ΚΕΦΑΛΑΙΟΝ XI

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑ ΔΟΝΗΣΕΩΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ

1. Περιστροφικὴ ἐνέργεια καὶ φάσμα.

Ὅπως εἰς τὰ διατομικά, οὕτω καὶ εἰς τὰ πολυατομικὰ μόρια, προκειμένου νὰ μελετήσωμεν τὴν δομὴν αὐτῶν, εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ ἀκολουθήσωμεν τὴν προσέγγισιν Born - Oppenheimer, ἤτοι νὰ μελετήσωμεν κεχωρισμένως τὴν περιστροφικήν, δονητικὴν καὶ ἠλεκτρονιακὴν ἐνέργειάν των.

Τὰ φάσματα περιστροφῆς (εἰς τὴν περιοχὴν τῶν μικροκυμάτων) τῶν πολυατομικῶν μορίων εἶναι πολύπλοκα πλὴν ὡρισμένων εὐνοϊκῶν περιπτώσεων. Ἡ ἁπλουστέρα περίπτωσις πολυατομικοῦ μορίου ἀπὸ ἀπόψεως περιστροφικῆς ἐνεργείας εἶναι τὸ εὐθύγραμμον μόριον ὡς π.χ. HCN, OCS, H · C ≡ C · Cl κλπ.

Εὐθύγραμμα μόρια ἐν ἀερίῳ καταστάσει δύνανται, ὡς καὶ τὰ διατομικά, νὰ ἔχουν ἐνέργειαν περιστροφῆς περὶ ἄξονα κάθετον ἐπὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου καὶ διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους αὐτοῦ. Ἡ εὑρεθεῖσα εἰς τὴν § X, **3** * συνθήκη κβαντώσεως τῆς περιστροφικῆς ἐνεργείας

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

ἰσχύει ὄχι μόνον διὰ τὸ διατομικὸν ἀλλὰ καὶ δι' οἱονδήποτε εὐθύγραμμον μόριον.

Ἐὰν τὸ μόριον ἔχῃ κέντρον συμμετρίας ὡς π. χ. τὸ διοξείδιον τοῦ ἄνθρακος, O · C · O, ὁπότε δὲν θὰ ἔχῃ μόνιμον διπολικὴν ροπήν, τότε δὲν παρουσιάζει φάσμα περιστροφῆς. Ἐλλείψει ὅμως κέντρου συμμετρίας, ὡς π. χ. εἰς τὸ HCN, τὸ μόριον θὰ ἔχῃ γενικῶς μόνιμον διπολι-

* Ἡ σελιδαρίθμησις τοῦ παρόντος εἶναι συνέχεια τῆς τοῦ πρώτου καὶ δευτέρου Τεύχους.

κὴν ροπὴν παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονά του. Κατὰ δὲ τὴν ἐλευθέραν περιστροφήν του περὶ ἄξονα κάθετον, τὸ περιστρεφόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον ἀλληλεπιδρᾷ μετὰ τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καὶ παρέχει φάσμα ἀπορροφήσεως εἰς τὴν περιοχὴν τῶν μικροκυμάτων. Ὁ κανὼν ἐπιλογῆς ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι

$$\Delta J = \pm 1$$

καὶ οὕτω τὸ φάσμα ἐμφανίζεται γενικῶς ὡς καὶ τὸ τῶν ἑτεροπυρηνικῶν διατομικῶν μορίων (σχ. 55, σελ. 235).

Ἐκ τῆς φασματοσκοπικῆς μετρήσεως τῆς περιστροφικῆς σταθερᾶς, B (βλ. σελ. 236), εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ροπὴ ἀδρανείας τοῦ μορίου. Πλὴν ὅμως, ἐνῷ εἰς τὸ διατομικὸν μόριον ἐκ τῆς ροπῆς ἀδρανείας (καὶ τῶν γνωστῶν ἀτομικῶν μαζῶν) ἦτο δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ τὸ μῆκος τοῦ χημικοῦ δεσμοῦ, εἰς εὐθύγραμμον πολυατομικὸν μόριον μόνη ἡ γνῶσις τῆς ροπῆς ἀδρανείας δὲν ἐπαρκεῖ, διότι ἄγνωστοι εἶναι δύο ἢ περισσότεραι διαπυρηνικαὶ ἀποστάσεις. Πρὸς προσδιορισμὸν αὐτῶν χρησιμοποιεῖται γενικῶς ἡ μέθοδος τῆς ἰσοτοπικῆς ὑποκαταστάσεως.

Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ὑποτίθεται ὅτι ἡ μεταβολὴ τῆς μάζης ἑνὸς ἐκ τῶν πυρήνων τοῦ μορίου δὲν ἐπηρεάζει τὰ μήκη τῶν γειτονευόντων χημικῶν δεσμῶν. Οὕτω π. χ. εἰς τὰ μόρια HCN καὶ DCN τὰ μήκη τῶν δεσμῶν H - C καὶ D - C ὑποτίθενται ἴσα. Λόγῳ ὅμως τῆς διαφορᾶς μάζης μεταξὺ H καὶ D, τὰ δύο μόρια θὰ ἔχουν διάφορον ροπὴν ἀδρανείας καί, κατὰ συνέπειαν, διάφορον περιστροφικὴν σταθερὰν B. Οὕτω, αἱ γραμμαὶ τοῦ φάσματος τοῦ DCN εὑρίσκονται μετατοπισμέναι ὡς πρὸς τὰς τοῦ HCN καὶ αἱ ροπαὶ ἀδρανείας αὐτῶν προσδιορίζονται ἀνεξαρτήτως. Ἔχομεν τοιουτοτρόπως δύο δεδομένα πρὸς προσδιορισμὸν τῶν δύο ἀγνώστων διαπυρηνικῶν ἀποστάσεων.

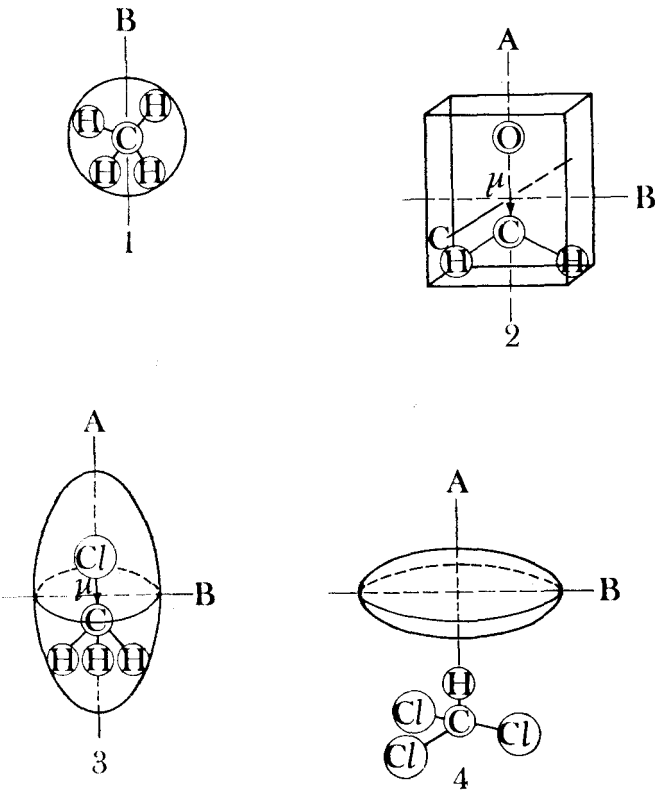
Πρὸς περιγραφὴν τῆς ἐλευθέρας περιστροφῆς τῶν μὴ εὐθυγράμμων πολυατομικῶν μορίων διακρίνομεν αὐτὰ εἰς τρεῖς κατηγορίας ἀντιστοιχούσας εἰς τὰ τρία εἴδη στρόβων: σφαιρικός, συμμετρικὸς καὶ ἀσύμμετρος στρόβος (σχ. 70).

Σφαιρικοὶ στρόβοι εἶναι τὰ μόρια μὲ συμμετρίαν τετραεδρικήν, ὡς τὸ μεθάνιον, ἢ ἀνωτέραν. Ταῦτα παρουσιάζουν τὴν αὐτὴν ροπὴν ἀδρανείας κατὰ τὴν περιστροφὴν περὶ οἱονδήποτε ἄξονα διερχόμενον διὰ τοῦ κέντρου βάρους των. Ἡ περιστροφική των ἐνέργεια δίδεται ὑπὸ τῆς αὐτῆς σχέσεως (1), ὡς καὶ διὰ τὰ εὐθύγραμμα μόρια. Ἀλλὰ πάλιν, λόγῳ τῆς ὑψηλῆς των συμμετρίας, ταῦτα δὲν ἔχουν μόνιμον διπολικὴν ροπὴν καὶ δὲν παρουσιάζουν περιστροφικὸν φάσμα.

Τὸ κοινὸν χαρακτηριστικὸν τῶν εὐθυγράμμων μορίων καὶ τῶν

σφαιρικῶν στρόβων εἶναι ἡ δυνατότης ὑπάρξεως μιᾶς μόνον τιμῆς διὰ τὴν ροπὴν ἀδρανείας κατὰ τὴν ἐλευθέραν περιστροφήν των. Ἕνεκα τούτου ὑπακούουν πάντα εἰς τὴν αὐτὴν σχέσιν (1).

Τὰ πλεῖστα ὅμως τῶν μορίων εἶναι συμμετρικοὶ ἢ ἀσύμμετροι στρόβοι. Ἀσύμμετρος στρόβος εἶναι ἐπὶ παραδείγματι ἓν παραλληλεπίπεδον στερεόν, ὡς τὸ κυτίον πυρείων, ὅπου εὐκόλως εὑρίσκεται ὁ



Σχ. 70. Διάφορα εἴδη στρόβων: σφαιρικὸς (1), ἀσύμμετρος (2), συμμετρικὸς ἐπιμήκης (3) καὶ συμμετρικὸς πεπλατυσμένος (4).

ἄξων, περὶ τὸν ὁποῖον περιστρεφόμενον τὸ σῶμα δεικνύει τὴν μεγίστην δυνατὴν ροπὴν ἀδρανείας, ὁ πρὸς αὐτὸν κάθετος εἰς τὸν ὁποῖον ἀντιστοιχεῖ ἡ ἐλαχίστη ροπὴ ἀδρανείας καί, ἐν τέλει, τρίτος ἄξων ὁριζόμενος ἁπλῶς ὡς κάθετος ἐπ' ἀμφοτέρους τοὺς προηγουμένους. Ἡ ροπὴ ἀδρανείας ὡς πρὸς τὸν τελευταῖον τοῦτον ἔχει ἐνδιάμεσον τιμήν. Μόρια ὡς τὸ H_2O, τὸ H_2CO κλπ. εἰς τὰ ὁποῖα εἶναι δυνατὸν νὰ ὁρισθοῦν τρεῖς ἄξονες περιστροφῆς, ὡς ἀνωτέρω, εἶναι ἀσύμμετροι στρόβοι. Αἱ

σχέσεις αἱ ἀποδίδουσαι τὴν κβάντωσιν τῆς περιστροφικῆς των ἐνεργείας εἶναι λίαν πολύπλοκοι, ὡς ἐπίσης καὶ τὸ φάσμα περιστροφῆς των (βλ. G. Herzberg[28], σελ. 44). Ἐν τούτοις, ἐφ' ὅσον ἡ τελειότης τοῦ ὀργάνου τὸ ἐπιτρέπει, εἶναι κατ' ἀρχὴν δυνατὸν νὰ προσδιορισθοῦν αἱ τρεῖς ροπαὶ ἀδρανείας τοῦ μορίου βάσει τῶν θεωρητικῶν σχέσεων, ἀλλὰ τοῦτο ὡς εἶναι εὐνόητον ἀπαιτεῖ ἐξαιρετικῶς ὑπομονετικὴν ἐργασίαν.

Μόρια τὰ ὁποῖα ἔχουν ἕνα ἄξονα συμμετρίας τρίτης τάξεως (ἢ ἀνωτέρας) συμπίπτοντα μὲ τὸν ἄξονα μεγίστης ἢ ἐλαχίστης ροπῆς ἀδρανείας καὶ εἰς τὰ ὁποῖα οἱ ἄλλοι δύο κύριοι ἄξονες εἶναι ἴσοι μεταξύ των, χαρακτηρίζονται ὡς συμμετρικοὶ στρόβοι (σχ. 70). Ἡ διπολικὴ ροπὴ τοῦ μορίου (ἐὰν ὑπάρχῃ) εὑρίσκεται κατ' ἀνάγκην ἐπὶ τοῦ ἄξονος μεγίστης συμμετρίας. Ὁ ἄξων οὗτος χαρακτηρίζεται ὡς A, ὁ δὲ κάθετος ἐπ' αὐτὸν ὡς B. Ἐὰν ἡ ροπὴ ἀδρανείας, I_A, περὶ τὸν ἄξονα A εἶναι μικροτέρα τῆς περὶ τὸν B, ὡς συμβαίνει εἰς τὸ ἐπίμηκες ἐλλειψοειδὲς ἐκ περιστροφῆς, ὁ στρόβος χαρακτηρίζεται ὡς ἐπιμήκης συμμετρικὸς (παράδειγμα τὸ μόριον τοῦ μεθυλοχλωριδίου). Ἄλλως, δηλ. ἐὰν $I_A > I_B$, οὗτος εἶναι συμμετρικὸς πεπλατυσμένος (χλωροφόρμιον). Ὁριακὴ περίπτωσις ἐπιμήκους συμμετρικοῦ στρόβου εἶναι τὸ εὐθύγραμμον μόριον ($I_A = 0$).

Ὡς εἶναι γνωστὸν ἐκ τῆς Φυσικῆς *, ἡ γενικὴ περιστροφικὴ κίνησις ἐλευθέρου στρόβου (κλόνησις) δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς σύγχρονος περιστροφὴ περὶ ἀμφοτέρους τοὺς ἄξονας A καὶ B, κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἡ συνισταμένη στροφορμή, **P**, νὰ διατηρῆται σταθερὰ κατὰ μέγεθος καὶ διεύθυνσιν (σχ. 71). Κβαντομηχανικῶς εἰς τοιαύτην κίνησιν ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ἀπὸ ἀμφοτέρας τὰς ροπὰς ἀδρανείας

$$\frac{E}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \qquad (2)$$

ὅπου $$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \quad \text{καὶ} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$$

Ἡ σχέσις (2) ἰσχύει ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἐπίδρασις τῆς φυγοκέντρου παραμορφώσεως δύναται νὰ παραμεληθῇ. Ὁ νέος κβαντικὸς ἀριθμός, K, ἐκφράζει τὸ μέγεθος (εἰς μονάδας $h/2\pi$) τῆς προβολῆς τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς ἐπὶ τὸν ἄξονα A (σχ. 71). Τὸ μέγεθος τῆς ὁλικῆς στροφορμῆς, P, ἐκφράζει ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς J:

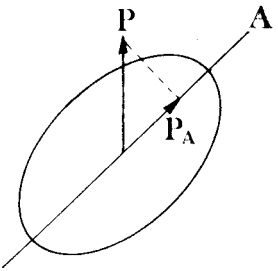
* Κ. Δ. Ἀλεξοπούλου: «Μηχανικὴ - Ἀκουστική», 4η Ἔκδ., Ἀθῆναι (1960), σελ. 107.

$$|P| = \sqrt{J(J+1)}, \quad |P_A| = K$$

Κατὰ τὴν γενικὴν ἀρχὴν τῆς κβαντώσεως κατευθύνσεως, ὁ K δύναται νὰ λάβῃ τὰς τιμὰς

$$K = J, \ (J-1), \ (J-2), \ \ldots\ldots, \ -J$$

Περιστροφικαὶ καταστάσεις μὲ τὴν αὐτὴν ἀπόλυτον τιμὴν K ἔχουν, κατὰ τὴν (2), τὴν αὐτὴν ἐνέργειαν. Ἄρα ὁ ἀριθμὸς τῶν καταστάσεων μὲ τὴν αὐτὴν τιμὴν J εἶναι $J+1$, ἐξ αὐτῶν δὲ μία (μὲ $K=0$) εἶναι μὴ ἐκφυλισμένη, αἱ δὲ λοιπαὶ διπλῶς ἐκφυλισμέναι.



Σχ. 71

Ἐπειδή, ὡς εἴπομεν, εἰς τοὺς συμμετρικοὺς στρόβους ἡ διπολικὴ ροπὴ φέρεται ἐπὶ τοῦ ἄξονος μεγίστης συμμετρίας, A, κατὰ τὴν περιστροφὴν τοῦ μορίου περὶ τὸν ἄξονα A, τὸ ἠλεκτρικὸν δίπολον παραμένει σταθερόν, δηλ. τοιαύτη περιστροφὴ δὲν προκαλεῖ ἀπορρόφησιν ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας. Κυματομηχανικῶς τοῦτο ἐκφράζεται, ὡς εἶναι εὐνόητον, διὰ καταλλήλου κανόνος ἐπιλογῆς:

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{καὶ} \quad \Delta K = 0$$

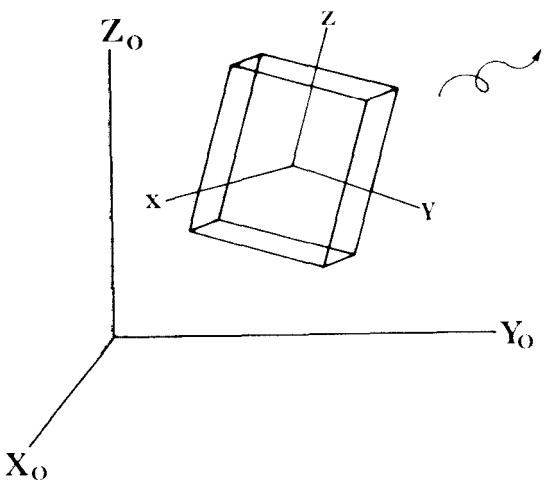
Λόγῳ τῆς συνθήκης $\Delta K = 0$, εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως ἑνὸς συμμετρικοῦ στρόβου ἐμφανίζονται μόνον μεταβάσεις μεταξὺ καταστάσεων ἐχουσῶν κοινὸν K καὶ διαδοχικὰς τιμὰς J. Πάλιν δηλαδή, ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν εὐθυγράμμων μορίων, τὸ φάσμα (ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν μὴ ἐλαστικότητος) ἐμφανίζεται ὡς μία σειρὰ γραμμῶν ἡ μεταξὺ τῶν ὁποίων ἀπόστασις, εἰς τὴν cm^{-1}, εἶναι $2B$ (σχ. 54). Ὅθεν, μίαν μόνον ροπὴν ἀδρανείας, τὴν I_B, δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν ἐκ τοῦ φάσματος αὐτοῦ καὶ ἡ μέθοδος τῆς ἰσοτοπικῆς ὑποκαταστάσεως καθίσταται πάλιν πολύτιμος.

