ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ X

ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΟΜΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

1. Ἡ δυναμικὴ συνάρτησις καὶ ἡ ἐνέργεια δονήσεως.

Ἐν ἀρχῇ τοῦ Κεφ. VII εἴπομεν ὅτι, ἐφαρμόζοντες τὴν προσέγγισιν Born - Oppenheimer, δυνάμεθα νὰ μελετήσωμεν κεχωρισμένως τὴν περιστροφικὴν καὶ δονητικὴν ἐνέργειαν τοῦ μορίου, ἀπὸ τῆς ἠλεκτρονιακῆς. Ἐν συνεχείᾳ δὲ εἴδομεν πῶς δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν κυματομηχανικῶς τὰς διαφόρους ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις ἑνὸς διατομικοῦ μορίου, θεμελιώδη καὶ διηγερμένας καὶ νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐνέργειαν αὐτῶν (μὲ τὸν ἐπιθυμητὸν βαθμὸν προσεγγίσεως) διὰ διαφόρους τιμὰς τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως R, (βλ. σχ. 31, 33, 34, 41, 47 καὶ 48).

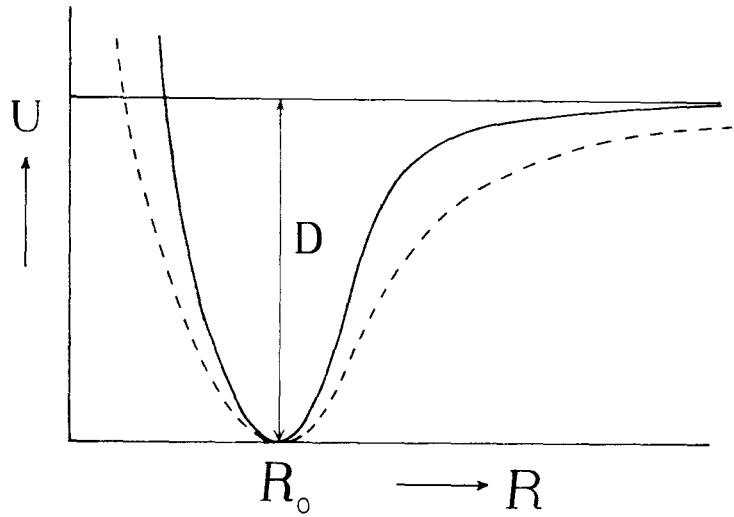
Γενικῶς ἡ καμπύλη ἡ ὁποία παριστᾷ τὴν ἐνέργειαν μιᾶς σταθερᾶς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως, ὡς συνάρτησιν τῆς R, παρουσιάζει ἐλάχιστον εἰς ὡρισμένην τιμὴν τῆς R, ἐνῶ διὰ μικροτέρας τιμὰς τείνει ταχέως εἰς τὸ ἄπειρον καὶ διὰ $R \rightarrow \infty$ τείνει ἀσυμπτωτικῶς εἰς πεπερασμένην τιμήν. Ἡ ἀποδίδουσα τὴν καμπύλην ταύτην συνάρτησις ὀνομάζεται δυναμικὴ συνάρτησις τῆς καταστάσεως. Πειραματικῶς, ἡ ἀκριβὴς μορφὴ τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως προσδιορίζεται διὰ τῆς μελέτης τοῦ μοριακοῦ φάσματος, ὡς θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ.

Ἡ πλέον ἐπιτυχὴς ἀναλυτικὴ συνάρτησις πρὸς ἀπόδοσιν μιᾶς τοιαύτης πειραματικῆς καμπύλης εἶναι ἡ συνάρτησις Morse (1).

$$U = D(1 - e^{-\beta(R-R_0)})^2 \qquad (1)$$

Ἡ μορφὴ αὐτῆς φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 50. Εἶναι προφανὲς ὅτι διὰ $R \rightarrow \infty$, ὁ ἐκθετικὸς ὅρος εἰς τὴν (1) μηδενίζεται καὶ $U \rightarrow D$. Ἑπομένως ἡ παράμετρος D ὁρίζει τὸ «βάθος» τοῦ ἐλαχίστου. Ἀφ' ἑτέρου αὐξανομένης τῆς τιμῆς τῆς παραμέτρου β, ἡ καμπύλη γίνεται ὀξυτέρα

εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ἐλαχίστου*. Οὕτω, δι' ἐπιτυχοῦς ἐκλογῆς τῶν τιμῶν δύο μόνον παραμέτρων εἶναι δυνατὸν νὰ παραστήσωμεν, συνήθως λίαν ἐπιτυχῶς, οἱανδήποτε πειραματικὴν δυναμικὴν συνάρτησιν.



Σχ. 50. Μορφὴ συναρτήσεως Morse. Εἰς τὴν διακεκομμένην καμπύλην ἀντιστοιχεῖ μικροτέρα τιμὴ τῆς β, εἰς ἀμφοτέρας δὲ ἡ αὐτὴ τιμὴ τῆς D.

Ἀντιστοίχως δι' ἑκάστην ἠλεκτρονιακῶς διηγερμένην κατάστασιν τοῦ μορίου ὑπάρχει μία παρομοία δυναμικὴ συνάρτησις μετατοπισμένη εἰς τιμὰς ἐνεργείας ὑψηλοτέρας τῆς θεμελιώδους (βλ. π.χ. σχ. 59). Ἡ δυναμικὴ συνάρτησις ἀσταθοῦς διηγερμένης καταστάσεως δὲν διέρχεται δι' ἐλαχίστου, ἀλλὰ βαίνει διαρκῶς ἐλαττουμένη διὰ $R \to \infty$ (πρβλ. σχ. 34, καμπ. E_). Τοιαῦται ἀσταθεῖς καταστάσεις πολλάκις προκαλοῦν ἐνδιαφέροντα χαρακτηριστικὰ εἰς τὸ μοριακὸν φάσμα (π. χ. τὸ φάσμα προδιαστάσεως) ἀλλὰ δὲν θὰ μᾶς ἀπασχολήσουν περαιτέρω.

Πρὸς τὸ παρὸν ἂς θεωρήσωμεν μόνον τὴν δυναμικὴν συνάρτησιν τῆς θεμελιώδους καταστάσεως. Εἶναι προφανές, ὅτι αὕτη λέγει ὅτι τὸ μόριον ἔχει τὴν ἐλαχίστην δυνατὴν ἐνέργειαν ὅταν ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν πυρήνων εἶναι R_0. Ἡ τιμὴ αὕτη τῆς R εἶναι τὸ φυσικὸν μῆ-

---

* Διὰ $U(R') = D/2$, ὅπου $R' > R_0$ εὐκόλως ὑπολογίζεται ὅτι $R' - R_0 = -\frac{1}{\beta} 2.3 \cdot \log\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$, δηλ. τὸ $R' - R_0$ εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον τοῦ β.

κος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ. Ἐὰν δι' οἱονδήποτε λόγον (π.χ. λόγῳ συγκρούσεως) ἡ διαπυρηνικὴ ἀπόστασις γίνῃ μικροτέρα ἢ μεγαλυτέρα τῆς R_0, ἡ ἐνέργεια τοῦ μορίου θὰ αὐξηθῇ, παρ' ὅλον ὅτι ἠλεκτρονιακῶς τοῦτο ἐξακολουθεῖ νὰ παραμένῃ εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν.

Τὴν συμπεριφορὰν ταύτην, κατὰ τὰς κλασσικὰς ἀντιλήψεις, δυνάμεθα νὰ παραλληλίσωμεν πρὸς τὸ ἰδανικὸν μηχανικὸν πρότυπον τῶν δύο μαζῶν αἱ ὁποῖαι συνδέονται δι' ἀβαροῦς ἐλατηρίου τείνοντος νὰ διατηρήσῃ αὐτὰς εἰς ὡρισμένην ἀπόστασιν (σχ. 5). Εἰς τὸ ἰδανικὸν αὐτὸ πρότυπον ἡ δύναμις ἐπαναφορᾶς ὑποτίθεται ὅτι ὑπακούει εἰς τὸν νόμον τοῦ Hooke (πρβλ. § II, **3**, σελ. 25):

$$F = -k(R - R_0) \tag{2}$$

ὁπότε ἡ δυναμικὴ συνάρτησις ἔχει μορφὴν ἁπλῆς παραβολῆς

$$V = \frac{1}{2} k\, x^2 \tag{3}$$

ὅπου $x = R - R_0$.

Τὸ ἀντίστοιχον κυματομηχανικὸν πρότυπον εἶναι, ὡς γνωρίζομεν (§ II, **3**), ὁ γραμμικὸς ταλαντωτής. Διὰ τὸν κυματομηχανικὸν δὲ ὑπολογισμὸν τῆς ἐνεργείας τοῦ ταλαντωτοῦ, δὲν εἶναι κἂν ἀναγκαία ἡ γνῶσις τῆς μορφῆς τῆς ἐξαρτήσεως τῆς δυνάμεως ἀπὸ τὴν παραμόρφωσιν. Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ ἡ γνῶσις τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως, διότι αὐτὴν θὰ χρησιμοποιήσωμεν πρὸς κατάστρωσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως.

Ἀλλὰ ἡ δυναμικὴ συνάρτησις μιᾶς μοριακῆς καταστάσεως, διὰ μικρὰν περιοχὴν περὶ τὸ ἐλάχιστον, πρακτικῶς συμπίπτει μὲ παραβολήν. Ἑπομένως ἡ ἐνέργεια τὴν ὁποίαν αὕτη παριστᾷ, τοὐλάχιστον διὰ μικρὰς τιμὰς τῆς $R - R_0$, εἶναι ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ. Ὅθεν τὸ μόριον (ἐνταῦθα τὸ διατομικὸν) ἔστω καὶ ἐὰν δὲν εἶναι ἠλεκτρονιακῶς διηγερμένον, δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς γραμμικὸς ταλαντωτής. Δύναται δηλ. νὰ ἔχῃ ἐνέργειαν ἀντίστοιχον ἐκείνης τὴν ὁποίαν γνωρίζομεν ἐκ τοῦ προβλήματος τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ. Τὴν ἐνέργειαν ταύτην τῶν μορίων, διατομικῶν καὶ πολυατομικῶν, ὀνομάζομεν ἐ ν έ ρ γ ε ι α ν δ ο ν ή σ ε ω ς.

Γνωρίζομεν ἤδη, ἐκ τοῦ Κεφαλαίου II, ὅτι ἡ ἐνέργεια τοῦ ταλαντωτοῦ, κατὰ συνέπειαν δὲ καὶ ἡ ἐνέργεια δονήσεως τοῦ μορίου, εἶναι κβαντωμένη. Διὰ μικρὸν πλάτος δονήσεως αἱ ἰδιοτιμαὶ τῆς ἐνεργείας δονήσεως εἰς τὰς διαφόρους μονίμους καταστάσεις θὰ εἶναι

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\, \nu_e \tag{4}$$

ὅπου v, ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς δονητικῆς καταστάσεως *. Ἡ συχνότης, ν_e, τοῦ ταλαντωτοῦ συνδέεται (βλ. σελ. 20) μὲ τὴν σταθερὰν δυνάμεως χημικοῦ δεσμοῦ, k, διὰ τῆς σχέσεως,

$$k = 4\pi^2 \mu \nu_e^2 \tag{5}$$

ὅπου μ, ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ μορίου.

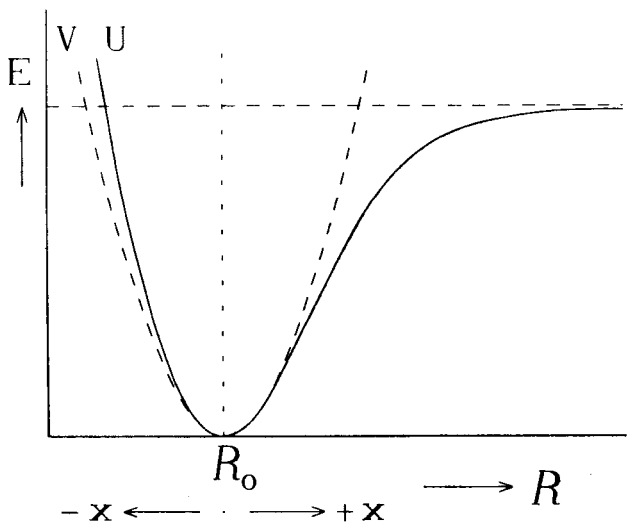
Αἱ ὡς ἄνω σχέσεις ἰσχύουν, ὡς εἴπομεν, διὰ μικρὸν πλάτος δονήσεως, δηλ. ἐφ' ὅσον ἡ δυναμικὴ συνάρτησις, U, τοῦ μορίου δύναται νὰ παρασταθῇ ὡς παραβολὴ V. Ἡ παραβολὴ αὕτη θὰ πρέπει νὰ ὑπολογισθῇ οὕτως ὥστε νὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν καμπυλότητα μὲ τὴν U εἰς τὸ σημεῖον $R = R_0$, πρὸς τοῦτο δὲ ἀρκεῖ νὰ ἔχῃ τὴν αὐτὴν δευτέραν παράγωγον. Ἐκ τῆς σχέσεως (3) φαίνεται ὅτι ἡ δευτέρα παράγωγος τῆς V εἶναι k. Ἑπομένως πρέπει νὰ εἶναι:

$$k = \left(\frac{d^2U}{d\,x^2}\right)_{x=0} \tag{6}$$

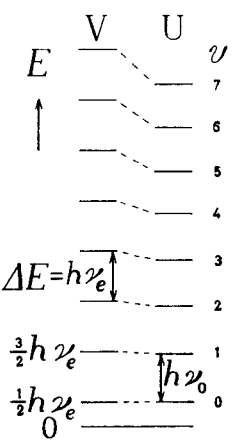
Ἐὰν δὲ ἡ δυναμικὴ συνάρτησις ἔχῃ τὴν μορφὴν καμπύλης Morse, ἡ δευτέρα αὐτῆς παράγωγος διὰ $x = 0$ εἶναι $2\beta^2 D$ καὶ

$$k = 2\beta^2 D \tag{7}$$

Εἰς τὸ σχῆμα 51 φαίνεται ὅτι ἡ πραγματικὴ δυναμικὴ συνάρτη-



Σχ. 51.



Σχ. 52.

*Εἰς τὴν φασματοσκοπίαν ὁ δονητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς συμβολίζεται διὰ v.

σις U συμπίπτει μετὰ τῆς παραβολῆς V μόνον διὰ πολὺ μικρὸν διάστημα. Ἐὰν ἡ δυναμικὴ συνάρτησις ἦτο ἡ παραβολή, γνωρίζομεν ὅτι αἱ στάθμαι δονητικῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου θὰ ἀπῆχον ἐξίσου μεταξύ των καὶ δὴ κατὰ $h\nu_e$, συμφώνως πρὸς τὰς σχέσεις (4) καὶ (5). Παραστατικῶς τοῦτο φαίνεται εἰς τὴν ἀριστερὰν στήλην τοῦ σχήματος 52. Ὁ κανὼν ἐπιλογῆς διὰ τὸν ἁρμονικὸν ταλαντωτὴν εἶναι $\Delta v = \pm 1$. Ἑπομένως τὸ μόριον θὰ ἠδύνατο νὰ μεταβῇ ἀπὸ μιᾶς δονητικῆς καταστάσεως εἰς ἄλλην μόνον ἐὰν οἱ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ τῶν δύο καταστάσεων διέφερον κατὰ μονάδα καί, λόγῳ τῆς σταθερᾶς ΔΕ μεταξὺ γειτονικῶν καταστάσεων, θὰ ἠδύνατο νὰ ἀπορροφήσῃ ἀκτινοβολίαν μιᾶς μόνον συχνότητος, ν_e. Ταύτην ὀνομάζομεν θεμελιώδη συχνότητα, θὰ συμβολίζωμεν δὲ ἐφεξῆς διὰ ν_e ἐνθυμούμενοι ὅτι αὕτη ἀναφέρεται εἰς τὴν ἰδανικὴν συνάρτησιν V.

2. Φάσμα δονήσεως ἑτεροπυρηνικῶν διατομικῶν μορίων. Ἀναρμονικότης.

Αἱ συχνότητες δονήσεως τῶν μορίων ἐμπίπτουν εἰς τὴν ἐγγὺς ὑπέρυθρον περιοχὴν τοῦ φάσματος 2 - 20 μ καὶ προσδιορίζονται διὰ τῶν συνήθων φασματοφωτομέτρων ὑπερύθρου.

Εἰς τὸ παρὸν κεφάλαιον ἐνδιαφερόμεθα διὰ τὰ φάσματα μόνον τῶν διατομικῶν μορίων. Προκειμένου εἰδικώτερον περὶ τῶν ὑπερύθρων φασμάτων, ὑπάρχει μία οὐσιώδης διαφορὰ μεταξὺ ὁμοπυρηνικῶν καὶ ἑτεροπυρηνικῶν μορίων: Εἰς τὸ ὁμοπυρηνικὸν μόριον, λόγῳ τῆς συμμετρίας αὐτοῦ, τὰ κέντρα θετικοῦ καὶ ἀρνητικοῦ φορτίου συμπίπτουν καί, ἑπομένως, τοῦτο δὲν ἐμφανίζει διπολικὴν ροπὴν οἱαδήποτε καὶ ἐὰν εἶναι ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν πυρήνων του. Δηλ. ὄχι μόνον δὲν ἔχει μόνιμον διπολικὴν ροπὴν ἀλλὰ οὔτε καὶ ἐμφανίζει τοιαύτην κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεως.

Ἀντιθέτως, τὸ ἑτεροπυρηνικὸν μόριον, ἐλλείψει κέντρου συμμετρίας, γενικῶς ἔχει μόνιμον διπολικὴν ροπήν, ἔστω μ_0, διὰ $R = R_0$. Αὐξομειουμένης τῆς R εἶναι εὐνόητον ὅτι αὐξομειοῦται ἀντιστοίχως καὶ ἡ διπολικὴ ροπὴ μ. Εἰς πρώτην προσέγγισιν δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι ἡ μ ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς R κατὰ τὴν ἁπλῆν σχέσιν (8).

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 (R - R_0) \tag{8}$$

Ὁ κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta v = \pm 1$, ὁ ὁποῖος ἰσχύει διὰ τὸ διατομικὸν μόριον ἐφ' ὅσον ἡ δόνησις αὐτοῦ θεωρηθῇ ἁρμονική, προϋποθέτει ὅτι ὁ συντελεστὴς μ_1 εἰς τὴν (8) δὲν εἶναι μηδέν. Ἄλλως, ὅπως συμβαίνει εἰς τὸ ὁμοπυρηνικὸν μόριον ὅπου $\mu_0 = 0$ καὶ $\mu_1 = 0$, ὅλαι αἱ μεταβά-

σεις εἶναι ἀπηγορευμέναι, ἀκόμη καὶ αἱ μεταξὺ καταστάσεων τῶν ὁποίων οἱ δονητικοὶ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ διαφέρουν κατὰ μονάδα. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ ὁμοπυρηνικὸν μόριον, ὡς δονητής, δὲν δύναται νὰ ἀλληλεπιδράσῃ μετὰ τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καὶ δὲν παρέχει φάσμα ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ὑπέρυθρον. Ἡ συχνότης δονήσεως καὶ περιστροφῆς αὐτοῦ διαπιστοῦνται, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐκ τῶν λεπτομερειῶν τοῦ φάσματος ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως εἰς τὸ ὁρατὸν ἢ ὑπεριῶδες. Ἀντιστοίχως, τὸ ἑτεροπυρηνικὸν μόριον ἐμφανίζει φάσμα ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ὑπέρυθρον τόσον ἐντονώτερον ὅσον μεγαλυτέρα ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ μ_1.

Ἐν ὀλίγοις, διὰ νὰ ἐμφανίσῃ ἓν μόριον φάσμα δονήσεως (εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον) πρέπει ἡ διπολικὴ ροπή του νὰ αὐξομειοῦται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεως. Ἡ τιμὴ τῆς μονίμου διπολικῆς ροπῆς, μ_0, δὲν ἔχει σημασίαν διὰ τὸ φάσμα δονήσεως. Ἐξ αὐτῆς ἐξαρτᾶται, ὡς θὰ ἴδωμεν, τὸ φάσμα περιστροφῆς.

Τὰ μόρια μιᾶς οὐσίας, ἐντὸς σκοτεινοῦ δοχείου, θὰ εὑρίσκωνται, βεβαίως, ὅλα εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδη κατάστασιν. Λόγῳ ὅμως τῶν θερμικῶν κινήσεων ὀλίγα ἐξ αὐτῶν εἶναι δυνατὸν νὰ εὑρίσκωνται εἰς δονητικῶς διηγερμένην κατάστασιν, μὲ $v = 1$ (σχ. 52), ἀκόμη ὀλιγώτερα εἰς τοιαύτην μὲ $v = 2$ κ.ο.κ. Ἐὰν ἡ θερμοκρασία εἶναι ἀρκετὰ χαμηλὴ τότε πρακτικῶς ὅλα εὑρίσκονται εἰς τὴν δονητικῶς θεμελιώδη κατάστασιν, $v = 0$, πρὸς τοῦτο δὲ πολλάκις αἱ συνήθεις θερμοκρασίαι εἶναι ἤδη ἀρκετὰ χαμηλαί.

