη ὑπό τῶν Wilson καί Sommerfeld εἶναι:

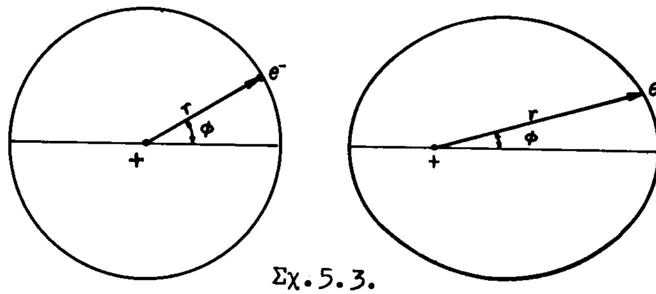
$$\oint p_i \, dq_i = n_i h \qquad (5.27)$$

ὅπου p_i ἡ συζυγής ὁρμή, ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς ἀντιστοίχου γενικευμένης συντεταγμένης q_i, n_i ἀκέραιος ἀριθμός καί h ἡ σταθερά τοῦ Planck. Δηλαδή εἰς οἱονδήποτε σύστημα, τοῦ ὁποίου αἱ συντεταγμέναι εἶναι περιοδική συνάρτησις τοῦ χρόνου, ἰσχύει ἡ ἀνωτέρω συνθήκη, ἡ ὁποία συνδέει τήν γενικευμένην συντεταγμένην q_i μέ τήν συζυγῆ ὁρμήν p_i.

Εἰς τήν περίπτωσιν κυκλικῶν τροχιῶν τοῦ ἠλεκτρονίου ἡ γενικευμένη συντεταγμένη εἶναι ἡ γωνία φ. Ἐν τούτοις διά τάς ἐλλειπτικάς τροχιάς, ὡς ἐμφαίνεται καί εἰς τό σχῆμα (5.3), δύνανται νά μεταβάλλωνται τόσον ἡ γωνία φ, ὅσον καί τό ἄνυσμα τῆς ἀκτῖνος r. Κατά συνέπειαν ἐμφανίζονται δύο κβαντικαί συνθῆκαι, ἤτοι:

$$\oint p_\varphi d\varphi = n_\varphi h \qquad n_\varphi = 1,2,3...$$

$$\oint p_r dr = n_r h \qquad n_r = 0,1,2\ldots$$



Σχ.5.3.

Ὑπό τοῦ Sommerfeld ἐδείχθη ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ ἠλεκτρονίου ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ n, ὁ ὁποῖος καθορίζεται ὡς $n=n_\varphi + n_r$.

5. 6. Στοιχεῖα Κυματομηχανικῆς. Ἐξίσωσις Schrödinger

Ἡ ἀντίληψις ὅτι εἰς ἕκαστον κινούμενον σωμάτιον ἀντιστοιχεῖ καί ἕν κῦμα,τό ὁποῖον τό συνοδεύει, ὡδήγησεν εἰς τήν διατύπωσιν μιᾶς κυματικῆς ἐξισώσεως,ἡ ὁποία περιγράφει τοῦτο. Ὁ Schrödinger βασιζόμενος εἰς τόν ὡς ἄνω δυϊσμόν τῆς ὕλης, διετύπωσε τήν γνωστήν κυματικήν ἐξίσωσιν αὐτοῦ , ἡ ὁποία ἀποτελεῖ τό σημεῖον ἐκκινήσεως τῆς κβαντομηχανικῆς ἀντιμετωπίσεως ἑνός προβλήματος. Ἐκ ταύτης οἱ τρεῖς πρῶτοι· κβαντικοί ἀριθμοί προκύπτουν κατά φυσικόν τρόπον (ἐν ἀντιθέσει πρός τήν συνθήκην κβαντώσεως Bohr-Wilson-Sommerfeld), δοθέντος ὅτι ἡ ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου ἐξίσωσις Schrödinger ἔχει τρεῖς ἀνεξαρτήτους μεταβλητάς. Παραλλήλως ὁ Heisenberg ἀνέπτυξε ἰδίαν μέθοδον καταλήγουσαν εἰς τά αὐτά ἀποτελέσματα μέ τήν κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger.

Διά τήν ἁπλότητα θεωρήσωμεν σωμάτιον μάζης m κινούμενον, ἐντός πεδίου δυνάμεων, κατά μῆκος ἄξονος x τῶν ὀρθογωνίων συντεταγμένων.

Ἡ ὁρμή αὐτοῦ εἶναι p_x. Ἔστω V(x) ἡ δυναμική ἐνέργεια αὐτοῦ, ἡ ὁποία εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς μεταβλητῆς x, δηλαδή τῆς θέσεως, καί ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου. Τοιαῦτα πεδία δυνάμεων (π.χ. βαρύτητος, ἠλεκτρικά κλπ) είς τά όποῖα ή V(x) ἐξαρτᾶται μόνον έκ τῆς θέσεως καί ὄχι έκ τοῦ χρόνου, καλοῦνται σ υ ν τ η ρ η τ ι κ ά π ε δ ί α δ υ ν ά μ ε ω ν, τά δέ συστήματα καλοῦνται συντηρητικά.

Ἡ όλική ἐνέργεια ε τοῦ σωματίου εἶναι:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \tag{5.28}$$

Ἡ ἁπλῆ αὐτή ἐξίσωσις δύναται νά μετατραπῆ εἰς τήν ἐξίσωσιν Schrödinger ἐάν τήν κλασσικήν συνιστῶσαν τῆς ὁρμῆς p_x, τήν ε καί V(x) ἀντικαταστήσωμεν διά τῶν ἀντιστοίχων τελεστῶν, ἤτοι:

$$\hat{p}_x \to -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad , \quad \hat{\varepsilon} \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \hat{V}(x) \to V(x)$$

ὅπου $i = \sqrt{-1}$ καί $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$

Ἄρα:

$$\hat{p}_x^2 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

καί ἡ ὁλική ἐνέργεια ἐκφράζεται διά τοῦ Χαμιλτωνείου τελεστοῦ $\hat{H}$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x) \tag{5.29}$$

εἴτε εἰς τρεῖς διαστάσεις:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V}(x,y,z) \tag{5.30}$$

Ἐπιλέγομεν ἤδη τήν συνάρτησιν Ψ(x,t) ἐπί τῆς ὁποίας θά δράσουν οἱ τελεσταί $\hat{H}, \hat{\varepsilon}, \hat{V}(x)$ καί οἱ ὁποῖοι δίδουν τήν κυματικήν ἐξίσωσιν:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \tag{5.31}$$

εἴτε: $$\hat{H}\Psi = \hat{\varepsilon}\Psi \qquad (5.32)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.31) ἤ (5.32) ἀποτελεῖ τήν περιλαμβάνουσαν τόν χρόνον κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger ἁπλοῦ σωματίου μάζης m κινουμένου ἐντός συντηρητικοῦ πεδίου δυνάμεων δυναμικοῦ $V(x)$ κατά μίαν διάστασιν.

Εἰς μονίμους καταστάσεις τοῦ συστήματος, δηλαδή ὅταν $\partial\varepsilon/\partial t=0$, ὡς συμβαίνει εἰς τά συνήθη ἀτομικά καί μοριακά συστήματα (ὄχι ὅμως κατά τήν διάρκειαν τῶν μεταπτώσεων), ἡ ἐπίδρασις τοῦ χρόνου δέν ἐπηρεάζει τό σύστημα. Χρησιμοποιοῦντες τήν μέθοδον τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν μεταβλητῶν λαμβάνομεν τήν Ψ ὡς γινόμενον δύο συναρτήσεων:

$$\Psi(x,t)=\psi(x)\varphi(t) \qquad (5.33)$$

Ἀντικαθιστῶντες ταύτην εἰς τήν κυματικήν ἐξίσωσιν (5.31) λαμβάνομεν:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi(t)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\varphi(t)\psi(x)=i\hbar\,\psi(x)\frac{d\varphi(t)}{dt} \qquad (5.34)$$

Διαιροῦντες διά $\psi(x)\varphi(t)$ ἔχομεν:

$$-\frac{1}{\psi(x)}\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)=i\hbar\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt} \qquad (5.35)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι τό ἀριστερόν μέρος τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς μεταβλητῆς x, ἐνῷ τό δεξιόν μέρος αὐτῆς εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς μεταβλητῆς t. Ἐφ'ὅσον ἡ χωρική συντεταγμένη x εἶναι ἀνεξάρτητος τοῦ χρόνου, ἑκάστη πλευρά τῆς ἐξισώσεως (5.35) πρέπει νά ἰσοῦται πρός μίαν σταθεράν διαχωρισμοῦ, ἡ τιμή τῆς ὁποίας ταυτίζεται μέ τήν τιμήν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας τοῦ σωματίου ε, ὡς θά δειχθῇ κατωτέρω. Θέτοντες πρός ἁπλοποίησιν ψ καί V ἀντί $\psi(x)$ καί $V(x)$ ἔχομεν:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V\psi=\varepsilon\psi \qquad (5.36)$$

$$\frac{1}{\varphi(t)}\frac{d\varphi(t)}{dt}=\frac{\varepsilon}{i\hbar} \qquad (5.37)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.36) ἀποτελεῖ τήν ἀνεξάρτητον τοῦ χρόνου κυματικήν ἐξίσωσιν Schrödinger ἰσχύουσαν εἰς μονίμους καταστάσεις. Πρέπει νά σημειωθῇ ὅτι ὁ διαχωρισμός τῶν μεταβλητῶν βασίζεται εἰς τό γεγονός ὅτι τό σύστημα εἶναι συντηρητικόν.

Οὕτως ἔχομεν μίαν διαφορικήν ἐξίσωσιν (5.36) δευτέρας τάξεως, εἰς τήν ὁποίαν ἄγνωστος εἶναι ἡ συνάρτησις ψ. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη γράφεται:

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi \qquad (5.38)$$

ὅπου τό ἀριστερόν μέλος συμβολίζει δρᾶσιν τοῦ τελεστοῦ $\hat{H}$ ἐπί τῆς συναρτήσεως ψ, ἐνῷ τό δεξιόν μέλος συμβολίζει πολλαπλασιασμόντῆς συναρτήσεως ψ ἐπί τήν σταθεράν ε.