Ἂν καὶ δὲν δυνάμεθα νὰ μετρήσωμεν τὴν ροπὴν ἀδρανείας ὡς πρὸς τὸν ἄξονα A, δυνάμεθα ἐν τούτοις νὰ διακρίνωμεν ἐὰν τὸ μόριον εἶναι εὐθύγραμμον ἢ συμμετρικὸς στρόβος. Αἱ γραμμαὶ τοῦ φάσματος τοῦ συμμετρικοῦ στρόβου ἔχουν μίαν λεπτὴν ὑφὴν ἡ ὁποία καθίσταται ἐμφανεστέρα εἰς τὰς μεγάλας τιμὰς τοῦ J. Ὄργανον ἐπαρκοῦς διαχωριστικῆς ἱκανότητος δύναται νὰ διακρίνῃ ὅτι ἑκάστη «γραμμὴ» μὲ ὡρισμένην τιμὴν J εἶναι πράγματι μία πλειὰς συνισταμένη ἐκ $J+1$ γραμμῶν. Ἡ σχάσις αὕτη τῶν περιστροφικῶν γραμμῶν τοῦ συμμετρικοῦ στρόβου προκαλεῖται ἐκ τῆς φυγοκέντρου παραμορφώσεως, τὴν ὁποίαν προηγουμένως εἴχομεν παραμελήσει.

2. Κανονικαὶ δονήσεις.

Ἡ μελέτη τῶν δονήσεων τῶν πολυατομικῶν μορίων καὶ τῶν εἰς αὐτὰς ὀφειλομένων φασμάτων ἔχει, ὡς θὰ ἴδωμεν, ἐκτεταμένην καὶ πολύπλευρον σημασίαν, θεωρητικὴν καὶ πρακτικήν. Ἡ ἀνάλυσις τοῦ φάσματος δονήσεως (ὑπερύθρου καὶ Raman) ἑνὸς μορίου εἶναι ἓν ἐκ τῶν βασικῶν πειραματικῶν δεδομένων ἐπὶ τῶν ὁποίων στηρίζεται ἡ ἐξαγωγὴ συμπερασμάτων περὶ τῆς συντάξεως καὶ στερεοχημικῆς δομῆς τοῦ μορίου. Ἀπὸ πρακτικῆς, ἀφ' ἑτέρου, πλευρᾶς, τὸ φάσμα δονήσεως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον ἀποτελεῖ εὔκολον μέσον πιστοποιήσεως ἢ καὶ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ μιᾶς οὐσίας, διότι δὲν ὑπάρχει πολυατομικὸν μόριον τὸ ὁποῖον νὰ μὴ ἔχῃ χαρακτηριστικὸν ὑπέρυθρον φάσμα.

Πρέπει ἀπὸ τοῦδε νὰ τονισθῇ, ὅτι ἡ θεωρητικὴ μελέτη τῶν μοριακῶν δονήσεων ἀπαιτεῖ ἐκτεταμένην χρῆσιν τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων καὶ τοῦ λογισμοῦ διὰ Μητρῶν. Εἰς τὸ παρὸν ὅμως κεφάλαιον, ὅπως πάντοτε, θὰ περιορισθῶμεν εἰς ἐπέκτασιν εἰς ἐκεῖνα μόνον τὰ σημεῖα τῶν ὁποίων ἡ κατανόησις εἶναι ἐφικτὴ δι' ἁπλουστέρων μεθόδων.



Σχ. 72. Σύστημα ἀναφορᾶς, X, Y, Z, μεταφερόμενον καὶ περιστρεφόμενον (ἐν τῷ χώρῳ) ὁμοῦ μετὰ τοῦ μορίου. Τὸ παραλληλεπίπεδον ὑποτίθεται ὅτι εἶναι τὸ μόριον.

Γενικῶς, δόνησις εἶναι ἡ σχετικὴ κίνησις τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου πρὸς ἄλληλα.

Ἵνα ἀπομονώσωμεν τυπικῶς τὴν δόνησιν ἐκ τῆς μεταφορικῆς καὶ περιστροφικῆς κινήσεως τοῦ μορίου, φανταζόμεθα σύστημα ὀρθογω-

νίων συντεταγμένων μὲ ἄξονας τοὺς τρεῖς ἄξονας ροπῆς ἀδρανείας τοῦ μορίου καὶ ἀρχὴν τὸ κέντρον βάρους αὐτοῦ (σχ. 72). Τὸ σύστημα τῶν τριῶν αὐτῶν ἀξόνων (X,Y,Z) δὲν παραμένει ἀκίνητον ὡς πρὸς τὸν παρατηρητὴν (X_0, Y_0, Z_0), ἀλλὰ μεταφέρεται καὶ περιστρέφεται μετὰ τοῦ μορίου.

Ὁ τοιοῦτος ὁρισμὸς τοῦ συστήματος ἀναφορᾶς, ὡς εἶναι εὐνόητον, συνεπάγεται ὡρισμένους μαθηματικοὺς περιορισμούς. Οὕτω, κατὰ τὴν τυχοῦσαν κίνησιν τοῦ μορίου (μεταφορὰ + περιστροφὴ + δόνησις) διὰ τὸν καθορισμὸν τῆς ἑκάστοτε θέσεως αὐτοῦ ὡς πρὸς τὸ σύστημα ἀναφορᾶς ἀπαιτεῖται ἡ γνῶσις 3N συντεταγμένων, ἐὰν τὸ μόριον ἀποτελῆται ἀπὸ N ἄτομα (τρεῖς συντεταγμέναι x_i, y_i, z_i δι' ἕκαστον ἄτομον θεωρούμενον ὡς ὑλικὸν σημεῖον). Ἀλλ' ἐὰν ἀπαιτήσωμεν τὸ μόριον νὰ μὴ ἔχῃ μεταφορικὴν ἢ περιστροφικὴν κίνησιν ὡς πρὸς τὸ σύστημα ἀναφορᾶς, πρέπει νὰ ἐπιβάλωμεν ὑποχρεωτικῶς ἓξ σχέσεις μεταξὺ τῶν 3N συντεταγμένων. Τρεῖς ἐξ αὐτῶν (3a, 3b, 3c) ὁρίζουν ὅτι ἡ συντεταγμένη τοῦ κέντρου βάρους τοῦ μορίου ὡς πρὸς τὸν ἀντίστοιχον ἄξονα πρέπει νὰ εἶναι διαρκῶς μηδέν.

Αἱ λοιπαὶ τρεῖς (4a, 4b, 4c), ὅτι ἡ στροφορμὴ τοῦ μορίου περὶ τὸν ἀντίστοιχον ἄξονα εἶναι μηδέν:

$$m_1x_1 + m_2x_2 + m_3x_3 + \ldots + m_N x_N = 0 \tag{3a}$$

$$m_1y_1 + m_2y_2 + m_3y_3 + \ldots + m_N y_N = 0 \tag{3b}$$

$$m_1z_1 + m_2z_2 + m_3z_3 + \ldots + m_N z_N = 0 \tag{3c}$$

$$p_{1x} + p_{2x} + p_{3x} + \ldots + p_{Nx} = 0 \tag{4a}$$

$$p_{1y} + p_{2y} + p_{3y} + \ldots + p_{Ny} = 0 \tag{4b}$$

$$p_{1z} + p_{2z} + p_{3z} + \ldots + p_{Nz} = 0 \tag{4c}$$

Εἰς τὰς σχέσεις (4), αἱ συνιστῶσαι τῆς στροφορμῆς ἑκάστου ἀτόμου ὡς πρὸς τὸν ἀντίστοιχον ἄξονα (πρβλ. σχ. 11 καὶ σχέσεις III 25, σελ. 47) εἶναι:

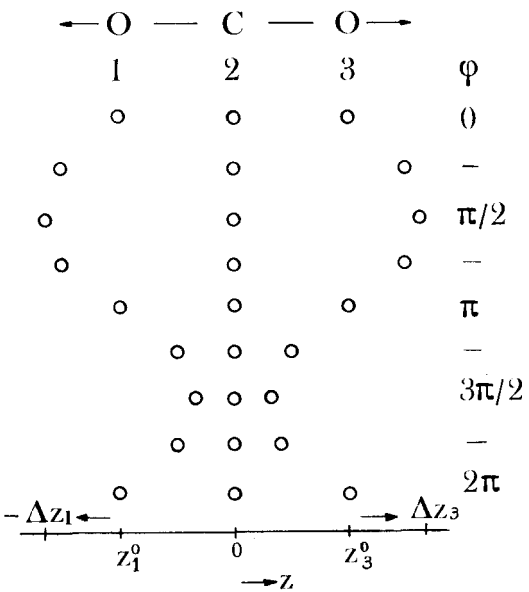
$$\begin{aligned} p_{1x} &= m_1\left(y_1\frac{dz_1}{dt} - z_1\frac{dy_1}{dt}\right) \\ p_{1y} &= m_1\left(z_1\frac{dx_1}{dt} - x_1\frac{dz_1}{dt}\right) \\ p_{1z} &= m_1\left(x_1\frac{dy_1}{dt} - y_1\frac{dx_1}{dt}\right) \end{aligned} \tag{5}$$

. . . . . .

Εἰς περίπτωσιν εὐθυγράμμου μορίου, τοῦ ὁποίου τὰ ἄτομα ὑποθέτομεν ὅτι κεῖνται ἐπὶ τοῦ ἄξονος τῶν z, ἡ σχέσις (4c) δὲν ἀποτελεῖ πράγματι οὐσιώδη περιορισμόν, διότι ὁπωσδήποτε τὸ τοιοῦτον μόριον δὲν δύναται νὰ περιστραφῇ περὶ τὸν ἄξονα τῶν z. Δηλ. εἰς εὐθύγραμμον μόριον αἱ περιοριστικαὶ σχέσεις μεταξὺ τῶν συντεταγμένων τῶν ἀτόμων του εἶναι μόνον πέντε. Οἱ περιορισμοὶ αὐτοί, ὡς δεικνύεται ἐν συνεχείᾳ δι' ἁπλῶν συλλογισμῶν, ὁδηγοῦν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι οἱ δυνατοὶ τρόποι δονήσεως ἑνὸς N - ἀτομικοῦ μὴ εὐθυγράμμου μορίου εἶναι 3N - 6. Ἑνὸς δὲ N - ἀτομικοῦ εὐθυγράμμου μορίου 3N - 5.

Εἰσάγομεν πρῶτον τὴν ἔννοιαν τῆς κανονικῆς δονήσεως. Κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς κανονικῆς δονήσεως, τὰ ἄτομα ἐκτελοῦν γραμμικὴν ἁρμονικὴν ταλάντωσιν περὶ τὴν θέσιν ἰσορροπίας των μὲ τὴν αὐτὴν συχνότητα καὶ φάσιν. Τὸ πλάτος ὅμως τῶν ταλαντώσεων αὐτῶν ὑποχρεωτικῶς διαφέρει ἀπὸ ἀτόμου εἰς ἄτομον, ἵνα διατηροῦνται ἰσχύουσαι ἀνὰ πᾶσαν στιγμὴν αἱ ἐξ ἀναφερθεῖσαι ὑποχρεωτικαὶ σχέσεις. Οὕτω, τὰ ἐλαφρότερα ἄτομα ἐκτελοῦν ταλαντώσεις μεγαλυτέρου πλάτους.

Ὅταν ἡ φάσις εἶναι μηδέν, τὰ ἄτομα εὑρίσκονται εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας των, δηλ. εἰς τοιαύτας μεταξύ των ἀποστάσεις ὥστε αἱ ἐνδομοριακαὶ δυνάμεις νὰ εἶναι μηδέν. Τὸ μὲν πρῶτον εἰς θέσιν (x_1^0, y_1^0,



Σχ. 73. Φάσεις τῆς συμμετρικῆς δονήσεως τάσεως τοῦ CO_2.

z_1^0), τὸ δεύτερον εἰς θέσιν (x_2^0, y_2^0, z_2^0) κ.ο.κ. Εἰς μεταγενεστέραν τυχοῦσαν χρονικὴν στιγμὴν θὰ εὑρίσκωνται εἰς θέσιν ($x_1^0 + \Delta x_1$, $y_1^0 + \Delta y_1$, $z_1^0 + \Delta z_1$) κλπ. Εἶναι εὐνόητον ὅμως ὅτι θὰ ὑπάρχῃ μία ὡρισμένη σχέσις μεταξὺ τῶν μετατοπίσεων Δx_1, Δy_1, Δz_1, Δx_2, Δy_2, Δz_2, Δx_3, ... (αἱ ὁποῖαι ὀνομάζονται καρτεσιαναὶ συντεταγμέναι μετατοπίσεως) ὥστε νὰ εὑρίσκωνται ὅλα τὰ ἄτομα εἰς τὴν αὐτὴν φάσιν. Μίαν ἁπλῆν τοιαύτην δόνησιν παριστᾷ τὸ σχῆμα 73. Πρόκειται περὶ τῆς λεγομένης συμμετρικῆς δονήσεως τάσεως μορίου ὡς τὸ CO_2. Ἡ σχέσις μεταξὺ τῶν μετατοπίσεων κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεως αὐτῆς εἶναι ἁπλῶς

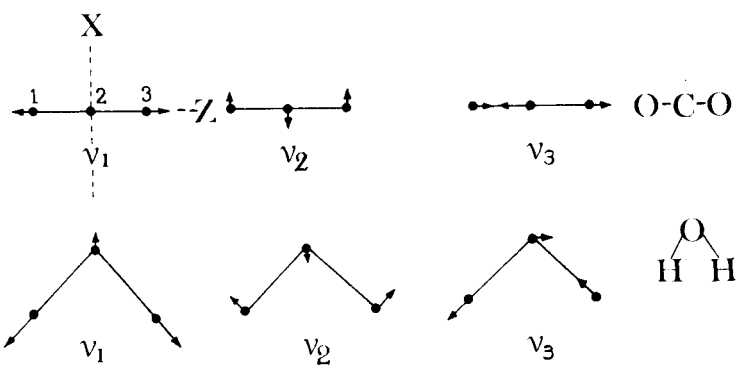
$$\Delta z_1 + \Delta z_3 = 0 \qquad (6)$$

Τὸ ἄτομον C παραμένει ἀκίνητον.

Ἀλλὰ τὸ αὐτὸ μόριον δύναται νὰ ἐκτελέσῃ καὶ ἄλλου εἴδους κανονικὴν δόνησιν, κατὰ τὴν ὁποίαν θὰ ἰσχύῃ πάλιν μία σχέσις μεταξὺ τῶν μετατοπίσεων τῶν ἀτόμων, ἀλλὰ διάφορος τῆς (6). Πόσας ὅμως τοιαύτας ἀνεξαρτήτους μεταξύ των σχέσεις δυνάμεθα νὰ ἔχωμεν, ἤτοι πόσας κανονικὰς δονήσεις. Δι' ἓν N - ἀτομικὸν μόριον, μεταξὺ τῶν 3N ἀνεξαρτήτων μεταβλητῶν δύνανται νὰ ὑπάρξουν ἰσάριθμοι ἀνεξάρτητοι σχέσεις. Ἀλλὰ ἤδη ἔχομεν ἓξ ὑποχρεωτικὰς τοιαύτας [τὰς (3) καὶ (4)]. Ἄρα ὁ ἀριθμὸς τῶν σχέσεων αἱ ὁποῖαι ὁρίζουν ἑκάστη μίαν κανονικὴν δόνησιν δὲν δύναται νὰ εἶναι μεγαλύτερος τοῦ $3N - 6$, ἢ δι' εὐθύγραμμον μόριον $3N - 5$.

Ἐπὶ παραδείγματι, τὸ τριατομικὸν εὐθύγραμμον CO_2 δύναται νὰ ἐκτελέσῃ $3 \times 3 - 5 = 4$ κανονικὰς δονήσεις, τὸ μὴ εὐθύγραμμον H_2O τρεῖς, τὸ NH_3 ἓξ ($= 3 \times 4 - 6$) κ.ο.κ.

Εἰς τὸ σχ. 74 φαίνεται ἡ σχετικὴ μετακίνησις τῶν ἀτόμων κατὰ



Σχ. 74. Κανονικαὶ δονήσεις τῶν μορίων CO_2 καὶ H_2O.

τὴν διάρκειαν τῶν κανονικῶν δονήσεων τῶν μορίων CO_2 καὶ H_2O. Διὰ τὸ CO_2 δεικνύονται τρεῖς μόνον κανονικαὶ δονήσεις (ἀντὶ τῶν τεσσάρων ἀναμενομένων) καθόσον ἡ μία εἶναι διπλῶς ἐκφυλισμένη. Ὑπάρχει δηλ. ἄλλη μία κανονικὴ δόνησις μὲ τὴν αὐτὴν συχνότητα ν_2, ἀλλὰ κατ' αὐτὴν αἱ μετατοπίσεις τῶν ἀτόμων γίνονται ἐπὶ ἐπιπέδου καθέτου πρὸς τὸ τοῦ σχήματος.

Ἑκάστη κανονικὴ δόνησις ἔχει ἰδίαν συχνότητα. Δονήσεις ἔχουσαι τὴν αὐτὴν συχνότητα ὀνομάζονται ἐκφυλισμέναι.

Ἐκ τῶν ὀλίγων παραδειγμάτων τοῦ σχήματος 74 φαίνεται ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν ὡρισμένων κανονικῶν δονήσεων ὑφίστανται τάσιν οἱ χημικοὶ δεσμοὶ (καί, κατὰ τὴν ἑπομένην φάσιν, συμπίεσιν), ἐνῶ αἱ γωνίαι μεταξὺ τῶν δεσμῶν δὲν αὐξομειοῦνται αἰσθητῶς. Τοιαῦται δονήσεις, ὡς αἱ ν_1 καὶ ν_3 δι' ἀμφότερα τὰ CO_2 καὶ H_2O, ὀνομάζονται δονήσεις τάσεως. Κατὰ τὴν διάρκειαν ὅμως ἄλλων τινῶν δονήσεων, π. χ. τῶν ν_2, τὸ μόριον κάμπτεται, ἐὰν εἶναι εὐθύγραμμον, ἢ γενικῶς αἱ γωνίαι δεσμῶν αὐξομειοῦνται ἄνευ οὐσιώδους μεταβολῆς τοῦ μήκους τῶν δεσμῶν. Αὗται ὀνομάζονται δονήσεις κάμψεως.