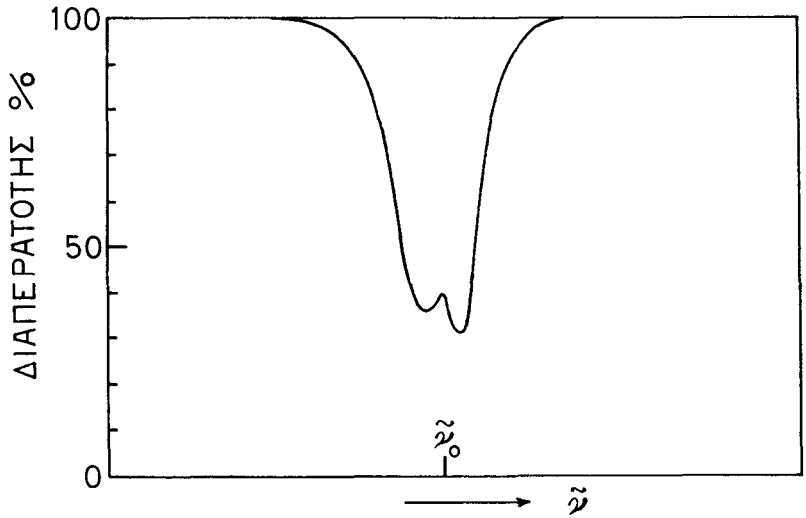
Ἐὰν διὰ μέσου μιᾶς οὐσίας, τῆς ὁποίας τὰ μόρια εἶναι ἑτεροπυρηνικὰ διατομικὰ καὶ εὑρίσκονται εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν, διαβιβάσωμεν δέσμην συνεχοῦς ὑπερύθρου ἀκτινοβολίας καὶ τὴν ἐξερχομένην δέσμην ἀναλύσωμεν δι' ὀπτικοῦ πρίσματος ἢ φράγματος, θὰ παρατηρήσωμεν, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, μίαν ἔντονον ταινίαν ἀπορροφήσεως εἰς συχνότητα ν_0, ὀφειλομένην εἰς διέγερσιν τῶν μορίων ἐκ τῆς θεμελιώδους εἰς τὴν πρώτην διηγερμένην δονητικὴν κατάστασιν, $v = 0 \rightarrow v = 1$ (σχ. 52). Ἡ μορφὴ αὐτῆς συνήθως εἶναι ὡς εἰς τὸ σχῆμα 53*. Εἰς οὐδεμίαν ἄλλην συχνότητα θὰ ἔπρεπε νὰ παρατηρηθῇ ἀπορρόφησις, ἐὰν τὸ μόριον ἦτο ἁρμονικὸς ταλαντωτής. Γνωρίζομεν ὅμως ὅτι δὲν εἶναι.

Ἡ πραγματικὴ δυναμικὴ συνάρτησις τοῦ μορίου δὲν εἶναι ἡ V (σχ. 51), ἀλλὰ ἡ U, ἡ ὁποία, ὡς εἴπομεν, δύναται νὰ παρασταθῇ ὑπὸ μιᾶς συναρτήσεως Morse, ἀπέχει δὲ σημαντικῶς τῆς V διὰ μεγάλα

---

* Εἰς τὴν παράγραφον 4 θὰ ἴδωμεν πῶς φαίνεται ἡ ταινία αὕτη, ἐὰν ἡ παρατήρησις γίνῃ δι' ὀργάνου καλυτέρας διαχωριστικῆς ἱκανότητος (σχ. 53).

πλάτη δονήσεως. Συνέπεια τούτου εἶναι ὅτι, διὰ μεγάλας τιμὰς τοῦ δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, αἱ στάθμαι δονητικῆς ἐνεργείας ἔχουν ὡς εἰς τὴν δεξιὰν στήλην τοῦ σχήματος 52. Ἡ διαφορὰ ἐνεργείας μεταξὺ θεμελιώδους καὶ πρώτης διηγερμένης καταστάσεως, $h\nu_0$, συνήθως εἶναι πρακτικῶς ἴση πρὸς τὴν ἰδανικήν*, $h\nu_e$. Αὐξανομένης ὅμως τῆς



Σχ. 53. Θεμελιώδης ταινία ἀπορροφήσεως ἑτεροπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου εἰς τὸ ἔγγυς ὑπέρυθρον (δι' ὀργάνου συνήθους διαχωριστικῆς ἱκανότητος).

τιμῆς τοῦ v, ἡ διαφορὰ ἐνεργείας μεταξὺ διαδοχικῶν δονητικῶν καταστάσεων βαίνει συνεχῶς ἐλαττουμένη. Διὰ τὰς πραγματικὰς δηλ. δονητικὰς καταστάσεις δὲν ἰσχύει ἡ σχέσις (4), διότι τὸ μόριον εἶναι ἀναρμονικὸς ταλαντωτής.

Λόγῳ τῆς ἀναρμονικότητος, παραβιάζεται ὁ κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta v = \pm 1$, ὁ ὁποῖος ἰσχύει αὐστηρῶς μόνον διὰ τὸν ἁρμονικὸν ταλαντωτήν. Εἰς τὸ φάσμα δηλαδὴ ἐμφανίζονται ὡς ταινίαι ἀπορροφήσεως πλὴν τῆς θεμελιώδους καὶ αἱ ἀπηγορευμέναι μεταβάσεις $v = 0 \rightarrow v = 2$ μὲ $\Delta v = 2$, $v = 0 \rightarrow v = 3$ μὲ $\Delta v = 3$ κλπ. Αἱ ταινίαι αὐταὶ ὀνομάζονται ὑπερτόνοι, κατὰ σειρὰν δὲ πρῶτος ὑπερτόνος ὁ ἀντιστοιχῶν εἰς $\Delta v = 2$, δεύτερος ὁ ἑπόμενος κ.ο.κ.

Ὡς φαίνεται ἐκ τοῦ σχήματος 52, ἡ συχνότης τοῦ πρώτου ὑπερτόνου εἶναι κατά τι μικροτέρα τοῦ διπλασίου τῆς ν_0, ἡ τοῦ δευτέρου κατά τι μικροτέρα τοῦ τριπλασίου κ.ο.κ. Ἐπίσης ἡ ἔντασις τοῦ πρώ-

* Ἀκριβέστερον ὁ λόγος αὐτῶν εἶναι $1 - 2x_e$ κατὰ τὴν σχέσιν (12).

του ὑπερτόνου εἶναι πάρα πολὺ μικρὰ ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν θεμελιώδη, ἀκόμη δὲ μικρότεραι αἱ τῶν λοιπῶν ὑπερτόνων.

Ἡ παραβίασις τοῦ κανόνος ἐπιλογῆς $\Delta v = \pm 1$ καὶ ἡ ἐμφάνισις ὑπερτόνων ὀφείλεται καὶ εἰς ἕνα ἄλλον λόγον, ἐκτὸς τῆς ἀναρμονικότητος τοῦ ταλαντωτοῦ. Ἡ διπολικὴ ροπὴ τοῦ μορίου εἶναι πράγματι ἀνωτέρου βαθμοῦ συνάρτησις τῆς παραμορφώσεως $R - R_0$ καὶ ὄχι γραμμικὴ ὡς δεικνύει ἡ σχέσις (8). Ἐὰν τοῦτο ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, προκύπτει ὅτι ἐπιτρέπεται ἡ ἐμφάνισις ὑπερτόνων ἀκόμη καὶ εἰς τὸν ἁρμονικὸν ταλαντωτήν. Ἀλλὰ τότε, βεβαίως, οἱ ὑπερτόνοι θὰ ἐνεφανίζωντο εἰς συχνότητας ἀκριβῶς $2\nu_0$, $3\nu_0$ κλπ.

Κατὰ συνέπειαν, ἐκ τῶν συχνοτήτων εἰς τὰς ὁποίας πράγματι ἐμφανίζονται οἱ ὑπερτόνοι δυνάμεθα νὰ χαρακτηρίσωμεν τὴν ἀναρμονικότητα τῆς δονήσεως ὡς κατωτέρω.

Ὑπὸ συνθήκας ἁρμονικότητος αἱ ἐνεργειακαὶ στάθμαι θὰ παρήχοντο ὑπὸ τῆς σχέσεως (4). Ἡ συχνότης τῶν διαδοχικῶν ταινιῶν θὰ ἦτο ἀνάλογος τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ v κατὰ τὴν σχέσιν (9),

$$\tilde{\nu}_{v-1} = \frac{E_v - E_0}{h \cdot c} = \tilde{\nu}_e \cdot v, \quad \text{εἰς } cm^{-1} \tag{9}$$

ὅπου $v = 1$ διὰ τὴν θεμελιώδη ($\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e$) καὶ $v = 2, 3 \ldots$ διὰ τοὺς ὑπερτόνους. Ἐὰν ὅμως, εὐθὺς ἐξ ἀρχῆς, ἡ δόνησις τοῦ μορίου θεωρηθῇ ὡς μὴ ἁρμονική, ἐὰν δηλ. εἰς τὴν κυματικὴν ἐξίσωσιν τοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ τεθῇ ὡς δυναμικὴ συνάρτησις ὄχι ἡ V ἀλλὰ ἡ U, αἱ στάθμαι ἐνεργείας τῶν μονίμων καταστάσεων τοῦ τοιούτου μὴ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, εὑρίσκεται ὅτι δὲν εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ v, ὡς δεικνύουν αἱ σχέσεις (4) ἢ (9), ἀλλὰ συνάρτησις ἀνωτέρου βαθμοῦ, τοὐλάχιστον δευτέρου, ὡς ἡ σχέσις (10),

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{10}$$

ὅπου ὁ συντελεστὴς x_e ἔχει πάρα πολὺ μικρὰν τιμὴν (τῆς τάξεως 10^{-2}) καὶ ὀνομάζεται σταθερὰ ἀναρμονικότητος.

Ἐκ τῆς (10) προκύπτει ὅτι ἡ συχνότης τῶν διαδοχικῶν ταινιῶν τοῦ φάσματος δονήσεως εἰς cm^{-1} δίδεται ὑπὸ τῆς (11):

$$\tilde{\nu}_{v-1} = \frac{E_v - E_0}{hc} = \tilde{\nu}_e (1 - x_e) v - \tilde{\nu}_e x_e v^2 \tag{11}$$

Ὁσάκις εἶναι γνωσταὶ αἱ συχνότητες ὑπερτόνων τινῶν, ἡ ν_e πρέπει νὰ ὑπολογίζεται ἐκ τῆς σχέσεως (11) καὶ ὄχι νὰ ταυτίζεται μὲ τὴν συχνότητα τῆς θεμελιώδους ταινίας, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 53. Κατὰ τὴν (11), ἡ συχνότης τῆς θεμελιώδους ταινίας ($v = 1$) εἶναι,

$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e(1-2x_e) \qquad (12)$$

ἤτοι κατά τι μικροτέρα τῆς ν_e.

Δυστυχῶς ὅμως, πολλάκις συμβαίνει νὰ μὴ εἶναι γνωσταὶ αἱ συχνότητες τῶν ὑπερτόνων. Τότε ἀναγκαστικῶς θεωροῦμεν τὴν ν_e ὡς περίπου ἴσην μὲ τὴν συχνότητα, ν_0, τῆς θεμελιώδους ταινίας ἀπορροφήσεως. Ἡ σταθερὰ δυνάμεως τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ ὑπολογίζεται, βεβαίως, ἐκ τῆς ν_e, κατὰ τὴν σχέσιν (5).

Τυπικὸν παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως ἀναρμονικότητος (11) ἀποτελεῖ ἡ περίπτωσις τοῦ μορίου HCl. Εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦ ἀερίου HCl, ἐκτὸς τῆς θεμελιώδους ταινίας εἰς συχνότητα 2886 cm^{-1}, εἶναι γνωστοὶ καὶ τέσσαρες ὑπερτόνοι (πολὺ μικροτέρας ἐντάσεως) εἰς 5668, 8347, 10923 καὶ 13397 cm^{-1}. Ἐκ τοῦ ὅτι ἡ διαφορὰ συχνοτήτων μεταξὺ διαδοχικῶν ταινιῶν βαίνει ἐλαττουμένη (2782, 2679, 2576, 2474) εἶναι προφανὲς ὅτι δὲν ἰσχύει ἡ σχέσις (9). Ἡ διαφορά, ὅμως, τῶν διαφορῶν παραμένει σταθερὰ (103, 103, 102). Ἄρα ἡ ν_v εἶναι δευτέρου βαθμοῦ συνάρτησις τοῦ v (δευτέρα παράγωγος σταθερά). Πράγματι ἡ σχέσις (11) δύναται νὰ προσαρμοσθῇ ὥστε νὰ παρέχῃ τὰς πέντε ὡς ἄνω συχνότητας τῶν ταινιῶν τοῦ φάσματος, διὰ $v = 1$ ἕως 5. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται ἐὰν τεθῇ $\bar{\nu}_e = 2989$ cm^{-1} καὶ $x_e = 0.0173$. Ἐκ τῆς οὕτως ὑπολογισθείσης τιμῆς τῆς ν_e $(= \bar{\nu}_e c)$ καὶ ἐκ τῆς σχέσεως (5), ἡ σταθερὰ δυνάμεως τοῦ δεσμοῦ H — Cl ὑπολογίζεται εἰς $k = 5.16 \times 10^5$ dynes/cm.

3. Ἐνέργεια καὶ φάσμα περιστροφῆς.

Ἐκτὸς τῆς ἠλεκτρονιακῆς καὶ δονητικῆς ἐνεργείας, τὰς ὁποίας ἔχομεν γνωρίσει μέχρι τοῦδε, τὸ μόριον, ἐὰν εὑρίσκεται εἰς ἀέριον κατάστασιν, δύναται νὰ ἔχῃ καὶ περιστροφικὴν ἐνέργειαν, ὀφειλομένην εἰς τὴν δυνατότητα ἐλευθέρας περιστροφῆς του, ἐν συνόλῳ, περὶ ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους αὐτοῦ. Ταύτην δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν σχετικῶς εὐκόλως.

Ἂς θεωρήσωμεν ἓν διατομικὸν ἑτεροπυρηνικὸν μόριον (ἀερίου) εὑρισκόμενον ἠλεκτρονιακῶς καὶ δονητικῶς εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν. Ἔστωσαν m_1 καὶ m_2 αἱ μᾶζαι τῶν δύο ἀτόμων, τὰ ὁποῖα θεωροῦμεν ὡς ὑλικὰ σημεῖα εἰς σταθερὰν ἀπόστασιν, R, μεταξύ των. Τὸ κέντρον βάρους θὰ ἀπέχῃ r_1 ἐκ τοῦ m_1 καὶ r_2 ἐκ τοῦ m_2, οὕτως ὥστε νὰ ἰσχύῃ ἡ σχέσις

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

Ἐκ ταύτης καὶ ἐκ τῆς $r_1 + r_2 = R$ εὑρίσκομεν

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} R \quad \text{καὶ} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} R \tag{13}$$

Ἐκ τῆς Φυσικῆς εἶναι γνωστὸν ὅτι ἓν τοιοῦτον σύστημα δύναται νὰ περιστραφῇ ἐλευθέρως περὶ ἄξονα κάθετον ἐπὶ τὴν εὐθεῖαν $m_1 - m_2$ καὶ διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους. Ὡς πρὸς αὐτὸν τὸν ἄξονα περιστροφῆς ἡ ροπὴ ἀδρανείας ($I = \Sigma m_i r_i^2$) θὰ εἶναι

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

ἢ δι' ἀντικαταστάσεως τῶν τιμῶν τῶν r_1 καὶ r_2,

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \mu R^2 \tag{14}$$

ὅπου μ, ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ μορίου. Ἐκ τῆς Φυσικῆς εἶναι ἐπίσης γνωστὸν ὅτι ἡ περιστροφικὴ ἐνέργεια εἶναι $E = P^2/2I$, ὅπου P καὶ I, ἡ στροφορμὴ καὶ ἡ ροπὴ ἀδρανείας περὶ τὸν ἄξονα περιστροφῆς.

Ἐξ ὅσων γνωρίζομεν ὅμως (πρβλ. σελ. 49), ἡ κυματομηχανικὴ προβλέπει ὅτι ἡ στροφορμὴ εἶναι πάντοτε κβαντωμένη, συμφώνως πρὸς ἕνα κβαντικὸν ἀριθμὸν δυνάμενον νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς 0,1,2, ... Προκειμένου περὶ ἐλευθέρας περιστροφῆς διατομικοῦ μορίου, ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς συμβολίζεται διὰ J. Ἑπομένως τὸ μέγεθος τοῦ ἀνύσματος τῆς στροφορμῆς δύναται νὰ λάβῃ μόνον τὰς τιμάς,

$$P = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \tag{15}$$

$$J = 0, 1, 2, \ldots\ldots$$

Κατὰ συνέπειαν καὶ ἡ περιστροφικὴ ἐνέργεια τοῦ μορίου δὲν δύναται νὰ λάβῃ οἱανδήποτε τιμὴν ἀλλὰ μόνον τὰς προβλεπομένας ὑπὸ τῆς σχέσεως

$$E_j = \frac{1}{2I} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \cdot J(J+1) \tag{16}$$

διὰ $J = 0, 1, 2, \ldots\ldots$

Ἐάν, ὡς ὑπεθέσαμεν, τὸ μόριον εἶναι ἑτεροπυρηνικόν, θὰ ἔχῃ μόνιμον ἠλεκτρικὴν διπολικὴν ροπήν. Κλασσικῶς, ἕνα περιστρεφόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον ἀναμένεται νὰ ἐκπέμπῃ (ἢ ἀπορροφᾷ) ἠλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν συχνότητος ἴσης πρὸς τὴν συχνότητα περιστροφῆς του*. Κυματομηχανικῶς, τὰς συχνότητας τοῦ φάσματος ὑπολο-

---

* Κλασσικῶς, ὡς εἶναι εὐνόητον, ἡ ἐνέργεια περιστροφῆς δύναται νὰ λάβῃ οἱανδήποτε τιμήν. Ὁμοίως καὶ ἡ συχνότης περιστροφῆς, ν_r. Ἡ γωνιακὴ

γίζομεν ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν τιμῶν ἐνεργείας ($\nu = \Delta E/h$) τῶν δύο καταστάσεων, ἀρκεῖ ἡ μετάβασις ἀπὸ τῆς μιᾶς εἰς τὴν ἄλλην νὰ προβλέπεται ὑπὸ τοῦ σχετικοῦ κανόνος ἐπιλογῆς.

Διὰ τὸ περιστρεφόμενον δίπολον ὁ κανὼν ἐπιλογῆς εἶναι

$$\Delta J = \pm 1 \tag{17}$$

Ἐὰν τὸ περιστρεφόμενον μόριον δὲν ἔχῃ μόνιμον διπολικὴν ροπήν, ὅπως εἶναι τὸ ὁμοπυρηνικὸν διατομικὸν μόριον, τότε ὅλαι αἱ μεταβάσεις προβλέπονται ἀπηγορευμέναι. Δηλ. τὸ περιστρεφόμενον ὁμοπυρηνικὸν μόριον δὲν παρουσιάζει φάσμα περιστροφῆς, ἐν συμφωνίᾳ καὶ πρὸς τὰς κλασσικὰς προβλέψεις. Ἐνθυμούμεθα ὅτι τὸ ὁμοπυρηνικὸν μόριον δὲν παρουσιάζει οὔτε φάσμα δονήσεως.

Ὅθεν, οὐσίαι τῶν ὁποίων τὰ μόρια εἶναι ὁμοπυρηνικὰ διατομικὰ (ὡς π.χ. O_2, N_2 κλπ.) εἰς οὐδεμίαν περιοχὴν ὑπερύθρων ἀκτινοβολιῶν παρουσιάζουν ἀπορρόφησιν.

Τὰ ἑτεροπυρηνικὰ διατομικὰ μόρια, γενικῶς, παρουσιάζουν φάσμα περιστροφῆς συμφώνως πρὸς τὸν κανόνα (17). Αἱ διαφοραὶ ἐνεργείας μεταξὺ γειτονικῶν περιστροφικῶν καταστάσεων εἶναι τόσον μικραί, ὥστε τὸ φάσμα περιστροφῆς, τὸ ὁποῖον διὰ λόγους τεχνικούς εἶναι κατὰ κανόνα φάσμα ἀπορροφήσεως, ἐμφανίζεται εἰς τὸ ἄπω ὑπέρυθρον ἄκρον τῶν θερμικῶν ἀκτινοβολιῶν, συνήθως δὲ μελετᾶται διὰ τῆς τεχνικῆς τῶν λεγομένων μικροκυμάτων.

Ἐκ τῆς σχέσεως (16) δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς διαφορὰς ἐνεργείας μεταξὺ διαδοχικῶν περιστροφικῶν καταστάσεων καί, ὡς ἐκ τούτου, τὰς ἀναμενομένας συχνότητας ἀπορροφήσεως. Ἐνθυμούμεθα ὅτι κατὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ συνδυασμοῦ (V, **2**, σελ. 70) τὴν ἐνέργειαν τῶν διαφόρων μονίμων καταστάσεων διαιροῦμεν διὰ hc, ὥστε νὰ λάβωμεν τοὺς ἀντιστοίχους φασματικοὺς ὅρους. Τότε, ἡ διαφορὰ δύο φασματικῶν ὅρων ἰσοῦται πρὸς τὴν συχνότητα $\bar{\nu}$, εἰς cm^{-1}, τῆς ἀντιστοίχου μεταβάσεως. Διαιροῦντες τὴν σχέσιν (16) διὰ hc λαμβάνομεν,

$$\frac{E_j}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) \tag{18}$$

Ὁρίζομεν τὴν σταθερὰν B ὡς ἑξῆς:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \tag{19}$$

ταχύτης εἶναι $\omega = 2\pi\nu_r$ καὶ ἡ στροφορμὴ $P = I \cdot \omega$. Ἑπομένως $E_r = I \cdot 4\pi^2\nu_r^2/2$. Ὅθεν, ἐπειδὴ ἡ ν_r δύναται νὰ λάβῃ οἱανδήποτε τιμήν, κλασσικῶς διὰ τὸ περιστρεφόμενον δίπολον προβλέπεται συνεχὲς φάσμα ἀπορροφήσεως.