Εἰσάγομεν τήν ἀρχήν: Ἐάν σύστημα ἔχῃ ἕνα ὡρισμένον πειραματικῶς μετρήσιμον μέγεθος Α (ἐνέργειαν, ὁρμήν, στροφορμήν κλπ), τό ὁποῖον εἰς τήν κατάστασιν τοῦ συστήματος τήν περιγραφομένην ὑπό τῆς συναρτήσεως ψ(x) ἔχει τιμήν ὡρισμένην α, τότε ὁ τελεστής $\hat{A}$ δρῶν ἐπί τῆς ψ ἀναπαράγει ταύτην πολλαπλασιασμένην ἐπί σταθεράν, ἔχουσαν τιμήν α.

$$\hat{A}\psi = \alpha\psi \qquad \text{(ἐξίσωσις ἰδιοτιμῆς)}$$

Ὁ τελεστής $\hat{A}$ εὑρίσκεται ἐάν εἰς τήν κλασσικήν ἔκφρασιν τοῦ μεγέθους Α $(x\ldots p_x\ldots)$ ἀντικατασταθοῦν αἱ ὁρμαί διά τῶν ἀντιστοίχων τελεστῶν. Ἡ ἐξίσωσις αὕτη καλεῖται ἐ ξ ί σ ω σ ι ς ἰ δ ι ο τ ι μ ῆ ς. Ἡ ἐξίσωσις ἰδιοτιμῆς εἰς τήν περίπτωσιν τῆς ἐνεργείας εἶναι $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$. Οὕτω δικαιολογεῖται ἡ ταύτισις τῆς σταθερᾶς διαχωρισμοῦ εἰς τάς ἐξισώσεις (5.36) καί (5.38) μέ τήν τιμήν τῆς ὁλικῆς ἐνεργείας ε. Ἡ μορφή τῆς συναρτήσεως φ(t) εὑρίσκεται δι᾽ ὁλοκληρώσεως ἐκ τῆς σχέσεως (5.37):

$$\varphi(t)=Ae^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}t} \qquad (5.39)$$

5. 7. Φορμαλισμός τῆς κυματομηχανικῆς

Γενικῶς διά τόν φορμαλισμόν τῆς κυματομηχανικῆς εἰσάγομεν ἕνα ἐλάχιστον ἀριθμόν ἀρχῶν, αἱ ὁποῖαι δικαιολογοῦνται ἀπό τό γεγονός ὅτι τά ἀποτελέσματα τά ὁποῖα προκύπτουν ἀπό τάς ἀρχάς αὐτάς συμφωνοῦν μέ τά πειραματικά δεδομένα.

<u>Ἀρχή I</u>: α) Ἡ κατάστασις ἑνός συστήματος ἐκ N σωματίων περιγράφεται ὑπό μιᾶς συναρτήσεως $\Psi(q_1,q_2 \ldots q_{3N},t)$, τοιαύτης ὥστε β) τό γινόμενον $\Psi^*\Psi$ ἀποτελεῖ μέτρον τῆς πιθανότητος τήν ὁποίαν ἔχει τό σύστημα νά εὑρεθῆ εἰς δεδομένην διάταξιν εἰς τόν χῶρον. Αἱ συναρτήσεις αὐταί αἱ ὁποῖαι περιγράφουν τήν κατάστασιν τοῦ συστήματος (καταστατικαί κυματοσυναρτήσεις), εὑρίσκονται ἀπό τήν λύσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως Schrödinger. Ἡ ἀρχή αὐτή μᾶς λέγει ὅτι ὅλαι αἱ πληροφορίαι αἱ ὁποῖαι ἀφοροῦν εἰς τάς ἰδιότητας τοῦ συστήματος περιέχονται εἰς τήν καταστατικήν συνάρτησιν Ψ. Τό δεύτερον μέρος τῆς ἀρχῆς αὐτῆς δίδει τήν φυσικήν σημασίαν τῆς συναρτήσεως Ψ. Αἱ ἑπόμεναι ἀρχαί ἀναφέρονται εἰς τά μετρούμενα μεγέθη.

<u>Ἀρχή II</u>: Εἰς ἕκαστον μετρούμενον μέγεθος ἀντιστοιχεῖ ἕνας τελεστής.

<u>Ἀρχή III</u>: Ἐάν $\hat{A}$ εἶναι ὁ τελεστής τοῦ μετρουμένου μεγέθους A συστήματος εὑρισκομένου εἰς τήν κατάστασιν τήν περιγραφομένην ὑπό τῆς συναρτήσεως Ψ, ἡ ὁποία εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ τελεστοῦ $\hat{A}$, τότε ἰσχύει ὅτι

$$\hat{A}\Psi = \alpha\Psi$$

Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἐπανειλημμέναι μετρήσεις τοῦ μεγέθους αὐτοῦ δίδουν τό αὐτό πάντοτε ἀποτέλεσμα α.

<u>Ἀρχή IV</u>: Ἡ μέση τιμή $\bar{\alpha}$ σειρᾶς μετρήσεων μιᾶς ἰδιότητος A συστήματος εὑρισκομένου εἰς τήν κατάστασιν τήν περιγραφομένην ὑπό τῆς συναρτήσεως Ψ, ἡ ὁποία δέν εἶναι ἰδιοσυνάρτησις τοῦ τελεστοῦ $\hat{A}$, εἶναι

$$\bar{\alpha} = \frac{\int \Psi^*\hat{A}\Psi d\tau}{\int \Psi^*\Psi d\tau} \tag{5.40}$$

Αἱ ἀρχαί αὐταί γεφυρώνουν τό χάσμα μεταξύ τοῦ μαθηματικοῦ φορμαλισμοῦ τῆς κυματομηχανικῆς καί τῶν πειραματικῶν μετρήσεων εἰς τό ἐργαστήριον.

Δύο συναρτήσεις Ψ_n καί Ψ_k, ὅπου $k\neq n$, εἶναι ὀρθογωνικαί μεταξύ των ἐάν

$$\int \Psi_k^* \Psi_n d\tau = 0 \tag{5.41}$$

Συνδυάζοντες μέ τήν συνθήκην κανονικοποιήσεως λαμβάνομεν

$$\int \Psi_k^* \Psi_n d\tau = \delta_{nk} \qquad \begin{array}{ll} \delta_{nk} = 1, & n = k \\ \delta_{nk} = 0, & n \neq k \end{array} \tag{5.42}$$

ὅπου ἡ συνάρτησις δ_{nk} καλεῖται δέλτα τοῦ Kronecker.

5. 8. Λύσις τῆς ἐξισώσεως Schrödinger

Λύσις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως Schrödinger εἶναι ἡ εὕρεσις ὅλων τῶν Ψ, αἱ ὁποῖαι ἱκανοποιοῦν τήν διαφορικήν ἐξίσωσιν. Συνεπῶς, ἀπό μαθηματικῆς ἀπόψεως, ὑπάρχει ἀπειρία λύσεων. Ἀλλά μία ἀπό φυσικῆς πλευρᾶς παραδεκτή λύσις πρέπει ά πληροῖ τούς ἑξῆς ὅρους:

Ἡ κυματοσυνάρτησις πρέπει νά εἶναι μονότιμος, πεπερασμένη καί συνεχής δι'ὅλας τάς φυσικῶς δυνατάς τιμάς x (ἤ x, y,z). Πρέπει νά εἶναι μονότιμος, διότι ἡ πιθανότης νά εὑρεθῇ τό σωμάτιον εἰς οἱονδήποτε σημεῖον x (ἤ x,y,z) πρέπει νά ἔχῃ μίαν μόνον τιμήν. Δέν πρέπει νά εἶναι ἄπειρος εἰς οἱονδήποτε σημεῖον, διότι τότε τό σωμάτιον θά καθωρίζετο μέ ἀπόλυτον ἀκρίβειαν, ὅπερ ἀντίκειται πρός τήν ἀρχήν τῆς ἀβεβαιότητος. Ἡ κυματοσυνάρτησις Ψ δέν πρέπει νά παρουσιάζῃ ἅλματα. Διά $x=\pm\infty$ ἡ τιμή τῆς Ψ πρέπει νά μηδενίζεται. Ταῦτα ἰσχύουν καί διά τάς μερικάς πρώτας παραγώγους.

Οἱ ἀνωτέρω ὅροι πληροῦνται δι'ὡρισμένας μόνον τιμάς τῆς ε, αἱ ὁποῖαι καλοῦνται ἰ δ ι ο τ ι μ α ί , ἤτοι διά τιμάς:

$$\varepsilon = \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots.$$

Αἱ εἰς τάς τιμάς αὐτάς τῆς ε ἀντιστοιχοῦσαι λύσεις τῆς διαφορικῆς ἐξισώσεως $\Psi_1, \Psi_2, \ldots$ καλοῦνται ἰ δ ι ο σ υ ν α ρ τ ήσεις, π.χ.

$$\Psi_1(x,t)=\phi_1(x)e^{-\frac{i\varepsilon_1 t}{\hbar}}\,,\quad \Psi_2(x,t)=\phi_2(x)e^{-\frac{i\varepsilon_2 t}{\hbar}}\quad \text{κ.ο.κ}$$

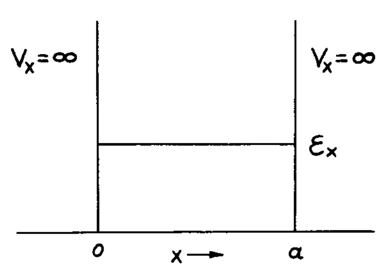
Διά τήν κυματομηχανικήν άντιμετώπισιν ένός προβλήματος άκολουθοῦμεν γενικῶς τήν έξῆς πορείαν:

Γράφομεν τήν κινητικήν ένέργειαν T ώς συνάρτησιν τῶν συντεταγμένων τῶν όρμῶν p_x, p_y, p_z καί τήν δυναμικήν ένέργειαν V ώς συνάρτησιν τῶν συντεταγμένων x,y,z ΐνα καθορισθῆ ό Χαμιλτώνειος τελεστής $\hat{H}$ καί καταστρωθῆ ή κυματική έξίσωσις Schrödinger. 'Εν συνεχείᾳ καθορίζομεν τάς όριακάς συνθήκας τοῦ συστήματος. Λύοντες τήν έξίσωσιν Schrödinger εύρίσκομεν τάς φυσικῶς παραδεκτάς κυματοσυναρτήσεις καί τάς άντιστοίχους έπιτρεπτάς τιμάς ένεργειῶν, ήτοι τάς ίδιοσυναρτήσεις καί ίδιοτιμάς ένεργείας.