Αἱ δονήσεις τάσεως ἔχουν γενικῶς μεγαλυτέραν συχνότητα τῶν δονήσεων κάμψεως.

Ἐὰν τὸ μόριον τεθῇ τυχαίως εἰς δόνησιν (π.χ. λόγῳ συγκρούσεως), θὰ διεγερθοῦν, εἰς τὴν γενικὴν περίπτωσιν, ὅλαι αἱ κανονικαὶ δονήσεις αὐτοῦ, ἀλλ' ἑκάστη μὲ διάφορον πλάτος, συχνότητα καὶ φάσιν. Κατὰ τὴν συνισταμένην ταύτην δόνησιν, τὰ ἄτομα ἐκτελοῦν πολυπλόκους κινήσεις. Τὸ αὐτὸ δύναται νὰ λεχθῇ καὶ ἀντιστρόφως: Μία τυχοῦσα δόνησις δύναται νὰ ἀναλυθῇ εἰς τὰς συνιστώσας κανονικὰς δονήσεις, ἑκάστη τῶν ὁποίων προχωρεῖ ἀνεξαρτήτως τῶν ἄλλων.

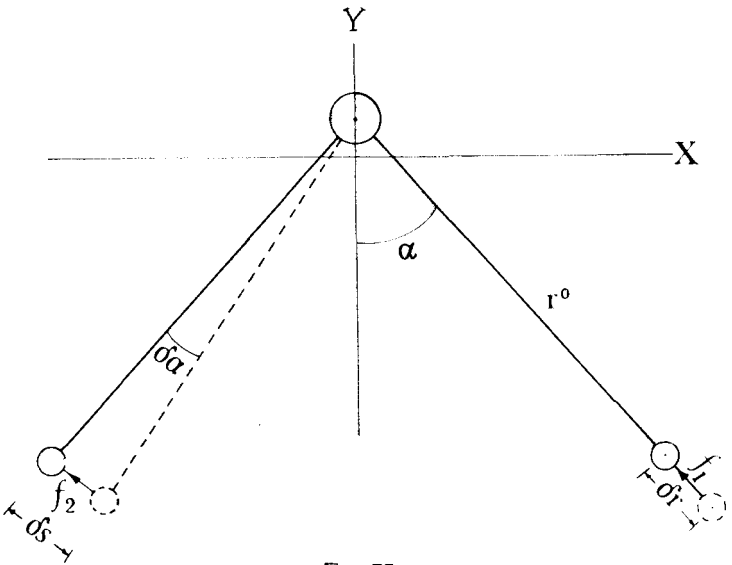
3. Σταθεραὶ δυνάμεως τάσεως καὶ κάμψεως.

Διὰ νὰ μελετήσωμεν τὴν δόνησιν τοῦ μορίου ὡς γενικὴν κίνησιν ὑπακούουσαν εἰς τὸν νόμον τοῦ Νεύτωνος ($F = m \cdot \gamma$), ἀπαιτεῖται πρῶτον νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τὰς ἐνδομοριακὰς δυνάμεις αἱ ὁποῖαι ἐμφανίζονται κατὰ τὴν παραμόρφωσιν τοῦ μορίου.

Τὸ μόριον θεωροῦμεν ὡς συγκρότημα ὑλικῶν σημείων (τῶν ἀτόμων) μεταξὺ τῶν ὁποίων δὲν ἐμφανίζονται δυνάμεις ἐφ' ὅσον ταῦτα διατηροῦν τὰς μεταξύ των ἀποστάσεις τῆς θέσεως ἰσορροπίας. Διὰ μικρὰς παραμορφώσεις δεχόμεθα ὅτι αἱ ἐμφανιζόμεναι δυνάμεις ἐπαναφορᾶς εἶναι ἀνάλογοι τῶν παραμορφώσεων (νόμος Hooke). Τὰς μάζας τῶν

ἀτόμων, τὰ μήκη δεσμῶν καὶ τὰς γωνίας μεταξὺ τῶν δεσμῶν, εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας θεωροῦμεν ὡς δεδομένα.

Ἂς μελετήσωμεν ὡς παράδειγμα ἓν ἁπλοῦν μόριον, τὸ τοῦ H_2O. Λαμβάνομεν σύστημα καρτεσιανῶν συντεταγμένων μὲ ἀρχὴν τὸ κέντρον μάζης τοῦ μορίου, ἐπίπεδον XY τὸ τοῦ μορίου καὶ μὲ τὸν ἄξονα Y διευθυνόμενον πρὸς τὸ ἄτομον τοῦ ὀξυγόνου (σχ. 75).



Σχ. 75.

Ἐὰν τὸ διάστημα μεταξὺ τῶν ἀτόμων O καὶ H μεταβληθῇ κατὰ δr, ἐμφανίζεται δύναμις, $f_1 = -k_1 \cdot \delta r$, κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ δεσμοῦ. Ἀφ' ἑτέρου, ἐὰν τὸ ἄτομον H ἀπομακρυνθῇ ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας του καὶ καθέτως πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ δεσμοῦ κατὰ διάστημα ἔστω δs, ἡ δύναμις ἐπαναφορᾶς θὰ εἶναι $f_2 = -k_2 \cdot \delta s$, ἢ (ἐπειδὴ τὸ δs εἶναι τόξον μικρᾶς γωνίας, $\delta\alpha$) $f_2 = -k_2 r^0 \cdot \delta\alpha$, ἢ τέλος $f_2 = -k_\alpha \cdot \delta\alpha$ (ὅπου $k_\alpha = k_2 \cdot r^0$). Αἱ σταθεραὶ k ὀνομάζονται σταθεραὶ δυνάμεως τάσεως καὶ κάμψεως ἀντιστοίχως.

Ἐνθυμούμεθα ὅτι εἰς τὴν κατὰ πολὺ ἁπλουστέραν περίπτωσιν τῆς δονήσεως διατομικοῦ μορίου (§ II, **3**, σελ. 23), ἡ συχνότης τῆς δονήσεως ἐξηρτᾶτο ἐκ τῆς σταθερᾶς δυνάμεως τάσεως καὶ ἐκ τῶν μαζῶν, $k = 4\pi^2\mu\nu^2$ ὅπου $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ (σελ. 27). Ἀναλόγως καὶ εἰς τὰ πολυατομικὰ μόρια ἑκάστη συχνότης κανονικῆς δονήσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς μάζας καὶ τὰς σταθερὰς δυνάμεως. Διὰ μετρήσεως δὲ τῶν συχνοτήτων φασματοσκοπικῶς εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθοῦν αἱ σταθε-

ραί. Ὁ ὑπολογισμὸς ὅμως αὐτὸς εἶναι σχετικῶς δύσκολον πρόβλημα.

Εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον τὸ πρόβλημα τῶν μοριακῶν δονήσεων ἐθεωρήθη ὡς πρόβλημα κλασσικῆς Μηχανικῆς. Εἰς τὴν ἑπομένην τοῦτο διερευνᾶται κυματομηχανικῶς.

4. Κανονικαὶ συντεταγμέναι.

Πρὸς κυματομηχανικὴν διερεύνησιν τῶν μοριακῶν δονήσεων ἀπαιτεῖται, ὡς γνωστόν, ἡ κατάστρωσις καὶ λύσις τῆς δεούσης κυματικῆς ἐξισώσεως. Διὰ τὸν σχηματισμὸν δὲ τοῦ Χαμιλτωνείου τελεστοῦ χρειαζόμεθα τὰς κλασσικὰς ἐκφράσεις τῆς κινητικῆς καὶ δυναμικῆς ἐνεργείας τοῦ συστήματος.

Ἐφ' ὅσον τὸ σύστημα θεωρεῖται ὡς συγκρότημα ὑλικῶν σημείων, ἡ κινητικὴ ἐνέργεια θὰ εἶναι:

$$T = \frac{1}{2m_1}\left(p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2\right) + \frac{1}{2m_2}\left(p_{2x}^2 + p_{2y}^2 + p_{2z}^2\right) + \dots \quad (7)$$

Ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια γράφεται εὐκόλως ὡς συνάρτησις τῶν παραμορφώσεων δr καὶ $\delta \alpha$. Ἐάν, ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὸ μόριον H — O — H τὰ ἄτομα ἀριθμηθοῦν ὡς 1, 2, 3 ἀντιστοίχως, ἡ δυναμικὴ ἐνέργεια θὰ εἶναι:

$$V = \frac{1}{2} k_1(\delta r_{12})^2 + \frac{1}{2} k_1(\delta r_{23})^2 + \frac{1}{2} k_\alpha (\delta \alpha)^2 \quad (8)$$

Οἱ ὅροι τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς ἐλαστικὰς δυνάμεις ἐπαναφορᾶς, ὡς εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον (σχ. 75).

Παρατηροῦμεν ὅτι αἱ σχέσεις (7) καὶ (8) εἶναι σχετικῶς ἁπλαῖ. Αὗται παρουσιάζουν τὴν κινητικὴν καὶ δυναμικὴν ἐνέργειαν ὡς ἄθροισμα τετραγωνικῶν ὅρων. Ἐν τούτοις ἡ ἁπλότης αὕτη δὲν ὠφελεῖ, διότι δὲν εἶναι ἀμφότεραι συναρτήσεις τοῦ ἰδίου συστήματος μεταβλητῶν. Βεβαίως δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν τὰς δr κλπ. ὡς συναρτήσεις τῶν μετατοπίσεων τῶν ἀτόμων $\Delta x_1, \Delta y_1, \dots, \Delta z_3$ καὶ νὰ ἀντικαταστήσωμεν αὐτὰς εἰς τὴν (8). Ἀλλὰ ἡ ἔκφρασις τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας, ἡ ὁποία θὰ προέκυπτε θὰ ἦτο πολύπλοκος. Δὲν θὰ εἴχομεν δηλ. τὴν V ὡς ἄθροισμα ὅρων ἕκαστος τῶν ὁποίων νὰ εἶναι συνάρτησις μιᾶς μόνον μεταβλητῆς, ὡς ἡ T. Ἐνθυμούμεθα δέ, ὅτι τοῦτο προκαλεῖ κατόπιν δυσχέρειαν κατὰ τὴν λύσιν τῆς κυματικῆς ἐξισώσεως, λόγῳ τοῦ ἀδυνάτου τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν μεταβλητῶν. Εἰς τοιαύτας περιπτώσεις ἀναζητοῦμεν, ὡς γνωστὸν (πρβλ. πρόβλημα ἀτόμου H, Κεφ. III), τὸ κατάλληλον σύστημα συντεταγμένων.

Τὸ κατάλληλον σύστημα συντεταγμένων διὰ τὴν κυματομηχανικὴν μελέτην τῶν μοριακῶν δονήσεων εἶναι αἱ λεγόμεναι κανονικαὶ συντεταγμέναι, συμβολιζόμεναι γενικῶς διά:

$$Q_1, Q_2, Q_3, \ldots, Q_{3N}.$$

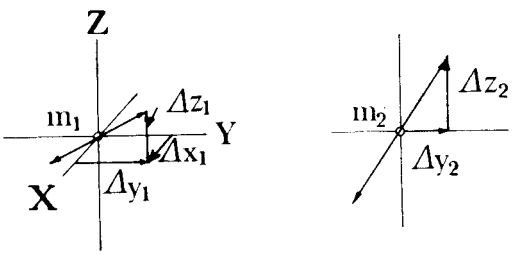
Αἱ κανονικαὶ συντεταγμέναι δὲν ἀποτελοῦν σύστημα δυνάμενον νὰ ὁρισθῇ κατὰ τρόπον γενικόν. Ἕκαστον μόριον ἔχει ἴδιον σύστημα κανονικῶν συντεταγμένων. Αὗται ὁρίζονται βάσει τῆς ἀπαιτήσεως ὅπως ἀμφότεραι ἡ κινητικὴ καὶ δυναμικὴ ἐνέργεια, ἐκφραζόμεναι ὡς συναρτήσεις τῶν Q, ἔχουν τὴν μορφὴν ἀθροίσματος τετραγωνικῶν ὅρων, ἐκ τῶν ὁποίων ἕκαστος νὰ περιέχῃ μίαν μόνον Q, ὡς ἑξῆς:

$$T = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{dQ_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dQ_2}{dt}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{dQ_{3N}}{dt}\right)^2\right] \tag{9}$$

$$V = 2\pi^2[\nu_1^2 Q_1^2 + \nu_2^2 Q_2^2 + \ldots + \nu_{3N}^2 \cdot Q_{3N}^2] \tag{10}$$

Αἱ κανονικαὶ συντεταγμέναι ἔχουν θεωρητικὴν μόνον ἀξίαν, διότι συνήθως δὲν τὰς γνωρίζομεν ἐγκαίρως ὥστε νὰ δυνάμεθα νὰ τὰς χρησιμοποιήσωμεν πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν συχνοτήτων δονήσεως ἐκ τῶν μοριακῶν σταθερῶν ἢ ἀντιστρόφως. Ἐν τῇ πράξει, πρέπει πρῶτον νὰ λύσωμεν τὸ συνήθως πολύπλοκον πρόβλημα τῆς γενικῆς δονήσεως τοῦ μορίου τῇ βοηθείᾳ κλασσικῶν μεθόδων, ἤτοι νὰ ἀνεύρωμεν τὰς κανονικὰς δονήσεις καὶ τὴν σχέσιν τῆς συχνότητος ἑκάστης τούτων μὲ τὰς ἐνδομοριακὰς σταθεράς. Κατόπιν δὲ δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ἀκριβῆ μορφὴν ἑκάστης κανονικῆς συντεταγμένης.

Ἂς ὑποθέσωμεν ὅτι τοῦτο ἔχει γίνει, δηλ. ὅτι γνωρίζομεν τὰς κανονικὰς δονήσεις τοῦ μορίου. Τότε, αἱ κανονικαὶ συντεταγμέναι δύνανται νὰ εὑρεθοῦν, ὡς ἑξῆς:



Σχ. 76.

Ὡς εἴπομεν, κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς κανονικῆς δονήσεως τὰ ἄτομα τοῦ μορίου ἐκτελοῦν γραμμικὴν ἁρμονικὴν ταλάντωσιν περὶ τὴν

θέσιν ἰσορροπίας τω ·, ὡς δεικνύουν τὰ παχέα βέλη τοῦ σχήματος 76, ὅπου ὑποτίθεται ὅτι δεικνύονται μόνον τὰ ἄτομα μάζης m_1 καὶ m_2 ἑνὸς μορίου, τὸ ὁποῖον περιέχει καὶ ἄλλα ἄτομα κινούμενα παρομοίως. Ἐφ' ὅσον κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς κανονικῆς δονήσεως αἱ ταλαντώσεις τῶν ἀτόμων ἔχουν τὴν αὐτὴν συχνότητα καὶ φάσιν, ἕπεται ὅτι ὁ λόγος δύο οἱωνδήποτε ἐκ τῶν μετατοπίσεων Δx_1, Δy_1, Δz_1, Δx_2, Δy_2, Δz_2, Δx_3, . . . παραμένει σταθερός. Οὕτω, βάσει μιᾶς κανονικῆς δονήσεως, δυνάμεθα νὰ σχηματίσωμεν μίαν συνάρτησιν, Q_1, ὡς γραμμικὸν συνδυασμὸν τῶν μετατοπίσεων αἱ ὁποῖαι λαμβάνουν χώραν κατ' αὐτήν, ἐκλέγοντες καταλλήλως τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν α_{ij}. Βάσει ἑτέρας κανονικῆς δονήσεως εὑρίσκομεν ὁμοίως τὴν συνάρτησιν Q_2 κ.ο.κ.:

$$
\begin{aligned}
Q_1 &= \alpha_{11}\sqrt{m_1}\cdot\Delta x_1 + \alpha_{12}\sqrt{m_1}\cdot\Delta y_1 + \alpha_{13}\sqrt{m_1}\cdot\Delta z_1 + \alpha_{14}\sqrt{m_2}\cdot\Delta x_2 + \\
&\quad \alpha_{15}\sqrt{m_2}\cdot\Delta y_2 + \alpha_{16}\sqrt{m_2}\cdot\Delta z_2 + \ldots + \alpha_{1,\,3N}\sqrt{m_N}\cdot\Delta z_N \\
Q_2 &= \alpha_{21}\sqrt{m_1}\cdot\Delta x_1 + \alpha_{22}\sqrt{m_1}\cdot\Delta y_1 + \ldots + \alpha_{2,\,3N}\sqrt{m_N}\cdot\Delta z_N \\
Q_3 &= \alpha_{31}\sqrt{m_1}\cdot\Delta x_1 + \ldots\ldots \qquad (11) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
$$

Ὡς συγκεκριμένον παράδειγμα ἂς ἀναφέρωμεν τὰς κανονικὰς συντεταγμένας (12) τοῦ μορίου CO_2, εἰς τὸ ὁποῖον αὗται λόγῳ τῆς συμμετρίας του δύνανται νὰ εὑρεθοῦν σχετικῶς εὐκόλως (βλ. σχ. 74):

$$
\begin{aligned}
Q_1 &= \sqrt{m_0/2}\,(\Delta z_1 - \Delta z_3) \\
Q_2 &= \sqrt{m_0\cdot m_c/M}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\Delta x_1 - \sqrt{2}\,\Delta x_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\Delta x_3\right) \\
Q_3 &= \sqrt{m_0\cdot m_c/M}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\Delta z_1 - \sqrt{2}\,\Delta z_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\Delta z_3\right) \\
Q_4 &= \sqrt{m_0\cdot m_c/M}\cdot\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\Delta y_1 - \sqrt{2}\,\Delta y_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\Delta y_3\right) \\
Q_5 &= \sqrt{m_0/2}\,(\Delta x_1 - \Delta x_3) \qquad Q_6 = \sqrt{m_0/2}\,(\Delta y_1 - \Delta y_2) \qquad (12) \\
Q_7 &= \frac{1}{\sqrt{M}}(m_0\Delta x_1 + m_c\,\Delta x_2 + m_0\Delta x_3) \\
Q_8 &= \frac{1}{\sqrt{M}}(m_0\Delta y_1 + m_c\,\Delta y_2 + m_0\Delta y_3) \\
Q_9 &= \frac{1}{\sqrt{M}}(m_0\Delta z_1 + m_c\,\Delta z_2 + m_0\Delta z_3)
\end{aligned}
$$

Εἰς τὰς σχέσεις (12) m_0 καὶ m_c εἶναι αἱ μᾶζαι τῶν ἀτόμων O καὶ C ἀντιστοίχως, ἐνῷ M εἶναι ἡ μάζα τοῦ μορίου, $m_c + 2m_0$. Ὡς ἄξων τῶν Z λαμβάνεται ὁ ἄξων τοῦ μορίου (σχ. 74). Αἱ συντεταγμέναι Q_1, Q_2 καὶ Q_3 ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς τρεῖς κανονικὰς δονήσεις, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 74. Ἡ Q_4 ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν δόνησιν μὲ (διπλῶς ἐκφυλισμένην) συχνότητα ν_2, κατὰ τὴν ὁποίαν αἱ μετατοπίσεις γίνονται κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος Y. Αἱ Q_5 καὶ Q_6 ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς δύο δυνατότητας περιστροφῆς, ἐπὶ τοῦ ἐπιπέδου ZX καὶ ZY, αἱ δὲ λοιπαὶ εἰς τὰς μετατοπίσεις τοῦ κέντρου μάζης τοῦ μορίου παραλλήλως πρὸς τὸν ἀντίστοιχον ἄξονα.