ὁπότε $$\frac{E_j}{hc} = BJ(J+1) \tag{20}$$

Ἡ B ὀνομάζεται περιστροφικὴ σταθερὰ καὶ εἶναι, ἐξ ὁρισμοῦ, ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ροπῆς ἀδρανείας τοῦ μορίου.

Ἡ συχνότης ἀπορροφήσεως, ἡ προκαλουμένη ἐκ τῆς διεγέρσεως τῶν μορίων ἐκ τῆς καταστάσεως μὲ $J = 0$ εἰς τὴν $J = 1$ θὰ εἶναι

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{E_1 - E_0}{hc} = 2B$$

καθόσον, κατὰ τὴν (20), $E_0/hc = 0$ (διότι $J = 0$) καὶ $E_1/hc = 2B$ (διότι $J = 1$).

Ἀναλόγως, εἰς τὴν κατάστασιν μὲ $J = 2$ ἀντιστοιχεῖ ὁ φασματικὸς ὅρος $E_2/hc = B2(2+1) = 6B$ καὶ ἡ συχνότης τῆς μεταβάσεως $J = 1 \rightarrow J = 2$ θὰ εἶναι,

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{E_2 - E_1}{hc} = 4B$$

δηλ. $\tilde{\nu}_1 = \tilde{\nu}_0 + 2B$. Γενικῶς, ἡ διέγερσις ἐκ μιᾶς καταστάσεως, J, εἰς τὴν ἀμέσως ἀνωτέραν, $J+1$, ἀναμένεται νὰ προκαλέσῃ ἀπορρόφησιν εἰς συχνότητα

$$\tilde{\nu}_j = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)$$

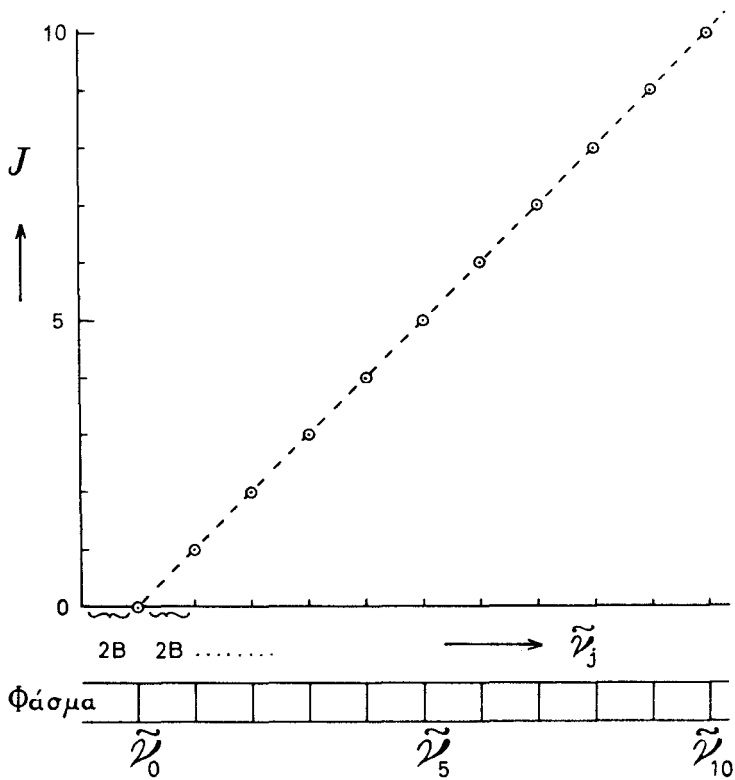
δηλαδὴ $$\tilde{\nu}_j = 2B(J+1) \tag{21}$$

Συμφώνως πρὸς τὴν σχέσιν (21) εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἀναμένεται ἡ ἐμφάνισις σειρὰς συχνοτήτων ἀπορροφήσεως, ἐκ τῶν ὁποίων, ἡ μὲν πρώτη θὰ ἰσοῦται μὲ $2B$, αἱ δὲ λοιπαὶ θὰ ἀπέχουν μεταξύ των κατὰ $2B$. Τοῦτο παραστατικῶς δεικνύει τὸ σχῆμα 54, ὅπου τὸ μὲν διάγραμμα (ἄνω) παριστᾷ τὴν συχνότητα τῶν διαδοχικῶν ἀπορροφήσεων ὡς συνάρτησιν τοῦ περιστροφικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ τῆς ἑκάστοτε χαμηλοτέρας στάθμης ἐνεργείας, τὸ δὲ φάσμα (κάτω) ἀποτελεῖ ἐξιδανικευμένην εἰκόνα τοῦ πραγματικοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως εἰς κλίμακα cm^{-1}.

Τὸ πραγματικὸν φάσμα περιστροφῆς ἑτεροπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου, εἰς τὸ ἄπω ὑπέρυθρον, πράγματι παρουσιάζεται ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ὡς εἰς τὸ σχ. 54 κάτω, συνιστάμενον δηλ. ἐκ σειρᾶς γραμμῶν ἀπορροφήσεως, ἐκ τῶν ὁποίων αἱ πρῶται ἔχουν μεταξύ των διαφορὰν συχνότητος σταθεράν. Ἐξ ὅσων εἴπομεν ἀνωτέρω, ἡ διαφορὰ αὕτη δύναται νὰ τεθῇ ἴση πρὸς $2B$ καὶ ἐκ τῆς (19) νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ροπὴ ἀδρανείας, ἐκ ταύτης δὲ καὶ ἐκ τῶν γνωστῶν ἀτομικῶν βαρῶν, τὸ μῆκος τοῦ δεσμοῦ κατὰ τὴν (14).

Γενικὴ ὅμως ἐπίσης διαπίστωσις εἶναι ὅτι αὐξανομένου τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, J, ἡ διαφορὰ μεταξὺ διαδοχικῶν γραμμῶν ἀπορροφήσεως βαίνει ἐλαττουμένη. Ἡ ἀπόκλισις αὕτη ἐκ τῆς ἰδανικῆς συμπεριφορᾶς ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν δύο πυρήνων δὲν παραμένει σταθερά, ὡς ὑπεθέσαμεν, δι' ὅλας τὰς περιστροφικὰς καταστάσεις.

Τὸ ἰδανικὸν πρότυπον τῶν δύο μαζῶν, αἱ ὁποῖαι περιστρεφόμεναι περὶ τὸ κοινὸν κέντρον βάρους διατηροῦν σταθερὰν τὴν μεταξύ των ἀπόστασιν, οἱαδήποτε καὶ ἂν εἶναι ἡ περιστροφικὴ ἐνέργεια, ὡς ἐὰν τὰς συνέδεε στερεὰ ράβδος, ὀνομάζεται μὴ ἐλαστικὸς περιστροφεύς. Τὸ μόριον, ὅμως, εἶναι ἐλαστικὸς περιστροφεύς. Κλασσικῶς, ἐὰν αὐξηθῇ σημαντικῶς ἡ περιστροφικὴ ἐνέργεια, ἀναμένεται ἐπίσης σημαντικὴ αὔξησις τῆς φυγοκέντρου δυνάμεως, ἡ ὁποία τείνει νὰ αὐξήσῃ τὴν διαπυρηνικὴν ἀπόστασιν. Αὔξησις, ὅμως, τῆς R συνεπάγεται αὔξησιν τῆς



Σχ. 54. Φάσμα μὴ ἐλαστικοῦ περιστροφέως.

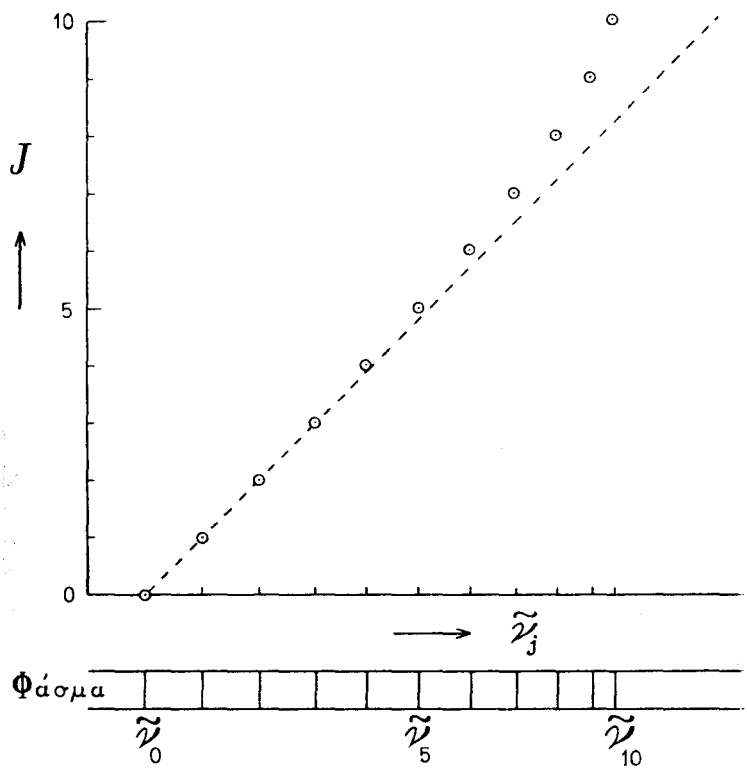
ροπῆς ἀδρανείας, δηλαδὴ ἐλάττωσιν τῆς B καὶ ἀντίστοιχον ἐλάττωσιν τῶν συχνοτήτων τῶν φασματικῶν γραμμῶν.

Κυματομηχανικῶς ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἐνέργεια τῶν καταστάσεων τοῦ ἐλαστικοῦ περιστροφέως δὲν ἀποδίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως (16) (πρὸς παραγωγὴν τῆς ὁποίας ὑπεθέσαμεν τὸ μόριον ὡς μὴ ἐλαστικὸν περιστροφέα), ἀλλὰ ὑπὸ τῆς (22).

$$\frac{E_j}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \qquad (22)$$

ὅπου ἡ νέα σταθερά, D, ὀνομάζεται σταθερὰ φυγοκέντρου παραμορφώσεως.

Ὁ κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta J = \pm 1$ ἰσχύει καὶ διὰ τὸν ἐλαστικὸν περιστροφέα.



Σχ. 55. Φάσμα περιστροφῆς ἑτεροπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου εἰς τὸ ἄπω ὑπέρυθρον.

Αἱ συχνότητες τῶν φασματικῶν γραμμῶν δύνανται νὰ ὑπολογισθοῦν, ἀκριβέστερον, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς σχέσεως (22).

$$\tilde{\nu}_j = \frac{E_{j+1} - E_j}{hc} = B(J+1)(J+2) - D(J+1)^2(J+2)^2$$

$$- BJ(J+1) + DJ^2(J+1)^2$$

ἤτοι

$$\tilde{\nu}_j = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \qquad (23)$$

Ἡ σταθερὰ D εἶναι κατὰ πολὺ μικροτέρα τῆς B. Ἡ παρουσία της ὅμως γίνεται αἰσθητὴ διὰ μεγάλας τιμὰς τοῦ J.

Παραστατικῶς, ἡ ἐπίδρασις τῆς D φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 55 (ἀνάλογον τοῦ 54). Αἱ γραμμαὶ τοῦ φάσματος συγκλίνουν ὅσον προχωροῦμεν πρὸς τὰς μεγαλυτέρας συχνότητας.

Ὡς εἴπομεν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον (σελ. 227), ἡ θερμοκρασία τοῦ περιβάλλοντος συνήθως δὲν ἐπαρκεῖ πρὸς δονητικὴν διέγερσιν τῶν μορίων καί, ὡς ἐκ τούτου, ὅλαι αἱ ταινίαι ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον (θεμελιώδης καὶ ὑπερτόνοι) ἀντιστοιχοῦν εἰς διεγέρσεις ἐκ τῆς θεμελιώδους δονητικῆς καταστάσεως, $v=0$, εἰς $v=1$, 2, κλπ. Ἀντιθέτως, ἡ ἀπαιτουμένη πρὸς περιστροφικὴν διέγερσιν ἐνέργεια εἶναι μικρά. Συνεπείᾳ τούτου, εἰς συνήθη θερμοκρασίαν σημαντικὸν ποσοστὸν τῶν μορίων ἑνὸς ἀερίου εὑρίσκεται εἰς περιστροφικῶς διηγερμένας καταστάσεις. Ὅθεν εἰς τὸ φάσμα περιστροφῆς ἀναμένεται νὰ ἐμφανισθοῦν μὲ σημαντικὴν ἔντασιν γραμμαὶ ἀπορροφήσεως ἀντιστοιχοῦσαι εἰς διεγέρσεις $J \rightarrow J+1$, ὅπου ὁ J φθάνει, κατὰ τὰς περιστάσεις, μέχρις 20 ἢ καὶ 40.

Τῇ βοηθείᾳ τῆς σχέσεως (23) δυνάμεθα νὰ ἀριθμήσωμεν τὰς φασματικὰς γραμμάς. Ἐὰν γνωρίζωμεν τὰς συχνότητας τριῶν διαδοχικῶν γραμμῶν, $\tilde{\nu}_{j-1}$, $\tilde{\nu}_j$ καὶ $\tilde{\nu}_{j+1}$, εἶναι προφανὲς ὅτι ἐφαρμόζοντες τρὶς τὴν σχέσιν (23) θὰ ἔχωμεν σύστημα τριῶν ἐξισώσεων μὲ τρεῖς ἀγνώστους, B, D καὶ J. Ἕνα παράδειγμα ἐφαρμογῆς δεικνύει ἡ κατωτέρω ἄσκησις.

Ἄσκησις: Αἱ συχνότητες τριῶν διαδοχικῶν γραμμῶν εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦ ἀερίου HCl, εἰς τὴν περιοχὴν τῶν 0.05 mm, εἶναι $\tilde{\nu}_{j-1} = 165.50$, $\tilde{\nu}_j = 185.94$ καὶ $\tilde{\nu}_{j+1} = 206.30$ cm^{-1}. Νὰ εὑρεθῇ ἡ τιμὴ τοῦ J καὶ νὰ ὑπολογισθῇ τὸ μῆκος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ H — Cl.

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν B, D καὶ J δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν ἀμέσως τὸ ἑξῆς σύστημα ἐξισώσεων:

$$\tilde{\nu}_{j-1} = 165.50 = 2BJ - 4\,DJ^3$$
$$\tilde{\nu}_j = 185.94 = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$$
$$\tilde{\nu}_{j+1} = 206.30 = 2B(J+2) - 4D(J+2)^3$$

Ἐπειδὴ αἱ ἐξισώσεις εἶναι τρίτου βαθμοῦ ὡς πρὸς J, ἐνῷ συγχρόνως γνωρίζομεν ὅτι ὁ J εἶναι ἀκέραιος ἀριθμός, ἡ λύσις τοῦ συστήματος δὲν ἐνδείκνυται νὰ γίνῃ κατὰ ὀρθόδοξον τρόπον. Τὴν τιμὴν τοῦ J δυνάμεθα νὰ μαντεύσωμεν σχετικῶς εὐκόλως. Πρὸς τοῦτο παρατηροῦμεν ὅτι ἡ διαφορὰ συχνοτήτων εἶναι σχεδὸν σταθερά: 185.94—165.50=20.44 καὶ 206.30—185.94=20.36. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ D εἶναι πάρα πολὺ μικρὰ καὶ εἰς πρώτην προσέγγισιν δύναται νὰ παραμεληθῇ, ἡ δὲ τιμὴ τοῦ $2B$ νὰ τεθῇ ὡς περίπου ἴση πρὸς 20.4. Οὕτω, ἐξ οἱασδήποτε ἐκ τῶν τριῶν ἐξισώσεων (παραλειπομένου τοῦ ὅρου τοῦ περιέχοντος τὴν D) λαμβάνομεν $J = 8$. Διὰ $J = 8$, ἐκ τῶν δύο πρώτων ἐξισώσεων λαμβάνομεν

$$165.50 = 16\,B - 2048\,D$$
$$185.94 = 18\,B - 2916\,D$$

καὶ ἐξ αὐτοῦ $B = 10.396$ καὶ $D = 0.000404$ cm^{-1}. Αἱ εὑρεθεῖσαι τιμαὶ τῶν B, D καὶ J εὐκόλως διαπιστοῦμεν ὅτι ἐπαληθεύουν ἐπακριβῶς τὴν τρίτην ἐξίσωσιν τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος.

Ἄρα αἱ τρεῖς δοθεῖσαι φασματικαὶ γραμμαὶ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς μεταβάσεις $7 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$ καὶ $9 \rightarrow 10$.

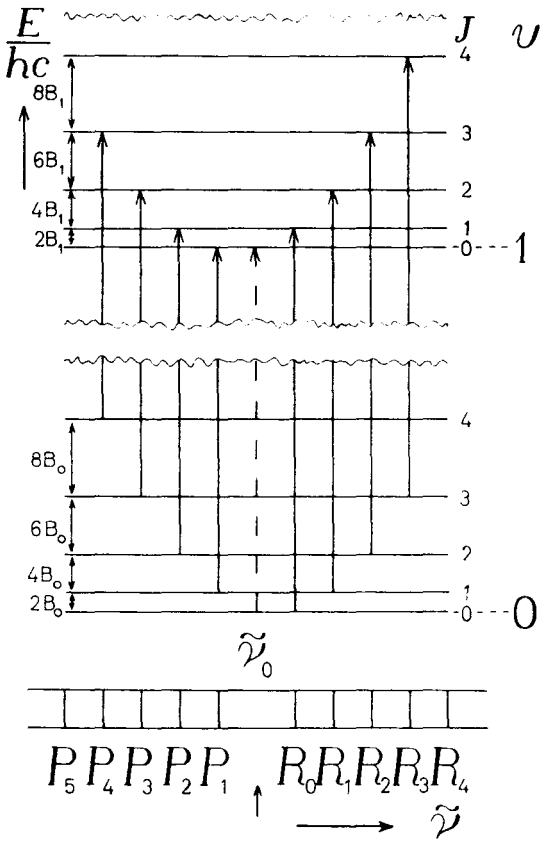
Ἐκ τοῦ ὁρισμοῦ τῆς περιστροφικῆς σταθερᾶς, B (σχέσις 19), ὑπολογίζομεν τὴν ροπὴν ἀδρανείας καὶ ἐκ ταύτης τὸ μῆκος τοῦ δεσμοῦ κατὰ τὴν (14). Διὰ $h = 6.625 \times 10^{-27}$ erg. sec., $c = 2.998 \times 10^{10}$ cm·sec^{-1} καὶ $N = 6.0247 \times 10^{23}$ mole^{-1} ἔχομεν $I = \dfrac{h}{8\pi^2 c\, B} = 2.705 \times 10^{-40}$ g · cm^2, ἀνηγμένη μᾶζα $\mu = 0.1627 \times 10^{-23}$ g καὶ $R = \sqrt{I/\mu} = 1.29 \times 10^{-8}$ cm $= 1.29$ Å.

4. Περιστροφικὴ ὑφὴ δονητικῆς ταινίας.

Εἴδομεν εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ὅτι τὰ μόρια ἑνὸς ἀερίου, εὑρισκόμενα ἠλεκτρονιακῶς καὶ δονητικῶς εἰς τὴν θεμελιώδη κατάστασιν, δύνανται νὰ ἔχουν περιστροφικὴν ἐνέργειαν. Εἰς τὸ σχῆμα 56 δεικνύονται παραστατικῶς δύο στάθμαι δονητικῆς ἐνεργείας μὲ $v=1$ (ἄνω) καὶ $v=0$ (μέσον). Διὰ τὴν δονητικῶς θεμελιώδη κατάστασιν ($v=0$) δεικνύονται ὀλίγαι στάθμαι περιστροφικῆς ἐνεργείας μὲ $J=0$ ἕως 4. Ἡ ἐνέργειά των δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως (20), ἡ δὲ διαφορὰ ἐνεργείας μεταξὺ δύο διαδοχικῶν σταθμῶν φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 56, ἀριστερά. Ἐνταῦθα ἡ περιστροφικὴ σταθερὰ συμβολίζεται διὰ B_0, εἰς

ἔνδειξιν τοῦ ὅτι αὕτη ἀντιστοιχεῖ (κατὰ τὴν σχέσιν 19) εἰς τὴν ροπὴν ἀδρανείας τῆς δονητικῶς θεμελιώδους καταστάσεως.

Ἐὰν ἤδη διὰ τοῦ ἀερίου αὐτοῦ διαβιβάσωμεν ὑπέρυθρον ἀκτινοβολίαν, δυνάμεθα νὰ διεγείρωμεν τὰ μόρια αὐτοῦ* εἰς τὴν δονητικῶς



Σχ. 56. Περιστροφικὴ ὑφὴ τῆς θεμελιώδους δονητικῆς ταινίας ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον.

πρώτην διηγερμένην κατάστασιν, $v = 1$. Ἐπὶ πλέον, ὅμως, τῆς δονητικῆς ἐνεργείας, τὰ μόρια δύνανται νὰ ἔχουν καὶ περιστροφικὴν τοιαύτην. Εἰς τὴν στάθμην μὲ $v = 1$ καὶ $J = 0$ τὸ μόριον ἔχει μόνον δονητικὴν ἐνέργειαν. Εἰς τὰς ἀνωτέρας αὐτῆς (σχ. 56) ἔχει ἐπὶ πλέον καὶ περι-

* Ἐάν, βεβαίως, εἶναι ἑτεροπυρηνικά.