Κατά τήν λύσιν τῆς κυματικῆς έξισώσεως παρατηρεῖται συχνάκις ότι έχομεν διαφόρους κυματοσυναρτήσεις διά τήν αύτήν τιμήν ε_i. Αὗται χαρακτηρίζονται ώς έκφυλισμέναι κυματοσυναρτήσεις καί ό άριθμός αύτῶν g_i (διά τήν αύτήν ένέργειαν ε_i) άποτελεῖ τόν βαθμόν έκφυλισμοῦ τῆς ένεργειακῆς στάθμης ε_i.

5. 9. Μεταφορική ένέργεια ίδανικοῦ άερίου

Θεωρήσωμεν σωμάτιον (π.χ. μόριον ίδανικοῦ άερίου) κινούμενον κατά τήν διεύθυνσιν x έντός φρέατος δυναμικῆς ένεργείας, ώς είς τό σχῆμα (5.4).



Σχ.5.4.

Τό σύστημα εἶναι συντηρητικόν. Εἰς τήν ἐξεταζομένην περίπτωσιν ἔχομεν τάς ἑξῆς ὁριακάς συνθήκας:

α) $V(x)=0$ διά $0<x<\alpha$

β) $V(x)=\infty$ διά $x<0$ καί $x>\alpha$

Ἡ ἐξίσωσις Schrödinger εἰς τήν περιοχήν $0<x<\alpha$ εἶναι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}=\varepsilon\psi \qquad (5.43)$$

ὅπου:

$$\varepsilon = \varepsilon_k + V_x = \varepsilon_k$$

Θέτομεν:

$$a^2=\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \qquad (5.44)$$

καί ἡ ἐξίσωσις Schrödinger (5.43) γράφεται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+a^2\psi=0 \qquad (5.45)$$

Ἡ γραμμική αὐτή διαφορική ἐξίσωσις δευτέρας τάξεως ἔχει ὡς λύσιν τριγωνομετρικάς συναρτήσεις:

$$\psi(x)=A\sin ax+B\cos ax \qquad (5.46)$$

ὅπου A,B, μή καθωρισμέναι πρός τό παρόν σταθεραί.

Ἐφ'ὅσον ἡ πιθανότης νά εὕρωμεν τό σωμάτιον ἐκτός τοῦ δοχείου, ἤτοι ἐκτός τῆς περιοχῆς $x=0$ ἕως $x=\alpha$, εἶναι μηδενική, πρέπει ἡ $\psi\psi^*$ (καί ἡ ψ) νά ἰσοῦνται πρός μηδέν ἐκτός τοῦ δοχείου. Ἀλλ'ἐφ'ὅσον ἡ κυματοσυνάρτησις ψ πρέπει νά εἶναι συνεχής, ἕπεται ὅτι $\psi\psi^*$ εἶναι μηδέν εἰς τά τοιχώματα τοῦ δοχείου καί ἄρα ἡ ψ πρέπει νά μηδενίζεται εἰς $x=0$ καί $x=\alpha$, ἤτοι ἔχομεν τάς συνθήκας $\psi(0)=0$ καί $\psi(\alpha)=0$.

Εὑρίσκομεν συνεπῶς διά τό σημεῖον $x=0$:

$$\psi(0)=0=A\sin a0+B\cos a0=A(0)+B(1) \qquad (5.47)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς προκύπτει ὅτι $B=0$. Ἐκ τῆς ὁριακῆς ταύτης συνθήκης εὑρίσκομεν ὅτι:

$$\psi(x)=A\sin ax \tag{5.48}$$

Εἰς τό σημεῖον x=α λαμβάνομεν:

$$\psi(\alpha)=0=A\sin a\alpha \tag{5.49}$$

Δέν δυνάμεθα νά θέσωμεν A=0, διότι τότε ἡ ψ(x) τῆς ἐξισώσεως (5.48) θά ἦτο πάντοτε μηδέν δι'οἱανδήποτε τιμήν τοῦ x καί ἑπομένως διά A=0 τό σωμάτιον δέν δύναται νά ὑπάρχῃ ἐντός τοῦ δοχείου. Ἡ ψ(α) ὅμως εἶναι μηδέν διά τιμάς τοῦ α αἱ ὁποῖαι εἶναι πολλαπλάσια τοῦ π, καθ'ὅσον sin nπ=0, διά n=1,2,3.... Ἄρα ἐάν a=nπ/α, θά ἔχωμεν, βάσει τῆς ἐξισώσεως (5.48):

$$\psi(x)=A\sin\frac{n\pi}{\alpha}x \tag{5.50}$$

Ἡ σταθερά A θά εὑρεθῇ ἐκ τῆς ἀπαιτήσεως ὅπως ἡ ψ εἶναι κανονικοποιημένη. Ἡ συνθήκη κανονικοποιήσεως, ὡς εἴδομεν, ἐκφράζεται διά τῆς ἐξισώσεως (5.42) καί συνεπῶς:

$$\int_0^\alpha AA^*\sin^2\frac{n\pi x}{\alpha}\,dx=1 \tag{5.51}$$

εἴτε:

$$\frac{1}{AA^*}=\int_0^\alpha \sin^2\frac{n\pi x}{\alpha}\,dx \tag{5.52}$$

Ἐπειδή cos2x = 1-2sin²x, ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις γράφεται:

$$\frac{1}{AA^*}=\int_0^\alpha\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\cos\frac{2\pi nx}{\alpha}\right)dx$$

$$=\frac{1}{2}\left[x-\frac{\alpha}{2\pi n}\sin\frac{2\pi nx}{\alpha}\right]_0^\alpha=\frac{\alpha}{2} \tag{5.53}$$

Ἄρα:

$$AA^*=\frac{2}{\alpha}\quad \text{ἤ}\quad |A|^2=\frac{2}{\alpha} \tag{5.54}$$

Ἄν λάβωμεν τό A ὡς πραγματικόν ἀριθμόν, ἡ ἐξίσωσις (5.50) γράφεται:

$$\psi(x)=\pm\left(\frac{2}{\alpha}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{\alpha}. \tag{5.55}$$

'Εν τούτοις, ἐφ'ὅσον ἡ πιθανότης δίδεται ὑπό τῆς $|\psi|^2$, δέν ἔχει σημασίαν ἡ ἐπιλογή τοῦ προσήμου + ἤ -. Κατά συνθήκην δεχόμεθα τό θετικόν πρόσημον καί ἡ κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτησις, εἰς μονοδιάστατον δοχεῖον, δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{\alpha}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi}{\alpha} x \qquad (5.56)$$

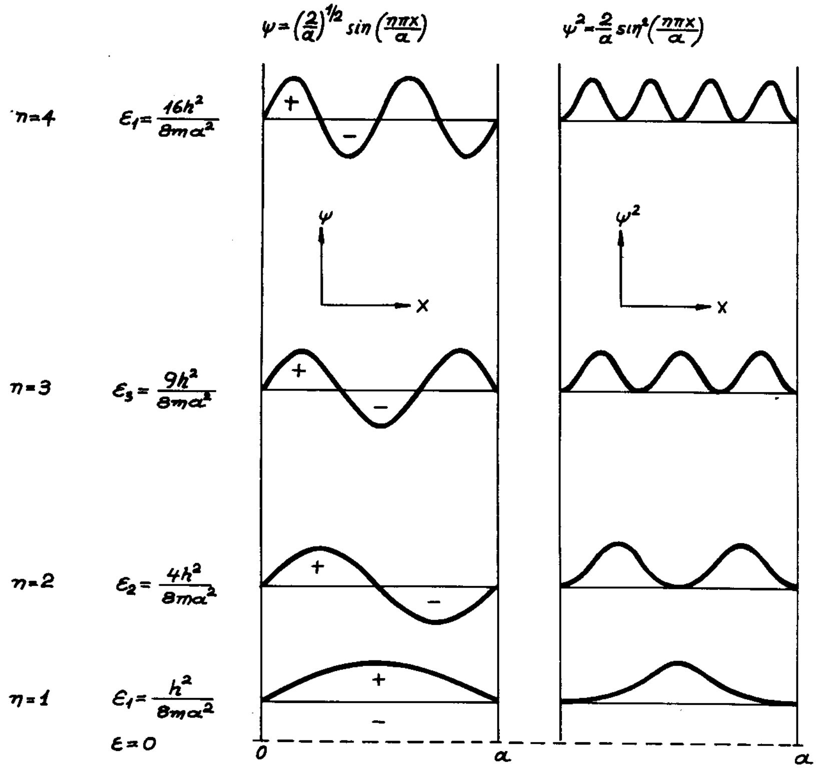
ὅπου $n=1,2,3,\ldots,\infty$. Πρέπει νά τονισθῆ ὅτι δέν ἐλήφθη ὑπ'ὄψιν ἡ λύσις διά $n=0$, καθ'ὅσον εἰς τήν περίπτωσιν αὐτήν εἶναι $\psi=0$ καί $\psi\psi^*= 0$ εἰς οἱονδήποτε σημεῖον. Μέ ἄλλους λόγους διά $n=0$ δέν ἔχομεν σωμάτιον, ὅπερ σημαίνει ὅτι τό δοχεῖον εἶναι κενόν.