Εἶναι εὔκολον νὰ διαπιστώσωμεν ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς κανονικῆς δονήσεως αὐξομειοῦται ἡ τιμὴ τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς συντεταγμένης περὶ τὴν ἀρχικήν της τιμὴν μηδέν. Ἐπὶ παραδείγματι, ἐὰν αἱ μόναι μετατοπίσεις ἐκ τῶν θέσεων ἰσορροπίας συμβαίνει νὰ εἶναι αἱ Δz_1 καὶ Δz_3 ἐπὶ πλέον δὲ καὶ $\Delta z_3 = -\Delta z_1$, ὡς ἰσχύει διαρκῶς κατὰ τὴν πρώτην κανονικὴν δόνησιν, τότε ἡ μόνη ἐκ τῶν Q, ἡ ὁποία ἔχει μὴ μηδενικὴν τιμὴν εἶναι ἡ $Q_1 = \sqrt{m_0/2} \cdot 2\Delta z_1$ καὶ αὕτη εἶναι ἀνάλογος τῆς Δz_1. Ἐπειδὴ δὲ κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς πρώτης κανονικῆς δονήσεως ἡ Δz_1 ταλαντεύεται ἁρμονικῶς, τὸ αὐτὸ πράττει καὶ ἡ Q_1.

Ὁ τρόπος μὲ τὸν ὁποῖον δυνάμεθα ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεων νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς κανονικὰς συντεταγμένας [ἤτοι τοὺς συντελεστὰς α_{ij} εἰς τὴν (11)] οὕτως ὥστε νὰ ἰσχύουν αἱ σχέσεις (9) καὶ (10), ἀποδεικνύεται θεωρητικῶς εἰς εἰδικὰ συγγράμματα*. Τὸ ἀπὸ κυματομηχανικῆς ἀπόψεως οὐσιῶδες σημεῖον εἶναι, ἐν προκειμένῳ, ὅτι τὸν Χαμιλτώνειον τελεστὴν διὰ τὸ πρόβλημα τῆς γενικῆς δονήσεως τοῦ μορίου δυνάμεθα νὰ καταστρώσωμεν, χρησιμοποιοῦντες ὡς συναρτήσεις κινητικῆς καὶ δυναμικῆς ἐνεργείας τὰς (9) καὶ (10) καὶ ὡς μεταβλητὰς τὰς κανονικὰς συντεταγμένας. Ἂς ἴδωμεν τοῦτο τὶ συνεπείας ἔχει.

Κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ ἀθροίσματος $T + V$ εἰς **H**, οἱ ὅροι τῆς V θὰ παραμείνουν ὡς συνήθως ἀνέπαφοι. Ἡ T κατὰ τὴν (9) εἶναι ἐκ πρώτης ὄψεως συνάρτησις ταχυτήτων. Προσεκτικὴ ὅμως παρατήρησις τῶν σχέσεων (11) ἀποκαλύπτει ὅτι ἑκάστη καρτεσιανὴ συντεταγμένη μετατοπίσεως (Δx_1, Δy_1,...) συνοδεύεται ὑπὸ τῆς τετραγωνικῆς ρίζης τῆς μάζης τοῦ μετατοπιζομένου ἀτόμου. Τοῦτο ἔχει ὡς συνέπειαν ὅτι ἀντὶ τῶν ὁρμῶν (αἱ ὁποῖαι ἐμφανίζονται ὅταν ἡ T ἐκφράζεται εἰς καρτεσιανὰς συντεταγμένας, βλ. § I, **2**) ἐνταῦθα δυνάμεθα νὰ ἀντικαταστήσωμεν ἀπ' εὐθείας τὰ τετράγωνα τῶν ταχυτήτων διὰ τῶν ἀντιστοίχων κυματομηχανικῶν τελεστῶν :

---

* Βλ. E. B. Wilson *et al*, Βιβλ. (27), σελ. 19.

$$\left(\frac{dQ_1}{dt}\right)^2 \rightarrow \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_1^2}$$
$$\left(\frac{dQ_2}{dt}\right)^2 \rightarrow \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_2^2} \qquad (13)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Οὕτως ἡ κυματικὴ ἐξίσωσις διὰ τὸ πρόβλημα τῆς δονήσεως τοῦ μορίου εἰς τὸ σύστημα τῶν κανονικῶν συντεταγμένων θὰ εἶναι:

$$-\frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial Q_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial Q_2^2}+\ldots\right)+2\pi^2\left(\nu_1^2Q_1^2+\nu_2^2Q_2^2+\ldots\right)\psi=E\psi \qquad (14)$$

Γνωρίζομεν ἤδη ὅτι τοιαύτης μορφῆς διαφορικὴ ἐξίσωσις δύναται νὰ διαχωρισθῇ εἰς ἐπὶ μέρους διαφορικὰς ἐξισώσεις περιεχούσας μίαν μόνον μεταβλητὴν ἑκάστη, ἐὰν θεωρήσωμεν τὴν ψ ὡς γινόμενον παραγόντων, τῶν ὁποίων ἕκαστος ἐξαρτᾶται ἐκ μιᾶς μόνον μεταβλητῆς *

$$\psi=\psi_1(Q_1)\cdot\psi_2(Q_2)\cdot\psi_3(Q_3)\cdot\ldots \qquad (15)$$

Πρὸς τοῦτο ἀρκεῖ νὰ διαιρέσωμεν ὅλους τοὺς ὅρους τῆς (14) διὰ ψ καὶ νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι

$$\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial Q_1^2}=\frac{\psi_2\cdot\psi_3\cdot\ldots}{\psi}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial Q_1^2}=\frac{1}{\psi_1}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial Q_1^2}$$
$$\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial Q_2^2}=\frac{\psi_1\cdot\psi_3\cdot\ldots}{\psi}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial Q_2^2}=\frac{1}{\psi_2}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial Q_2^2} \quad \text{κλπ.}$$

Οὕτως ἐπιτυγχάνομεν τὰς ἐπὶ μέρους διαφορικὰς ἐξισώσεις

$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{1}{\psi_1}\frac{\partial^2\psi_1}{\partial Q_1^2}+2\pi^2\nu_1^2Q_1^2=\varepsilon_1$$
$$-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{1}{\psi_2}\frac{\partial^2\psi_2}{\partial Q_2^2}+2\pi^2\nu_2^2Q_2^2=\varepsilon_2 \qquad (16)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

ὅπου $$\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3+\ldots=E \qquad (17)$$

---

* Πρβλ. διαχωρισμὸν ἐξισώσεως IV, (7), σελ. 52.

Διαπιστοῦμεν, οὕτως, ὅτι ἑκάστη κανονικὴ δόνησις τοῦ μορίου ὑπακούει εἰς μίαν τῶν κυματικῶν ἐξισώσεων (16). Αὗται ἀνασχηματιζόμεναι λαμβάνουν τὴν μορφὴν (18).

$$\frac{d^2\psi_i}{dQ_i^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}\,(\varepsilon_i - 2\pi^2\nu_i^2\,Q_i^2)\,\psi_i = 0 \qquad (18)$$

Ἀλλ' αὕτη εἶναι ἡ γνωστὴ κυματικὴ ἐξίσωσις τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, II (1), σελ. 17, ὅπου ἀντὶ $mk/2$ ἔχομεν $2\pi^2\nu_i^2$. Ἡ σταθερὰ k τοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ συνεδέετο μὲ τὴν συχνότητα ταλαντώσεώς του διὰ τῆς σχέσεως II (8), σελ. 20. Ἄρα

$$2\pi^2 m^2 \nu_0^2 \text{ (γραμμ. ταλ.)} = 2\pi^2 \nu_i^2 \text{ (μορ.)}, \text{ ἤτοι } m\nu_0 = \nu_i \qquad (19)$$

Ἡ ἀντιστοιχία ὡς πρὸς τὴν ἐνέργειαν εἶναι

$$m\mathrm{E}_0 \text{ (γραμμ. ταλ.)} = \varepsilon_i \text{ (μορ.)} \qquad (20)$$

Λαμβάνοντες ὑπ' ὄψιν τὴν σχέσιν κβαντώσεως τῆς ἐνεργείας τοῦ ταλαντωτοῦ, II (9) καὶ συνδυάζοντες μὲ τὰς (19) καὶ (20) εὑρίσκομεν

$$\varepsilon_i = m\mathrm{E}_0 = m(n + 1/2)h\nu_0 = (n + 1/2)h\nu_i \qquad \text{ἤτοι}$$

$$\varepsilon_i = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \qquad (21)$$

$$n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

Καταλήγομεν οὕτως εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι ἑκάστη κανονικὴ δόνησις τοῦ μορίου μὲ συχνότητα ν_i συνεπάγεται δονητικὴν ἐνέργειαν ε_i ἡ ὁποία εἶναι κβαντωμένη κατὰ τὴν (21), ὡς ἐὰν ἐπρόκειτο περὶ τῆς ἐνεργείας γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ. Ἑκάστη κανονικὴ δόνησις περιγράφεται κυματομηχανικῶς ὑπὸ τῶν κυματικῶν συναρτήσεων ψ_i αἱ ὁποῖαι εἶναι συναρτήσεις τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς συντεταγμένης, Q_i. Αὗται εἶναι αἱ ἰδιοσυναρτήσεις τοῦ γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ (σελ. 21) διὰ τὰς διαφόρους τιμὰς τοῦ δονητικοῦ κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, ἐκπεφρασμέναι εἰς τὴν ἀντίστοιχον κανονικὴν συντεταγμένην. Ἑκάστη κανονικὴ δόνησις δύναται νὰ διεγερθῇ εἰς οἱανδήποτε τιμὴν τοῦ δονητικοῦ της κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, ἀνεξαρτήτως τῶν ἄλλων. Ἵνα κάμωμεν διάκρισιν θὰ χρησιμοποιήσωμεν (ἀντὶ τοῦ n) τὰ σύμβολα v_1, v_2, v_3 . . . διὰ τοὺς κβαντικοὺς ἀριθμοὺς τῶν διαφόρων κανονικῶν δονήσεων.

Οὕτως ἡ συνολικὴ κυματικὴ συνάρτησις διὰ τὸ δονούμενον μόριον

εἶναι, συμφώνως πρὸς τὴν (15), γινόμενον συναρτήσεων γραμμικοῦ ταλαντωτοῦ

$$\psi = \psi_{v1}(Q_1) \cdot \psi_{v2}(Q_2) \ . \ . \ . \tag{22}$$

ἡ δὲ ἐνέργεια, ἄθροισμα τῶν ἀντιστοίχων ἐνεργειῶν

$$E = \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) h\nu_1 + \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) h\nu_2 + \ . \ . \ . \tag{23}$$

Ἡ ἐνέργεια μηδενὸς ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου ἔχει σημαντικὸν μέγεθος. Αὕτη εὑρίσκεται ἐὰν εἰς τὴν (23) τεθοῦν ὅλοι οἱ δονητικοὶ κβαντικοὶ ἀριθμοὶ ἴσοι μὲ μηδέν:

$$E_0 = h\nu_1/2 + h\nu_2/2 + \ . \ . \ . \tag{24}$$

Τὸ γενικὸν συμπέρασμα ἐκ τῆς ὡς ἄνω θεωρίας περὶ κανονικῶν συντεταγμένων εἶναι, ἀφ' ἑνὸς μὲν ὅτι ἡ Κυματομηχανικὴ ἐπιτρέπει νὰ γίνεται λόγος περὶ δονήσεως καὶ δονητικῆς ἐνεργείας τοῦ μορίου ὑπὸ τὰς ἀναφερθείσας προϋποθέσεις κβαντώσεως κλπ., ἀφ' ἑτέρου δὲ ὅτι τὴν πολύπλοκον γενικὴν δόνησιν ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου δυνάμεθα νὰ περιγράψωμεν, κατ' ἀντιστοιχίαν, διὰ τοῦ ἁπλουστάτου προτύπου ἑνὸς ὑλικοῦ σημείου δυναμένου νὰ ἐκτελέσῃ γραμμικὰς ἁρμονικὰς ταλαντώσεις περὶ τὴν θέσιν ἰσορροπίας του, κατὰ μῆκος πολλῶν ἀξόνων καθέτων μεταξύ των καὶ μὲ διάφορον ὡς πρὸς ἕκαστον συχνότητα. Κατὰ μῆκος ἑκάστου τῶν ἀξόνων αὐτῶν μετρᾶται ἡ τιμὴ τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς συντεταγμένης.

Κατὰ συνέπειαν εἰς τὰς ἑπομένας παραγράφους δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν ἀφόβως τὴν κλασσικὴν ἔννοιαν τῆς κανονικῆς δονήσεως πρὸς ἑρμηνείαν τῶν φασμάτων δονήσεως.

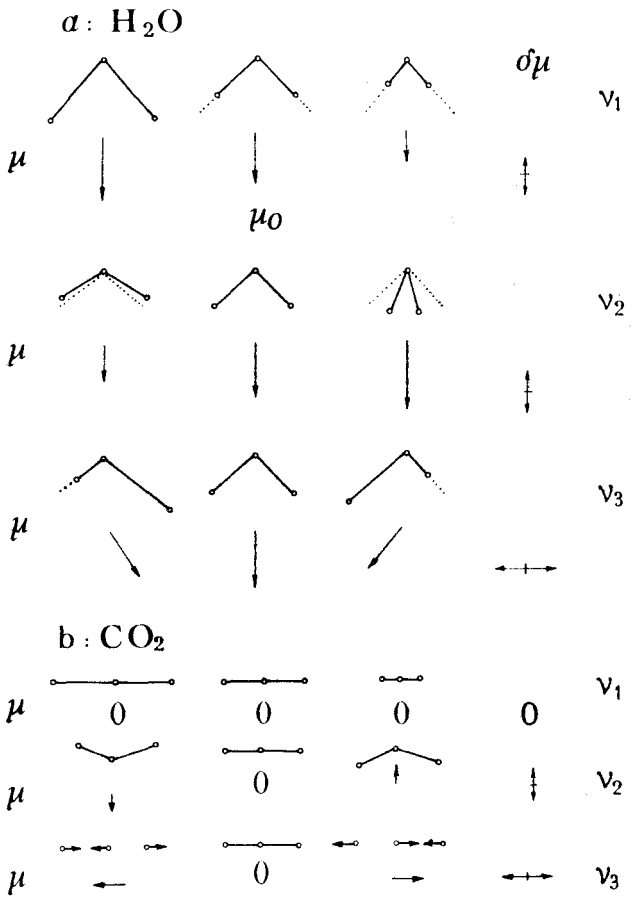
5. Ὑπέρυθρον φάσμα δονήσεως.

Ὡς εἴπομεν παλαιότερον, διὰ νὰ ἔχῃ μία οὐσία (ἐν ἀερίῳ καταστάσει) φάσμα περιστροφῆς εἰς τὸ ἄπω ὑπέρυθρον, πρέπει τὸ μόριον αὐτῆς νὰ ἔχῃ μόνιμον διπολικὴν ροπήν. Προκειμένου δὲ περὶ τοῦ φάσματος δονήσεως (εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον) τῶν διατομικῶν μορίων, εἴχομεν τονίσει ὅτι τὰ μὲν ἑτεροπυρηνικὰ παρουσιάζουν φάσμα δονήσεως ὄχι ἐπειδὴ ἔχουν μόνιμον διπολικὴν ροπήν, ἀλλὰ λόγῳ τῆς μεταβολῆς αὐτῆς κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεως. Τὰ ὁμοπυρηνικὰ λόγῳ

μὴ μεταβολῆς τῆς διπολικῆς των ροπῆς κατὰ τὴν δόνησίν των (αὕτη παραμένει διαρκῶς μηδὲν) δὲν παρέχουν φάσμα δονήσεως.

Τὰ πολυατομικὰ μόρια γενικῶς παρουσιάζουν χαρακτηριστικὸν φάσμα δονήσεως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον, εἴτε ἔχουν, εἴτε δὲν ἔχουν μόνιμον διπολικὴν ροπήν. Διότι θὰ συμβαίνη μεταβολὴ τῆς διπολικῆς ροπῆς κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς τουλάχιστον κανονικῆς δονήσεως, συνήθως δὲ περισσοτέρων. Ἂς ἴδωμεν τοῦτο εἰς μερικὰ συγκεκριμένα παραδείγματα κανονικῶν δονήσεων:

Εἰς τὸ σχῆμα 77 ἔχομεν πάλιν τὰς γνωστὰς ἤδη κανονικὰς δονήσεις τῶν μορίων H_2O καὶ CO_2. Δι' ἑκάστην κανονικὴν δόνησιν δεικνύονται αἱ τρεῖς κυριώτεραι φάσεις, ἤτοι ἡ θέσις ἰσορροπίας εἰς τὸ μέσον καὶ



Σχ. 77. Μεταβολὴ διπολικῆς ροπῆς, $\delta\mu$, κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν κανονικῶν δονήσεων τῶν H_2O καὶ CO_2.