στροφικήν. Αἱ διαφοραὶ μεταξὺ τῶν σταθμῶν περιστροφικῆς ἐνεργείας εἰς τὴν δονητικῶς διηγερμένην κατάστασιν ἔχουν, γενικῶς, ὡς καὶ εἰς τὴν θεμελιώδη, μὲ τὴν διαφορὰν ὅτι ἡ περιστροφικὴ σταθερά, B_1, συνδέεται μὲ τὴν ροπὴν ἀδρανείας τῆς δονητικῶς διηγερμένης καταστάσεως.

Πρὸς τὸ παρὸν ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ B_1 εἶναι ἴση μὲ τὴν B_0 (τοῦτο ἐν συνεχείᾳ θὰ ἴδωμεν ὅτι δὲν εἶναι ἀκριβές), ὡς φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 56 (ἡ σταθερὰ φυγοκέντρου παραμορφώσεως δὲν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν, ὡς ἀμελητέα). Διὰ τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἐξακολουθοῦν νὰ ἰσχύουν οἱ δύο ἀναφερθέντες κανόνες ἐπιλογῆς

$$\Delta v = \pm 1 \quad \text{καὶ} \quad \Delta J = \pm 1 \tag{24}$$

Ὑπ'αὐτὰς τὰς συνθήκας ἡ δονητικὴ ταινία ἀπορροφήσεως, $v=0 \rightarrow v=1$, θὰ συνίσταται ἐκ πολλῶν φασματικῶν γραμμῶν, ἑκάστη τῶν ὁποίων θὰ ἀντιστοιχῇ εἰς διέγερσιν τοῦ μορίου ἀπὸ μιᾶς περιστροφικῆς στάθμης τῆς καταστάσεως $v=0$ εἰς μίαν στάθμην τῆς $v=1$ μὲ J κατὰ μονάδα μεγαλύτερον ἢ μικρότερον. Τοῦτο φαίνεται παραστατικῶς εἰς τὸ σχῆμα 56, κάτω.

Ἡ κεντρικὴ γραμμὴ εἰς συχνότητα $\tilde{\nu}_0$, ὡς ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν ἀπηγορευμένην μετάβασιν $J=0 \rightarrow J=0$, δὲν ἐμφανίζεται. Ἡ γραμμὴ αὕτη ὀνομάζεται μηδενικὴ γραμμή, ἢ κέντρον ἢ ἀρχὴ τῆς ταινίας. Εἰς ὑψηλοτέρας συχνότητας ἐμφανίζονται αἱ γραμμαὶ τῶν μεταβάσεων αἱ ὁποῖαι χαρακτηρίζονται ὑπὸ $\Delta J = +1$. Αἱ γραμμαὶ αὐταὶ ἀποτελοῦν τὸν λεγόμενον κλάδον R τῆς ταινίας. Εἶναι φανερόν, ἐκ τοῦ σχήματος 56, ὅτι ἡ συχνότης τῆς γραμμῆς R_0 εἶναι κατὰ $2B_1$ cm^{-1} μεγαλυτέρα τῆς $\tilde{\nu}_0$. Ἡ συχνότης τῆς R_1 εἶναι κατὰ $4B_1 - 2B_0$ ἤτοι (ἐάν, ὡς ὑπετέθη, $B_1 = B_0 = B$) κατὰ $2B$ μεγαλυτέρα τῆς R_0 κ.ο.κ.

Ἀντιστοίχως αἱ γραμμαὶ τῶν μεταβάσεων μὲ $\Delta J = -1$ ἐμφανίζονται εἰς συχνότητας χαμηλοτέρας τῆς $\tilde{\nu}_0$ καὶ ἀποτελοῦν τὸν P κλάδον τῆς ταινίας. Εἶναι προφανὲς ὅτι καὶ αὐταὶ ἀπέχουν μεταξύ των κατὰ $2B$ cm^{-1}, ἡ δὲ διαφορὰ μεταξὺ τῶν γραμμῶν P_1 καὶ R_0 ἑκατέρωθεν τοῦ κέντρου τῆς ταινίας εἶναι $4B$ cm^{-1}.

Ἡ ἐμφάνισις αὕτη τῆς δονητικῆς ταινίας $v=0 \rightarrow v=1$, ὡς συνισταμένης ἐκ σειρᾶς ἰσοαπεχουσῶν γραμμῶν μὲ μίαν ἐλλείπουσαν, θὰ ἦτο ἡ ἰδανικὴ περίπτωσις, ἐὰν δηλ. $B_1 = B_0$. Εἰς τὴν πραγματικότητα, ὅμως, αὐξανομένης τῆς δονητικῆς ἐνεργείας, αὐξάνει τὸ μέσον τετράγωνον τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως, R^2, κατὰ τὴν σχέσιν δὲ (14) καὶ ἡ ροπὴ ἀδρανείας. Ἐπειδὴ δὲ ἡ περιστροφικὴ σταθερὰ εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογος τῆς ροπῆς ἀδρανείας, ἰσχύει πάντοτε ἡ ἀνισότης $B_1 < B_0$.

Ἐκ τοῦ σχήματος 56 εὐκόλως συνάγομεν ὅτι ἡ διαφορὰ συχνότη-

τος μεταξὺ διαδοχικῶν γραμμῶν τοῦ κλάδου R πρέπει νὰ βαίνῃ ἐλαττουμένη ὅσον προχωροῦμεν εἰς τὰς μεγαλυτέρας συχνότητας, ἐὰν $B_0 - B_1 > 0$.

$$\begin{aligned}
\bar{\nu}(R_0) - \bar{\nu}_0 &= 2B_1 \\
\bar{\nu}(R_1) - \bar{\nu}(R_0) &= 4B_1 - 2B_0 = 2B_1 - 2(B_0 - B_1) \\
\bar{\nu}(R_2) - \bar{\nu}(R_1) &= 6B_1 - 4B_0 = 2B_1 - 4(B_0 - B_1) \\
\bar{\nu}(R_3) - \bar{\nu}(R_2) &= 8B_1 - 6B_0 = 2B_1 - 6(B_0 - B_1) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{25}$$

Ἀντιστοίχως, εἰς τὸν κλάδον P ἡ διαφορὰ συχνότητος μεταξὺ διαδοχικῶν γραμμῶν αὐξάνει ὅσον προχωροῦμεν πρὸς τὰς μικροτέρας συχνότητας:

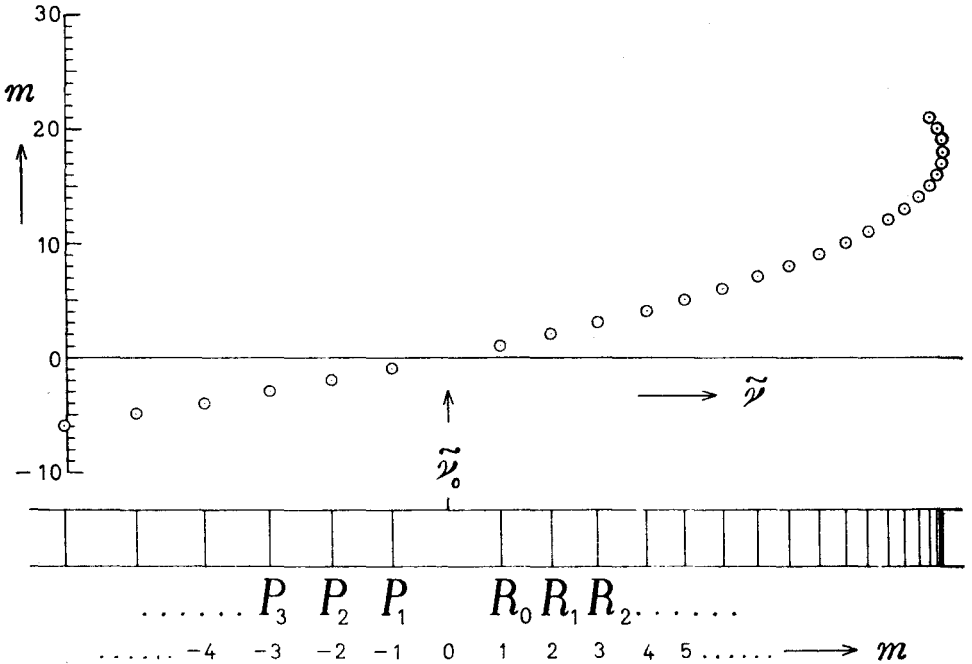
$$\begin{aligned}
\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}(P_1) &= 2B_0 \\
\bar{\nu}(P_1) - \bar{\nu}(P_2) &= 4B_0 - 2B_1 = 2B_0 + 2(B_0 - B_1) \\
\bar{\nu}(P_2) - \bar{\nu}(P_3) &= 6B_0 - 4B_1 = 2B_0 + 4(B_0 - B_1) \\
\bar{\nu}(P_3) - \bar{\nu}(P_4) &= 8B_0 - 6B_1 = 2B_0 + 6(B_0 - B_1) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{26}$$

Βλέπομεν ὅτι, συνεπείᾳ τῆς ἀνισότητος $B_1 < B_0$, ἡ ταινία δὲν ἐμφανίζεται ὡς εἰς τὸ σχῆμα 56, ἀλλὰ ὡς εἰς τὸ 57, κάτω. Αἱ γραμμαὶ τοῦ κλάδου R πρὸς τὰς μεγάλας συχνότητας συγκλίνουν εἰς μίαν ὁριακὴν συχνότητα ἡ ὁποία ὀνομάζεται κεφαλὴ τῆς ταινίας. Ἐνίοτε ὁ κλάδος R ἐμφανίζει ἀναστροφήν, δηλ. αἱ μετὰ τὴν κεφαλὴν γραμμαὶ ἔχουν μικροτέραν αὐτῆς συχνότητα καὶ συγχέονται μετὰ τῶν πρὸ αὐτῆς. Πρὸς τὴν ἄλλην κατεύθυνσιν, αἱ γραμμαὶ τοῦ κλάδου P ἀποκλίνουν καὶ σχηματίζουν τὴν λεγομένην οὐρὰν τῆς ταινίας.

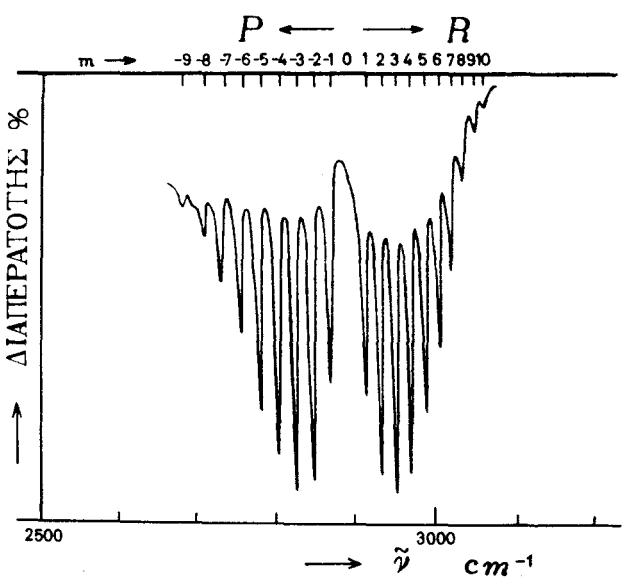
Εἰς τὰς ἀνωτέρω σχέσεις δέον ὅπως σημειωθῇ ὅτι αἱ μὲν διαφοραὶ συχνοτήτων δὲν εἶναι σταθεραί, αἱ διαφοραὶ ὅμως τῶν διαφορῶν εἶναι σταθεραί, δηλ. ἴσαι πρὸς $2(B_0 - B_1)$. Συνεπείᾳ τούτου, ἐὰν αἱ γραμμαὶ τῆς ταινίας ἀριθμηθοῦν δι' ἑνὸς ἀριθμοῦ m, ὡς εἰς τὸ σχ. 57, τιθεμένου $m = 0$ εἰς τὸ κέντρον τῆς ταινίας καὶ ἡ συχνότης τῶν γραμμῶν (εἰς cm^{-1}) παρασταθῇ ὡς συνάρτησις τοῦ m, λαμβάνεται παραβολὴ δευτέρου βαθμοῦ, ὡς ἡ τοῦ σχήματος 57, ἄνω. Τὰ σημεῖα αὐτῆς δίδονται ὑπὸ τῆς σχέσεως (27), ὡς εὐκόλως δύναται νὰ διαπιστωθῇ διὰ τῆς βάσει τῆς (27) ἐπαληθεύσεως οἱασδήποτε ἐκ τῶν (25) ἢ (26).

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2 \tag{27}$$

Ἡ γραμμὴ αὕτη ὀνομάζεται παραβολὴ τοῦ Fortrat.



Σχ. 57.



Σχ. 58. Περιστροφικὴ ὑφὴ θεμελιώδους δονητικῆς ταινίας διατομικοῦ ἀερίου (HCl).

Εἰς αὐτογραφικὸν φασματοφωτόμετρον ὑπερύθρου, καλῆς διαχωριστικῆς ἱκανότητος, ἡ δονητικὴ ταινία φαίνεται ὡς εἰς τὸ σχῆμα 58. Ἐκ τῆς ἐντάσεως τῶν γραμμῶν προκύπτει ὅτι εἰς τὴν δονητικῶς θεμελιώδη κατάστασιν, σχετικῶς μεγαλύτερον ποσοστὸν μορίων ἔχει περιστροφικὴν ἐνέργειαν μὲ $J = 2$ ἕως 3 παρὰ 0. Ὁμοίως, ἐλάχιστον ποσοστὸν μορίων εὑρίσκεται εἰς περιστροφικὴν κατάστασιν μὲ J ἄνω τοῦ 12.

Ἡ αὐτὴ ταινία, ὡς εἴπομεν εἰς τὴν παράγραφον X, **2**, δι' ὀργάνου μικροτέρας διαχωριστικῆς ἱκανότητος φαίνεται ὡς εἰς τὸ σχῆμα 53, ὅπου οἱ δύο κλάδοι ἐμφανίζονται ὡς κορυφαὶ ἑκατέρωθεν τοῦ κέντρου τῆς ταινίας. Εἰς φάσμα λαμβανόμενον δι' ἀκόμη ἀτελεστέρου ὀργάνου, ὡς εἶναι εὐνόητον, αἱ δύο κορυφαὶ συγχέονται εἰς μίαν.

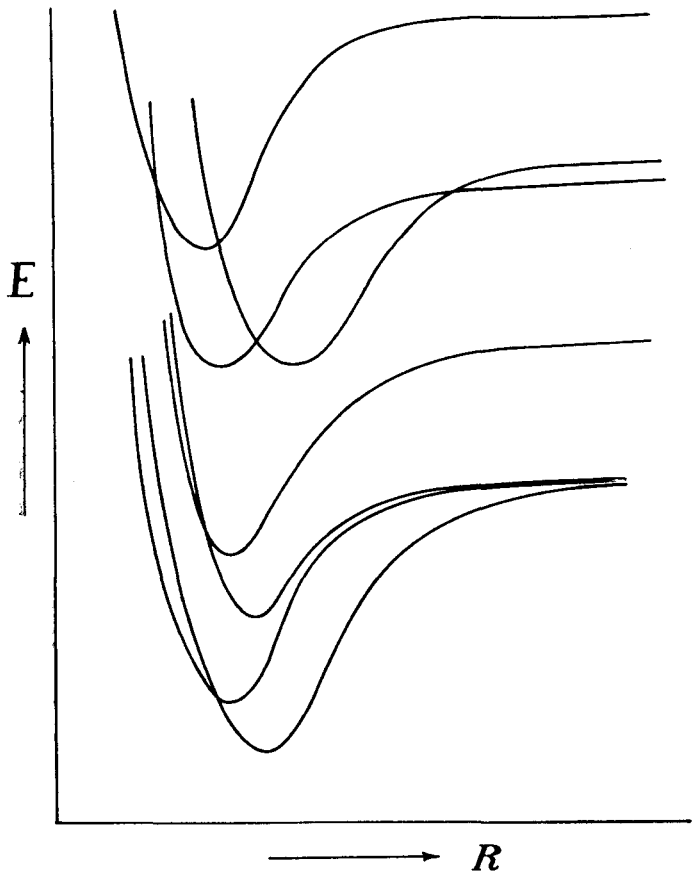
Ὡς εἴχομεν εἴπει ἐπίσης εἰς τὴν παράγραφον X, **2**, λόγῳ τῆς ἀναρμονικότητος τῆς δονήσεως, ἐκτὸς τῆς θεμελιώδους ταινίας, $v=0 \rightarrow v=1$, ἐμφανίζονται εἰς ὑψηλοτέρας συχνότητας ἀλλὰ μὲ πολὺ μικρὰν ἔντασιν καὶ οἱ ὑπερτόνοι. Δι' ὀργάνου ἐπαρκοῦς διαχωριστικῆς ἱκανότητος, αἱ ταινίαι τῶν ὑπερτόνων ἐμφανίζονται μὲ περιστροφικὴν ὑφὴν ὡς καὶ ἡ θεμελιώδης (σχ. 58). Αἱ αὐταὶ σχέσεις (25), (26) καὶ (27) ἰσχύουν, ὡς εἶναι εὐνόητον, καὶ διὰ τὰς συχνότητας τῶν περιστροφικῶν γραμμῶν τῶν ὑπερτόνων, μὲ μόνην τὴν διαφορὰν ὅτι ἀντὶ τῆς B_1, πρέπει νὰ τεθῇ ἡ περιστροφικὴ σταθερά, B_2, τῆς δευτέρας δονητικῶς διηγερμένης καταστάσεως διὰ τὸν πρῶτον ὑπερτόνον $v = 0 \rightarrow v = 2$, ἡ B_3 διὰ τὸν δεύτερον ὑπερτόνον κ.ο.κ.

Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω, βλέπομεν ὅτι ἡ συχνότης ἀπορροφήσεως, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν διαφορὰν ἐνεργείας δύο «καθαρῶν» δονητικῶν καταστάσεων, ὡς αἱ τοῦ σχήματος 52, εἶναι τὸ κέντρον τῆς ἀντιστοίχου ταινίας (ἡ $\bar{\nu}_0$ τοῦ σχήματος 57), δηλ. ἡ ἐλλείπουσα περιστροφικὴ γραμμή. Τὴν συχνότητα αὐτὴν δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν ἐκ τῶν συχνοτήτων τῶν γραμμῶν τῶν κλάδων P καὶ R δι' ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (27). Οὕτω θὰ εὕρωμεν συγχρόνως καὶ τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν τῆς συναρτήσεως (27), δηλ. τὰς τιμὰς τῶν $(B_1 + B_0)$ καὶ $(B_1 - B_0)$ καί, ἐν συνεχείᾳ, τὰς τιμὰς τῶν περιστροφικῶν σταθερῶν εἰς τὰς διαφόρους δονητικὰς καταστάσεις, ἤτοι ἀντιστοίχως τὴν ῥοπὴν ἀδρανείας καὶ τὸ μῆκος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ.

5. Τὸ ἠλεκτρονιακὸν φάσμα. Πρόοδοι καὶ συστήματα ταινιῶν.

Εἰς τὰς προηγουμένας παραγράφους τοῦ παρόντος κεφαλαίου ἠσχολήθημεν μὲ φάσματα προκαλούμενα διὰ δονητικῆς καὶ περιστροφικῆς διεγέρσεως τοῦ μορίου, εὑρισκομένου πάντοτε εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς

θεμελιώδη κατάστασιν. Ἐξ ὅσων, ὅμως, γνωρίζομεν ἐκ τῶν προηγηθέντων, τὸ μόριον δύναται νὰ εὑρεθῇ εἰς πολλὰς ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις, θεμελιώδη καὶ διηγερμένας (βλ. εἰδικώτερον IX 2, 3). Τὸ σχ. 59 δεικνύει μίαν τυπικὴν περίπτωσιν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων διατομικοῦ μορίου. Ἑκάστη ἠλεκτρονιακὴ κατάστασις ἔχει μίαν δυναμικὴν συνάρτησιν.



Σχ. 59. Δυναμικαὶ συναρτήσεις ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων διατομικοῦ μορίου.

Ἐνθυμούμεθα ὅτι ἡ δυναμικὴ συνάρτησις παριστᾷ τὴν ἠλεκτρονιακὴν μόνον ἐνέργειαν συναρτήσει τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως, ἔχει δηλ. ὑπολογισθῆ κατὰ τὴν ἀρχὴν Born — Oppenheimer. Ἐάν, ὅμως, ἡ ἠλεκτρονιακὴ κατάστασις εἶναι σταθερά, ὁπότε ἡ δυναμική της συνάρτησις εἰς ὡρισμένην τιμὴν τῆς R παρουσιάζει ἐλάχιστον, τότε ἐπὶ

πλέον τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἐνεργείας πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν καὶ ἡ δονητικὴ καὶ περιστροφικὴ τοιαύτη, ὡς ἐπράξαμεν προκειμένου περὶ τῆς ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδους καταστάσεως. Ἑκάστη δηλ. κατάστασις τοῦ σχήματος 59 συνοδεύεται ὑπὸ κλίμακος δονητικῶν καταστάσεων ὡς εἰς τὸ σχῆμα 51 — 52. Περαιτέρω, εἰς τὴν ἐνέργειαν ἑκάστης δονητικῆς καταστάσεως πρέπει νὰ προστεθῇ ἡ ἐνέργεια τῶν διαφόρων δυνατῶν περιστροφικῶν καταστάσεων κατὰ τὸ πρότυπον τοῦ σχήματος 56. Ἑπομένως, μία μεταβολὴ τῆς ἠλεκτρονιακῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου διὰ μεταβάσεως ἀπὸ μιᾶς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως εἰς ἄλλην, εἶναι δυνατὸν νὰ συνοδεύεται ὑπὸ συγχρόνου μεταβολῆς τῆς δονητικῆς καὶ περιστροφικῆς καταστάσεως καὶ τῆς ἀντιστοίχου ἐνεργείας.