'Εκ τῆς ἐξισώσεως (5.56) προκύπτει ὅτι ἡ μορφή τῆς $\psi(x)$ εἶναι ὁμοία τῆς τῶν διαφόρων ἁρμονικῶν παλλομένου ἐλατηρίου. 'Η $\psi(x)$ καί ἡ $|\psi(x)|^2$ ἔχουν $n-1$ δεσμούς (ἐκτός τῶν ἀντιστοιχούντων εἰς $x=0$ καί $x=\alpha$).
'Επί παραδείγματι, διά $n=1$ τό σωμάτιον ἔχει τήν μεγίστην πιθανότητα εἰς $x=\alpha/2$.
'Εκ τῆς σχέσεως:

$$\psi\psi^* = |\psi|^2 = \frac{2}{\alpha} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{\alpha}\right) \qquad (5.57)$$

προκύπτει ὅτι ἡ συνάρτησις κατανομῆς τῆς πιθανότητος $\psi\psi^*$ ἐξαρτᾶται ἐκ τῶν x καί n. Τό σχῆμα (5.5) δίδει μίαν εἰκόνα τῶν ε, ψ καί $|\psi|^2$ διά διαφόρους τιμάς τοῦ n. 'Η πιθανότης νά εὕρωμεν τό σωμάτιον εἶναι μεγάλη δι'ὡρισμένας μόνον θέσεις.
'Η συνθήκη $a=n_x\pi/\alpha$ ὁδηγεῖ εἰς τήν κβάντωσιν τῆς ἐνεργείας.
Εἰς τήν συνθήκην ἐτέθη n_x ἀντί n πρός διακρισιν ἐκ τῶν ἐν τῆ ἑπομένῃ παραγράφῳ ὁριζομένων κβαντικῶν ἀριθμῶν n_y, n_z.
'Εκ ταύτης καί τῆς ἐξισώσεως (5.44) λαμβάνομεν:

$$\left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{1/2} = \frac{n_x\pi}{\alpha} \qquad (5.58)$$



Σχ.5.5.

Ἄρα αἱ ἐπιτρεπόμεναι στάθμαι ἐνεργείας τοῦ σωματίου εἶναι:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\; n_x^2 \qquad (5.59)$$

ὅπου n_x= 1,2,3,... ὁ καλούμενος κ β α ν τ ι κ ό ς ἀ ρ ι θ μ ό ς τῆς μεταφορικῆς κινήσεως. Παρατηροῦμεν ὅτι οἱ κβαντικοί ἀριθμοί προκύπτουν ἐκ τῶν ἀπαιτήσεων, τάς ὁποίας πρέπει νά ἐκπληροῖ ἡ κυματοσυνάρτησις ψ(x).

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.59) ἐμφαίνεται ὅτι αἱ ἐπιτρεπόμεναι στάθμαι ἐνεργείας εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογοι τοῦ τετραγώνου τοῦ μήκους τοῦ δοχείου. Ὅσον αὐξάνεται τό μῆκος τοῦ δοχείου αἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν γίνονται μικρότεραι καί εἰς τό ὅριον τοῦ ἀπείρου μήκους x τό σωμάτιον καθίσταται ἐλεύθερον σωμάτιον ἄνευ κβαντισμένης ἐνεργείας. Γενικῶς μεγάλαι μᾶζαι εἰς μεγάλον χῶρον ἀκολουθοῦν τούς νόμους τῆς κλασσικῆς Μηχανικῆς. Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.59) διαπιστοῦται ὅτι ἡ κατωτάτη τιμή ἐνεργείας τοῦ σωματίου εἶναι $h^2/8ma^2$ καί ὄχι μηδέν. Τοῦτο ἐξηγεῖται, ὡς εἴδομεν, διότι δέν ἔχομεν $n_x = 0$. Ἀλλά τοῦτο προκύπτει καί ἐκ τῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος. Δοθέντος ὅτι τό σωμάτιον κεῖται ἐντός τῆς περιοχῆς $x=0$ ἕως $x=\alpha$, ἡ ἀβεβαιότης θέσεως εἶναι $\Delta x = \alpha$. Ἐφ'ὅσον $\varepsilon=0$, $P_x = 0$ καί $\Delta P_x = 0$ καί ἄρα τό γινόμενον $\Delta P_x \cdot \Delta x = 0$ εὑρίσκεται εἰς ἀντίφασιν μέ τήν ἀρχήν τῆς ἀβεβαιότητος.

Δεδομένου ὅτι ἡ ε εἶναι ἀνάλογος τοῦ n_x^2 ἕπεται ὅτι αἱ ἀποστάσεις μεταξύ τῶν ἐνεργειακῶν σταθμῶν δέν εἶναι ἴσαι. Εἰς τό ὅριον τῶν μεγάλων κβαντικῶν ἀριθμῶν, ἡ κβαντομηχανική καί ἡ κλασσική Μηχανική δίδουν τά αὐτά ἀποτελέσματα.

Εἰς τρισδιάστατον δοχεῖον, διαστάσεων abc, ἔχομεν ἀναλόγους πρός τήν ἐξίσωσιν (5.43) σχέσεις, ἤτοι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \varepsilon_x\psi_x \;,$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_y}{dy^2} = \varepsilon_y\psi_y \qquad (5.60)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_z}{dz^2} = \varepsilon_z\psi_z$$

ὅπου $\psi(x,y,z)=\psi(x)\psi(y)\psi(z)$ καί $V(x,y,z)=0$ ἐντός τοῦ δοχείου. Δι'ἀναλόγων ὡς προηγουμένως ὑπολογισμῶν καταλήγομεν εἰς τήν σχέσιν:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_x}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{c}\right)^2\right] \qquad (5.61)$$

ὅπου n_x, n_y, n_z οἱ ἀντίστοιχοι κβαντικοί ἀριθμοί τῆς μεταφορικῆς κινήσεως.
Ἐάν α=b=c ἡ ἐξίσωσις (5.61) γράφεται:

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως αὐτῆς διαπιστοῦται ὅτι διάφοροι κβαντικαί καταστάσεις, χαρακτηριζόμεναι διά διαφόρων τιμῶν n_x, n_y, n_z θά ἔχουν τήν αὐτήν τιμήν ἐνεργείας, ἐφ'ὅσον τό $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ ἔχη τήν αὐτήν τιμήν (ἐκφυλισμός στάθμης). Ἐκ τῆς αὐτῆς σχέσεως προκύπτει ὅτι ἡ μεταφορική ἐνέργεια, κατ'ἀντιδιαστολήν, ὡς θά ἴδωμεν, πρός τήν περιστροφικήν καί δονητικήν ἐνέργειαν, ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ὄγκου ἐντός τοῦ ὁποίου κινεῖται τό μόριον.

Ἰδιαίτερον χαρακτηριστικόν τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας εἶναι αἱ μικραί ἐνεργειακαί διαφοραί μεταξύ διαδοχικῶν κβαντικῶν καταστάσεων.
Διά τήν κίνησιν τῶν σωματίων ὡς πρός μίαν ἐκ τῶν τριῶν ἀνεξαρτήτων διευθύνσεων ἰσχύει ἡ ἐξίσωσις (5.59):

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\, n^2$$

Ἄς ὑπολογίσωμεν τήν διαφοράν τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας διά τιμάς(n + 1) καί n , μορίου ὀξυγόνου, εὑρισκομένου ἐντός δοχείου διαστάσεων 1cm x 1cm x 1cm, καί κινουμένου κατά τήν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος x. Ἡ διαφορά τῆς ἐνεργείας αὐτοῦ, βάσει τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως, εἶναι:

$$\Delta\varepsilon_t = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{h^2}{8m\alpha^2}\left[(n+1)^2 - n^2\right]$$

$$= \frac{h^2}{8m\alpha^2}\left(2n + 1\right)$$

Διά n = 1, ἔχομεν:

$$\Delta\varepsilon_t = \frac{3h^2}{8ma^2} = \frac{(3)\left(6.6x10^{-27}\right)^2}{(8)\left(5.3x10^{-23}\right)\left(1^2\right)} \approx 10^{-31}\ \frac{erg}{molecule}$$

Συγκρίνοντες τήν τιμήν αὐτήν μέ τήν μέσην θερμικήν ἐνέργειαν κατά βαθμόν ἐλευθερίας εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, (300^oK):

$$\frac{1}{2}kT = \left(\frac{1}{2}\right)\left(1.38x10^{-16}\right)(300) \approx 2x10^{-14}\ \frac{erg}{molecule}$$

παρατηροῦμεν ὅτι ἡ μεταβολή τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας εἶναι τόσον μικρά, ὥστε δυνάμεθα νά ἀγνοήσωμεν τήν ἀσυνέχειαν εἰς τήν ἐνέργειαν μεταφορᾶς, ἤτοι νά ἀγνοήσωμεν τήν κβάντωσιν. Διά βαρύτερα μόρια ἡ διαφορά ἐνεργείας εἶναι ἔτι μικροτέρα. Δυνάμεθα συνεπῶς νά θεωρήσωμεν ὅτι ἡ μεταφορική ἐνέργεια μεταβάλλεται κατά τρόπον συνεχῆ. Λέγομεν τότε ὅτι ὁ ἀντίστοιχος βαθμός ἐλευθερίας εἶναι κλασσικός.

'Εάν ἡ διαφορά ἐνεργείας τοῦ προηγουμένου παραδείγματος ἐξεπέμπετο ὡς φωτόνιον, τό μῆκος κύματος τούτου, βάσει τῆς σχέσεως $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$, θά ἦτο:

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{\left(6.6x10^{-27}\right)\left(3x10^{10}\right)}{\left(10^{-31}\right)} \approx 2x10^{15}\ cm = 2x10^{23}\ \mathring{A}$$

'Εάν λάβωμεν τήν $\Delta\varepsilon$ τῶν δύο πρώτων ἐνεργειακῶν σταθμῶν ἠλεκτρονίου($m = 9.1x10^{-28}$ gr) εὑρισκομένου εἰς μονοδιάστατον δοχεῖον μήκους τῶν διαστάσεων τοῦ ἀτόμου $a=3x10^{-8}$ cm, θά ἔχωμεν:

$$\Delta\varepsilon \approx 20x10^{-12}\ erg/molecule$$

'Εάν ἡ ἐνέργεια αὐτή ἐξεπέμπετο ὡς φωτόνιον, τό μῆκος κύματος τούτου θά ἦτο:

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{\left(6.6x10^{-27}\right)\left(3x10^{10}\right)}{20x10^{-12}} \approx 10^{-5}\ cm = 10^3\ \mathring{A}$$

Ἡ συχνότης αὕτη κεῖται εἰς τήν ὑπεριώδη περιοχήν καί δύναται νά διαπιστωθῆ πειραματικῶς. Γενικῶς λοιπόν δυνάμεθα νά μετρήσωμεν εὐκόλως ἠλεκτρονιακάς μεταβάσεις ἐντός τοῦ ἀτόμου.