αἱ δύο ἄκραϊαι παραμορφώσεις ἑκατέρωθεν. Κάτωθεν ἑκάστης ἀπεικονίσεως φαίνεται τὸ σχετικὸν μέγεθος καὶ ἡ διεύθυνσις τῆς διπολικῆς ροπῆς.

Παρατηροῦμεν ὅτι κατὰ τὰς δύο πρώτας κανονικὰς δονήσεις τοῦ H_2O ἡ διπολικὴ ροπὴ φέρεται πάντοτε ἐπὶ τοῦ ἄξονος συμμετρίας τοῦ μορίου, ἀλλὰ τὸ μέγεθος αὐτῆς αὐξομειοῦται. Κατὰ τὴν τρίτην δόνησιν τοῦ ἰδίου μορίου, τὸ μὲν μέγεθος τῆς μ δὲν μεταβάλλεται σημαντικῶς, μεταβάλλεται ὅμως ἡ διεύθυνσις αὐτῆς.

Τὸ CO_2, λόγῳ τῆς συμμετρίας του, δὲν ἔχει μόνιμον διπολικὴν ροπὴν ($\mu_0 = 0$). Ἐμφανίζει ὅμως διπολικὴν ροπὴν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δευτέρας καὶ τρίτης δονήσεώς του, αὐξομειουμένην ἁρμονικῶς περὶ τὴν τιμὴν μηδέν. Μόνον κατὰ τὴν πρώτην κανονικὴν δόνησίν του τὸ μόριον CO_2 διατηρεῖ τὴν διπολικήν του ροπὴν σταθεράν, $\mu_0 = 0$ καὶ $\delta\mu = 0$.

Κατὰ τὰς δονήσεις εἰς τὰς ὁποίας ἔχομεν $\delta\mu \neq 0$, δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν τὴν μ ὡς διανυσματικὸν ἄθροισμα τῶν μ_0 καὶ $\delta\mu$. Καὶ τὸ μὲν μ_0 παραμένει σταθερὸν κατὰ μέγεθος καὶ διεύθυνσιν, ἐνῶ τὸ $\delta\mu$ διατηρεῖ μὲν σταθερὰν διεύθυνσιν (παραλλήλως ἢ καθέτως πρὸς τὸν ἄξονα μεγίστης συμμετρίας τοῦ μορίου) ἀλλὰ τὸ μέγεθός του κυμαίνεται περὶ τὴν τιμὴν μηδὲν μὲ συχνότητα ἴσην πρὸς τὴν συχνότητα τῆς δονήσεως. Ἑπομένως, κατὰ τὴν διάρκειαν τοιούτων δονήσεων τὸ μόριον ἐμφανίζεται ὡς παλλόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον καὶ δύναται νὰ ἀπορροφήσῃ ἠλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν ἴσης συχνότητος. Ἐνῶ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ ἑτέρου εἴδους κανονικῶν δονήσεων, ὡς ἡ ν_1 τοῦ CO_2 κατὰ τὰς ὁποίας τὸ μόριον δὲν ἐμφανίζεται ὡς μεταβαλλόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον ($\delta\mu = 0$), οὐδεμία ἀλληλεπίδρασις μετὰ τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας εἶναι δυνατή.

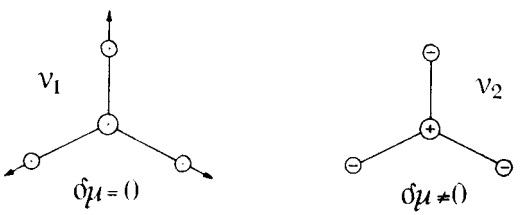
Κανονικαὶ δονήσεις κατὰ τὰς ὁποίας ἐπέρχεται μεταβολὴ τῆς ἠλεκτρικῆς διπολικῆς ροπῆς τοῦ μορίου ($\delta\mu \neq 0$) ὀνομάζονται δονήσεις ἐνεργοὶ εἰς τὸ ὑπέρυθρον. Αἱ ἄλλαι ($\delta\mu = 0$) ὀνομάζονται ἀνενεργοί.

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἀναμένεται ὅτι μία οὐσία (εἰς κατάστασιν ἀέριον, ὑγρὰν ἢ στερεὰν) θὰ παρουσιάσῃ εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον ταινίας ἀπορροφήσεως εἰς συχνότητας συμπιπτούσας μὲ τὰς συχνότητας ἐκείνων ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεων τοῦ μορίου της, αἱ ὁποῖαι εἶναι ἐνεργοὶ εἰς τὸ ὑπέρυθρον. Ἐνῷ διὰ τὰς ἀνενεργοὺς δονήσεις δὲν ἀναμένονται ταινίαι ἀπορροφήσεως. Πράγματι, αἱ παρατηρούμεναι ἰσχυραὶ ταινίαι ἀπορροφήσεως μορίων, τῶν ὁποίων εἶναι γνωσταὶ αἱ κανονικαὶ δονήσεις, ἐπαληθεύουν τὴν πρόβλεψιν ταύτην.

Ἐπὶ παραδείγματι: Εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον φάσμα τοῦ CO_2 παρατηροῦνται δύο ἰσχυραὶ ταινίαι ἀπορροφήσεως εἰς συχνότητας 2349

καὶ 667 cm^{-1}. Αὗται πρέπει νὰ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὰς ἐνεργοὺς δονήσεις τοῦ μορίου (σχ. 77). Ἡ ὑψηλοτέρα συχνότης πρέπει νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὴν δόνησιν τάσεως $\tilde{\nu}_3 = 2349$ cm^{-1}, ἡ δὲ χαμηλοτέρα εἰς τὴν δόνησιν κάμψεως $\tilde{\nu}_2 = 667$ cm^{-1}. Ἡ συχνότης τῆς ἀνενεργοῦ δονήσεως (ν_1), ὡς θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ, εὑρίσκεται ἐκ τοῦ φάσματος Raman. Εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον φάσμα τοῦ H_2O διαπιστοῦνται τρεῖς ἰσχυραὶ ταινίαι ἀπορροφήσεως εἰς συχνότητας 3652, 1595 καὶ 3756 cm^{-1}, αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ ἀποδοθοῦν εἰς τὰς δονήσεις μὲ συχνότητας $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ καὶ $\tilde{\nu}_3$ ἀντιστοίχως ὡς εἰς τὸ σχ. 77.

Τὰ πολυατομικά, ὅμως, μόρια τὰ ὁποῖα συνήθως ἔχομεν ὑπὸ μελέτην, δὲν εἶναι βεβαίως τόσον ἁπλᾶ ὡς τὰ CO_2 καὶ H_2O καὶ αἱ κανονικαί των δονήσεις εἶναι κατὰ κανόνα ἄγνωστοι. Εἰς ὡρισμένας μόνον εὐνοϊκὰς περιπτώσεις, ἐκ πείρας καὶ ἐκ τῆς συμμετρίας τοῦ μορίου, δυνάμεθα νὰ μαντεύσωμεν ἀμέσως τὸ εἶδος ὡρισμένων ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεών του καὶ νὰ ἀποφανθῶμεν (ἐκ τῆς ἀναμενομένης $\delta\mu$) ἐὰν αὗται θὰ εἶναι ἐνεργοὶ ἢ μὴ εἰς τὸ ὑπέρυθρον. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς μόρια ὡς τὰ CO_3^{--}, NO_3^- κλπ., τὰ ὁποῖα ἔχουν ἐπίπεδον τριγωνικὴν διάταξιν (μὲ τὰ ἄτομα C ἢ N εἰς τὸ κέντρον, σχ. 78) εὐκόλως μαντεύει κανεὶς τὴν ὕπαρξιν μιᾶς κανονικῆς δονήσεως τάσεως ὁλικῶς συμμετρικῆς (ν_1) κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ διπολικὴ ροπὴ τοῦ μορίου θὰ πρέπει νὰ παραμένει σταθερὰ $\mu = 0$, ὡς ἐπίσης καὶ μιᾶς ἄλλης κανονικῆς δονή-



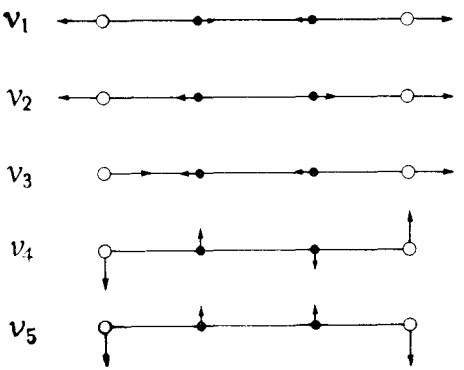
Σχ. 78.

σεως (ν_2), κατὰ τὴν ὁποίαν τὰ ἄτομα κινοῦνται καθέτως πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου, ἀλλὰ τὸ κεντρικὸν ἄτομον κινεῖται κατὰ φορὰν ἀντίθετον ἐκείνης τῶν τριῶν ἄλλων. Κατὰ τὴν δευτέραν ταύτην δόνησιν τὸ μόριον ἀσφαλῶς ἐμφανίζει ἠλεκτρικὸν δίπολον παλλόμενον ἐπὶ ἄξονος καθέτου πρὸς τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου. Κατὰ συνέπειαν ἡ συχνότης ν_2 ἀναμένεται εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα, ὄχι ὅμως καὶ ἡ ν_1.

Ἄσκησις: Πόσας κανονικὰς δονήσεις ἔχει εὐθύγραμμον συμμετρικὸν τετρατομικὸν μόριον ὡς π.χ. τὸ ἀκετυλένιον, C_2H_2; (Ἀπ.

$3 \times 4 - 5 = 7$). Πέντε ἐξ αὐτῶν φαίνονται εἰς τὸ σχῆμα 79. Ποῖαι αἱ λοιπαὶ δύο; Ποίας ἐκ τῶν συχνοτήτων ἀναμένετε εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα;

Μέχρι τοῦδε εἰς τὴν παροῦσαν παράγραφον ἐγένετο ἀπόπειρα ἑρμηνείας τῶν ἰσχυρῶν ταινιῶν τοῦ ὑπερύθρου φάσματος δονήσεως τῶν πολυατομικῶν μορίων, βάσει τοῦ κλασσικοῦ προτύπου τοῦ παλλομένου ἠλεκτρικοῦ διπόλου. Δυστυχῶς, ὅμως, τὸ θέμα τοῦτο, ἐν ὄψει τῆς σπουδαιότητός του εἰς τὴν ἔρευναν τῆς μοριακῆς συντάξεως, ἀπαιτεῖ πλέον ἱκανοποιητικὴν ἀνάπτυξιν, ἀκόμη καὶ ἐν τῷ πλαισίῳ κατανοή-



Σχ. 79. Κανονικαὶ δονήσεις συμμετρικοῦ εὐθυγράμμου τετρατομικοῦ μορίου X_2Y_2.

σεως τῆς Κβαντικῆς Χημείας εἰς ἐπίπεδον στοιχειῶδες. Ἀλλὰ αἱ κλασσικαὶ μέθοδοι δὲν εἶναι, ἐν προκειμένῳ, ἐπαρκεῖς.

Αἱ μοριακαὶ δονήσεις καὶ ἡ ἐμφάνισις αὐτῶν εἰς τὸ φάσμα δονήσεως, συνιστοῦν ἓν ἐκ τῶν πλέον ἐντυπωσιακῶν παραδειγμάτων φυσικοῦ προβλήματος καταδεικνύοντος τὴν ἀναγκαιότητα χρησιμοποιήσεως τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων, πρὸς διευκόλυνσιν τοῦ ἔργου τῆς Κυματομηχανικῆς. Κατὰ συνέπειαν, ἡ περαιτέρω ἀνάπτυξις τοῦ θέματος πρέπει κατ' ἀνάγκην νὰ ἀναβληθῇ ἐπὶ τοῦ παρόντος. Ἐν τῷ μεταξὺ θὰ συναντήσωμεν καὶ ἄλλα προβλήματα ἀναλόγων ἀπαιτήσεων (εἰς τὸ Κεφ. XIV). Συγχρόνως, ἡ τοποθέτησις τῶν προβλημάτων αὐτῶν θὰ διευκολύνῃ σημαντικῶς τὴν κατανόησιν τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων καὶ τὴν ἐκτίμησιν τῆς ἀξίας αὐτῆς.

Ἐπὶ τοῦ θέματος τῆς παρούσης παραγράφου δυνάμεθα νὰ ἀναφέρωμεν, προκαταβολικῶς, ὅτι ἐπὶ τῇ βάσει τῆς συμμετρίας τοῦ ὑπὸ μελέτην μορίου, ἡ Κυματομηχανικὴ μὲ τὴν βοήθειαν τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων δύναται νὰ προβλέψῃ τὰ ἑξῆς:

1. Εἰς ποῖα εἴδη διακρίνονται αἱ 3N-6 (ἢ δι' εὐθύγραμμον μόριον αἱ 3N-5) κανονικαὶ δονήσεις τοῦ ὑπ' ὄψιν μορίου ἀπὸ ἀπόψεως συμμετρίας. Ἐπὶ παραδείγματι, εἰς τὸ σχ. 79, αἱ δύο πρῶται δονήσεις ἀνήκουν εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος (εἶναι ὁλικῶς συμμετρικαί) διότι κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῶν τὸ μόριον διατηρεῖ ὅλα τὰ στοιχεῖα συμμετρίας τὰ ὁποῖα εἶχε εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας. Αἱ λοιπαὶ τρεῖς ἀνήκουν εἰς διαφορετικὰ εἴδη: Ἡ τρίτη καταστρέφει τὸ κέντρον συμμετρίας. Ἡ τετάρτη τὸν ἄξονα τοῦ μορίου ὡς ἄξονα συμμετρίας, ἡ δὲ πέμπτη, καὶ τὸ κέντρον καὶ τὸν ἄξονα τοῦ μορίου.

2. Μετὰ τὴν κατάταξιν εἰς εἴδη, εἶναι δυνατὸν νὰ προβλεφθῇ ποῖα εἴδη εἶναι ἐνεργὰ εἰς τὸ ὑπέρυθρον (καὶ ποῖα εἰς τὸ φάσμα Raman ἢ εἰς ἀμφότερα.) Αἱ δονήσεις τοῦ αὐτοῦ εἴδους εἶναι ὅλαι ἐνεργοὶ ἢ ὅλαι ἀνενεργοὶ εἰς τὸ ὑπέρυθρον (ἢ εἰς τὸ φάσμα Raman). Οὕτως εἶναι δυνατὸν νὰ προβλεφθῇ ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀναμενομένων ἰσχυρῶν ταινιῶν εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα ἀπορροφήσεως, τῶν ὁποίων ἡ συχνότης πρέπει νὰ ταυτισθῇ μὲ τὴν συχνότητα ἀντιστοίχων κανονικῶν δονήσεων. Αἱ συχνότητες αὗται ὀνομάζονται, ὡς γνωστόν, θεμελιώδεις.

3. Εἶναι δυνατὸν νὰ προβλεφθῇ ἡ ἐμφάνισις ὑπερτόνων εἰς συχνότητας περίπου διπλασίας, τριπλασίας κλπ. τῶν συχνοτήτων τῶν θεμελιωδῶν. Ἐνθυμούμεθα ὅτι εἰς τὸ διατομικὸν μόριον οἱ ὑπερτόνοι ἦσαν γενικῶς ἀπηγορευμένοι (βλ. σελ. 228) καὶ ἠδύναντο νὰ ἐμφανισθοῦν μόνον μὲ μηδαμινὴν ἔντασιν. Εἰς τὰ πολυατομικά, ὅμως, μόρια οἱ ὑπερτόνοι πολλάκις ἐμφανίζονται μὲ σημαντικὴν ἔντασιν, ἂν καὶ γενικῶς ἀσθενέστεροι τῶν θεμελιωδῶν.

4. Ἐν τέλει προβλέπεται καὶ ἡ ἐμφάνισις συχνοτήτων ἐκ συνδυασμοῦ ἢ ἐκ διαφορᾶς. Ὡς συχνότητες ἐκ συνδυασμοῦ ἀναφέρονται αἱ συχνότητες ταινιῶν τινῶν τοῦ ὑπερύθρου φάσματος ἀπορροφήσεως, αἱ ὁποῖαι εἶναι περίπου ἴσαι μὲ τὸ ἄθροισμα δύο (ἤ, σπανιώτερον, περισσοτέρων) θεμελιωδῶν συχνοτήτων. Ὡς συχνότητες δὲ ἐκ διαφορᾶς, αἱ ταινίαι τοῦ φάσματος, τῶν ὁποίων ἡ συχνότης εἶναι ἡ διαφορὰ δύο θεμελιωδῶν, ἢ ἡ διαφορὰ μιᾶς θεμελιώδους ἀπό τινος ὑπερτόνου ἄλλης δονήσεως. Ἐὰν δηλ. αἱ κανονικαὶ δονήσεις τοῦ μορίου ἔχουν (θεμελιώδεις) συχνότητας $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \ldots$, εἶναι δυνατὸν εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα τοῦ μορίου νὰ ἐμφανισθοῦν, μὲ ὄχι μηδαμινὴν ἔντασιν, ταινίαι ἀπορροφήσεως εἰς συχνότητας $2\nu_1, 3\nu_1, \ldots 2\nu_2, 3\nu_2 \ldots, \nu_1+\nu_2, \nu_1+\nu_3, \ldots \nu_1-\nu_2, \nu_3-\nu_4, \ldots 2\nu_1-\nu_2, 2\nu_3-\nu_4 \ldots$ Ἡ δυνατότης ἐμφανίσεως μιᾶς συχνότητος ἐκ συνδυασμοῦ ἢ ἐκ διαφορᾶς, μὲ ἔντασιν οὐχὶ μηδαμινήν, ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ἑκάστοτε συμμετρίας τοῦ μορίου καὶ τῶν ὑπ' ὄψιν κανονικῶν δονήσεων αὐτοῦ.