Τὸ φάσμα τὸ ὁποῖον ὀφείλεται εἰς μεταβολὰς τοῦ μορίου κατὰ τὰς ὁποίας, πλὴν τῆς περιστροφικῆς καὶ δονητικῆς καταστάσεως, συμβαίνει ἐπίσης μεταβολὴ καὶ ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως, ὀνομάζεται ἠλεκτρονιακὸν φάσμα. Ἐπειδὴ αἱ διαφοραὶ ἐνεργείας μεταξὺ διαφόρων ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων εἶναι σχετικῶς μεγάλαι, τὸ ἠλεκτρονιακὸν φάσμα ἐμφανίζεται εἰς συχνότητας μεγαλυτέρας τῶν μέχρι τοῦδε θεωρηθεισῶν, δηλ. εἰς ὁρατὰς ἢ ὑπεριώδεις. Ἐπειδὴ δὲ ἡ περιοχὴ αὐτὴ ἀκτινοβολιῶν εἶναι πειραματικῶς ἡ πλέον προσιτή, τὸ ἠλεκτρονιακὸν φάσμα εἶναι δυνατὸν νὰ μελετηθῇ ὑπὸ διαφόρους συνθήκας. Ἐνταῦθα θὰ περιγράψωμεν, ἐν ὀλίγοις, μόνον τὸ φάσμα ἐκπομπῆς καὶ ἀπορροφήσεως.

Τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως εἶναι πάντοτε ἁπλούστερον. Ἡ οὐσία τίθεται ἐντὸς δοχείου ἐξ ὑάλου ἢ χαλαζίου καὶ δι' αὐτῆς διαβιβάζεται μονοχρωματικὴ ἀκτινοβολία συνεχῶς μεταβαλλομένου μήκους κύματος. Συγχρόνως ἕνας αὐτόματος καταγραφεὺς καταγράφει τὴν σχετικὴν ἔντασιν τῆς ἐξερχομένης δέσμης. Κατ' ἄλλην τεχνικήν, διὰ τῆς οὐσίας διαβιβάζεται δέσμη συνεχοῦς ἀκτινοβολίας περιέχουσα εὐρεῖαν περιοχὴν συχνοτήτων καὶ ἐν συνεχείᾳ αὕτη ἀναλύεται δι' ὀπτικοῦ πρίσματος καὶ φωτογραφεῖται. Αἱ ἀπορροφηθεῖσαι συχνότητες, μετὰ τὴν ἐμφάνισιν τῆς φωτογραφικῆς πλακός, ἐμφανίζονται ὡς λευκαί. Ἡ ἁπλότης τοῦ φάσματος, ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας, ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἡ οὐσία, πρὸ τῆς ἀπορροφήσεως, εὑρίσκεται εἰς κατάστασιν ἠλεκτρονιακῶς καὶ δονητικῶς θεμελιώδη καί, κατὰ συνέπειαν, ὅλαι αἱ μεταβολαὶ καταστάσεως τοῦ μορίου, αἱ ὁποῖαι φαίνονται εἰς τὸ φάσμα, ἔχουν ὡς ἀρχικὴν τὴν αὐτὴν δονητικὴν κατάστασιν, $v = 0$, τῆς ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδους καταστάσεως.

Πρὸς παρατήρησιν τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς πρέπει πρῶτον τὰ μόρια τῆς οὐσίας νὰ διεγερθοῦν διὰ φλογός, ἠλεκτρικῆς ἐκκενώσεως κλπ., εἰς ἐνεργειακῶς ἀνωτέρας καταστάσεις. Ἐν συνεχείᾳ ταῦτα ἐπανερχό-

μενα πρὸς ἐνεργειακῶς κατωτέρας καταστάσεις, μέχρι τῆς θεμελιώδους, ἐκπέμπουν ἀκτινοβολίας, ἡ συχνότης τῶν ὁποίων καθορίζεται ἑκάστοτε ὑπὸ τῆς γνωστῆς σχέσεως $\Delta E = h\nu$. Δέσμην ἐκ τῶν ἀκτινοβολιῶν αὐτῶν ἐκπεμπομένην πρὸς ὡρισμένην κατεύθυνσιν συλλαμβάνει κατάλληλον ὄργανον, φωτογραφικὸν συνήθως καὶ τὴν ἀναλύει εἰς τὰς καθ' ἕκαστα συχνότητας. Οὕτω τὸ φάσμα ἐκπομπῆς δεικνύει τὰς συχνότητας αἱ ὁποῖαι ἀντιστοιχοῦν εἰς μεταβάσεις ἐξ ὅλων, γενικῶς, τῶν διηγερμένων καταστάσεων (ἠλεκτρονιακῶς, δονητικῶς καὶ περιστροφικῶς) πρὸς καταστάσεις χαμηλοτέρας ἐνεργείας, ἀρκεῖ αἱ ἐν λόγῳ συχνότητες νὰ ἐπιτρέπωνται ὑπὸ τῶν σχετικῶν κανόνων ἐπιλογῆς.

Οἱ κανόνες ἐπιλογῆς περιορίζουν σημαντικῶς τὸν ἀριθμὸν τῶν συχνοτήτων τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς. Ἐν τούτοις τὸ φάσμα ἐκπομπῆς τῶν διατομικῶν μορίων ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι πλουσιώτατον καὶ αἱ ἐξ αὐτοῦ δυνάμεναι νὰ ἐξαχθοῦν πληροφορίαι, ὡς θὰ ἴδωμεν, πολυτιμώταται.

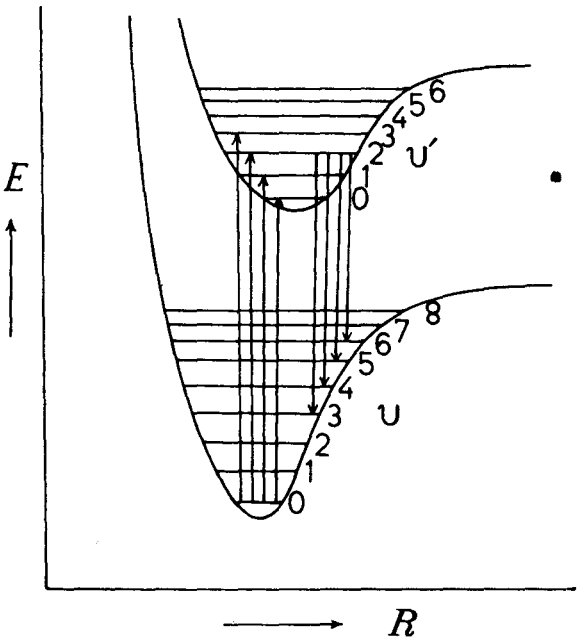
Ἠλεκτρονιακὸν φάσμα, ἐκπομπῆς καὶ ἀπορροφήσεως, παρουσιάζουν καὶ τὰ ὁμοπυρηνικὰ ὅπως καὶ τὰ ἑτεροπυρηνικὰ διατομικὰ μόρια, ἐνῷ, ὡς εἴδομεν, τὰ πρῶτα δὲν ἔχουν ὑπέρυθρον φάσμα. Οὕτω, ἡ δόνησις καὶ ἡ περιστροφὴ ὁμοπυρηνικοῦ μορίου δύνανται νὰ μελετηθοῦν εἰς τὸ ἠλεκτρονιακόν του φάσμα ὡς θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ.

Ὡς εἴπομεν καὶ ἄλλοτε, ἡ μετάβασις τοῦ μορίου ἀπὸ μιᾶς δονητικῆς καταστάσεως εἰς ἄλλην προκαλεῖ τὴν ἐμφάνισιν μιᾶς ταινίας ἐχούσης περιστροφικὴν ὑφὴν (πρβλ. σχ. 58). Καὶ ἐὰν μὲν αἱ δύο δονητικαὶ καταστάσεις ἀνήκουν εἰς τὴν αὐτὴν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν, ἰσχύει ὁ κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta v = \pm 1$ καὶ ἡ ἀντίστοιχος ταινία ἐμφανίζεται εἰς τὸ ὑπέρυθρον. Ἐὰν ὅμως αἱ δύο δονητικαὶ καταστάσεις ἀνήκουν εἰς διαφορετικὰς ἠλεκτρονιακὰς τοιαύτας, τότε ὁ κανὼν ἐπιλογῆς οὐδένα περιορισμὸν ἐπιβάλλει ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ Δv. Ἐπιτρέπονται δηλ. μεταβάσεις μὲ $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$. Εἰς τὸ σχῆμα 60 φαίνονται διάφοροι τοιαῦται μεταβάσεις μεταξὺ δονητικῶν καταστάσεων ἀνηκουσῶν εἰς δύο ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ χαμηλοτέρα ὑποτίθεται ὅτι εἶναι ἡ θεμελιώδης. Ὡς εἶναι εὐνόητον, τὰ πρὸς τὰ ἄνω διευθυνόμενα βέλη συμβολίζουν μεταβάσεις καὶ τὰς ἀντιστοίχους ταινίας τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως, τὰ πρὸς τὰ κάτω δέ, ταινίας τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς.

Ταινίαι τοῦ φάσματος, ὀφειλόμεναι εἰς μεταβάσεις ἐχούσας μίαν δονητικὴν κατάστασιν κοινήν, ἄνω ἢ κάτω, λέγομεν ὅτι ἀποτελοῦν μίαν πρόοδον ταινιῶν. Εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας, ἐφ' ὅσον ὅλα τὰ μόρια εὑρίσκονται ἀρχικῶς εἰς τὴν στάθμην $v = 0$ τῆς ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδους καταστάσεως, ἐμφανίζεται, ὡς εἶναι

εὐνόητον, μία μόνον πρόοδος ταινιῶν δι' ἑκάστην δυνατὴν ἠλεκτρονιακὴν διέγερσιν. Τὸ φάσμα ἐκπομπῆς ἀντιθέτως περιέχει γενικῶς πολλὰς προόδους.

Ὅλαι αἱ ταινίαι, αἱ ὀφειλόμεναι εἰς μεταβάσεις μεταξὺ τῶν διαφόρων δονητικῶν καταστάσεων δύο ὡρισμένων ἠλεκτρονιακῶν καταστά-

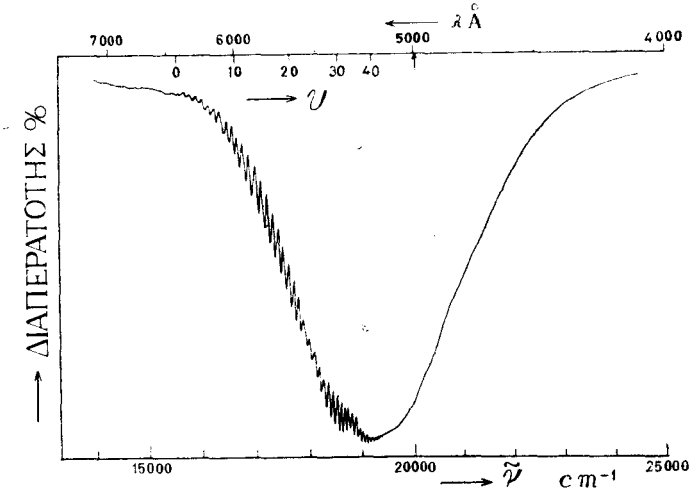


Σχ. 60. Μεταβάσεις προκαλοῦσαι προόδους ταινιῶν.

σεων, λέγομεν ὅτι ἀποτελοῦν ἓν σύστημα ταινιῶν. Ἑκάστη δηλ. μεταβολὴ ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως τοῦ μορίου προκαλεῖ ἓν σύστημα ταινιῶν, συνιστάμενον, κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἐκ μιᾶς μόνον προόδου, ἐὰν πρόκειται περὶ φάσματος ἀπορροφήσεως, ἢ ἐκ πολλῶν προόδων προκειμένου περὶ φάσματος ἐκπομπῆς.

Εἰς τὸ σχῆμα 61 φαίνεται ἓν σύστημα ταινιῶν τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως ἀτμῶν I_2 εἰς συνήθη θερμοκρασίαν, ληφθέντος δι' αὐτογραφικοῦ φασματοφωτομέτρου μέσης διαχωριστικῆς ἱκανότητος *. Τὸ σύστημα ἀποτελεῖται κατ' οὐσίαν ἐκ μιᾶς προόδου, αἱ ταινίαι τῆς ὁποίας

* Εἰς τὴν ἀπορρόφησιν εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν ὀφείλεται τὸ ἰῶδες χρῶμα τῶν ἀτμῶν τοῦ ἰωδίου.



Σχ. 61. Ἀπορρόφησις ἀτμῶν ἰωδίου εἰς τὴν ὁρατὴν περιοχὴν καὶ εἰς συνήθη θερμοκρασίαν

διακρίνονται ὡς μικραὶ κορυφαί. Τὴν περιστροφικὴν ὑφὴν αὐτῶν δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ διακρίνῃ τὸ χρησιμοποιηθὲν ὄργανον.

6. Κανόνες ἐπιλογῆς διὰ τὸ ἠλεκτρονιακὸν φάσμα. Ὁ κλάδος Q.

Λόγῳ τοῦ μεγάλου ἀριθμοῦ ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων, εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ εὑρεθῇ ἕνα μόριον (πρβλ. σχ. 59), τὸ ἠλεκτρονιακόν του φάσμα θὰ ἀνεμένετο, ἐκ πρώτης ὄψεως, νὰ ἀποτελεῖται ἀπὸ πολλὰ συστήματα ταινιῶν, δηλ. ἓν σύστημα δι' ἕκαστον ζεῦγος ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων. Ἡ ἐμφάνισις ὅμως πολλῶν ἐκ τῶν συστημάτων αὐτῶν ἀπαγορεύεται ὑπὸ τῶν σχετικῶν κανόνων ἐπιλογῆς.

Ἐνθυμούμεθα ὅτι αἱ ἠλεκτρονιακαὶ μοριακαὶ καταστάσεις χαρακτηρίζονται ὡς Σ, Π, Δ κλπ. (ἐὰν ἀντιστοίχως $\Lambda = 0,1,2, \ldots$), ὡς μοναδικαί, δυαδικαί, τριαδικαὶ κλπ. καὶ ὡς g ἢ u ἐὰν τὸ μόριον ἔχῃ κέντρον συμμετρίας (βλ. IX, **2, 3**).

Οἱ κυριώτεροι κανόνες ἐπιλογῆς διὰ τὰς μεταβάσεις ἀπὸ μιᾶς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως εἰς ἄλλην εἶναι:

Ὁ κανὼν τῆς ἀπαγορεύσεως τῶν διασυνδυασμῶν ἐκφραζόμενος ὡς $\Delta S = 0$. Δυνάμει τούτου ἐπιτρέπονται μεταβάσεις μόνον μεταξὺ κατα-

στάσεων ἐχουσῶν τὴν αὐτὴν πολλαπλότητα *. Ἡ μετάβασις, ἐπὶ παραδείγματι, ἀπὸ μοναδικῆς εἰς τριαδικὴν κατάστασιν εἶναι ἀπηγορευμένη. Ἡ πολλαπλότης μιᾶς καταστάσεως διαπιστοῦται ἀπὸ τὴν ἀντίστοιχον πολλαπλότητα τῶν περιστροφικῶν γραμμῶν τῶν ταινιῶν της. Διευκόλυνσις ἐν προκειμένῳ προκύπτει ἐκ τοῦ ὅτι αἱ καταστάσεις Σ ἔστω καὶ ἐὰν ἔχουν πολλαπλότητα 2 ἢ 3, ἔχουν ἐν τούτοις πάντοτε στάθμας περιστροφικῆς ἐνεργείας ἁπλᾶς. Τοῦτο δὲ διότι, ἐπειδὴ αἱ καταστάσεις Σ ἔχουν $\Lambda = 0$, ἡ ὁλικὴ στροφορμὴ $\Lambda + S$ μίαν μόνον τιμὴν δύναται νὰ ἔχῃ, ἤτοι S, οἱαδήποτε καὶ ἂν εἶναι αὕτη (βλ. σελ. 191). Ἡ ἁπλότης τῶν καταστάσεων Σ δύναται νὰ παραβληθῇ μὲ τὴν ἁπλότητα τῶν ἀτομικῶν καταστάσεων S (βλ. σχ. 28 καὶ 29).

Δεύτερος οὐσιώδης κανὼν ἐπιλογῆς εἶναι ὁ $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$. Δυνάμει τούτου ἀπαγορεύεται, ἐπὶ παραδείγματι, ἡ μετάβασις $\Sigma \rightarrow \Delta$, διότι κατ' αὐτὴν θὰ εἴχομεν $\Delta\Lambda = 2$. Ἐπιτρέπονται ὅμως μεταβάσεις ὡς π.χ. $\Sigma \rightarrow \Sigma$, $\Sigma \rightarrow \Pi$, $\Pi \rightarrow \Delta$ κλπ.

Εἰς τὰ ὁμοπυρηνικὰ μόρια ἐπιτρέπονται μόνον μεταβάσεις ἀπὸ καταστάσεως g εἰς u ἢ ἀντιθέτως, ἀπαγορεύονται δὲ αἱ $g \rightleftarrows g$ καὶ $u \rightleftarrows u$.

Ἐν τέλει, προκειμένου περὶ μεταβάσεων μεταξὺ καταστάσεων Σ εἰς ὁμοπυρηνικὸν ἢ ἑτεροπυρηνικὸν μόριον, ἐπιτρέπονται μόνον αἱ $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ ἢ $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$, ἀπαγορεύεται δὲ ἡ $\Sigma^+ \rightleftarrows \Sigma^-$.

Εἰδικῶς διὰ νὰ διακρίνομεν συστήματα ταινιῶν ὀφειλόμενα εἰς μεταβάσεις μεταξὺ καταστάσεων Σ ἀμφοτέρων μοναδικῶν, ἤτοι ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, διαθέτομεν τὸ κριτήριον τῆς ἐλλείψεως τοῦ κλάδου Q ἀπὸ τὰς ταινίας των, ὡς ἐξηγεῖται κατωτέρω:

Αἱ ταινίαι ἑνὸς συστήματος, ὀφειλομένου εἰς ἠλεκτρονιακὴν μετάβασιν ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, ἔχουν περιστροφικὴν ὑφὴν ὡς εἰς τὸ σχῆμα 57. Ὡς εἶναι εὐνόητον, ἡ ὑφὴ αὕτη ὀφείλεται εἰς τὴν ὕπαρξιν διαφόρων σταθμῶν περιστροφικῆς ἐνεργείας εἰς τὰς δύο δονητικὰς καταστάσεις τῆς ταινίας (πρβλ. σχ. 56). Ἡ ταινία δηλ. ἐμφανίζεται ἀποτελουμένη ἐκ δύο κλάδων P καὶ R, ἐλλείπει δὲ ἡ μεταξὺ αὐτῶν μηδενικὴ γραμμὴ $\bar{\nu}_0$. Ἡ ἔλλειψις τῆς $\bar{\nu}_0$ ἀπὸ τὰς ταινίας τῶν μεταβάσεων ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ δεικνύει ὅτι δι' αὐτὰς ἰσχύει ὁ κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta J = \pm 1$, ὅπως καὶ εἰς τὰς δονητικὰς ταινίας τοῦ ἐγγὺς ὑπερύθρου.

Διὰ τὰς ταινίας, ὅμως, ὅλων τῶν ἄλλων (πλὴν τῶν ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$) ἠλεκτρονιακῶν μεταβάσεων, ὁ κανὼν ἐπιλογῆς ὡς πρὸς τὸν κβαντικὸν ἀριθμὸν περιστροφικῆς ἐνεργείας εἶναι,

---

* Ὡς γνωστὸν ἡ πολλαπλότης εἶναι $2S + 1$, ὅπου S, ἡ συνισταμένη στροφορμὴ ἐξ αὐτοστροφῆς.

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{28}$$

ἐπιτρέπεται δηλ. καὶ ἡ ἐμφάνισις γραμμῶν $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$, ... Ἐξαίρεσιν ἀποτελεῖ ἡ μηδενικὴ γραμμὴ $J = 0 \rightarrow J' = 0$, ἡ ὁποία εἶναι πάλιν ἀπηγορευμένη. Αἱ περιστροφικαὶ γραμμαὶ μιᾶς ταινίας, διὰ τὰς ὁποίας $\Delta J = 0$, ἀποτελοῦν τὸν κλάδον Q τῆς ταινίας.

Ἐὰν ὁ διαχωρισμὸς τῶν σταθμῶν περιστροφικῆς ἐνεργείας ἦτο ὁ αὐτὸς εἰς ἀμφοτέρας τὰς δονητικὰς καταστάσεις, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 56, τότε αἱ μὲν γραμμαὶ τῶν κλάδων P καὶ R θὰ ἀπεῖχον ἴσον μεταξύ των, αἱ δὲ τοῦ κλάδου Q θὰ εἶχον ὅλαι τὴν ἰδίαν συχνότητα καὶ θὰ ἐνεφανίζοντο ὡς μία γραμμὴ εἰς τὴν θέσιν $\bar{\nu}_0$. Τοῦτο ὅμως μόνον κατὰ σύμπτωσιν δύναται νὰ συμβῇ, ἐὰν τύχῃ δηλ. αἱ περιστροφικαὶ σταθεραὶ (B) εἰς τὰς δύο δονητικὰς καταστάσεις νὰ εἶναι ἴσαι.