5. 10. Κβάντωσις ἐνεργείας περιστροφῆς

Εἰς τό προηγούμενον κεφάλαιον ἐξητάσθη μόνον ἡ περίπτωσις τῆς μεταφορικῆς κινήσεως μορίων ἰδανικοῦ ἀερίου. Εἰς τήν γενικωτέραν περίπτωσιν μορίων μέ περισσότερα τοῦ ἑνός ἄτομα τό πρόβλημα καθίσταται πλέον πολύπλοκον, λόγῳ τῆς ὑπάρξεως καί ἄλλων εἰδῶν κινήσεως τοῦ μορίου, ὡς περιστροφῆς καί δονήσεως.

Εἰς τήν μεταφορικήν κίνησιν ἐθεωρήσαμεν ὅτι αἱ κινήσεις κατά τούς τρεῖς ἄξονας συντεταγμένων εἶναι ἀνεξάρτητοι ἀλλήλων. Δυνάμεθα νά γενικεύσωμεν τοῦτο ὡς ἑξῆς:
Ἐάν ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής δύναται νά γραφῆ ὡς ἄθροισμα ὅρων, ἕκαστος τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ μιᾶς μόνον συντεταγμένης (ἤ ἐξ ὡρισμένων μόνον συντεταγμένων), τότε ἡ κυματοσυνάρτησις δύναται νά γραφῆ ὡς γινόμενον κυματοσυναρτήσεων, ἑκάστη τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συντεταγμένης ταύτης (ἤ ἐκ τῶν ὡρισμένων τούτων συντεταγμένων), ἡ δέ ἐνέργεια ὡς ἄθροισμα ἐνεργειῶν, ἑκάστη τῶν ὁποίων ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἀντιστοίχου συντεταγμένης (ἤ ἐκ τοῦ ἀντιστοίχου συνόλου συντεταγμένων), ἤτοι:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \qquad (5.62)$$

$$E = E_1 + E_2$$

ὅπου H_1, ψ_1, E_1 ἐξαρτῶνται ἐκ τῶν συντεταγμένων q_1 καί H_2, ψ_2, E_2 ἐκ τῶν συντεταγμένων q_2. Οἱ διάφοροι τρόποι κινήσεως τοῦ μορίου καί ἡ συνεισφορά των εἰς τήν ὁλικήν ἐνέργειαν αὐτοῦ δέν εἶναι τελείως ἀνεξάρτητοι. Ἐπειδή ὅμως, ὡς θά ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ, εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν τά μόρια εὑρίσκονται εἰς τήν θεμελιώδη ἐνεργειακήν στάθμην δονήσεως, δέν λαμβάνομεν ὑπ'ὄψιν τήν ἀλληλεπίδρασιν περιστροφῆς καί δονήσεως.

Ἡ ὁλική ἐνέργεια συστήματος ἐκ δύο σημειακῶν μαζῶν m_1 καί m_2 εἶναι:

$$E = \frac{1}{2m_1}\left(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2\right) + \frac{1}{2m_2}\left(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2\right) +$$

$$+V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

ὅπου x_1, y_1, z_1 καί x_2, y_2, z_2 αἱ συντεταγμέναι τῶν μαζῶν m_1 καί m_2.

Ἐάν ἀντικαταστήσωμεν τάς ὁρμάς διά τῶν κβαντομηχανικῶν τελεστῶν λαμβάνομεν τόν Χαμιλτώνειον τελεστήν $\hat{H}$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) +$$

$$+ V(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \qquad (5.63)$$

Αἱ συντεταγμέναι X,Y,Z τοῦ κέντρου μάζης τοῦ συστήματος δίδονται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$Q = \frac{\sum_i m_i q_i}{\sum_i m_i} \qquad (5.64)$$

ὅπου m_i ἡ μᾶζα τοῦ μορίου i καί q_i ἡ γενικευμένη συντεταγμένη αὐτοῦ.

Οὕτω λ.χ. διά τήν συντεταγμένην X ἔχομεν:

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \qquad (5.65)$$

Ἐπίσης ὁρίζομεν τάς συντεταγμένας x,y,z:

$$x = x_2 - x_1 \quad , \quad y = y_2 - y_1 \quad , \quad z = z_2 - z_1 \tag{5.66}$$

'Εφ'ὅσον αἱ συντεταγμέναι x_1 καί x_2 ἐξαρτῶνται μόνον ἐκ τῶν X καί x ἔχομεν:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \left(\frac{\partial X}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial X} + \left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \tag{5.67}$$

καί

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_1}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{5.68}$$

'Ομοίως ἔχομεν:

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \tag{5.69}$$

καί

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{2m_2}{m_1 + m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{5.70}$$

Διά συνδυασμοῦ τούτων, ὡς παρίστανται εἰς τόν Χαμιλτώνειον τελεστήν, προκύπτει:

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} +$$

$$+ \frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m_2}{(m_1 + m_2)^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{1}{m^2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$$= \frac{1}{m_1 + m_2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{5.71}$$

'Ομοίας σχέσεις ἔχομεν διά τάς συντεταγμένας y_1, y_2, z_1, z_2 καί συνεπῶς ὁ Χαμιλτώνειος τελεστής $\hat{H}$ μετατρέπεται εἰς:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z) \quad (5.72)$$

ὅπου μ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ συστήματος $\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}$.
Εἰς τήν προκειμένην περίπτωσιν ἡ δυναμική ἐνέργεια εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς θέσεως τοῦ κέντρου μάζης καί ὡς ἐκ τούτου ἐτέθη $V(x,y,z)$.

Ὁ μετασχηματισμός οὗτος ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τόν διαχωρισμόν τοῦ τελεστοῦ $\hat{H}$ εἰς δύο ὅρους. Ὁ πρῶτος ὅρος ἐξαρτᾶται μόνον ἐκ τῶν συντεταγμένων X,Y,Z ὁ δέ δεύτερος ἐκ τῶν x,y,z.
Δυνάμεθα, βάσει τῶν σχέσεων (5.62), νά γράψωμεν:

$$\psi_{o\lambda} = \psi_t\,(X,Y,Z)\,\psi_r(x,y,z)$$

$$E_{o\lambda} = E_t + E_r$$

καί συνεπῶς:

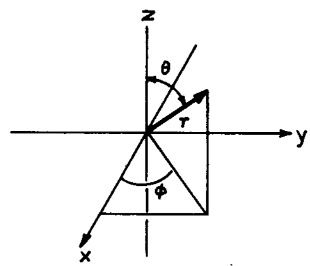
$$-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\Psi_t(X,Y,Z)=E_t\psi_t\,(X,Y,Z)$$

καί

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2\psi_r}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi_r}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi_r}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\psi_r = E_r\psi_r \qquad (5.73)$$

Ἡ ψ_t εἶναι ἡ κυματοσυνάρτησις ἐλευθέρου σωματίου μάζης m_1+m_2 ἔχοντος συντεταγμένας τάς τοῦ κέντρου μάζης τοῦ συστήματος, καί ἡ E_t ἡ μεταφορική ἐνέργεια αὐτοῦ. Ἡ περίπτωσις αὕτη δέν ἐξετάζεται ἐνταῦθα, καθ᾽ὅσον ἀναφέρεται εἰς τήν κατά τήν προηγουμένην παράγραφον ἀναπτυχθεῖσαν μεταφορικήν κίνησιν.

Ἡ ἐντός τοῦ μορίου κίνησις περιγράφεται ὑπό τῆς κυματοσυναρτήσεως $\psi_r = \psi(x,y,z)$. Μία τοιαύτη κίνησις εἶναι ἡ ἐλευθέρα περιστροφή τοῦ μορίου. Ἄς ἐκφράσωμεν τήν ἐξίσωσιν (5.73) εἰς σφαιρικάς συντεταγμένας μέ τήν μᾶζαν m_1 εἰς τήν ἀρχήν καί τήν m_2 εἰς τήν θέσιν r,θ,φ (σχ.5.6).



Σχ.5.6.

'Επειδή:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad \text{κ.λ.π.}$$

λαμβάνομεν τελικῶς διά τήν ἐξίσωσιν (5.73):

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right] +$$

$$+ V(r,\theta,\varphi)\,\psi = E_r\psi \qquad (5.74)$$

'Εάν θεωρήσωμεν τάς δύο μάζας εἰς σταθεράν ἀπόστασιν r, τότε ἡ παράγωγος ὡς πρός r εἶναι μηδέν. Ἡ δυναμική ἐνέργεια τίθεται ἴση πρός μηδέν δοθέντος ὅτι τό σύστημα περιστρέφεται ἐλευθέρως. Ἄρα ἡ ὁλική κινητική ἐνέργεια περιστροφῆς τοῦ μορίου εἶναι ἰσοδύναμος πρός τήν ἀντίστοιχον ἐνέργειαν σωματίου μάζης μ κινουμένου ἐπί σφαίρας ἀκτῖνος r καί ἡ κυματική ἐξίσωσις Schrödinger ἐφαρμοζομένη ἐπί ἑνός τοιούτου σωματίου γράφεται:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right] = E_r\psi(\theta,\varphi) \quad (5.75)$$

'Επειδή ἡ ροπή ἀδρανείας I εἶναι ἴση πρός μr^2 ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις Schrödinger γράφεται:

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\psi(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2\psi(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{8\pi^2 IE_r}{h^2}\,\psi(\theta,\varphi)=$$

$$=0 \qquad (5.76)$$

θέτομεν

$$\beta=\frac{8\pi^2 IE_r}{h^2} \qquad (5.77)$$

Διά διαχωρισμοῦ τῆς $\Psi(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ ἐκ τῆς ἐξ. (5.76) λαμβάνομεν, κατά τά γνωστά, τάς ἐξισώσεις:

α) $$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi \qquad (5.78)$$

β) $$\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left[\beta\sin^2\theta-m^2\right]\Theta=0 \qquad (5.79)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.78) ἔχει ὡς λύσιν $\Phi=Ae^{im\varphi}$ καί διά κανονικοποιήσεως ταύτης εὑρίσκομεν

$$\Phi(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad (5.80)$$

θέτομεν $\xi=\cos\theta$, ἄρα $1-\xi^2=\sin^2\theta$. Ἔστω $\Theta(\theta)=P(\xi)$.
Ἔχομεν

$$\frac{d\Theta}{d\theta}=\frac{dP}{d\xi}\,\frac{d\xi}{d\theta}=-\sin\theta\,\frac{dP}{d\xi}\,, \qquad \frac{d}{d\theta}=\frac{d\xi}{d\theta}\,\frac{d}{d\xi}=-\sin\theta\,\frac{d}{d\xi}$$

Κατά συνέπειαν ἐκ τῆς ἐξ. (5.79) λαμβάνομεν:

$$\frac{d}{d\xi}\left[(1-\xi^2)\frac{dP}{d\xi}\right]+\left[\beta-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right]P=0 \qquad (5.81)$$

Διά τήν λύσιν τῆς ἐξισώσεως χρησιμοποιοῦμεν τήν μέθοδον πολυωνύμων.
θέτομεν

$$P=(1-\xi^2)^{\frac{1}{2}m}G \qquad (5.82)$$

Ἐκτελοῦντες τάς σχετικάς πράξεις λαμβάνομεν

$$(1-\xi^2)\ddot{G}-2\alpha\xi\dot{G}+bG=0 \qquad (5.83)$$

ὅπου $\ddot{G}=\frac{d^2G}{d\xi^2}$, $\dot{G}=\frac{dG}{d\xi}$, $\alpha=m+1$ καί $b=\beta-m(m+1)$.

Θεωροῦμεν ὅτι ἡ $G(\xi)$ δύναται νά ἐκφρασθῆ ὡς δυναμοσειρά:

$$G=\sum_{0}^{\infty}\alpha_n\xi^n,\quad \dot{G}=\sum_{0}^{\infty}n\alpha_n\xi^{n-1},\quad \ddot{G}=\sum_{0}^{\infty}n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2}$$

Δι'άντικαταστάσεως τούτων είς τήν ἐξίσωσιν (5.83) λαμβάνομεν ἄθροισμα ἀπείρων ὅρων,τό ὁποῖον ἰσοῦται πρός μηδέν δι' οἱανδήποτε τιμήν τοῦ ξ:

$$\sum_{0}^{\infty}n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2}-\sum_{0}^{\infty}n(n-1)\alpha_n\xi^{n}-2\alpha\sum_{0}^{\infty}n\alpha_n\xi^n+b\sum_{0}^{\infty}\alpha_n\xi^n=0 \qquad (5.84)$$

Τό ἄθροισμα τῶν συντελεστῶν τῆς ξ^n πρέπει νά ἰσοῦται πρός μηδέν διότι οἱ ὅροι εἶναι ἀνεξάρτητοι.

Ἐπομένως

$$\frac{\alpha_{n+2}}{\alpha_n}=\frac{(n+m)(n+m+1)-\beta}{(n+2)(n+1)}$$

Ἐφ'ὅσον ἡ κυματοσυνάρτησις ψ πρέπει νά εἶναι πεπερασμένη,ἕπεται ὅτι ἡ $G(\xi)$ πρέπει νά εἶναι πολυώνυμον ὡρισμένου βαθμοῦ n.Ἡ τοιαύτη συνθήκη εὑρίσκεται δι'ἐξισώσεως τοῦ ἀριθμητοῦ τῆς προηγουμένης ἐξισώσεως μέ μηδέν. Ἄρα

$$\beta=(n+m)(n+m+1)$$

Ἡ προηγουμένη σχέσις γράφεται

$$\beta=J(J+1) \qquad (5.85)$$

ὅπου $J\equiv|m|+n$ δύναται νά ἔχη τιμάς 0,1,2,3...

Ἐφ'ὅσον τό n εἶναι θετικός ἀκέραιος ἀριθμός ἕπεται ὅτι

$$J\equiv|m|+n\geqslant|m|$$

ἤτοι

$$|m|\leqslant J$$

Θέτοντες τήν τιμήν β εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.77) εὑρίσκομεν τάς ἰδιοτιμάς τῆς ἐνεργείας τοῦ περιστροφέως

$$E_r=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) \qquad (5.86)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.81) κατά ταῦτα γράφεται

$$(1-\xi^2)\frac{d^2P}{d\xi^2}-2\xi\frac{dP}{d\xi}+\left[J(J+1)-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right]P(\xi) = 0 \qquad (5.87)$$

Λύσις τῆς ἐξισώσεως αὐτῆς εἶναι συνάρτησις Legendre $P_J^m(\xi)$ βαθμοῦ J καί τάξεως m. Ἡ ἐξίσωσις (5.87) διά m=0 καθίσταται

$$(1-\xi^2)\frac{d^2P}{d\xi^2}-2\xi\frac{dP}{d\xi}+J(J+1)P(\xi) = 0 \qquad (5.88)$$

ἡ ὁποία ἔχει ὡς λύσιν πολυώνυμον Legendre βαθμοῦ J.

$$P_J(\xi)=\frac{1}{2^J J!}\frac{d^J}{d\xi^J}(\xi^2-1)^J \qquad (5.89\alpha)$$

Ἡ συνάρτησις Legendre δίδεται ἀπό τήν σχέσιν

$$P_J^m(\xi) = (1-\xi^2)^{|m|/2}\frac{d^m P_J(\xi)}{d\xi^m} \qquad (5.89\beta)$$

Διά κανονικοποιήσεως εὑρίσκομεν ὅτι αἱ ἰδιοσυναρτήσεις περιστροφῆς δίδονται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\Psi_r(\vartheta,\varphi) = \Theta(J,m)\Phi(m) = \sqrt{\frac{(2J+1)}{4\pi}\,\frac{(J-|m|)!}{(J+|m|)!}}\,P_J^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \qquad (5.90)$$

$$m = 0,\pm1,\pm2\ldots\pm J$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.86) γράφεται

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1) = J(J+1)k\theta_r \qquad (5.91)$$

ὅπου $\theta_r=h^2/8\pi^2 Ik$ ἡ χαρακτηριστική θερμοκρασία περιστροφῆς. Ἡ συνεισφορά εἰς τήν E_r εἶναι πολύ μικρά διά $T \ll \theta_r$. Οἱ περιστροφικοί βαθμοί ἐλευθερίας εἶναι ἐνεργοποιημένοι εἰς θερμοκρασίας ἄνω τῆς θ_r. Διά τό H_2 ἔχομεν $\theta_r=85{,}5^0$K καί διά τό HCl $\theta_r=15{,}3^0$K. Διά μόριον τοῦ H_2, $\Delta E_r=E_{r_1}-E_{r_0}=\frac{2h^2}{8\pi^2 I}=2{,}4\cdot10^{-14}$ erg/molecule, ὅπου $I=0{,}45\cdot10^{-40}\,gr\cdot cm^2$ ἡ ῥοπή ἀδρανείας αὐτοῦ. Ἡ τιμή αὐτή προσεγγίζει τήν $\frac{1}{2}kT$ εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν.

Εἶναι σαφές ὅτι ἐκ τοῦ φάσματος περιστροφῆς τῶν μορίων δυνάμεθα νά ὑπολογίσωμεν τήν ροπήν ἀδρανείας καί συνεπῶς τάς διαπυρηνικάς ἀποστάσεις καί τό σχῆμα τῶν μορίων. Ὁ βαθμός ἐκφυλισμοῦ ἑκάστης ἐνεργειακῆς στάθμης εἶναι $2J+1$.

5. 11. Κβάντωσις ἐνεργείας δονήσεως

Θεωρήσωμεν τήν ἁπλῆν περίπτωσιν γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ παλλομένου ἐπί τοῦ ἄξονος x μέ ἰδιοσυχνότητα:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (5.92)$$

ὅπου k ἡ σταθερά δυνάμεως.

Ἡ δύναμις ἐπαναφορᾶς τούτου εἰς τήν θέσιν ἰσορροπίας εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀπομακρύνσεως ἐκ τῆς θέσεως ταύτης, ἤτοι:

$$F=-kx \qquad (5.93)$$

Ἡ δυναμική ἐνέργεια $V(x)$ τούτου εἶναι:

$$V(x)=-\int_0^x F dx = k\int_0^x x dx = \frac{1}{2}kx^2 \qquad (5.94)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι, δι'ἕνα ἁπλοῦν γραμμικόν ταλαντωτήν ἡ καμπύλη $V=f(x)$ εἶναι παραβολή. Παρομοία καμπύλη λαμβάνεται διά τήν δυναμικήν ἐνέργειαν κατά τήν δόνησιν διατομικῶν μορίων ὡς N_2, O_2, εἰς τάς κατωτέρας ἐνεργειακάς στάθμας.

Ἡ ὁλική ἐνέργεια E εἶναι:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \qquad (5.95)$$

Δοθέντος ὅτι ἡ ὁλική ἐνέργεια παραμένει σταθερά, ἔχομεν $p_x = 0$ εἰς τάς περιπτώσεις τῆς μεγίστης ἀποκλίσεως $\pm x$, καί $p_x =$ μέγιστον ὅταν $x=0$. Δηλαδή εἰς τό ἐλάχιστον τῆς παραβολῆς ὁ ταλαντωτής ἔχει τήν μεγίστην ταχύτητα.