Πρὸς συμπλήρωσιν τοῦ θέματος τοῦ ὑπερύθρου φάσματος δονή-

σεως πολυατομικοῦ μορίου, εἰς τὸ παρὸν στάδιον ἀναπτύξεως αὐτοῦ, ὀφείλει νὰ ὑπομνησθῇ ἓν ἀκόμη φαινόμενον, ἤτοι ὁ συντονισμὸς Fermi. Πολλάκις παρατηρεῖται ὅτι ὡρισμέναι ταινίαι τοῦ φάσματος, αἱ ὁποῖαι κανονικῶς θὰ ἔπρεπε νὰ ἀποδοθοῦν εἰς ἕνα ὑπερτόνον ἢ συνδυασμὸν καί, ἑπομένως, νὰ ἐμφανισθοῦν μὲ πολὺ μικρὰν ἔντασιν εἰς τὴν ἀναμενομένην συχνότητα, ἔστω $2\nu_2$, ἐμφανίζονται πράγματι εἰς συχνότητα ὀλίγον μετατοπισμένην καὶ μὲ ἔντασιν σημαντικῶς ηὐξημένην. Τοῦτο παρατηρεῖται, ὅταν μία θεμελιώδης, ἔστω ν_1 καὶ ὁ ὑπ' ὄψιν ὑπερτόνος ἄλλης θεμελιώδους (ἢ συνδυασμὸς) συμβῇ νὰ ἀνήκουν εἰς τὸ αὐτὸ εἶδος συμμετρίας καὶ ἔχουν κατὰ τύχην περίπου ἴσην συχνότητα, $\nu_1 \cong 2\nu_2$. Τότε λαμβάνει χώραν συντονισμὸς μεταξὺ τῶν ἀντιστοίχων μοριακῶν δονητικῶν καταστάσεων καί, εἰς τὸ φάσμα, ἀντὶ νὰ ἐμφανισθῇ μία ἰσχυρὰ ταινία εἰς ν_1 καὶ πλησίον αὐτῆς μία λίαν ἀσθενὴς εἰς $2\nu_2$, ἐμφανίζονται δύο ταινίαι μὲ παραπλησίαν ἔντασιν καὶ εἰς συχνότητα ἡ μὲν σημαντικῶς μικροτέραν ἡ δὲ σημαντικῶς μεγαλυτέραν τῶν δύο ἀρχικῶς ἀναμενομένων. Τοῦτο ὀνομάζεται συντονισμὸς Fermi καὶ ἔχει πολλὰς ἀναλογίας μὲ τὸν συντονισμὸν μεταξὺ ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων τῆς αὐτῆς συμμετρίας, ὅστις ὁδηγεῖ εἰς ἀμοιβαίαν ἄπωσιν τῶν ἐνεργειῶν των (βλ. σχ. 45 καὶ 47).

Κατὰ τὰ ἀνωτέρω, ἐκ τῶν συχνοτήτων τῶν ταινιῶν τοῦ φάσματος, θεμελιωδῶν, ὑπερτόνων κλπ. δυνάμεθα νὰ εὕρωμεν τὰς συχνότητας τῶν κανονικῶν δονήσεων τοῦ μορίου, ἐφαρμόζοντες τύπους ἀναλόγους τοῦ X (11) (σελ. 229). Προσοχὴ μόνον πρέπει νὰ δίδεται εἰς τὴν δυνατότητα ἐμφανίσεως συντονισμοῦ Fermi, διότι τότε, ὡς εἴπομεν, αἱ ταινίαι αἱ ὁποῖαι ὑφίστανται τοῦτον ἐμφανίζονται μὲ ἠλλοιωμένην ἔντασιν καὶ συχνότητα.

6. Φάσμα δονήσεως - περιστροφῆς.

Εἰς τὴν προηγουμένην παράγραφον ἐμελετήσαμεν τὴν δυνατότητα ἐμφανίσεως ὡρισμένων ταινιῶν εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα ἀπορροφήσεως καὶ τὴν σχέσιν τῆς συχνότητος αὐτῶν μὲ τὰς συχνότητας τῶν κανονικῶν δονήσεων τοῦ μορίου. Οὐδεμία ἐγένετο μνεία περὶ τῆς μορφῆς ἢ τῆς περιστροφικῆς ὑφῆς αὐτῶν.

Ἐξ ὅσων, ὅμως, γνωρίζομεν ἐκ τῆς περιπτώσεως διατομικοῦ μορίου (βλ. § X, **4**, σελ. 237), ἀναμένομεν ὅτι καὶ τοῦ πολυατομικοῦ μορίου αἱ ταινίαι πρέπει νὰ ἔχουν περιστροφικὴν ὑφήν, ὅταν μελετᾶται τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τῆς οὐσίας ἐν ἀερίῳ καταστάσει. Πράγματι, ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας, ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ὄργανον ἐπαρκοῦς δια-

χωριστικῆς ἱκανότητος, αἱ πλεῖσται τῶν δονητικῶν ταινιῶν ἐμφανίζονται ὡς ἀποτελούμεναι ἐκ περιστροφικῶν γραμμῶν αἱ ὁποῖαι δύνανται νὰ διακριθοῦν ἑκάστοτε εἰς κλάδους P, Q καὶ R.

Ἡ ἐμφάνισις τῶν διαφόρων κλάδων τῆς ταινίας διέπεται, ὅπως πάντοτε, ἀπὸ ὡρισμένους κανόνας ἐπιλογῆς. Ἐνταῦθα θὰ περιορισθῶμεν νὰ ἀναφέρωμεν μόνον τὰς κυριωτέρας περιπτώσεις.

Γενικῶς ἡ περιστραφικὴ ὑφὴ τῆς ταινίας ἐξαρτᾶται ἀπὸ δύο παράγοντας, ὡς ἑξῆς: Πρῶτον τὸ σχῆμα τοῦ μορίου ἀπὸ ἀπόψεως περιστροφικῆς ἐνεργείας, ἐὰν δηλ. τοῦτο εἶναι εὐθύγραμμον ἢ στρόβος σφαιρικός, συμμετρικὸς ἢ ἀσύμμετρος (βλ. § XI, **1**, σχ. 70). Δεύτερον, ἀπὸ τὸ εἶδος τῆς μοριακῆς δονήσεως εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλεται ἡ ταινία καὶ συγκεκριμένως ἀπὸ τὸ ἐὰν αὕτη εἶναι «παράλληλος» ἢ «κάθετος» δόνησις.

Ἐνθυμούμεθα ὅτι διὰ νὰ εἶναι μία δόνησις ἐνεργὸς εἰς τὸ ὑπέρυθρον πρέπει κατὰ τὴν διάρκειαν αὐτῆς τὸ μόριον νὰ ἐμφανίζῃ παλλόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον ($\delta\mu \neq 0$). Ἀλλὰ τὸ παλλόμενον τοῦτο δίπολον δύναται νὰ φέρεται εἴτε ἐπὶ τοῦ κυρίου ἄξονος συμμετρίας τοῦ μορίου, ἢ ἐπὶ ἄξονος καθέτου πρὸς αὐτόν. Κύριος ἄξων τοῦ μορίου εἶναι εἰς μὲν τὸ εὐθύγραμμον μόριον αὐτὸς οὗτος ὁ ἄξων τοῦ μορίου, εἰς δὲ τὰ λοιπὰ ὁ ἄξων μεγίστης συμμετρίας, ἤτοι εἰς τὸ κεκαμμένον H_2O, ὁ ἄξων (δευτέρας τάξεως) ὁ διχοτομῶν τὴν γωνίαν τοῦ μορίου (σχ. 75), εἰς τὸ ἐπίπεδον CO_3^{--}, ὁ ἄξων (τρίτης τάξεως) ὁ κάθετος ἐπὶ τὸ ἐπίπεδον τοῦ μορίου (σχ. 78), εἰς τοὺς συμμετρικοὺς στρόβους CH_3Cl καὶ $HCCl_3$ ὁ ἄξων A (τρίτης τάξεως) κατὰ τὸ σχῆμα 70 κλπ. κλπ. Ἤδη ἐὰν τὸ παλλόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον φέρεται ἐπὶ τοῦ κυρίου ἄξονος τοῦ μορίου ἡ δόνησις καλεῖται παράλληλος, ἐὰν δὲ ἐπὶ ἄξονος καθέτου πρὸς τὸν κύριον ἄξονα, ἡ δόνησις καλεῖται κάθετος.

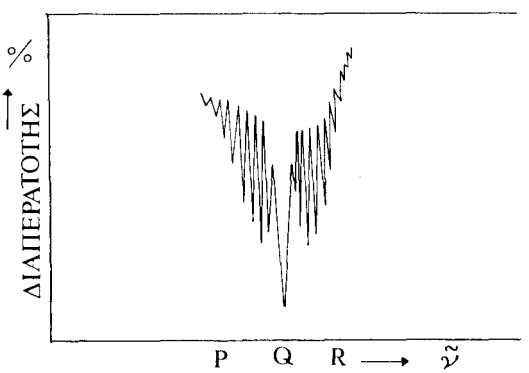
Παραδείγματα παραλλήλων δονήσεων εἶναι εἰς τὸ H_2O αἱ ν_1 καὶ ν_2 (σχ. 77), εἰς τὸ CO_2 ἡ ν_3 (σχ. 77), εἰς τὸ CO_3^{--} ἡ ν_2 (σχ. 78), εἰς τὸ C_2H_2 ἡ ν_3 (σχ. 79) κλπ. Κάθετοι δὲ δονήσεις εἶναι ἡ ν_3 εἰς τὸ H_2O, ἡ ν_2 εἰς τὸ CO_2, ἡ ν_5 εἰς τὸ C_2H_2 κλπ.

Ἔχοντες ὑπ' ὄψιν διαφόρους περιπτώσεις, ὡς κατωτέρω, δυνάμεθα ἐκ τῆς περιστροφικῆς ὑφῆς τῶν ταινιῶν νὰ συναγάγωμεν πολλάκις χρήσιμα συμπεράσματα, ἀφ' ἑνὸς μὲν ὡς πρὸς τὸ σχῆμα τοῦ μορίου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὡς πρὸς τὸ εἶδος τῆς δονήσεως εἰς τὴν ὁποίαν ὀφείλεται ἑκάστη ταινία τοῦ φάσματος καί, ἑπομένως, νὰ προσδιορίσωμεν μετὰ μεγαλυτέρας βεβαιότητος τὴν συχνότητα τῆς δονήσεως ταύτης.

A. Εὐθύγραμμα μόρια: (1) Παράλληλοι δονήσεις. Περίπτωσις παραλλήλου δονήσεως εὐθυγράμμου μορίου εἶναι καὶ ἡ, γνωστή μας ἤδη, δόνησις τοῦ ἑτεροπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου. Κατ' ἀν-

τιστοιχίαν, τοιαῦται δονήσεις καὶ εἰς τὰ πολυατομικὰ εὐθύγραμμα μόρια προκαλοῦν ταινίας μὲ παρομοίαν περιστροφικὴν ὑφήν, ἤτοι ἀποτελουμένας ἐκ δύο κλάδων P καὶ R, ὡς ἡ τοῦ σχήματος 58, μὲ ἐλλείπουσαν τὴν μηδενικὴν γραμμήν. Ἐκ τῆς συχνότητος τῶν περιστροφικῶν γραμμῶν καὶ δι' ἐφαρμογῆς τύπων ἀναλόγων πρὸς τὸν X (27) (σελ. 240) εἶναι δυνατὸν νὰ προσδιορισθῇ ἡ περιστροφικὴ σταθερὰ B καὶ ἐξ αὐτῆς ἡ ροπὴ ἀδρανείας τοῦ μορίου. Ἐνθυμούμεθα, ὅτι ἡ ροπὴ ἀδρανείας εὐθυγράμμων συμμετρικῶν μορίων, ὡς τὰ CO_2, C_2H_2 κλπ., δὲν δύναται νὰ προσδιορισθῇ ἀπ' εὐθείας διὰ μετρήσεων εἰς τὴν περιοχὴν τῶν μικροκυμάτων, διότι ταῦτα, ὡς μὴ ἔχοντα μόνιμον διπολικὴν ροπήν, δὲν ἐμφανίζουν καθαρὸν περιστροφικὸν φάσμα. Ἔχουν ὅμως μίαν τουλάχιστον παράλληλον δόνησιν ἐνεργὸν εἰς τὸ ὑπέρυθρον καὶ οὕτω καθίσταται δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τῆς ροπῆς ἀδρανείας αὐτῶν. Μόνον τὸ δεδομένον τοῦτο εἶναι βεβαίως ἐπαρκὲς διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ μήκους δεσμοῦ εἰς μόρια ὡς τὸ CO_2, ἀλλὰ ὄχι καὶ εἰς μόρια ὡς τὸ C_2H_2. Εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν ἡ μέθοδος τῆς ἰσοτοπικῆς ὑποκαταστάσεως (σελ. 290) δύναται νὰ συμπληρώσῃ τὰ ἐλλείποντα δεδομένα, ὥστε νὰ καθίσταται δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τοῦ μήκους ὅλων τῶν χημικῶν δεσμῶν τοῦ μορίου.

(2) Κάθετοι δονήσεις. Εἰς τὰς καθέτους δονήσεις εὐθυγράμμων μορίων ἡ ἐμφάνισις τοῦ κλάδου Q ($\Delta J = 0$) δὲν εἶναι ἀπηγορευμένη. Ὁ κανὼν ἐπιλογῆς εἶναι $\Delta J = 0, \pm 1$. Ἐπειδὴ δὲ ἡ ἀπόστασις μεταξὺ τῶν γραμμῶν τοῦ κλάδου Q εἶναι κατὰ πολὺ μικροτέρα, ἐν συγκρίσει πρὸς τοὺς ἄλλους δύο κλάδους (πρβλ. σχ. 62), οὕτως ὥστε νὰ μὴ δύναται νὰ γίνῃ διάκρισις μεταξὺ αὐτῶν (διὰ τῶν συνήθων ὀργάνων ὑπερύθρου), ἡ ταινία ἐμφανίζεται συνήθως ὡς εἰς τὸ σχῆμα 80.



Σχ. 80. Κάθετος ταινία εὐθυγράμμου μορίου.

Εἰς τὸ κέντρον, ἀντὶ κενοῦ (παρατηρουμένου ἐλλείψει τοῦ κλάδου Q) ἐμφανίζει μίαν ἰσχυρὰν αἰχμήν, ἡ ὁποία προκύπτει ἐκ τῆς ὑπερκαλύψεως τῶν γραμμῶν τοῦ κλάδου Q.

Β. Συμμετρικοὶ στρόβοι: (1) Παράλληλοι δονήσεις. Εἰς τοὺς συμμετρικοὺς στρόβους (σχ. 70) ἡ περιστροφικὴ ἐνέργεια ἐξαρτᾶται ὡς εἴπομεν, ἐξ ἀμφοτέρων τῶν ροπῶν ἀδρανείας τοῦ μορίου I_A καὶ I_B, κατὰ τὴν σχέσιν (2) (σελ. 292). Πλὴν ὅμως ὁ αὐτὸς κανὼν ἐπιλογῆς $\Delta K = 0$, ἰσχύει καὶ ἐνταῦθα, ὅπως καὶ εἰς τὸ καθαρὸν περιστροφικὸν φάσμα. Συνεπείᾳ τούτου, πάλιν εἶναι ἀδύνατος ὁ προσδιορισμὸς τῆς ροπῆς ἀδρανείας τοῦ μορίου περὶ τὸν ἄξονά του, I_A, ἐκ τῆς συχνότητος τῶν περιστροφικῶν γραμμῶν τῆς ταινίας. Ὁ κανὼν ἐπιλογῆς ὡς πρὸς τὸν J εἶναι: $\Delta J = 0, \pm 1$.

Ἑπομένως, ἡ ταινία τοῦ ὑπερύθρου φάσματος, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς παράλληλον δόνησιν συμμετρικοῦ στρόβου ἐμφανίζεται μὲ τρεῖς κλάδους, P, Q καὶ R, ὡς ἡ κάθετος εὐθυγράμμου μορίου* (σχ. 80). Ἐκ τῶν συχνοτήτων τῶν περιστροφικῶν γραμμῶν της εἶναι δυνατόν, ὡς καὶ εἰς τὰ προηγούμενα παραδείγματα, νὰ προσδιορισθῇ ἡ περιστροφικὴ σταθερὰ B καί, ἐξ αὐτῆς, ἡ ροπὴ ἀδρανείας τοῦ μορίου περὶ ἄξονα κάθετον ἐπὶ τὸν κύριον ἄξονά του.

(2) Κάθετοι δονήσεις. Εἰς τὰς καθέτους ταινίας συμμετρικοῦ στρόβου ὁ κανὼν ἐπιλογῆς ὡς πρὸς τοὺς δύο περιστροφικοὺς κβαντικοὺς ἀριθμοὺς εἶναι:

$$\Delta K = \pm 1 \quad \text{καὶ} \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

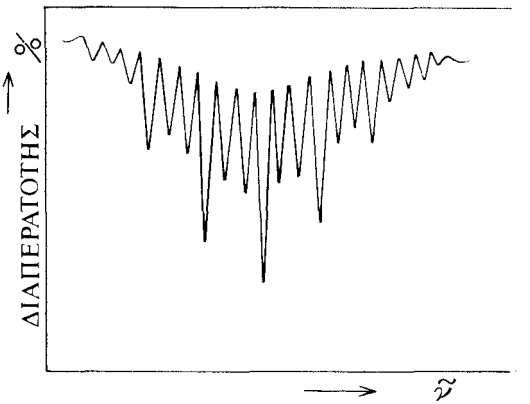
Ἑπομένως ἐπιτρέπεται πλῆθος μεταβάσεων μεταξὺ τῶν διαφόρων περιστροφικῶν καταστάσεων τῶν δύο δονητικῶν τοιούτων. Θὰ ἔχωμεν τρεῖς κλάδους P, Q καὶ R, δι' ἑκάστην ἐπιτρεπομένην τιμὴν ΔK, ἡ δὲ ταινία, λόγῳ τῆς ὑπερκαλύψεως ὅλων αὐτῶν τῶν κλάδων, ἐμφανίζει ἓν ὑπόβαθρον πρακτικῶς συνεχές.

Ἐν τούτοις, ἐπειδή, ὡς γνωρίζομεν, οἱ κλάδοι Q εἶναι περισσότερον «συμπυκνωμένοι» τῶν P καὶ R (δηλ. αἱ ἀποστάσεις μεταξὺ τῶν γραμμῶν τῶν κλάδων Q εἶναι κατὰ πολὺ μικρότεραι) ἡ ταινία ἐμφα-

---

* Ὑπάρχει μία διαφορά, ἡ ὁποία ὅμως δυσκόλως γίνεται ἀντιληπτή: Αἱ γραμμαὶ τῶν κλάδων P καὶ R καθέτου ταινίας εὐθυγράμμου μορίου εἶναι ὀξεῖαι καί, ὡς ἐκ τούτου, καλῶς διακεχωρισμέναι, ὡς εἰς τὸ σχῆμα 80. Ἐνῷ αἱ ἀντίστοιχοι περιστροφικαὶ «γραμμαὶ» παραλλήλου δονήσεως συμμετρικοῦ στρόβου ἔχουν ὡρισμένον εὖρος, διότι πράγματι ἑκάστη εἶναι μία συστὰς λίαν γειτονικῶν περιστροφικῶν γραμμῶν. Ὡς ἐκ τούτου, οἱ κλάδοι P καὶ R τῆς ταινίας δὲν δεικνύουν τόσον καλὸν διαχωρισμὸν ὡς τὸ σχ. 80, τοῦτο δὲ ἀνεξαρτήτως τῆς τελειότητος τοῦ χρησιμοποιουμένου ὀργάνου.