Ἐνθυμούμεθα ὅτι εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ταινίας δονητικῆς διεγέρσεως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον (σχ. 57 — 58), τῆς ὁποίας ἀμφότεραι αἱ δονητικαὶ στάθμαι ἀνήκουν εἰς τὴν αὐτὴν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν, ἡ ροπὴ ἀδρανείας τοῦ μορίου εἶναι πάντοτε μεγαλυτέρα εἰς τὴν δονητικῶς ὑψηλοτέραν στάθμην (λόγῳ αὐξήσεως τῆς μέσης τιμῆς τοῦ R^2) ἀντιστοίχως δὲ ἡ B μικροτέρα. Συνεπείᾳ τούτου αἱ συχνότητες τῶν γραμμῶν τῶν κλάδων P καὶ R δύνανται νὰ παρασταθοῦν ὑπὸ μιᾶς παραβολῆς Fortrat, ἡ δὲ κεφαλὴ τῆς ταινίας εἶναι ἐστραμμένη πρὸς τὰς μεγάλας συχνότητας.

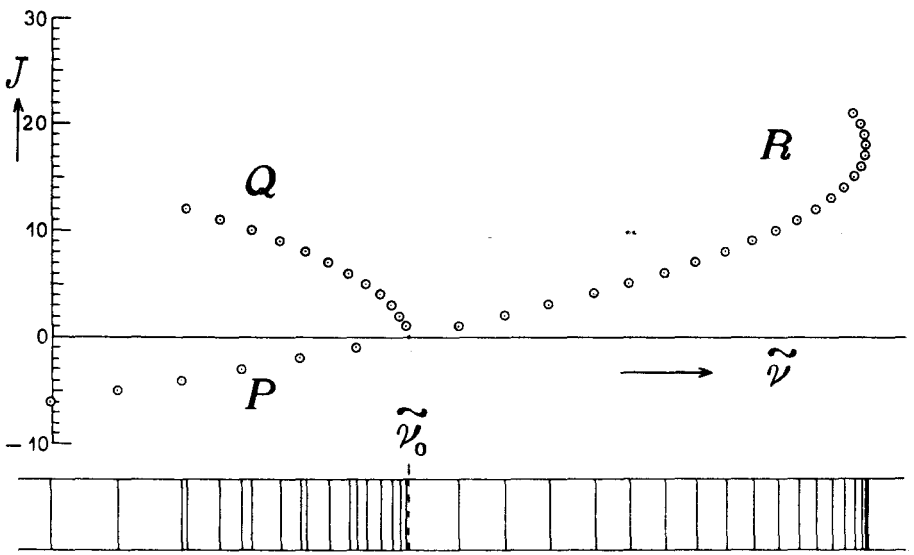
Εἰς τὰς ταινίας ὅμως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ φάσματος, αἱ δύο δονητικαὶ στάθμαι ἀνήκουν εἰς διαφορετικὰς ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις (βλ. σχ. 60). Τὸ μῆκος τοῦ δεσμοῦ, δηλ ἡ τιμὴ τῆς R ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὸ ἐλάχιστον τῆς δυναμικῆς καμπύλης τῆς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως, δύναται νὰ εἶναι λίαν διάφορον εἰς τὰς δύο ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις, δὲν εἶναι δὲ ἀπαραίτητον νὰ εἶναι μεγαλύτερον εἰς τὴν ὑψηλοτέραν (πρβλ. σχ. 59).

Ἐὰν τὸ μῆκος τοῦ δεσμοῦ εἰς τὴν ὑψηλοτέραν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν εἶναι μεγαλύτερον καί, κατὰ συνέπειαν, ἡ περιστροφικὴ σταθερά, B', μικροτέρα, αἱ γραμμαὶ τῶν κλάδων P καὶ R τῆς ταινίας θὰ ἀποδίδωνται ὑπὸ παραβολῆς Fortrat κατὰ τὴν σχέσιν (27) καὶ ἡ κεφαλὴ τῆς ταινίας θὰ εἶναι ἐστραμμένη πρὸς τὰς μεγάλας συχνότητας. Ἐπὶ πλέον δὲ ἡ ταινία θὰ παρουσιάζη καὶ τὸν κλάδον Q (ἐκτὸς ἐὰν ἀμφότεραι αἱ ἠλεκτρονιακαὶ καταστάσεις εἶναι $^1\Sigma$). Αἱ συχνότητες τῶν γραμμῶν τοῦ κλάδου Q εἶναι εὔκολον νὰ δειχθῇ ὅτι ἀποδίδονται ὑπὸ τῆς σχέσεως (29),

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B' - B)J + (B' - B)J^2 \tag{29}$$

ὅπου B' ἡ περιστροφικὴ σταθερὰ εἰς τὴν ὑψηλοτέραν καὶ B εἰς τὴν

χαμηλοτέραν δονητικὴν στάθμην τῆς ταινίας. Πρὸς ἁπλούστευσιν, θεωροῦμεν τὸ μόριον εἰς ἀμφοτέρας τὰς καταστάσεις ὡς μὴ ἐλαστικὸν περιστροφέα. Ἐὰν αἱ στάθμαι περιστροφικῆς ἐνεργείας εἰς τὴν δονητικῶς χαμηλοτέραν κατάστασιν, παρέχωνται ὑπὸ τῆς σχέσεως (20), αἱ εἰς τὴν δονητικῶς ὑψηλοτέραν κατάστασιν θὰ παρέχωνται ὁμοίως ὑπὸ τῆς $E_j'/hc = \tilde{\nu}_0 + B'J(J+1)$, ὅπου $\tilde{\nu}_0$ ἡ ἐνεργειακὴ ἀπόστασις τῶν δύο «καθαρῶν» δονητικῶν καταστάσεων. Δι' ἀφαιρέσεως προκύπτει ἡ (29). Ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς J ἔχει, ὡς εἴπομεν, τὴν αὐτὴν τιμὴν ἄνω καὶ κάτω διὰ τὸν κλάδον Q. Κατὰ τὴν σχέσιν (29) αἱ συχνότητες τῶν γραμμῶν τοῦ κλάδου Q εἰς διάγραμμα Fortrat κεῖνται ἐπίσης ἐπὶ παραβολῆς, ἡ ὁποία τέμνει τὴν παραβολὴν τῶν κλάδων P καὶ R εἰς τὴν συχνότητα $\tilde{\nu}_0$ (βλ. σχ. 62). Πάλιν, ὅμως, ἐλλείπει τὸ κέντρον τῆς ταινίας,



Σχ. 62. Περιστροφικὴ ὑφὴ ταινίας συνισταμένης ἐκ τριῶν κλάδων, P, Q καὶ R.

δηλ. ἡ γραμμὴ μὲ συχνότητα $\tilde{\nu}_0$. Ἡ συχνότης αὕτη δύναται νὰ προσδιορισθῇ, ὡς εἶναι εὐνόητον, ἐκ τῶν συχνοτήτων τῶν γραμμῶν τῶν κλάδων P, Q καὶ R τῇ βοηθείᾳ τῶν σχέσεων (27) καὶ (29).

Οὕτω, λόγῳ τῆς ὑπάρξεως τοῦ κλάδου Q, ἡ ταινία φαίνεται ὡς ἔχουσα δύο κεφαλὰς (σχ. 62 κάτω). Καὶ ἐὰν $B' < B$, ὡς ὑπεθέσαμεν ἀνωτέρω, αἱ κεφαλαὶ τῆς ταινίας κατευθύνονται πρὸς τὰς μεγάλας συχνότητας. Τὴν αὐτὴν δὲ ἐμφάνισιν κατὰ κανόνα ἔχουν ὅλαι αἱ ταινίαι τοῦ συστήματος, καθ' ὅσον ἡ αὐτὴ ἀνισότης $B' < B$, ὀφειλομένη εἰς

τὴν ἀνισότητα τοῦ μήκους δεσμοῦ εἰς τὰς δύο ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις (π.χ. βλ. σχ. 60) θὰ ἰσχύῃ δι' ὅλας τὰς ταινίας μεταξὺ δονητικῶν καταστάσεων τῶν ἐν λόγῳ ἠλεκτρονιακῶν τοιούτων, δηλ. δι' ὅλας τὰς ταινίας τοῦ συστήματος.

Ἐάν, ἀντιθέτως, τὸ μῆκος δεσμοῦ εἰς τὴν ὑψηλοτέραν ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν εἶναι μικρότερον, ὁπότε $B' > B$, τότε ὅλαι αἱ ταινίαι τοῦ συστήματος ἔχουν τὰς κεφαλὰς ἐστραμμένας πρὸς τὰς μικρὰς συχνότητας καὶ οἱ κλάδοι R σχηματίζουν τὰς οὐρὰς τῶν ταινιῶν. Διὰ μίαν ταινίαν τοιούτου συστήματος τὸ διάγραμμα Fortrat θὰ εἶναι ὅμοιον τοῦ 62, ἀλλὰ κατόπιν περιστροφῆς τούτου κατὰ 180^0 περὶ ἄξονα παράλληλον πρὸς τὸν ἄξονα τῶν τεταγμένων.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἓν σύστημα ταινιῶν ἀποτελούμενον ἐκ πολλῶν

Σχ. 63. Σχηματικὴ παράστασις συστήματος ταινιῶν ἠλεκτρονιακοῦ φάσματος ἐκπομπῆς διατομικοῦ μορίου.

προόδων ἐμφανίζεται εἰς τὸ φάσμα ἐκπομπῆς, συνήθως ὡς δεικνύει παραστατικῶς τὸ σχῆμα 63.

Τὸ πρῶτον στάδιον τῆς ἀπαιτουμένης ἐργασίας πρὸς ἀνάλυσιν καὶ ἑρμηνείαν ἑνὸς συστήματος ταινιῶν συνίσταται, ὡς εἶναι εὐνόητον, εἰς διαχωρισμὸν τῶν ταινιῶν αὐτοῦ εἰς προόδους. Αἱ συχνότητες τῶν κέντρων τῶν ταινιῶν μιᾶς προόδου θὰ εἶναι (πρβλ. σχ. 60) σχεδὸν γραμμικὴ συνάρτησις * ἑνὸς κβαντικοῦ ἀριθμοῦ. Κατόπιν μελετᾶται ἡ περιστροφικὴ ὑφὴ τῶν ταινιῶν πρὸς διαπίστωσιν ὑπάρξεως ἢ μὴ τοῦ κλάδου Q. Ἐὰν αἱ ταινίαι δὲν ἔχουν κλάδον Q, ἀμφότεραι αἱ ἠλεκτρονιακαὶ καταστάσεις τοῦ συστήματος εἶναι $^1\Sigma$, τὸ σύστημα δηλ. ὀφείλεται εἰς ἠλεκτρονιακὴν μετάβασιν τύπου $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$. Ἐὰν αἱ ταινίαι ἔχουν κλάδον Q, ἡ ἠλεκτρονιακὴ μετάβασις εἶναι ἄλλου τύπου. Εἰς αὐτὴν τὴν περίπτωσιν, ὁ τύπος τῆς ἠλεκτρονιακῆς μεταβάσεως (κατὰ συνέπειαν δὲ καὶ τὸ εἶδος τῶν διαφόρων ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων τοῦ μορίου) δύναται νὰ συναχθῇ διὰ πλέον λεπτομεροῦς μελέτης τῆς πολλαπλότητος τῶν γραμμῶν τῶν ταινιῶν, ὡς περιγράφεται εἰς εἰδικὰ συγγράμματα.

---

* Ἀκριβέστερον ἡ συνάρτησις αὕτη εἶναι δευτέρου βαθμοῦ ὡς ἡ (33) κατωτέρω, ἀλλ' ὁ συντελεστὴς τοῦ δευτεροβαθμίου ὅρου εἶναι πάρα πολὺ μικρὸς καί, εἰς πρώτην προσέγγισιν, δύναται νὰ παραμεληθῇ.

7. Ἡ ἀρχὴ Franck — Condon

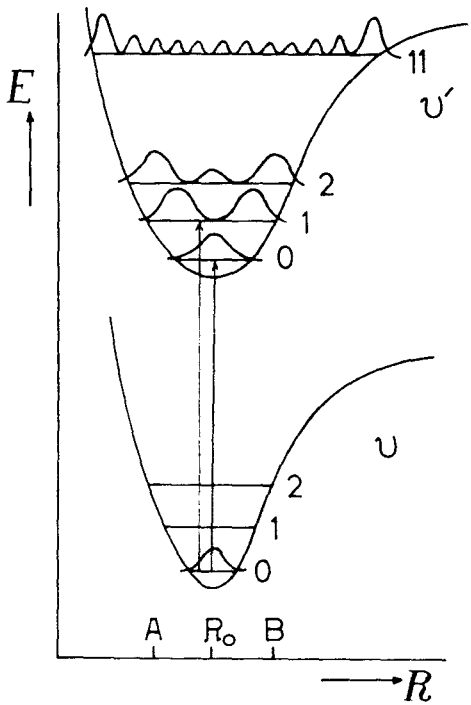
Ἐκτὸς τῶν ἀναφερθέντων κανόνων ἐπιλογῆς ἕνα ἄλλον λόγον, διὰ τὸν ὁποῖον ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐμφανιζομένων ταινιῶν εἶναι σημαντικῶς μικρότερος τοῦ ἐκ πρώτης ὄψεως ἀναμενομένου, ἐκφράζει ἡ ἀρχὴ τῶν Franck καὶ Condon. Κατὰ τὴν ἀρχὴν ταύτην τὸ ἠλεκτρονιακὸν ἅλμα λαμβάνει χώραν τόσον ταχέως, ἐν σχέσει πρὸς τὴν δονητικὴν κίνησιν τῶν πυρήνων, ὥστε κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἠλεκτρονιακῆς μεταβάσεως οἱ πυρῆνες δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς πρακτικῶς ἀκίνητοι.

Πρὸς κατανόησιν τῶν συνεπειῶν τῆς ἀρχῆς Franck — Condon πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ μορφὴ τῶν κυματικῶν συναρτήσεων τοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ. Ἐφ' ὅσον τὸ μόριον θεωρεῖται ὡς γραμμικὸς ταλαντωτής, ἡ διαπυρηνικὴ ἀπόστασις (ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν συντεταγμένην x τοῦ ταλαντωτοῦ) δὲν δύναται νὰ λάβῃ ὅλας τὰς τιμὰς μὲ τὴν αὐτὴν πιθανότητα. Τοῦτο δι' ἑκάστην δονητικὴν κατάστασιν καθορίζεται ὑπὸ τῆς μορφῆς τῆς ἀντιστοίχου κυματικῆς συναρτήσεως (πρβλ. σχ. 4, σελ. 22). Εἰς τὸ σχῆμα 64 φαίνεται τὸ τετράγωνον τῆς δονητικῆς κυματικῆς συναρτήσεως (ὡς συνάρτησις τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως) διὰ διαφόρους δονητικὰς καταστάσεις. Ὡς γνωστόν, τὸ τετράγωνον τῆς ἐν λόγῳ συναρτήσεως εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν πιθανότητα τὴν ὁποίαν ἔχει ἡ διαπυρηνικὴ ἀπόστασις νὰ λάβῃ τὴν ἀντίστοιχον τιμήν. Οὕτω, εἰς τὴν κατάστασιν μὲ $v = 0$ (ἢ $v' = 0$), ἡ R ἔχει ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον τιμὴν περίπου ἴσην πρὸς R_0. Ἀναλόγως, εἰς τὴν κατάστασιν μὲ $v' = 2$ ἡ R ἔχει κατὰ προτίμησιν τὴν τιμὴν A ἢ B. Εἰς καταστάσεις δὲ μὲ μεγάλας τιμὰς δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, αἱ πιθανότεραι τιμαὶ τῆς R εἶναι αἱ καθοριζόμεναι ὑπὸ τῶν σημείων τομῆς τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως τῆς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως καὶ τῆς ὁριζοντίου εὐθείας τῆς δεικνυούσης τὸ ὕψος τῆς ἐνεργείας δονήσεως.

Ἂς ὑπολογίσωμεν ἤδη, βάσει τῶν ἀνωτέρω, μὲ ποίαν ἔντασιν ἀναμένομεν νὰ ἐμφανισθοῦν αἱ διάφοροι ταινίαι τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ φάσματος. Τοῦτο θὰ ἐξαρτηθῇ κατὰ κύριον λόγον ἀπὸ τὴν σχετικὴν πρὸς ἀλλήλας θέσιν τῶν δυναμικῶν συναρτήσεων τῶν δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων. Μία περίπτωσις εἶναι, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 64, τὸ ἐλάχιστον τῶν δύο δυναμικῶν συναρτήσεων νὰ ἀντιστοιχῇ εἰς τὴν αὐτὴν περίπου τιμὴν τῆς R, ἤτοι R_0. Ἄλλην περίπτωσιν δεικνύει τὸ σχῆμα 65.

Ἂς θεωρήσωμεν τὴν ταινίαν ἡ ὁποία προκαλεῖται ἐκ τῆς διεγέρσεως $v = 0 \rightarrow v' = 0$, σχῆμα 64. Εἰς τὴν κατάστασιν $v = 0$, ἡ R ἔχει, ἔστω, τὴν τιμὴν R_0. Συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν Franck — Condon, ἡ R δὲν θὰ ἀλλάξῃ τιμὴν κατὰ τὴν ἠλεκτρονιακὴν διέγερσιν. Μετὰ τὴν

διέγερσιν ταύτην τὸ μόριον θὰ εὑρεθῇ εἰς τὴν κατάστασιν $v' = 0$ μὲ τιμὴν διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως, ἡ ὁποία εἶναι λίαν πιθανὴ διὰ τὴν κατάστασιν ταύτην. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ὑπ' ὄψιν ἠλεκτρονιακὴ μετάβασις ἔχει σχετικῶς μεγάλην πιθανότητα νὰ πραγματοποιηθῇ. Κα-



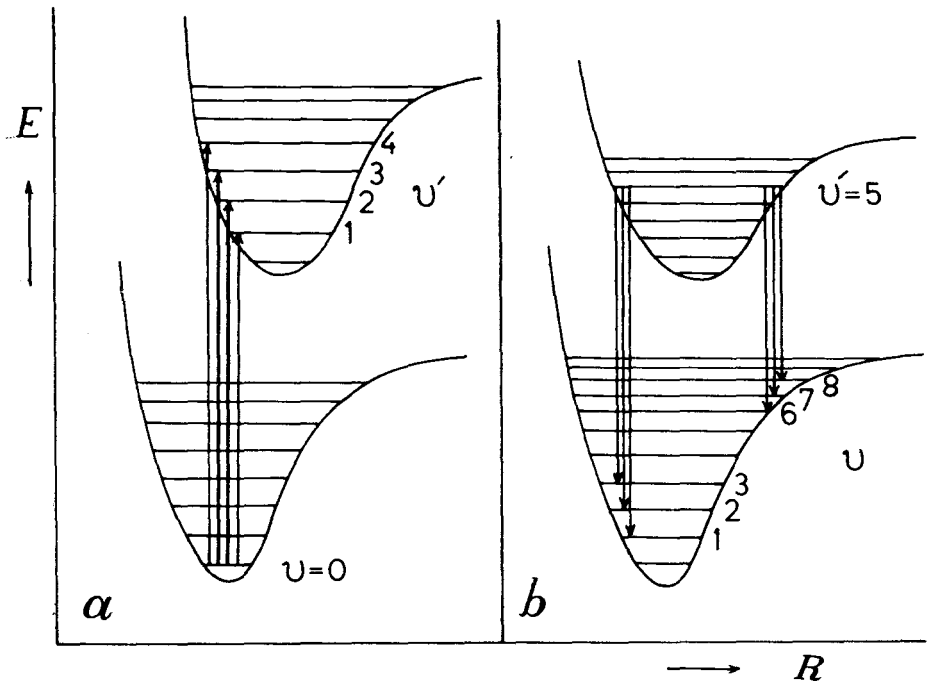
Σχ. 64. Κυματομηχανικὴ ἑρμηνεία τῆς ἀρχῆς Franck - Condon.

τὰ συνέπειαν, ἡ ἀντίστοιχος φασματικὴ ταινία ἀναμένεται νὰ ἐμφανισθῇ ὡς ἰσχυρά.

Ἡ ἀμέσως ἑπομένη, ὅμως, ταινία τῆς προόδου τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως, ἤτοι ἡ $v = 0 \rightarrow v' = 1$, εἶναι προφανὲς ὅτι θὰ ἔχῃ μικροτέραν ἔντασιν. Διότι αἱ τιμαὶ τῆς R αἱ ὁποῖαι ἔχουν μεγάλην πιθανότητα εἰς τὴν κατάστασιν $v = 0$ ἔχουν πολὺ μικρὰν πιθανότητα εἰς τὴν $v' = 1$ καὶ ἀντιστρόφως. Τὸ μόριον δύναται νὰ πραγματοποιήσῃ τὴν μετάβασιν ταύτην μόνον εἰς τιμὰς τῆς R μικροτέρας (ἢ μεγαλυτέρας) τῆς R_0, ἐχούσας δηλ. μικρὰν μέν, ἀλλὰ πάντως μὴ ἀσήμαντον πιθανότητα εἰς ἀμφοτέρας τὰς δονητικὰς καταστάσεις. Καθ' ὅμοιον τρόπον δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν ὅτι ἡ ἔντασις τῶν ἑπομένων ταινιῶν τῆς προόδου βαίνει περαιτέρω ἐλαττουμένη.