Εὑρίσκομεν τόν Χαμιλτώνειον τελεστήν $\hat{H}$ δι'ἀντικαταστάσεως τῆς ὁρμῆς p_x διά τοῦ τελεστοῦ $\hat{p}_x=-i\hbar\partial/\partial x$ ὅτε λαμβάνομεν:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \qquad (5.96)$$

῎Αρα ἡ κυματική ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \qquad (5.97)$$

ἐκ τῆς ὁποίας ἔχομεν:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi \qquad (5.98)$$

῾Η ἐξίσωσις (5.92) δίδει:

$$k = 4\pi^2\nu^2 m \qquad (5.99)$$

καί ἐπομένως ἡ ἐξίσωσις (5.98) γράφεται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}\left(2\pi^2\nu^2 m x^2 - E\right)\psi \qquad (5.100)$$

Θέτομεν:

$$\lambda = \frac{2m}{\hbar^2}E \qquad \text{καί} \qquad c = \frac{2\pi m\nu}{\hbar} \qquad (5.101)$$

Δι'ἀντικαταστάσεως τούτων εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.100) λαμβάνομεν:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(c^2x^2 - \lambda\right)\psi \qquad (5.102)$$

Δι'ἐπαρκῶς μεγάλας τιμάς τοῦ x, δυνάμεθα νά παραμελήσωμεν τό λ ἔναντι τοῦ c^2x^2, ὁπότε λαμβάνομεν:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = c^2x^2\psi \qquad (5.103)$$

Λύσεις τῆς ἐξισώσεως ταύτης εἶναι αἱ συναρτήσεις:

$$\psi = e^{\frac{c}{2}x^2} \qquad \text{καί} \qquad \psi = e^{-\frac{c}{2}x^2} \qquad (5.104)$$

καθ'ὅσον:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = ce^{\pm\frac{c}{2}x^2}(cx^2 \pm 1) \qquad (5.105)$$

Διά μεγάλας τιμάς τοῦ x ἡ μονάς δύναται νά παραμεληθῆ ἔναντι τοῦ cx^2 καί ἄρα ἡ προηγουμένη ἐξίσωσις καθίσταται:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = c^2x^2e^{\pm\frac{c}{2}x^2} = c^2x^2\psi$$

Ἡ πρώτη λύσις ἐκ τῶν (5.104) ἀπορρίπτεται καθ'ὅσον τείνει εἰς τό ἄπειρον διά $x \to \infty$. Ἡ δευτέρα δύναται νά θεωρηθῆ ἱκανοποιητική ὡς ἀσυμπτωτική λύσις τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως διά μεγάλας τιμάς τοῦ x. Διά μικράς ὅμως τιμάς τοῦ x πρέπει νά τροποποιήσωμεν ταύτην διά μιᾶς συναρτήσεως $\varphi(x)$ τῆς μεταβλητῆς x.

Ἄρα ἡ κυματοσυνάρτησις ψ θά εἶναι τῆς μορφῆς:

$$\psi = e^{-\frac{c}{2}x^2}\varphi(x) \qquad (5.106)$$

Ἀπομένει νά εὑρεθῆ ἡ $\varphi(x)$. Λαμβάνομεν τήν δευτέραν παράγωγον αὐτῆς:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = e^{-\frac{c}{2}x^2}\left(c^2x^2\varphi - c\varphi - 2cx\frac{d\varphi}{dx} + \frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) \qquad (5.107)$$

καί ἀντικαθιστῶντες τάς ἐξισώσεις (5.106),(5.107) εἰς τήν ἐξίσωσιν (5.102) ἔχομεν:

$$e^{-\frac{c}{2}x^2}\left(c^2x^2\varphi - c\varphi - 2cx\frac{d\varphi}{dx} + \frac{d^2\varphi}{dx^2}\right) = \left(c^2x^2 - \lambda\right)e^{-\frac{c}{2}x^2}\varphi \qquad (5.108)$$

Διαιροῦντες διά $e^{-\frac{c}{2}x^2}$ λαμβάνομεν:

$$\ddot{\varphi} - 2cx\dot{\varphi} + (\lambda - c)\varphi = 0 \qquad (5.109)$$

Ἡ ἐξίσωσις (5.109) διά πολλαπλασιασμοῦ ἐπί 1/c δίδει:

$$\frac{1}{c}\,\frac{d^2\varphi}{dx^2}-2x\,\frac{d\varphi}{dx}+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\,\varphi=0 \qquad (5.110)$$

Θέτομεν $\xi=x\sqrt{c}$ ἄρα $\frac{d}{dx}=\sqrt{c}\,\frac{d}{d\xi}$ καί $\frac{d^2}{dx^2}=c\frac{d^2}{d\xi^2}$

καί ἡ ἐξίσωσις (5.106) γράφεται:

$$\psi=e^{-\frac{\xi^2}{2}}\varphi(\xi/\sqrt{c})=e^{-\frac{\xi^2}{2}}H(\xi) \qquad (5.111)$$

ἡ δέ ἐξίσωσις (5.110):

$$\frac{d^2H}{d\xi^2}-2\xi\,\frac{dH}{d\xi}+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\,H=0 \qquad (5.112)$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτή καλεῖται ἐξίσωσις Hermite καί ἡ λύσις τῆς διαφορικῆς ταύτης ἐξισώσεως ἱκανοποιεῖται ὑπό τῶν πολυωνύμων Hermite.

Ὑποθέτομεν ὅτι ἡ H(ξ) δύναται νά ἐκφρασθῇ ὡς δυναμοσειρά:

$$H(\xi)=\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\xi^n \qquad (5.113)$$

Ἐκ τῆς σχέσεως ταύτης ἔχομεν:

$$\frac{dH(\xi)}{d\xi}=\sum_{n=0}^{\infty}n\alpha_n\xi^{n-1}$$

καί

$$\frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2}=\sum_{n=0}^{\infty}n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2} \qquad (5.114)$$

Ἀντικαθιστῶντες είς τήν ἐξίσωσιν (5.112) λαμβάνομεν ἄθροισμα ἀπείρων ὅρων, τό ὁποῖον ἰσοῦται πρός μηδέν δι'οἱανδήποτε τιμήν τοῦ ξ:

$$\sum_{n=0}^{\infty}n(n-1)\alpha_n\xi^{n-2}-2\xi\sum_{n=0}^{\infty}n\alpha_n\xi^{n-1}+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_n\xi^n=0 \quad (5.115)$$

Κατά συνέπειαν τό ἄθροισμα τῶν συντελεστῶν τῆς ξ^n πρέπει νά ἰσοῦται πρός μηδέν, διότι οἱ ὅροι εἶναι ἀνεξάρτητοι. Οἱ συντελεσταί οὗτοι εἶναι: $(n+2)(n+1)\ \alpha_{n+2}$ ἀπό τό πρῶτον ἄθροισμα, $-2n\alpha_n$ ἀπό τό δεύτερον ἄθροισμα καί $(\lambda/c-1)\alpha_n$ ἀπό τό τρίτον ἄθροισμα.

Ἐκ τούτων εὑρίσκομεν:

$$(n+2)(n+1)\alpha_{n+2}-2n\alpha_n+\left(\frac{\lambda}{c}-1\right)\ \alpha_n=0 \qquad (5.116)$$

καί συνεπῶς:

$$\alpha_{n+2}=\frac{-\frac{\lambda}{c}+2n+1}{(n+2)(n+1)}\alpha_n \qquad (5.117)$$

Ἡ σχέσις αὐτή ἐπιτρέπει τήν εὕρεσιν τοῦ συντελεστοῦ α_{n+2} ἐκ γνωστῆς τιμῆς τοῦ α_n. Παρατηροῦμεν ὅτι ἔχομεν δύο σειράς συντελεστῶν, ἀναλόγως τῆς ἀρτίας ἤ περιττῆς τιμῆς τοῦ n.

Ἐάν οὐδείς περιορισμός τεθῇ ὡς πρός τήν τιμήν τοῦ λόγου λ/c, ἡ ὁποία σχετίζεται μέ τήν ἐνέργειαν τοῦ ταλαντωτοῦ διά τῶν ἐξισώσεων (5.101), ἡ συνάρτησις $\psi=e^{-cx^2/2}\varphi(x)$ δέν δύναται νά γίνῃ δεκτή διότι τείνει εἰς τό ἄπειρον διά $x\rightarrow\infty$, ὡς δεικνύεται κατωτέρω.

Οἱ συντελεσταί τῆς σειρᾶς $H(\xi)$, εἰς τό ὅριον, συμπεριφέρονται ὡς οἱ συντελεσταί τῆς δυναμοσειρᾶς e^{ξ^2}:

$$e^{\xi^2}=1+\xi^2+\frac{\xi^4}{2!}+\frac{\xi^6}{3!}+\ldots+\frac{\xi^n}{(n/2)!}+\frac{\xi^{n+2}}{\left(\frac{n}{2}+1\right)!} \qquad (5.118)$$

Ὁ συντελεστής τοῦ ξ^n, ὁ ὁποῖος δύναται νά παρασταθῇ διά β_n, εἶναι $1/(n/2)!$ ὁ δέ συντελεστής τοῦ ξ^{n+2}, παριστάμενος διά β_{n+2}, εἶναι $1/(\frac{n}{2}+1)!$. Ἄρα:

$$\lim_{n\rightarrow\infty}\frac{\beta_{n+2}}{\beta_n}=\lim_{n\rightarrow\infty}\frac{1/(n/2+1)!}{1/(n/2)\ !}=\lim_{n\rightarrow\infty}\frac{1}{n/2+1}=\frac{2}{n} \qquad (5.119)$$

Ὁ δέ ἀντίστοιχος λόγος $\frac{\alpha_{n+2}}{\alpha_n}$ διά $n \to \infty$ τῆς σειρᾶς $H(\xi)$ εἶναι:

$$\lim_{n\to\infty} \frac{\alpha_{n+2}}{\alpha_n} = \lim_{n\to\infty} \frac{2-\lambda/cn+1/n}{(1+1/n)(n+2)} = \frac{2}{n} \qquad (5.120)$$

Ἡ σειρά e^{ξ^2}, ὡς καί ἡ $H(\xi)$, καθίσταται ἄπειρος διά $n \to \infty$. Συνεπῶς καί ἡ ἐξίσωσις (5.111):

$$\psi = e^{-\xi^2/2} e^{\xi^2} = e^{\xi^2/2}$$

τείνει εἰς τό ἄπειρον διά $n \to \infty$. Ἐφ'ὅσον ὅμως ἔχομεν καθορίσει ὅτι ἡ κυματοσυνάρτησις ψ πρέπει νά εἶναι πεπερασμένη, ἕπεται ὅτι ἡ $H(\xi)$ πρέπει νά εἶναι πολυώνυμον ὡρισμένου βαθμοῦ n, ἤτοι νά περιέχῃ ὡρισμένον ἀριθμόν n ὅρων, ὁ δέ ἑπόμενος ὅρος (n+2) νά εἶναι μηδέν. Οὕτω θέτοντες τόν ἀριθμητήντῆς ἐξισώσεως (5.117) ἴσον πρός μηδέν λαμβάνομεν:

$$2n+1 = \frac{\lambda}{c} \qquad (5.121)$$

Δηλαδή οἱ ὅροι τοῦ πολυωνύμου δύνανται νά ὑπολογισθοῦν μέχρι τοῦ νυοστοῦ, ἀλλά ὁ ἑπόμενος n+2 ὅρος ἔχει συντελεστήν ἴσον πρός μηδέν.