νίζεται μὲ προεξέχοντας τοὺς κλάδους Q ἐν εἴδει ὀξειῶν αἰχμῶν ὑπεράνω τοῦ συνεχοῦς ὑποβάθρου ὡς εἰς τὸ σχῆμα 81.



Σχ. 81. Κάθετος ταινία συμμετρικοῦ στρόβου.

Δι' ἐφαρμογῆς τῶν ὡς ἄνω κανόνων ἐπιλογῆς καὶ τῆς σχέσεως (2) (σελ. 292) εἶναι εὔκολον νὰ διαπιστωθῇ ὅτι ἡ ἀπόστασις (εἰς cm^{-1}) μεταξὺ δύο διαδοχικῶν κλάδων Q (διὰ τοὺς ὁποίους πρέπει νὰ τεθῇ $\Delta J = 0$) εἶναι $2\ (A - B)$ ὅπου A καὶ B αἱ δύο περιστροφικαὶ σταθεραὶ τοῦ συμμετρικοῦ στρόβου. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἔχομεν, διὰ πρώτην φορὰν ἐν ὄψει τῶν προηγηθέντων, τρόπον μετρήσεως τῆς ροπῆς ἀδρανείας, I_A, περὶ τὸν κύριον ἄξονα μορίου ἔχοντος μορφὴν συμμετρικοῦ στρόβου. Διότι, ἐκ τῶν παραλλήλων ταινιῶν τοῦ ἰδίου μορίου, ὡς εἴπομεν ἀμέσως ἀνωτέρω, γνωρίζομεν ἤδη τὴν τιμὴν τῆς περιστροφικῆς σταθερᾶς B. Δυστυχῶς, ὅμως, τὸ θέμα δὲν εἶναι τόσον ἁπλοῦν. Διότι κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς καθέτου δονήσεως συμμετρικοῦ στρόβου κατ' ἀνάγκην καταστρέφεται ὁ ἄξων συμμετρίας τοῦ μορίου A (βλ. Βιβλ. 28, σελ. 436). Κατὰ συνέπειαν ὁ ὡς ἄνω τρόπος προσδιορισμοῦ τῆς I_A δὲν εἶναι ἀκριβής. Ἡ ἐμφάνισις, ὅμως, ταινίας μὲ τὴν μορφὴν τοῦ σχήματος 81, ἀποκαλύπτει, τουλάχιστον, τὴν μορφὴν τοῦ μορίου (συμμετρικὸς στρόβος).

Γ. Σφαιρικοὶ καὶ ἀσύμμετροι στρόβοι. Γενικὴ περιγραφὴ τῆς μορφῆς τῶν δονητικῶν ταινιῶν τοιούτων μορίων δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ δοθῇ ἐν τῷ πλαισίῳ στοιχειώδους συγγράμματος, ὡς ἐν προκειμένῳ. Ἀφ' ἑτέρου, διὰ τοὺς ἰδιαιτέρως ἐνδιαφερομένους, ἕν στοιχειῶδες σύγγραμμα, ὁπωσδήποτε, δὲν εἶναι ἀρκετόν. Δι' αὐτούς, ἡ παραπομπὴ εἰς μελέτην τοῦ κλασσικοῦ ἔργου τοῦ G. Herzberg (28) εἶναι ἀναπόφευκτος.

Γενικῶς δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι διὰ τῆς προσεκτικῆς ἀναλύσεως

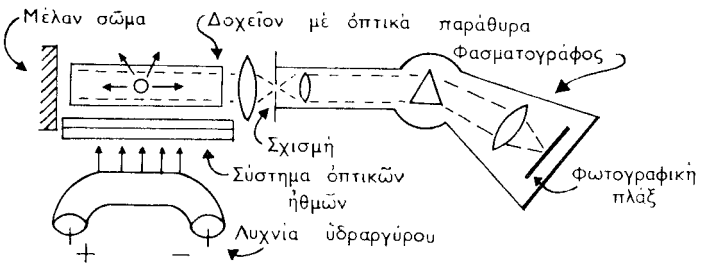
τῆς περιστροφικῆς ὑφῆς τῶν δονητικῶν ταινιῶν ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον οὐσίας τινὸς (ἐν ἀερίῳ καταστάσει), ἐπιστρατευομένης ἐπὶ τούτῳ καὶ τῆς μεθόδου τῆς ἰσοτοπικῆς ὑποκαταστάσεως, δύνανται νὰ προσδιορισθοῦν ὄχι μόνον τὸ σχῆμα τοῦ μορίου ἀλλὰ καὶ τὰ μήκη τῶν χημικῶν δεσμῶν καὶ αἱ γωνίαι μεταξὺ αὐτῶν μὲ μεγάλην ἀκρίβειαν. Ὡς εἶναι δὲ εὐνόητον, ὁ κλάδος αὐτὸς τῆς μοριακῆς Φασματοσκοπίας συνιστᾷ μίαν ἐκ τῶν πλέον δυναμικῶν μεθόδων ἐρεύνης τῆς μοριακῆς συντάξεως.

7. Ἡ τεχνικὴ τοῦ φάσματος Raman.

Εἰς τὰς προηγηθείσας παραγράφους εἴδομεν ὅτι ὡρισμέναι (ὄχι ὅλαι) ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεων ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου προκαλοῦν μεταβολὴν τῆς ἠλεκτρικῆς διπολικῆς ροπῆς αὐτοῦ καὶ ὅτι τοῦτο συνεπάγεται τὴν ἐμφάνισιν ἀντιστοίχων ταινιῶν εἰς τὸ δονητικὸν φάσμα ἀπορροφήσεως αὐτοῦ εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον.

Αἱ κανονικαί, ὅμως, δονήσεις ἑνὸς μορίου ἀποκαλύπτονται ὄχι μόνον ἐκ τοῦ ὑπερύθρου φάσματος, ἀλλὰ καὶ ἐκ τοῦ λεγομένου φάσματος Raman. Διὰ τοῦτο, ὅταν λέγωμεν «φάσμα δονήσεως», ἐννοοῦμεν ἀμφότερα τὰ φάσματα ταῦτα.

Πρὸς κατανόησιν τοῦ μηχανισμοῦ παραγωγῆς καὶ τῆς σημασίας τοῦ φάσματος Raman εἶναι ἀπαραίτητος ἡ γνῶσις τῆς τεχνικῆς αὐτοῦ, ὡς κατωτέρω. Ἐν ὀλίγοις δύναται νὰ λεχθῇ ὅτι, πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ φάσματος Raman μιᾶς οὐσίας (στερεᾶς, ὑγρᾶς, ἀερίου ἢ ἐν διαλύσει), φωτίζομεν αὐτὴν διὰ μονοχρωματικῆς ἀκτινοβολίας καὶ τὸ σκεδαζόμενον ὑπὸ τῶν μορίων αὐτῆς φῶς, πρὸς κάθετον διεύθυνσιν, ἀναλύομεν διὰ καταλλήλου φασματογράφου. Τὸ σχῆμα 82 δεικνύει τὰ κυριώτερα συστατικὰ τῆς πειραματικῆς διατάξεως.



Σχ. 82. Διάταξις πρὸς λῆψιν φάσματος Raman.

Ἡ οὐσία τίθεται ἐντὸς ὑαλίνου κυλινδρικοῦ δοχείου τοῦ ὁποίου ὁ ἄξων εἶναι παράλληλος πρὸς τὸν ἄξονα τῆς εἰσόδου τοῦ φασματογράφου. Αἱ δύο βάσεις τοῦ κυλινδρικοῦ αὐτοῦ δοχείου εἶναι «ὀπτικὰ παράθυρα», δηλ. πλᾶκες ἰδιαιτέρως ἐπιμελημένης κατασκευῆς ὥστε νὰ εἶναι ἀπολύτως διαφανεῖς. Ἔξω τῶν δύο αὐτῶν ὀπτικῶν παραθύρων εὑρίσκονται, ἀφ' ἑνὸς μὲν εἷς συγκεντρωτικὸς φακός, ὁ ὁποῖος συγκεντρώνει τὸ ἐκ τοῦ περιεχομένου τοῦ δοχείου σκεδαζόμενον φῶς εἰς τὴν σχισμὴν τοῦ φασματογράφου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἓν «μέλαν σῶμα» δηλ. μία ἐπιφάνεια (π.χ. ἐξ αἰθάλης) μὴ ἀνακλῶσα.

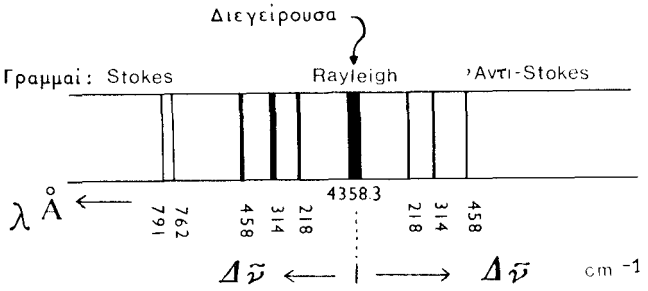
Ἡ οὐσία φωτίζεται, κατὰ διεύθυνσιν κάθετον πρὸς τὸν ἄξονα εἰσόδου τοῦ φασματογράφου, ὑπὸ φωτεινῆς πηγῆς μονοχρωματικῆς ἀκτινοβολίας κατὰ τὸ δυνατὸν ἰσχυρᾶς. Ἡ καλυτέρα, ἐν προκειμένῳ, φωτεινὴ πηγὴ εἶναι ἡ λυχνία ἀτμῶν ὑδραργύρου. Τὸ φῶς τῆς λυχνίας αὐτῆς εἶναι ἀτομικὸν φάσμα ἐκπομπῆς, περιέχει δὲ μικρὸν ἀριθμὸν συχνοτήτων. Ἐπὶ παραδείγματι, μία ἐκ τῶν φασματικῶν αὐτῶν συχνοτήτων ἀντιστοιχεῖ εἰς μῆκος κύματος 4358.3 Å. Πλησίον αὐτῆς δὲν εὑρίσκονται ἄλλαι συχνότητες ἐξ ἴσου ἰσχυραί. Αἱ ἄλλαι συχνότητες τοῦ φωτὸς τῆς λυχνίας δύνανται νὰ ἀποσβεσθοῦν διὰ παρεμβολῆς δύο ὀπτικῶν ἠθμῶν. Οὗτοι εἶναι διαλύματα καταλλήλων οὐσιῶν δυναμένων νὰ ἀπορροφήσουν ἡ μὲν τὰς μεγάλας, ἡ δὲ τὰς μικρὰς συχνότητας. Οὕτως, ἐκ τῶν ὀλίγων ἀκτινοβολιῶν τῶν ἐκπεμπομένων ὑπὸ τῆς λυχνίας ὑδραργύρου δυνάμεθα νὰ ἀπομονώσωμεν μίαν, ἔχουσαν ἐπὶ παραδείγματι μῆκος κύματος 4358.3 Å καὶ δι' αὐτῆς νὰ φωτίσωμεν τὴν ὑπὸ μελέτην οὐσίαν *.

Ἡ πειραματικὴ διάταξις, ἑπομένως, ἐπιτρέπει τὴν εἴσοδον διὰ τῆς σχισμῆς μόνον εἰς τὸ φῶς τὸ ὁποῖον σκεδάζεται ὑπὸ τῶν μορίων τῆς ὑπὸ μελέτην οὐσίας. Τὸ λαμβανόμενον ἐπὶ τῆς πλακὸς τοῦ φασματογράφου φάσμα εἶναι τὸ λεγόμενον φάσμα Raman. Ἐνῷ ὅμως ὁ φωτισμὸς τῆς οὐσίας γίνεται διὰ μονοχρωματικῆς ἀκτινοβολίας, τὸ φάσμα Raman περιέχει γενικῶς πολλὰς γραμμὰς (σχ. 83). Ἡ κεντρικὴ καὶ ἰσχυροτέρα ἐξ αὐτῶν ἔχει τὸ αὐτὸ μῆκος κύματος μὲ τὴν διεγείρουσαν ἀκτινοβολίαν (π.χ. 4358.3 Å). Ἑκατέρωθεν δὲ αὐτῆς παρατηροῦνται ἄλλαι τινὲς (γενικῶς ἀσθενεῖς) γραμμαὶ τῶν ὁποίων ἡ σχετικὴ ἔντασις καὶ συχνότης εἶναι χαρακτηριστικὰ τοῦ σκεδάζοντος μορίου. Ἐκ τῶν γραμμῶν αὐτῶν αἱ ἔχουσαι συχνότητα μικροτέραν τῆς διεγειρούσης

---

* Προσφάτως, εἰς τὴν φασματοσκοπίαν Raman, τὸ πρόβλημα τῆς ἐξευρέσεως ἰσχυρᾶς πηγῆς μονοχρωματικῆς ἀκτινοβολίας εὗρεν ἰδανικὴν λύσιν διὰ τῶν λυχνιῶν laser.

(λ μεγαλύτερον) ὀνομάζονται γραμμαὶ Stokes, αἱ δὲ ἕτεραι γραμμαὶ ἀντι-Stokes. Ἡ ἰσχυροτάτη γραμμή, ἡ ἔχουσα τὴν αὐτὴν συχνότητα μὲ τὴν διεγείρουσαν ἀκτινοβολίαν, ὀνομάζεται γραμμὴ Rayleigh.



Σχ. 83 Φάσμα Raman ὑγροῦ CCl_4.

Τὸ κύριον χαρακτηριστικὸν τοῦ φάσματος Raman, εἰς τὸ ὁποῖον ὀφείλεται καὶ ἡ μεγάλη σημασία αὐτοῦ, εἶναι ὅτι ἡ διαφορὰ τῆς συχνότητος μιᾶς γραμμῆς Stokes ἀπὸ τῆς συχνότητος τῆς διεγειρούσης, ἰσοῦται μὲ τὴν συχνότητα μιᾶς ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεων τοῦ μορίου. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ἑκάστη γραμμὴ Stokes ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν κανονικὴν δόνησιν. Αἱ γραμμαί, ὅμως, ἀντι-Stokes, αἱ παρατηρούμεναι εἰς συχνότητας μεγαλυτέρας τῆς διεγειρούσης, δὲν ἀποτελοῦν πρόσθετον πειραματικὸν δεδομένον, διότι ἑκάστη γραμμὴ ἀντι-Stokes ἀντιστοιχεῖ εἰς μίαν Stokes, κατὰ τὸ ὅτι ἡ διαφορὰ τῆς συχνότητος αὐτῆς ἀπὸ τὴν τῆς διεγειρούσης ἰσοῦται ἐπίσης μὲ τὴν συχνότητα τῆς ἰδίας κανονικῆς δονήσεως.

Τὸ φάσμα Raman εἶναι κατὰ κανόνα ἀσθενέστατον. Διὰ τὴν ἀποτύπωσίν του ἀπαιτεῖται κατὰ τὸ δυνατὸν ἰσχυρὸς φασματογράφος καὶ πολύωρος ἔκθεσις τῆς φωτογραφικῆς πλακός. Πάλιν ὑπάρχει κίνδυνος, ἡ διάρκεια τῆς ἐκθέσεως νὰ μὴ εἶναι ἀρκετὴ πρὸς ἔστω καὶ ἀμυδρὰν ἀποτύπωσιν τῶν ἀσθενεστέρων ἐκ τῶν γραμμῶν Stokes. Διὰ δὲ τὰς γραμμὰς ἀντι-Stokes δὲν γίνεται λόγος. Αὗται εἶναι πάντοτε ἀσυγκρίτως ἀσθενέστεραι τῶν ἀντιστοίχων Stokes καὶ κατὰ κανόνα δὲν ἐμφανίζονται ἐπὶ τῆς πλακὸς εἰμὴ μόνον αἱ ἰσχυρότεραι ἐξ αὐτῶν. Ἐπὶ παραδείγματι εἰς τὸ φάσμα τοῦ τετραχλωράνθρακος, ὡς τοῦτο φαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 83, ἐκ τῶν γραμμῶν ἀντι-Stokes ἔχουν ἀποτυπωθῆ μόνον τρεῖς, αἱ ἀντιστοιχοῦσαι εἰς τὰς τρεῖς ἰσχυροτέρας ἐκ τῶν Stokes (πρβλ. τὰς διαφορὰς συχνότητος $\Delta\tilde{\nu}$ κάτωθεν ἑκάστης).

Ὥστε, ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν συχνοτήτων τῶν γραμμῶν Stokes τοῦ φάσματος Raman ἀπὸ τὴν συχνότητα τῆς διεγειρούσης ἀκτινο-

βολίας, ἔχομεν ἀμέσως ὡρισμένας ἀπὸ τὰς θεμελιώδεις συχνότητας δονήσεως τοῦ μορίου. Δὲν εἶναι, ὅμως, ἀπαραίτητον τὸ φάσμα Raman νὰ περιέχῃ ὅλας τὰς θεμελιώδεις συχνότητας δονήσεως. Ὡς θὰ ἴδωμεν ἐν συνεχείᾳ, μερικαὶ δονήσεις εἶναι ἀνενεργοὶ εἰς τὸ φάσμα Raman. Οὕτω, τὰ δύο φάσματα, ὑπέρυθρον καὶ Raman, εἶναι ἀμοιβαίως συμπληρωματικά. Ὡρισμέναι δονήσεις τοῦ μορίου εἶναι ἐνεργοὶ μόνον εἰς τὸ ὑπέρυθρον, ἄλλαι μόνον εἰς τὸ Raman καὶ ἄλλαι εἰς ἀμφότερα. Διὰ τοῦτο, τὰ δύο αὐτὰ φάσματα ὁμοῦ, χαρακτηρίζονται ὡς φάσμα δονήσεως τοῦ μορίου.