Κατὰ τὴν ἀρχὴν Franck — Condon, τὰς ἠλεκτρονιακὰς μεταβάσεις παριστῶμεν διὰ βελῶν καθέτων ἐπὶ τὸν ἄξονα R. Τὰς ὡς ἄνω δὲ παρατηρήσεις δυνάμεθα νὰ συνοψίσωμεν ὡς ἑξῆς: Ἰσχυρὰς ταινίας προκαλοῦν αἱ μεταβάσεις αἱ ὁποῖαι ἄρχονται καὶ καταλήγουν εἰς τὸ κέντρον μὲν δονητικῶν καταστάσεων μὲ $v = 0$, εἰς τὰ ἄκρα δὲ τοιούτων μὲ μεγάλον δονητικὸν κβαντικὸν ἀριθμόν.

Ἂς θεωρήσωμεν ἤδη τὴν περίπτωσιν (σχ. 65) κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ δυναμικαὶ συναρτήσεις τῶν δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων ἔχουν ἐλάχιστον εἰς διαφορετικὰς τιμὰς τῆς διαπυρηνικῆς ἀποστάσεως. Διὰ νὰ εὕρωμεν τὰς ἰσχυρὰς ταινίας τῆς προόδου τοῦ φάσματος ἀπορρο-



Σχ. 65.

φήσεως, ὑψοῦμεν ἐκ τοῦ κέντρου τῆς στάθμης $v = 0$ γραμμὴν κάθετον ἐπὶ τὸν ἄξονα R. Αἱ δονητικαὶ στάθμαι τῆς ἀνωτέρας ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως, τὰς ὁποίας ἡ γραμμὴ αὕτη θὰ συναντήσῃ εἰς τὸ ἄκρον, ἢ πλησίον αὐτοῦ, καθορίζουν τὰς ἰσχυρὰς ταινίας τῆς προόδου. Εἰς τὸ παράδειγμα τοῦ σχήματος 65a, ἰσχυραὶ θὰ εἶναι αἱ ταινίαι μὲ $v' = 2$ καὶ 3, ἀσθενέστεραι αἱ μὲ $v' = 1$ καὶ 4 καὶ λίαν ἀσθενεῖς αἱ λοιπαί.

Καθ' ὅμοιον τρόπον δυνάμεθα νὰ προβλέψωμεν τὰς ἰσχυρὰς ταινίας τῶν προόδων τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς (65 *b*). Ὡς γνωστόν, ἐνῷ τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἀποτελεῖται ἐκ μιᾶς προόδου, τὸ φάσμα ἐκπομπῆς ἀποτελεῖται γενικῶς ἐκ πολλῶν προόδων. Τὸ σχῆμα 65 *b* ἀναφέρεται εἰς τὸν σχηματισμὸν μιᾶς μόνον προόδου τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς καὶ συγκεκριμένως τῆς ἐχούσης $v' = 5$. Κατόπιν τῶν ἀνωτέρω εἶναι προφανὲς ὅτι αἱ ἰσχυρότεραι ταινίαι τῆς προόδου αὐτῆς θὰ εἶναι αἱ ἔχουσαι $v = 2$ καὶ 7, ἀσθενέστεραι αἱ ἔχουσαι $v = 1, 3, 6$ καὶ 8, λίαν δὲ ἀσθενεῖς αἱ λοιπαί. Ἀνάλογος εἶναι βεβαίως ἡ ἐμφάνισις καὶ τῶν ἄλλων προόδων. Παρατηροῦμεν δηλαδὴ ὅτι, ἐὰν τὸ μῆκος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς διηγερμένην κατάστασιν εἶναι μεγαλύτερον τοῦ τῆς θεμελιώδους, αἱ πρόοδοι τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς παρουσιάζουν γενικῶς δύο περιοχὰς ηὐξημένης ἐντάσεως.

Αἱ δυναταὶ περιπτώσεις κατανομῆς τῆς ἐντάσεως εἰς τὰς ταινίας μιᾶς προόδου δὲν ἐξαντλοῦνται, βεβαίως, διὰ τῶν ἀναφερθέντων παραδειγμάτων. Τὸ σχῆμα ὅμως 65 ἐλπίζομεν ὅτι εἶναι ἐπαρκῶς παραστατικὸν τῆς γενικῶς ἀκολουθητέας μεθόδου πρὸς ἑρμηνείαν τῆς παρατηρουμένης κατανομῆς ἐντάσεως καὶ ἐξαγωγὴν χρησίμων συμπερασμάτων. Ἄλλη μία περίπτωσις συζητεῖται εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον (σχ. 66).

Ἄσκησις: Παρατηρήσατε τὴν πρόοδον ταινιῶν τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως ἀτμῶν I_2 τοῦ σχήματος 61. Αἱ ταινίαι μὲ μικρὸν δονητικὸν κβαντικὸν ἀριθμὸν ἔχουν μηδενικὴν ἔντασιν. Μεγίστην ἔντασιν παρουσιάζουν αἱ ταινίαι αἱ ὁποῖαι συγκλίνουν εἰς μίαν ὁριακὴν συχνότητα πέραν τῆς ὁποίας ἡ ἀπορρόφησις εἶναι συνεχής. Σχεδιάσατε τὰς δυναμικὰς συναρτήσεις τῆς θεμελιώδους καὶ τῆς ἠλεκτρονιακῶς διηγερμένης καταστάσεως, οὕτως ὥστε νὰ δίδεται ποιοτικὴ ἑρμηνεία τῶν ὡς ἄνω παρατηρήσεων.

8. Φασματοσκοπικὸς προσδιορισμὸς τῆς ἐνεργείας διαστάσεως.

Εἰς τὰς παραγράφους 5 — 7 εἴδομεν ὅτι, α) Μία μεταβολὴ τῆς ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως τοῦ μορίου προκαλεῖ τὴν ἐμφάνισιν συστήματος ταινιῶν εἰς τὴν ὁρατὴν ἢ τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν τοῦ φάσματος. β) Ἑκάστη ταινία ἀντιστοιχεῖ εἰς διέγερσιν (ἢ ἀποδιέγερσιν) τοῦ μορίου ἐκ μιᾶς δονητικῆς καταστάσεως τῆς μιᾶς, εἰς μίαν δονητικὴν κατάστασιν τῆς ἑτέρας τῶν ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων. γ) Δι' ἀναλύσεως τῆς περιστροφικῆς ὑφῆς μιᾶς ταινίας εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορίσωμεν τὴν συχνότητα τοῦ κέντρου τῆς ταινίας, ἡ ὁποία μᾶς δίδει τὴν

διαφορὰν ἐνεργείας τῶν δύο ἀντιστοίχων «καθαρῶν» δονητικῶν καταστάσεων (ἄνω καὶ κάτω).

Οὕτω, δι' ἀναλύσεως τοῦ φάσματος (ἐκπομπῆς καὶ ἀπορροφήσεως) δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὸ ἐνεργειακὸν ὕψος τῶν δονητικῶν καταστάσεων ἑκάστης ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως τοῦ μορίου. Ὡς μηδενικὴ λαμβάνεται ἡ ἐνέργεια τοῦ ἐλαχίστου τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως τῆς ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδους καταστάσεως.

Βεβαίως ἡ ἀρχὴ Franck - Condon περιορίζει σημαντικῶς τὸν ἀριμὸν τῶν παρατηρησίμων ταινιῶν. Τοῦτο ὅμως, κατὰ κανόνα, δὲν προκαλεῖ δυσχέρειαν, δηλ. ἔλλειψιν ἐπαρκῶν πειραματικῶν δεδομένων, λόγῳ τοῦ ἐξαιρετικῶς μεγάλου ἀριθμοῦ ταινιῶν τὰς ὁποίας ἐπιτρέπουν οἱ κανόνες ἐπιλογῆς. Ἀντιθέτως, ἡ ἀρχὴ Franck - Condon δύναται, ὡς εἴδομεν, νὰ χρησιμεύσῃ λίαν ἀποτελεσματικῶς εἰς τὴν ἐξαγωγὴν συμπερασμάτων ὡς πρὸς τὴν σχετικὴν πρὸς ἀλλήλας θέσιν τῶν δυναμικῶν συναρτήσεων δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων.

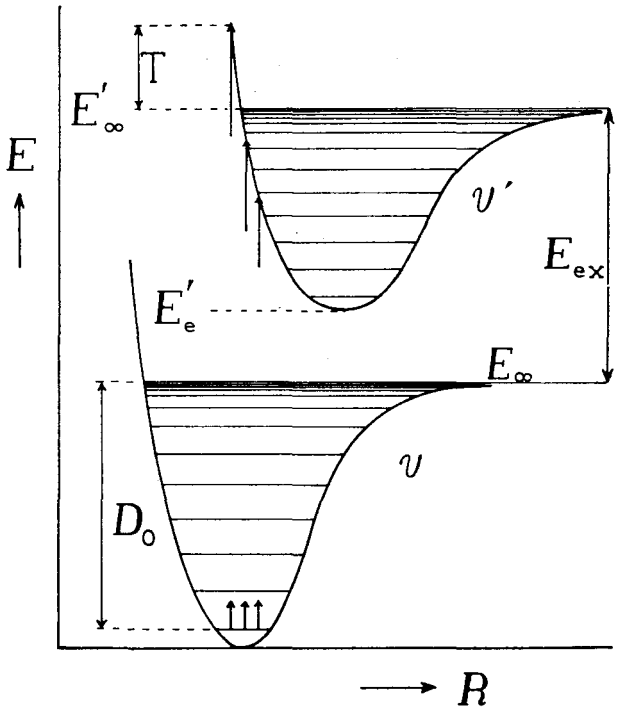
Ὅθεν, βάσει φασματοσκοπικῶν δεδομένων, δυνάμεθα γενικῶς νὰ καταστρώσωμεν διαγράμματα, ὡς τὸ σχῆμα 59, δεικνύοντα τὴν ἐνέργειαν τῶν διαφόρων ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων τοῦ μορίου καί, περαιτέρω, νὰ συμπληρώσωμεν αὐτὰ δι' ἐνδείξεως τῶν δονητικῶν σταθμῶν ἑκάστης ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως ὡς εἰς τὸ σχῆμα 60 κλπ Τοιαῦτα διαγράμματα, ὡς εἶναι εὐνόητον, συνοψίζουν ὅλας τὰς ὑπαρχούσας γνώσεις ἐπὶ τοῦ ὑπ' ὄψιν μορίου, τοὐλάχιστον εἰς ἀέριον κατάστασιν.

Μία ποσότης λίαν ἐνδιαφέρουσα ἀπὸ ἀπόψεως Χημικῆς Θερμοδυναμικῆς εἶναι ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τοῦ μορίου. Αὕτη ὁρίζεται ὡς ἡ διαφορὰ ἐνεργείας, D_0, τῆς καθαρῶς δονητικῆς στάθμης μὲ $v = 0$, ἀπὸ τῆς ἐνεργείας πρὸς τὴν ὁποίαν τείνει ἀσυμπτωτικῶς ἡ δυναμικὴ συνάρτησις τῆς ὑπ' ὄψιν ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως δι' $R = \infty$. Εἰς ἑκάστην ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν ἀντιστοιχεῖ μία ἐνέργεια διαστάσεως. Ἡ ἐνέργεια δεσμοῦ εἶναι, προφανῶς, ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τῆς θεμελιώδους καταστάσεως (σχ. 66).

Εἴς τινας εὐνοϊκὰς περιπτώσεις, ἡ ἐνέργεια διαστάσεως ἑνὸς διατομικοῦ μορίου εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ ἀμέσως εἰς τὸ ἠλεκτρονιακόν του φάσμα. Μίαν τοιαύτην περίπτωσιν παριστᾷ τὸ σχῆμα 66, εἰς τὸ ὁποῖον φαίνονται ἡ θεμελιώδης καὶ μία διηγερμένη ἠλεκτρονιακὴ κατάστασις ἑνὸς μορίου, τοῦ ὁποίου τὸ μῆκος δεσμοῦ εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν εἶναι σημαντικῶς μεγαλύτερον τοῦ τῆς θεμελιώδους. Πρόκειται περὶ τῆς τρίτης δυνατότητος σχέσεως μεταξὺ τῶν δύο μηκῶν δεσμοῦ (αἱ ἄλλαι δύο παρίστανται διὰ τῶν σχημάτων 64 καὶ 65*a*).

Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σχήματος 66, συμφώνως πρὸς τὴν ἀρχὴν Franck - Condon, εἰς τὴν πρόοδον τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως δὲν

ἐμφανίζονται αἱ ταινίαι αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς μικρὰς τιμὰς τοῦ v', ἐμφανίζονται ὅμως μὲ διαρκῶς αὐξάνουσαν ἔντασιν ὅλαι αἱ ἀνώτεραι. Μάλιστα δὲ αἱ συχνότητες αὐτῶν συγκλίνουν πρὸς μίαν ὁριακὴν (ἀντι-



Σχ. 66.

στοιχοῦσαν εἰς τὴν ἐνέργειαν E'_∞), πέραν τῆς ὁποίας ἐκτείνεται μία περιοχὴ συνεχοῦς ἀπορροφήσεως. Ὑπὸ τὰς συνθήκας αὐτὰς εἶναι προφανὴς ἡ ἑρμηνεία τῆς ἐμφανίσεως συνεχοῦς ἀπορροφήσεως: Ἐὰν τὸ μόριον, εὑρισκόμενον εἰς τὴν (δονητικῶς καὶ ἠλεκτρονιακῶς) θεμελιώδη κατάστασιν, ἀπορροφήσῃ φωτόνιον ἐνεργείας E'_∞ θὰ διεγερθῇ ἠλεκτρονιακῶς καὶ δονητικῶς εἰς τοιαύτην δονητικὴν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν ὑπάρχει μεγάλη πιθανότης νὰ εὑρεθοῦν οἱ δύο πυρῆνες εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν. Ἡ ἐνέργεια δηλ. E'_∞ εἶναι ἀκριβῶς ὅση ἀπαιτεῖται ἵνα διεγείρῃ καὶ συγχρόνως διασπάσῃ τὸ μόριον εἰς δύο ἄτομα. Φωτόνια ἐνεργείας μεγαλυτέρας τῆς E'_∞, ἔστω $E'_\infty + T$, εἶναι δυνατὸν ἐπίσης νὰ ἀπορροφηθοῦν ἐάν, κατὰ τὴν ἀρχὴν Franck — Condon, τὸ σημεῖον τῆς ἄνω δυναμικῆς καμπύλης τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς ἐνέργειαν

$E'_\infty + T$ εὑρίσκεται κατακορύφως ἄνωθεν σημείου τῆς στάθμης $v = 0$ (κάτω), μὴ ἀπέχοντος πολὺ ἐκ τοῦ κέντρου αὐτῆς. Ἡ ἀπορρόφησις ἑνὸς τοιούτου φωτονίου προκαλεῖ, ἀσφαλῶς, τὴν αὐτὴν διέγερσιν καὶ διάσπασιν τοῦ μορίου, διὰ τὴν ὁποίαν ἀπαιτεῖται ἐνέργεια E'_∞. Ἡ διαφορά, T, παραλαμβάνεται ὑπὸ τῶν θραυσμάτων ὡς κινητικὴ μεταφορικὴ ἐνέργεια. Ἐπειδὴ δὲ τὸ εἶδος αὐτὸ τῆς ἐνεργείας δὲν εἶναι κβαντωμένον, ἡ ἀπορρόφησις πέραν τῆς E'_∞ εἶναι συνεχής.

Ἑπομένως, ἐάν, ὡς εἰς τὴν συζητουμένην περίπτωσιν, αἱ ταινίαι τῆς προόδου τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως συγκλίνουν πρὸς μίαν συχνότητα πέραν τῆς ὁποίας ἐκτείνεται συνεχὴς ἀπορρόφησις, ἐκ τῆς τιμῆς τῆς συχνότητος ταύτης ἔχομεν ἀμέσως τὴν ἐνέργειαν E'_∞ (ὡς πρὸς τὴν ἐνέργειαν τῆς στάθμης $v = 0$). Ἐξ αὐτῆς πρέπει νὰ ἀφαιρέσωμεν τὴν ἐνέργειαν E_{ex}, τὴν ὁποίαν γνωρίζομεν ἐκ τῆς ἀτομικῆς φασματοσκοπίας, ὡς ἑξῆς: Παρατηροῦμεν, δηλ. ὅτι ἐὰν τὸ μόριον ἀπορροφήσῃ μόνον τὴν ἐνέργειαν E_∞ (σχ. 66) θὰ διασπασθῇ εἰς δύο ἄτομα ἄνευ ἠλεκτρονιακῆς διεγέρσεως. Ἐνῷ δι' ἀπορροφήσεως τῆς E'_∞, ἡ διάσπασις ἀκολουθεῖ τὴν ἠλεκτρονιακὴν διέγερσιν καί, κατὰ συνέπειαν, ἀμέσως μετὰ τὴν διάσπασιν τὸ ἓν τοὐλάχιστον ἐκ τῶν δύο ἀτόμων πρέπει νὰ εὑρίσκεται εἰς διηγερμένην κατάστασιν. Ὅθεν ἡ διαφορὰ E_{ex} εἶναι ἡ ἐνέργεια διεγέρσεως τοῦ ἑνός, ἤ, σπανιώτερον, ἀμφοτέρων τῶν ἀτόμων ἐκ τῶν ὁποίων συνίσταται τὸ μόριον καὶ εἶναι εὔκολον νὰ εὑρεθῇ ἐκ τῶν ἀντιστοίχων ἀτομικῶν φασμάτων. Ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τοῦ μορίου εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδη κατάστασιν εἶναι, κατὰ ταῦτα, $D_0 = E'_\infty - E_{ex}$.

Ἕνα παράδειγμα προόδου ταινιῶν ἀκολουθουμένης ὑπὸ συνεχοῦς ἀπορροφήσεως ἀποτελεῖ ἡ ἀπορρόφησις τῶν ἀτμῶν I_2 εἰς τὴν περιοχὴν 5000 – 6000 Å τὴν ὁποίαν εἰκονίζει τὸ σχῆμα 61. Τὸ ὅριον τῆς συνεχοῦς ἀπορροφήσεως εὑρίσκεται εἰς 4995 Å, ἤτοι εἰς 20037 cm^{-1}, ἐνῷ ἡ ἀντιστοιχοῦσα ἐνέργεια διεγέρσεως τοῦ ἀτόμου ἰωδίου εἶναι 7598 cm^{-1}. Ἄρα ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τοῦ μορίου I_2 εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδη κατάστασιν εἶναι *, $D_0 = 12439\ cm^{-1} = 35557$ cal/mole.

Ὡς εἶναι εὐνόητον, ἡ ὡς ἄνω μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς ἐνεργείας διαστάσεως ἑνὸς διατομικοῦ μορίου, ὅπου δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ, παρέχει λίαν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα.

Εἰς τὰς περισσοτέρας ὅμως περιπτώσεις δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παρατηρηθῇ ἀμέσως ἐπὶ τοῦ φάσματος τὸ ὅριον συγκλίσεως τῶν ταινιῶν μιᾶς προόδου καὶ ἡ ἀρχὴ συνεχοῦς φάσματος. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν

---

* $1 cm^{-1} = 2.8585$ cal/mole.

ἡ ἠλεκτρονιακῶς διηγερμένη κατάστασις εἶναι ὀλίγον μόνον μετατοπισμένη πρὸς τὰς μεγάλας τιμὰς τῆς R ἐν σχέσει πρὸς τὴν θεμελιώδη, ὡς εἰς τὰ σχήματα 60 καὶ 65 a, τότε ἡ πρόοδος τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως θὰ περιέχῃ τὰς πρώτας ἢ τὰς ἐνδιαμέσους ταινίας, ἀλλὰ ὄχι τὰς ἀνωτάτας καὶ τὸ συνεχές. Τότε εἶναι ἀναγκαῖον νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὄψιν καὶ τὰ δεδομένα ἐκ τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς.

Εἰς τὸ φάσμα ἐκπομπῆς, ὡς εἴπομεν, ἐμφανίζονται γενικῶς πολλαὶ πρόοδοι. Ἡ συχνότης τῆς ἀρχῆς μιᾶς ἑκάστης ἐκ τῶν ταινιῶν των ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἐνεργειακὴν διαφορὰν δύο καθαρῶν δονητικῶν καταστάσεων. Κατὰ συνέπειαν, διὰ μετρήσεως ὅλων τῶν διαθεσίμων τοιούτων συχνοτήτων καὶ συστηματικῆς κατατάξεως αὐτῶν, εἶναι δυνατὸν νὰ συμπληρώσωμεν τὰς δονητικὰς στάθμας τῶν δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων τοῦ ὑπὸ μελέτην συστήματος ταινιῶν μέχρις ὡρισμένου ὕψους. Ἐὰν τὰ πειραματικὰ δεδομένα δὲν ἐπαρκοῦν διὰ τὸν κατ' αὐτὴν τὴν μέθοδον ἄμεσον προσδιορισμὸν τῆς ἐνεργείας τῶν δονητικῶν καταστάσεων μὲ λίαν μεγάλας τιμὰς κβαντικοῦ ἀριθμοῦ v καὶ v', τὴν ἐνέργειαν αὐτῶν δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν διὰ καταλλήλου προεκβολῆς, ὡς κατωτέρω:

Ὡς εἴπομεν εἰς τὴν § X, **2** ἡ ἐνέργεια τῶν δονητικῶν καταστάσεων τῆς ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδους τοιαύτης, ὡς συνάρτησις τοῦ δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως (10). Ἀναλόγως, εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς διηγερμένην κατάστασιν αἱ δονητικαὶ στάθμαι δίδονται ὑπὸ τῆς (30):

$$E_{v'} = E_e' + h\nu_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right) - hx_e'\nu_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (30)$$

ὅπου E_e', ἡ ἐνέργεια τοῦ ἐλαχίστου τῆς δυναμικῆς συναρτήσεως τῆς καταστάσεως, ν_e' ἡ συχνότης τοῦ ἀντιστοίχου ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ καὶ x_e' ἡ σταθερὰ ἀναρμονικότητος εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν.