Ἀντικαθιστῶντες ἐκ τῆς ἐξισώσεως (5.101) τάς τιμάς λ καί c εὑρίσκομεν:

$$\frac{8\pi^2 mE}{h^2} = (2n+1)\frac{4\pi^2 m\nu}{h}$$

$$E = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \qquad n=0,1,2,3,\ldots \qquad (5.122)$$

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ ἐξίσωσις Schrödinger, διά γραμμικόν ἁρμονικόν ταλαντωτήν, δύναται νά ἔχῃ φυσικῶς παραδεκτάς λύσεις μόνον δι'ὡρισμένας τιμάς τῆς ἐνεργείας, ἤτοι διά τάς ἰδιοτιμάς τάς παρεχομένας ὑπό τῆς ἐξισώσεως (5.122). Τό ἐνδιαφέρον σημεῖον εἶναι ὅτι ὁ ὅρος $\frac{1}{2}h\nu$, ὁ ὁποῖος ἀποτελεῖ τήν καλουμένην ἐνέργειαν μηδενός, προκύπτει κατά φυσικόν τρόπον ἐκ τῆς λύσεως τῆς ἐξισώσεως Schrödinger, ἐνῷ ὑπό τῆς κβαντικῆς θεωρίας εἰσήχθη ὡς πρόσθετος παραδοχή.

Ἡ ἰδιοσυνάρτησις ψ διά τόν ἁρμονικόν ταλαντωτήν εἶναι τῆς μορφῆς:

$$\psi=Ne^{-\xi^2/2}H_n(\xi) \qquad (5.123)$$

ὅπου N ἡ σταθερά κανονικοποιήσεως καί $H_n(\xi)$ τό πολυώνυμον Hermite βαθμοῦ n, ὁριζόμενον ὑπό τῆς σχέσεως:

$$H_n(\xi)=(2\xi)^n-\frac{n(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2}+\frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4}-\ldots \qquad (5.124)$$

Ἐπειδή διά n=0, $H_n(\xi)=1$, ἐκ τῶν ἐξισώσεων (5.122),(5.123) ἔχομεν τήν ἰδιοσυνάρτησιν ψ_o καί τήν ἰδιοτιμήν E_o ἤτοι:

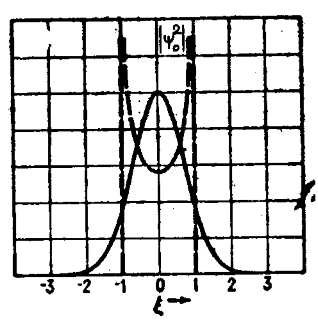
$$\psi_o=Ne^{-\xi^2/2}\quad , \quad E_o=\frac{1}{2}h\nu \qquad (5.125)$$

Ἡ ψ_o ἀποτελεῖ μίαν καμπύλην κώδωνος.

Ἡ καμπύλη πυκνότητος πιθανότητος $|\psi_o|^2$.

$$|\psi_o|^2=N^2e^{-\xi^2} \qquad (5.126)$$

ἔχει τήν αὐτήν μορφήν καί παρίσταται εἰς τό σχῆμα (5.7)



Σχ.5.7.

Εἶναι ἐνδιαφέρον νά τονισθῇ ὅτι διά ξ=0 ἡ πιθανότης νά εὑρεθῇ ὁ ταλαντωτής εἰς τό σημεῖον τοῦτο εἶναι μεγίστη, ἐνῷ κατά τήν κλασσικήν ἀντίληψιν ἡ πιθανότης αὕτη εἶναι ἐλαχίστη, καθ'ὅσον εἰς τήν θέσιν ἰσορροπίας x=0, ἤτοι ὅταν ξ=0, ὁ ταλαντωτής ἀναπτύσσει τήν μεγίστην αὐτοῦ ταχύτητα. Εἰς τό σχῆμα (5.7) ἀποδίδεται καί ἡ κατανομή πιθανότητος κατά τάς κλασσικάς ἀντιλήψεις. Διά $n \to \infty$ τά ἀποτελέσματα τῆς κυματομηχανικῆς συμπίπτουν μέ ἐκεῖνα τῆς κλασσικῆς θεωρίας (ἀρχή τῆς ἀντιστοιχίας τοῦ Bohr).

Εἰς τήν περίπτωσιν δονήσεως ἑνός διατομικοῦ μορίου, ἡ κυματική ἐξίσωσις Schrödinger εἶναι:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\phi}{dx^2}+\left(E-\frac{1}{2}kx^2\right)\phi=0 \qquad (5.127)$$

συμπίπτουσα μέ τήν κυματικήν ἐξίσωσιν τοῦ ἁπλοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ, ἐάν ὡς μᾶζα ληφθῇ ἡ ἀνηγμένη μᾶζα μ τοῦ μορίου.

Ἡ ἐνέργεια ἑνός ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, ὡς ἐλέχθη, εἶναι:

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

ἀλλά ἡ ἐνέργεια μηδενός, $\varepsilon_o=\frac{1}{2}h\nu$, δέν ἔχει ἐπίδρασιν ἐπί τῆς θερμοχωρητικότητος.

Διά τό ὑδρογόνον ἡ διαφορά ἐνεργείας τῶν μορίων μεταξύ τῶν σταθμῶν n=1 καί n=0 εἶναι:

$$\Delta\varepsilon_v = h\nu = 6.6\times10^{-27}\times13.2\times10^{13}$$
$$= 87\times10^{-14} \text{ (erg/molecule)}$$

ὅπου $\nu=\bar{\nu}c=4405 \times 3\cdot10^{10} = 13.2\times10^{13}$ sec^{-1}

Ἡ ἐνέργεια αὐτή εἶναι κατά πολύ μεγαλυτέρα τῆς θερμικῆς ἐνεργείας $\frac{1}{2}kT$. Λαμβάνοντες ὑπ'ὄψιν τήν κατανομήν Boltzmann, κατά τήν ὁποίαν ὁ λόγος τῶν πληθυσμῶν τῶν δύο ἐνεργειακῶν σταθμῶν εἶναι:

$$\frac{N_1}{N_o}=e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

εὑρίσκομεν:

$$\frac{N_1}{N_o}=e^{-\frac{87\times10^{-14}}{4.1\times10^{-14}}}=7.3\times10^{-10}$$

Παρατηροῦμεν, συνεπῶς, ὅτι εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν μόνον ἕν πολύ μικρόν ποσοστόν τῶν μορίων εὑρίσκεται εἰς ἀνωτέραν ἐνεργειακήν στάθμην.

Ἡ χαρακτηριστική θερμοκρασία δονήσεως $\theta_v = h\nu/k$ διά διάφορα μόρια εἶναι $\theta_v(H_2)=6210^oK$, $\theta_v(HCl)=4140^oK$, $\theta_v(Cl_2)=810^oK$, $\theta_v(J_2)=310^oK$. Ἄνωθεν τῆς θ_v, μέ αὔξησιν τῆς θερμοκρασίας, αὐξάνει καί ὁ πληθυσμός τῶν ἀνωτέρων ἐνεργειακῶν σταθμῶν καί ταυτοχρόνως αὐξάνει καί ἡ συνεισφορά εἰς τήν ἐνέργειαν καί τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ ἀερίου. Εἰς ἐπαρκῶς ὑψηλάς θερμοκρασίας αἱ τιμαί ἐνεργείας καί θερμοχωρητικότητος συγκλίνουν πρός τάς τιμάς τάς καθοριζομένας ἀπό τήν ἀρχήν τῆς ἰσοκατανομῆς τῆς ἐνεργείας. Γενικῶς εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν ἡ ἐνέργεια δονήσεως δέν συνεισφέρει εἰς τήν θερμοχωρητικότητα. Οἱ βαθμοί ἐλευθερίας δονήσεως εἶναι παγωμένοι (ἀλλά π.χ. $\theta_v(J_2)=310^oK$). Αἱ στάθμαι ἐνεργείας δονήσεως εἶναι ἰσαπέχουσαι ἐν ἀντιθέσει πρός τάς στάθμας ἐνεργείας περιστροφῆς.

Συνοψίζοντες δυνάμεθα, γενικῶς, νά εἴπωμεν ὅτι: Προκειμένου περί τῆς μεταφορικῆς ἐνεργείας, ἔχομεν μίαν συνεχῆ κατανομήν ταύτης. Μία τοιαύτη συμπεριφορά ἀντιστοιχεῖ εἰς τάς ἀπαιτήσεις τῆς κλασσικῆς θεωρίας. Ἡ κβάντωσις τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας ὁδηγεῖ εἰς τό συμπέρασμα ὅτι, εἰς συνήθεις θερμοκρασίας, οἱ βαθμοί ἐλευθερίας περιστροφῆς εἶναι ἐνεργοποιημένοι. Εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν οἱ βαθμοί ἐλευθερίας δονήσεων εἶναι, ὡς λέγομεν, παγωμένοι καί συνεπῶς δέν ἐπηρεάζουν τήν θερμοχωρητικότητα εἰς τήν θερμοκρασίαν ταύτην. Εἰς ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας οἱ βαθμοί ἐλευθερίας δονήσεως ἐνεργοποιοῦνται καί συνεισφέρουν εἰς τήν θερμοχωρητικότητα. Εἰς ἔτι ὑψηλοτέρας θερμοκρασίας καθίσταται ἐμφανής ἡ ἀναρμονικότης τῶν δονήσεων ἡ ὁποία δικαιολογεῖ τήν ὑπέρβασιν τῆς κλασσικῆς τιμῆς R. Ταῦτα ἀποτελοῦν τήν, ἀπό κβαντικῆς πλευρᾶς, ἐξήγησιν τῆς πειραματικῶς εὑρισκομένης θερμοχωρητικότητος τῶν διατομικῶν κλπ. πολυατομικῶν μορίων.

* * *