Αἱ σχέσεις (10) καὶ (30), διὰ τὴν θεμελιώδη καὶ διηγερμένην κατάστασιν ἀντιστοίχως, δίδουν λίαν ἀκριβῆ ἀποτελέσματα, ὁσάκις ἐπὶ τῇ βάσει αὐτῶν ἐπιχειρεῖται προεκβολὴ τῶν πειραματικῶν δεδομένων πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῶν μικρῶν τιμῶν τοῦ v ἢ v'. Παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (10) ἦτο ὁ ὑπολογισμὸς τῆς σταθερᾶς δυνάμεως τοῦ δεσμοῦ H — Cl ἐκ μετρήσεων εἰς τὸ ὑπέρυθρον, ὡς εἰς τὴν σελίδα 230. Ἡ μετὰ τὸ τέλος τῆς παρούσης παραγράφου ἄσκησις ἀποτελεῖ ἐπίσης παράδειγμα ἐφαρμογῆς τῶν σχέσεων (10) καὶ (30) εἰς δεδομένα ἐκ τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ φάσματος. Αἱ σχέσεις ὅμως αὐταὶ δὲν εἶναι ἀκριβεῖς προκειμένου περὶ προεκβολῆς τῶν δεδομένων πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῶν πολὺ μεγάλων τιμῶν τῶν δονητικῶν κβαντικῶν ἀριθμῶν. Τοιαύτην προεκβο-

λὴν ἀπαιτεῖ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐνεργείας διαστάσεως, ὡς κατωτέρω.

Ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι γνωρίζομεν τὰς συχνότητας ἑνὸς ἀριθμοῦ ταινιῶν τῆς προόδου τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως (ὡς π.χ. εἰς τὸ σχ. 60) καὶ ἐξ αὐτῶν θέλομεν νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐνέργειαν διαστάσεως τῆς διηγερμένης καταστάσεως*. Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ διαφορὰ ἐνεργείας, εἰς cm^{-1}, δύο γειτονικῶν δονητικῶν σταθμῶν τῆς διηγερμένης καταστάσεως θὰ εἶναι (κατὰ τὴν ἀρχὴν τοῦ συνδυασμοῦ) ἡ διαφορὰ συχνότητος ($\Delta\bar{\nu}$) τῶν δύο ἀντιστοίχων ταινιῶν τῆς προόδου. Ἂς εὕρωμεν τὴν σχέσιν ἡ ὁποία δίδει τὰς συχνότητας τῆς προόδου ταύτης καὶ ἐν συνεχείᾳ τὰς διαφορὰς τῶν συχνοτήτων αὐτῶν.

Θέτομεν εἰς τὴν (10) τὴν τιμὴν $v = 0$, ἀφαιροῦμεν ἐκ τῆς (30) καί, ἵνα ἔχωμεν τὴν ἐνέργειαν εἰς cm^{-1}, διαιροῦμεν διὰ hc,

$$\bar{\nu}_{v'} = \frac{E_e'}{hc} + \bar{\nu}_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right) - x_e'\,\bar{\nu}_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{\bar{\nu}_e}{2} + \frac{x_e\,\bar{\nu}_e}{4} \qquad (31)$$

Εἰδικῶς διὰ τὴν συχνότητα $\bar{\nu}_{00}$ τῆς ταινίας $v = 0 \rightarrow v' = 0$, ἡ ὁποία ὀνομάζεται ταινία μηδὲν - μηδέν, ἡ (31) δίδει:

$$\bar{\nu}_{00} = \frac{E_e'}{hc} + \frac{\bar{\nu}_e'}{2} - \frac{x_e'\,\bar{\nu}_e'}{4} - \frac{\bar{\nu}_e}{2} + \frac{x_e\,\bar{\nu}_e}{4} \qquad (32)$$

Ἀντικαθιστῶντες δὲ τὴν (32) εἰς τὴν (31) λαμβάνομεν:

$$\bar{\nu}_{v'} = \bar{\nu}_{00} + \bar{\nu}_e'\,(1 - x_e')\,v' - x_e'\,\bar{\nu}_e'\,(v')^2 \qquad (33)$$

Κατὰ τὴν σχέσιν (33) αἱ συχνότητες τῶν κέντρων τῶν ταινιῶν τῆς προόδου τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως προβλέπεται ὅτι πρέπει νὰ εἶναι δευτέρου βαθμοῦ συνάρτησις τοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ v'. Πράγματι τοῦτο ἰσχύει μέχρις ὡρισμένης τιμῆς τοῦ v', πέραν τῆς ὁποίας παρατηρεῖται ἀπόκλισις τῶν πειραματικῶν δεδομένων ἐκ τῆς σχέσεως (33).

Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ (33), ἄνευ τῆς σταθερᾶς $\bar{\nu}_{00}$, συμπίπτει μετὰ τῆς (11), ἡ ὁποία ἰσχύει διὰ τὰς δονητικὰς στάθμας τῆς θεμελιώδους καταστάσεως. Ἀλλὰ καὶ ἡ (11), ὅπως καὶ ἡ (33), διὰ πολὺ μεγάλας τιμὰς τοῦ v ἀπέχει τῆς πραγματικότητος. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι ἀμφότεραι βασίζονται ἐπὶ τῆς σχέσεως (10). Ἡ πραγματικὴ ὅμως σχέσις ἡ ὁποία θὰ ἀπέδιδεν ἀκριβῶς τὴν ἐνέργειαν τῶν μονίμων καταστάσεων ἑνὸς μὴ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ (ὡς εἶναι πράγματι τὸ μόριον) δι' εὐρυτάτην περιοχὴν τιμῶν τοῦ δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, θὰ ἦτο

---

* Τοῦτο δὲν σημαίνει ἀπαραιτήτως ὅτι τὰς συχνότητας αὐτὰς γνωρίζομεν ἐξ ἀμέσου παρατηρήσεως τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως. Ταύτας δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν καὶ ἐμμέσως, ἤτοι ἐκ συστηματικῆς μελέτης τοῦ φάσματος ἐκπομπῆς, ὡς εἴπομεν ἀνωτέρω.

συνάρτησις ἀνωτέρου βαθμοῦ ὡς πρὸς $(v + 1/2)$. Θεωρητικῶς ἡ συνάρτησις αὕτη εἶναι σειρὰ ἀπείρων ὅρων, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ (10) δεικνύει μόνον τοὺς δύο πρώτους. Ἐπὶ παραδείγματι, ὁ ἑπόμενος ὅρος θὰ ἦτο

$y_e h\nu_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3$, μὲ $y_e \langle\langle x_e$ κ.ο.κ.

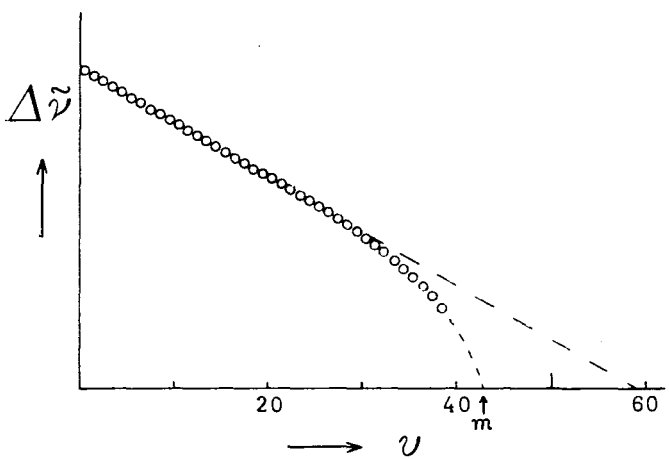
Ἂς ἴδωμεν, ὅμως, πῶς θὰ ἠδυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν ἐνέργειαν διαστάσεως ἐὰν ἡ (10) καὶ αἱ ἐξ αὐτῆς προερχόμεναι (11) καὶ (33), ἦσαν ἐπαρκῶς ἀκριβεῖς δι' ὅλας τὰς τιμὰς τοῦ ἀντιστοίχου δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ.

Ἡ ἐνέργεια διαστάσεως εἶναι, προφανῶς, τὸ ἄθροισμα τῶν διαφορῶν συχνότητος, $\Delta\tilde{\nu}$, μεταξὺ τῶν διαδοχικῶν ταινιῶν μιᾶς προόδου, ἡ ὁποία θὰ ἐκάλυπτε τὰς δονητικὰς στάθμας τῆς ὑπ' ὄψιν ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως ἀπὸ $v = 0$ μέχρι τοῦ ὁρίου συγκλίσεως τῆς προόδου, ἔστω $v = m$. Ἡ διαφορὰ ἐνεργείας τῆς στάθμης $v + 1$ ἀπὸ τῆς στάθμης v (εἰς cm^{-1}) συμφώνως πρὸς τὴν σχέσιν (11), ἢ (33), εἶναι:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e (1 - 2x_e) - 2x_e \tilde{\nu}_e v \qquad (34)$$

Ἑπομένως, ἐὰν τὰς $\Delta\tilde{\nu}$ παραστήσωμεν ἔναντι τοῦ v εἰς διάγραμμα, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 67, ἀναμένομεν, κατὰ τὴν (34), νὰ συμπέσουν αὗται ἐπὶ εὐθείας γραμμῆς, ἐκ τῆς προεκβολῆς τῆς ὁποίας μέχρι $\Delta\tilde{\nu} = 0$ θὰ ἠδυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ v τῆς ἀνωτάτης δονητικῆς στάθμης. Ὁπότε θὰ ἦτο εὔκολον νὰ ἐφαρμόσωμεν τὴν σχέσιν (10), ἢ (30), διὰ τὴν διαφορὰν $v = 0 \rightarrow v = m$.

Κατὰ κανόνα ὅμως, λόγῳ τῆς ἀνεπαρκείας τῆς (10) ὡς εἴπομεν



Σχ. 67. Προσδιορισμὸς ἐνεργείας διαστάσεως διὰ προεκβολῆς.

ἀνωτέρω, ἡ $\Delta\tilde{\nu}$ δὲν εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ v, εἰμὴ μόνον διὰ τὰς μικρὰς τιμὰς αὐτοῦ. Οὕτως ἡ προεκβολὴ τῆς καμπύλης τῶν πειραματικῶν σημείων (σχ. 67) μέχρι $\Delta\tilde{\nu} = 0$ εἶναι κατ' ἀνάγκην τόσον ὀλιγώτερον ἀκριβὴς ὅσον περισσότεραι ἐκ τῶν ἀνωτέρων δονητικῶν σταθμῶν εἶναι ἄγνωστοι. Ὁπωσδήποτε, διὰ τῆς τοιαύτης προεκβολῆς θὰ προσδιορίσωμεν τὴν τιμὴν τῆς $\Delta\tilde{\nu}$ διὰ τὰς ἐλλειπούσας στάθμας, μέχρι τῆς $v = m$ εἰς τὴν ὁποίαν ἀντιστοιχεῖ $\Delta\tilde{\nu} = 0$. Ὡς εἴπομεν δέ, ἡ ἐνέργεια διαστάσεως τῆς ὑπ' ὄψιν ἠλεκτρονιακῆς καταστάσεως θὰ εἶναι τὸ ἄθροισμα τῶν $\Delta\tilde{\nu}$ ἀπὸ $v = 0$ μέχρι $v = m$. Τυπικῶς, ἡ πρόσθεσις αὕτη ὑπενθυμίζει, βεβαίως, ὁλοκλήρωσιν τῆς καμπύλης τοῦ σχήματος 67.

Ἄσκησις: Ὑπολογισμὸς μοριακῶν σταθερῶν ἐκ τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ φάσματος.

Δίδεται ἡ συχνότης (εἰς cm^{-1}) τοῦ κέντρου τῶν ταινιῶν δύο προόδων ἐκ τοῦ συστήματος ταινιῶν τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἄνθρακος εἰς τὸ ὑπεριῶδες κενοῦ (σχ. 68):

1 (ἀπορρόφησις). Διὰ $v = 0$,

$v' =$	0	1	2	3	4	5
$\tilde{\nu}_{v'} =$	64746.5,	66231.3,	67674.8,	69087.8,	70469.5,	71807.2

2 (ἐκπομπή). Διὰ $v' = 0$,

$v =$	0	1	2	3	4	5
$\tilde{\nu}_{v} =$	64746.5,	62601.8,	60484.7,	58393.2,	56329.4,	54291.8

Εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδη κατάστασιν ὁ δονητικὸς κβαντικὸς ἀριθμὸς εἶναι v, εἰς δὲ τὴν διηγερμένην v'.

Νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ἐνέργεια τοῦ ἐλαχίστου τῆς δυναμικῆς καμπύλης τῆς διηγερμένης καταστάσεως, E_e', καὶ ἡ σταθερὰ δυνάμεως τάσεως τοῦ δεσμοῦ εἰς τὴν θεμελιώδη (k) καὶ εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν (k').

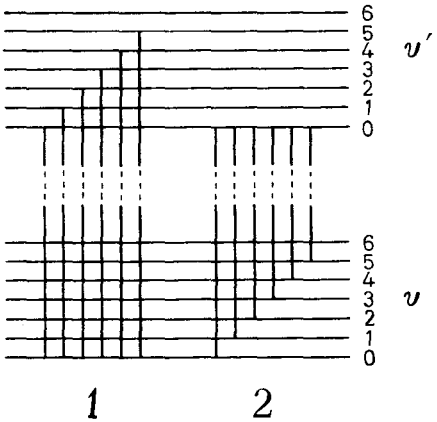
Ἀ π ά ν τ η σ ι ς: Παρατηροῦμεν ὅτι ἡ διαφορά, $\Delta\tilde{\nu}$, μεταξὺ διαδοχικῶν συχνοτήτων τῆς αὐτῆς προόδου δὲν παραμένει σταθερά:

1: $\Delta\tilde{\nu} =$ 1484.8, 1443.5, 1413.0, 1381.7, 1337.7

2: $\Delta\tilde{\nu} =$ 2144.7, 2117.1, 2091.5, 2063.8, 2037.6

Ἄρα ἡ συχνότης δὲν εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ v. Ἂς δοκιμάσωμεν ἐὰν εἶναι δυνατὸν νὰ παραστήσωμεν ταύτην ὡς συνάρτησιν δευτέρου βαθμοῦ, ἤτοι,

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{00} + bv + cv^2 \qquad (35)$$



Σχ. 68.

Τότε ἡ ποσότης $(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{00})/v$ θὰ εἶναι γραμμικὴ συνάρτησις τοῦ v μὲ κλίσιν c καὶ τεταγμένην ἐπὶ τὴν ἀρχὴν b:

$$(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{00})/v = \mathrm{b} + \mathrm{c}v \qquad (36)$$

Προφανῶς $\bar{\nu}_{00} = 64746.5\ \mathrm{cm}^{-1}$.

Ἐκ τῶν δεδομένων ὑπολογίζομεν τὴν $(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{00})/v$ εἰς ἑκάστην τιμὴν τοῦ v, ὡς εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα καὶ μὲ τὰς τιμὰς αὐτὰς καταστρώνομεν διάγραμμα ὡς τὸ σχῆμα 69.

1		*2*	
$\dfrac{\bar{\nu}_{v'} - \bar{\nu}_{00}}{v'}$	v'	$-\dfrac{\bar{\nu}_{v} - \bar{\nu}_{00}}{v}$	v
1484.8	1	2144.7	1
1464.1	2	2130.9	2
1447.1	3	2117.8	3
1430.7	4	2104.3	4
1412.1	5	2090.9	5

Ἐκ τοῦ σχήματος 69 προκύπτει ὅτι ἰσχύει πράγματι ἡ εὐθύγραμμος σχέσις (36), εὑρίσκομεν δὲ διὰ μὲν τὴν πρόοδον *1*, b = 1501.6 καὶ c = 17.90 διὰ τὴν *2* δὲ b = 2158.0 καὶ c = 13.42.

Ἄρα αἱ δοθεῖσαι συχνότητες δύνανται νὰ ἀποδοθοῦν ὑπὸ τῶν σχέσεων,

$$\bar{\nu}_{v'} = 64746.5 + 1501.6\, v' - 17.90\, v'^2 \qquad (37,1)$$

$$\bar{\nu}_{v} = 64746.5 - 2158.0\, v + 13.42\, v^2 \qquad (37,2)$$

Διὰ συγκρίσεως τῆς (37,*1*) μὲ τὴν θεωρητικὴν (33) συνάγομεν ὅτι:

$$x_e'\, \bar{\nu}_e' = 17.90 \text{ καὶ } \bar{\nu}_e' - x_e'\, \bar{\nu}_e' = 1501.6$$

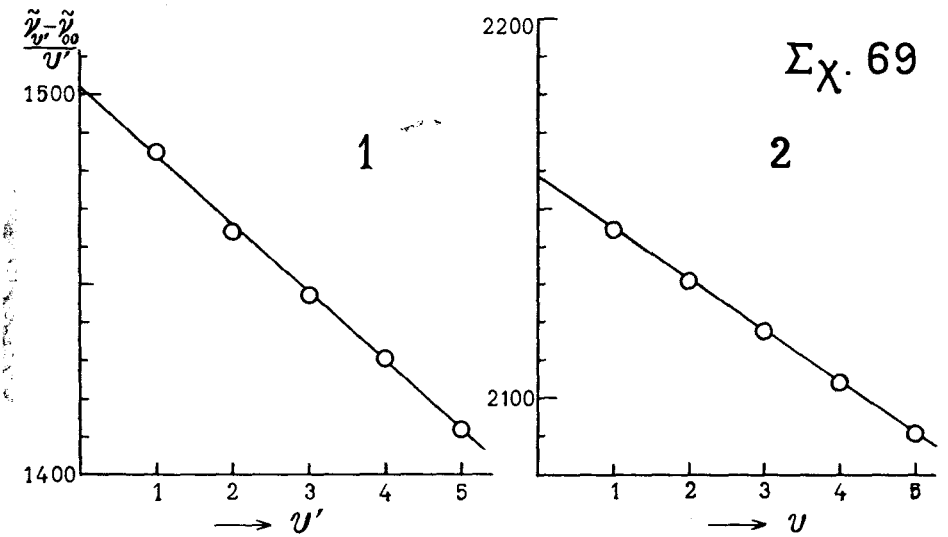
Ἄρα εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν,

$$\tilde{\nu}_e' = 1519.5 \text{ cm}^{-1}$$

Ἀναλόγως, ἐκ τῆς (37,2) εὑρίσκομεν διὰ τὴν θεμελιώδη κατάστασιν:

$$x_e \tilde{\nu}_e = 13.42 \text{ καὶ } \tilde{\nu}_e - x_e \tilde{\nu}_e = 2158.0$$

ἄρα $\tilde{\nu}_e = 2171.4 \text{ cm}^{-1}$.



Σχ. 69.

Τὰς σταθερὰς δυνάμεως ὑπολογίζομεν ἐκ τῆς σχέσεως (5),

$$k = 4\pi^2\mu\nu_e^2 = 4\pi^2\mu c^2\tilde{\nu}_e^2,$$

ὅπου c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός. Ἡ ἀνηγμένη μᾶζα τοῦ μορίου CO εἶναι $\mu = 12 \cdot 16/(12 + 16)N = 1.1382 \times 10^{-23}$ g. ($4\pi^2c^2 = 3.5482 \times 10^{22}$).

$$\text{Ὅθεν } k' = 9.325 \times 10^5 \text{ dynes/cm}$$
$$k = 19.042 \times 10^5 \quad »$$

Παρατηροῦμεν ὅτι εἰς τὸ μόριον CO ὁ χημικὸς δεσμὸς εἶναι ἰσχυρότατος εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδη κατάστασιν, ἡ ἠλεκτρονιακὴ ὅμως διέγερσις ἐξασθενίζει τοῦτον σημαντικώτατα.

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς E_e' πρέπει νὰ προσθέσωμεν τὴν ἐνέργειαν τῆς στάθμης $v = 0$ εἰς τὴν ἐνέργειαν τῆς μεταβάσεως 0 — 0 καὶ νὰ ἀφαιρέσωμεν τὴν τῆς στάθμης $v' = 0$ (πρβλ. σχ. 66). Ἐκ τῆς σχέσεως (10) διὰ $v = 0$ λαμβάνομεν

$$\frac{E_0}{hc} = \frac{1}{2}\,\tilde{\nu}_e - \frac{1}{4}\,x_e\,\tilde{\nu}_e$$

ἀναλόγως δὲ εἰς τὴν διηγερμένην κατάστασιν

$$\frac{E_0'}{hc} = \frac{1}{2}\,\tilde{\nu}_e' - \frac{1}{4}\,x_e'\,\tilde{\nu}_e'$$

καὶ $E_e' = 64746.5 + \frac{2171.4}{2} - \frac{13.42}{4} - \frac{1519.5}{2} + \frac{17.90}{4}$

ἤτοι $E_e' = 65073.6\ \mathrm{cm}^{-1} = 186013$ cal/mole.