Κατὰ συνέπειαν, πρὸς πλήρη διερεύνησιν τῶν δονήσεων ἑνὸς πολυατομικοῦ μορίου ἀπὸ πειραματικῆς ἀπόψεως, ἀπαιτεῖται προσεκτικὴ μελέτη ἀμφοτέρων τῶν ἐν λόγῳ φασμάτων. Ἡ συχνότης μιᾶς ἰσχυρᾶς ταινίας ἀπορροφήσεως εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον εἶναι δυνατὸν νὰ συμπίπτῃ με τὴν «συχνότητα»* μιᾶς γραμμῆς Raman. Ἀμφότεραι πρέπει νὰ θεωρηθοῦν ὅτι ὀφείλονται εἰς τὴν αὐτὴν κανονικὴν δόνησιν τοῦ μορίου, ἡ ὁποία πρέπει νὰ προβλέπεται, θεωρητικῶς, ὡς ἐνεργὸς εἰς ἀμφότερα τὰ φάσματα. Τότε, ὡς εἶναι προφανές, ἡ συχνότης τῆς δονήσεως ταυτίζεται μὲ τὴν συχνότητα τῆς ὑπερύθρου ταινίας καὶ τῆς γραμμῆς Raman. Εἰς περιπτώσεις κατὰ τὰς ὁποίας δὲν παρατηρεῖται «σύμπτωσις» μιᾶς συχνότητος εἰς ἀμφότερα τὰ φάσματα, ἀλλ' αὕτη εἶναι ἐνεργὸς εἴτε μόνον εἰς τὸ ὑπέρυθρον, ἢ μόνον εἰς τὸ Raman, ἀναζητεῖται θεωρητικῶς ἡ ἀντίστοιχος κανονικὴ δόνησις εἰς τὴν ὁποίαν πρέπει νὰ ἀποδοθῇ ἡ συχνότης αὕτη.

Ἐν τούτοις, ὡρισμέναι κανονικαὶ δονήσεις λίαν συμμετρικῶν μορίων, ὡς τὸ C_6H_6, προβλέπονται θεωρητικῶς ὡς ἀνενεργοὶ εἰς ἀμφότερα τὰ ὡς ἄνω φάσματα.

Ὁ θεωρητικὸς τρόπος προβλέψεως τῆς ἐνεργότητος μιᾶς κανονικῆς δονήσεως εἰς τὸ ὑπέρυθρον, ὡς εἴπομεν, βασίζεται εἰς τὴν διαπίστωσιν μεταβολῆς τῆς ἠλεκτρικῆς διπολικῆς ροπῆς τοῦ μορίου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεως. Ὡς δὲ θὰ ἴδωμεν εἰς τὴν ἑπομένην παράγραφον, μία δόνησις προβλέπεται θεωρητικῶς ὡς ἐνεργὸς εἰς τὸ φάσμα Raman, ἐὰν κατ' αὐτὴν ἐπέρχεται μεταβολὴ τῆς πολωσιμότητος τοῦ μορίου. Εἶναι δυνατόν, ἐπίσης, κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς κανονικῆς δονήσεως νὰ ἐπέρχεται μεταβολὴ εἰς τὴν διπολικὴν ροπὴν καὶ συγχρόνως εἰς τὴν πολωσιμότητα τοῦ μορίου. Τότε ἡ δόνησις αὕτη εἶναι ἐνεργὸς εἰς ἀμφότερα τὰ φάσματα, ὑπέρυθρον καὶ Raman.

---

* Ὡς εἶναι εὐνόητον «συχνότης» μιᾶς γραμμῆς Raman εἶναι ἡ διαφορὰ συχνότητος τῆς ἀντιστοίχου γραμμῆς Stokes ἀπὸ τὴν τῆς διεγειρούσης ἀκτινοβολίας.

8. Ἑρμηνεία τοῦ φάσματος Raman.

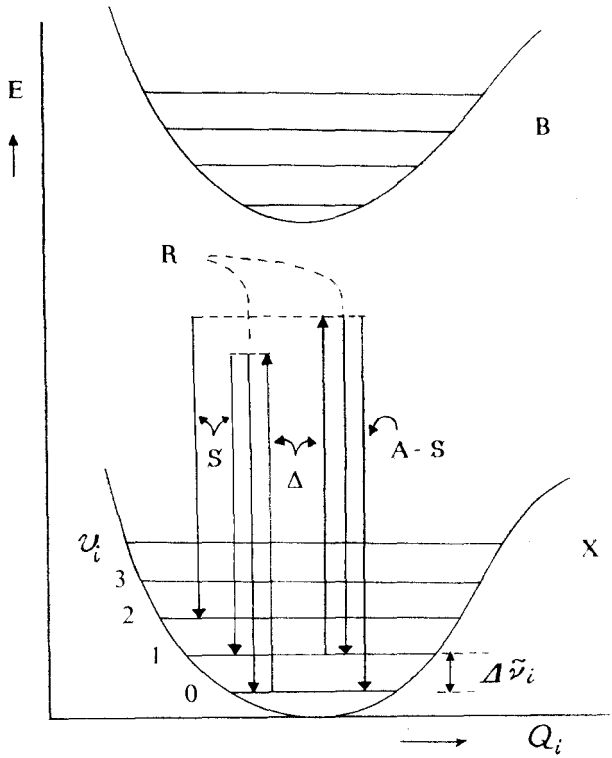
Χαρακτηριστικὴ ἰδιορρυθμία τοῦ φάσματος Raman εἶναι τὸ ὅτι τοῦτο προκαλεῖται ὑπὸ διεγειρούσης ἀκτινοβολίας, τῆς ὁποίας ἡ συχνότης εἶναι κατὰ πολὺ μεγαλυτέρα τῶν συχνοτήτων τῶν κανονικῶν δονήσεων τῶν μορίων καὶ τῶν ὑπερτόνων αὐτῶν. Ἐπὶ παραδείγματι, ἡ συνηθέστατα χρησιμοποιουμένη ὡς διεγείρουσα ἀκτινοβολία Hg λ 4358.3 Å ἔχει συχνότητα περίπου 23.000 cm^{-1}, ἐνῷ αἱ πλεῖσται ἐκ τῶν θεμελιωδῶν συχνοτήτων δονήσεως τῶν μορίων εὑρίσκονται εἰς τὴν περιοχὴν 200–2.000 cm^{-1}. Ἀφ' ἑτέρου ἡ διεγείρουσα ἀκτινοβολία δὲν πρέπει νὰ ἔχῃ τόσον μεγάλην συχνότητα ὥστε νὰ προκαλῇ ἠλεκτρονιακὴν διέγερσιν τοῦ μορίου ἀπὸ τῆς θεμελιώδους εἰς κάποιαν διηγερμένην ἠλεκτρονιακὴν κατάστασιν*. Εἰς περίπτωσιν ἀχρόου οὐσίας, ὡς ὁ τετραχλωράνθραξ, εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ πρώτη διηγερμένη ἠλεκτρονιακὴ κατάστασις εὑρίσκεται ἐνεργειακῶς τόσον ὑψηλότερον τῆς θεμελιώδους, ὥστε ἡ ἠλεκτρονιακὴ διέγερσις νὰ μὴ δύναται νὰ πραγματοποιηθῇ δι' ὁρατῆς ἀκτινοβολίας, ὡς ἡ ἐν προκειμένῳ εἰς μῆκος κύματος 4358.3 Å (αὕτη εἶναι ἰώδης).

Τὴν σχέσιν μεταξὺ τῶν διαφόρων, ὡς ἄνω, συχνοτήτων δεικνύει, παραστατικῶς, τὸ σχῆμα 84. Ὑποτίθεται ὅτι ὅλα τὰ μόρια τῆς ὑπὸ μελέτην οὐσίας εὑρίσκονται εἰς τὴν ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδη κατάστασιν. Ἀπὸ ἀπόψεως δονητικῆς ἐνεργείας δυνάμεθα ἐπίσης νὰ θεωρήσωμεν ὅτι τὸ πλεῖστον τῶν μορίων εὑρίσκεται εἰς δονητικῶς θεμελιώδεις καταστάσεις. Ἀλλὰ πρέπει νὰ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν ὅτι τὸ μόριον δύναται νὰ ἐκτελέσῃ πολλὰς κανονικὰς δονήσεις καὶ ὅτι εἰς ἑκάστην ἐξ αὐτῶν ἀντιστοιχεῖ μία δονητικῶς θεμελιώδης κατάστασις, εἰς τὴν ὁποίαν ὁ ἀντίστοιχος δονητικὸς κβαντικὸς ἀριθμός, v_i, ἔχει τὴν τιμὴν μηδέν. Εἰς διαγράμματα, ὡς τὸ σχῆμα 84, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ παρασταθῇ ἡ ἐνέργεια τοῦ μορίου, εἰμὴ μόνον ὡς συνάρτησις μιᾶς κανονικῆς συντεταγμένης (βλ. § **4**). Ἐπειδὴ δὲ εἰς ἑκάστην κανονικὴν δόνησιν τοῦ μορίου ἀντιστοιχεῖ μία κανονικὴ συντεταγμένη, πρέπει νὰ φανταστῶμεν ἰσάριθμα διαγράμματα, ὡς τὸ σχ. 84, πρὸς παράστασιν τῆς ἠλεκτρονιακῶς θεμελιώδους καταστάσεως. Ἓν ἕκαστον ἐξ αὐτῶν θὰ παριστᾷ τὴν ἐνέργειαν τοῦ μορίου κατὰ τὴν διάρκειαν μιᾶς συγκεκριμένης κανονικῆς δονήσεως. Κατὰ συνέπειαν, τὰ ἐκ τοῦ σχ. 84 πορίσματα

---

* Εἰς τοιαύτην περίπτωσιν ἀντὶ τοῦ φάσματος Raman λαμβάνομεν τὸ φάσμα φθορισμοῦ.

ἰσχύουν ἀντιστοίχως καὶ διὰ τὰς λοιπὰς κανονονικὰς δονήσεις τοῦ μορίου.



Σχ. 84. Διέγερσις καὶ ἀποδιέγερσις τοῦ μορίου πρὸς παραγωγὴν ζεύγους γραμμῶν, Stokes καὶ ἀντι - Stokes, εἰς τὸ φάσμα Raman. Ἠλεκτρονιακαὶ καταστάσεις: X = θεμελιώδης καὶ B = διηγερμένη. Δ = διεγείρουσα συχνότης. Συχνότητες γραμμῶν Raman: R = Rayleigh, S = Stokes καὶ A — S = Ἀντι - Stokes.

Παρατηροῦμεν, λοιπόν, ὅτι ἡ διεγείρουσα ἀκτινοβολία θὰ ἀνεύρῃ τὰ μόρια, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον εὑρισκόμενα εἰς τὰς στάθμας δονητικῆς ἐνεργείας μὲ $v_i = 0$ καὶ θὰ διεγείρῃ ταῦτα μέχρις ὡρισμένου ἐνεργειακοῦ ὕψους ἀντιστοιχοῦντος εἰς μὴ μόνιμον κατάστασιν τοῦ μορίου. Ἐξ αὐτῆς τῆς καταστάσεως τὸ μόριον ἐπανέρχεται ἀμέσως εἰς μίαν μόνιμον κατάστασιν, ἡ ὁποία εἶναι δυνατὸν καὶ πολὺ πιθανὸν νὰ εἶναι ἡ ἀρχική. Τότε τὸ μόριον θὰ ἐκπέμψῃ πρὸς τυχοῦσαν κατεύθυνσιν ἓν φωτόνιον ἴσης ἐνεργείας καί, ἑπομένως, ἴσης συχνότητος. Ἡ σκέ-

δασις αὕτη προκαλεῖ τὴν γραμμὴν Rayleigh. Εἶναι ὅμως δυνατὸν τὸ μόριον νὰ ἐπανέλθῃ εἰς δονητικὴν κατάστασιν μὲ ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς ἀρχικῆς δηλ. εἰς κατάστασιν μὲ $v = 1$. Τότε θὰ ἐκπέμψῃ ἀκτινοβολίαν μικροτέρας ἐνεργείας, δηλ. συχνότητος μικροτέρας τῆς διεγειρούσης. Αὕτη θὰ ἐμφανισθῇ ὡς μία γραμμὴ Stokes, εἶναι δὲ προφανὲς ὅτι ἡ διαφορὰ ἐνεργείας τῆς γραμμῆς Stokes ἀπὸ τὴν τῆς διεγειρούσης θὰ ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν δονητικῆς ἐνεργείας τῶν καταστάσεων μὲ $v_i = 0$ καὶ $v_i = 1$. Γνωρίζομεν δὲ ὅτι, ἡ διαφορὰ αὕτη ἐνεργείας, ἐκφραζομένη εἰς cm^{-1} ἰσοῦται μὲ τὴν συχνότητα τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς δονήσεως τοῦ μορίου εἰς τὰς αὐτὰς μονάδας. Ἀναλόγως ὅλαι αἱ ἐμφανιζόμεναι γραμμαὶ Stokes ἀντιστοιχοῦν ἑκάστη εἰς μίαν κανονικὴν δόνησιν τοῦ μορίου.

Εἶναι προφανὲς ὅτι ἡ ἑρμηνεία τῶν γραμμῶν ἀντι-Stokes εἶναι ἀνάλογος. Ἡ διεγείρουσα ἀκτινοβολία θὰ ἀνεύρῃ ὀλίγα μόρια ἤδη διηγερμένα δονητικῶς, λόγῳ τῶν θερμικῶν κινήσεων. Ἡ ἀποδιέγερσις θὰ ἐπαναφέρῃ ταῦτα εἴτε εἰς τὴν ἀρχικὴν δονητικὴν κατάστασιν $v_i = 1$, ὁπότε ἐκπέμπεται συχνότης Rayleigh, ἤ, ὅπερ κατὰ πολὺ πιθανότερον, εἰς τὴν κατάστασιν μὲ $v_i = 0$. Ἀλλὰ τότε ἡ σκεδαζομένη ἀκτινοβολία θὰ ἔχῃ ἐνέργειαν μεγαλυτέραν τῆς διεγειρούσης (ἡ διαφορὰ θὰ εἶναι πάλιν ἴση μὲ τὴν ἐνέργειαν ἢ συχνότητα δονήσεως) καὶ θὰ ἐμφανισθῇ ὡς γραμμὴ ἀντι-Stokes. Τὸ ὅτι ἡ γραμμὴ αὕτη ἐμφανίζεται μὲ ἔντασιν κατὰ πολὺ μικροτέραν τῆς ἀντιστοίχου γραμμῆς Stokes προκύπτει ἀβιάστως ἐκ τοῦ ὅτι ἡ διεγείρουσα ἀκτινοβολία εὑρίσκει ἐλάχιστον μόνον ποσοστὸν τῶν μορίων εἰς κατάστασιν ἤδη δονητικῶς διηγερμένην.

Ἡ ὡς ἄνω ἑρμηνεία τῶν γραμμῶν Stokes καὶ ἀντι-Stokes τοῦ φάσματος Raman εἶναι, ἴσως, ἐπαρκὴς ὡς πρὸς τὴν συχνότητα ἐμφανίσεως αὐτῶν. Ἀλλὰ δὲν δίδει ἀπάντησιν εἰς τὸ ἐρώτημα διατὶ ὡρισμέναι ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεων τοῦ μορίου εἶναι ἀνενεργοὶ εἰς τὸ φάσμα Raman, δηλ. δὲν προκαλοῦν τὴν γραμμὴν Stokes (καὶ ἀντι-Stokes) εἰς τὴν ἀναμενομένην συχνότητα. Εἰς τὸ πρόβλημα αὐτὸ εἶναι ἀφιερωμένη ἡ ἑπομένη παράγραφος.

9. Πολωσιμότης καὶ Raman-ἐνεργότης.

Κλασσικῶς τὸ φάσμα Raman δύναται νὰ ἑρμηνευθῇ ὡς ὀφειλόμενον εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς πολωσιμότητος τοῦ μορίου κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεώς του.

Τὸ μόριον, εἴτε ἔχει εἴτε δὲν ἔχει ἠλεκτρικὴν διπολικὴν ροπήν, θὰ

ἀναπτύξῃ τοιαύτην, ἐὰν εὑρεθῇ ἐντὸς ἠλεκτρικοῦ πεδίου, λόγῳ ἕλξεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ του νέφους, ἀφ' ἑνὸς καὶ τῶν πυρήνων, ἀφ' ἑτέρου, κατ' ἀντιθέτους διευθύνσεις, κατὰ τὸ γνωστὸν φαινόμενον τῆς ἠλεκτρίσεως ἐξ ἐπιδράσεως *. Ἂν καὶ ἡ διεύθυνσις τοῦ οὕτω δημιουργουμένου ἠλεκτρικοῦ διπόλου γενικῶς δὲν συμπίπτει μὲ τὴν τοῦ ἠλεκτρικοῦ πεδίου, δυνάμεθα, εἰς πρώτην προσέγγισιν, νὰ θεωρήσωμεν ὅτι τὸ μέγεθος αὐτοῦ, μ, εἶναι ἀνάλογον τῆς ἐντάσεως τοῦ πεδίου, E.

$$\mu = aE \tag{25}$$

Ὁ συντελεστὴς ἀναλογίας a ὀνομάζεται πολωσιμότης, ἐκφράζει δὲ τὴν εὐκολίαν μετὰ τῆς ὁποίας τὸ ἠλεκτρονιακὸν νέφος δύναται νὰ μετακινηθῇ ὡς πρὸς τὸ πλέγμα τῶν πυρήνων, ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν ἠλεκτρικοῦ πεδίου.

Ἐὰν τὸ μόριον φωτισθῇ διὰ μονοχρωματικῆς ἀκτινοβολίας συχνότητος ν_0, τὸ ἐπ' αὐτοῦ ἐπιδρῶν ἠλεκτρικὸν πεδίον εἶναι ἐναλλασσόμενον

$$E = E_0 \cdot sin(2\pi\nu_0 t) \tag{26}$$

καί, κατὰ τὴν (25), τὸ ἐπαγόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον πάλλεται μετὰ τῆς αὐτῆς συχνότητος. Ἐκπέμπει, ἑπομένως, πρὸς κάθετον διεύθυνσιν ἀκτινοβολίαν τῆς αὐτῆς συχνότητος, ν_0. Οὕτως ἑρμηνεύεται ἡ σκέδασις κατὰ Rayleigh, ἡ ὁποία παρατηρεῖται εἰς ὅλα ἀνεξαιρέτως τὰ μόρια. Ἡ σκέδασις αὕτη θὰ ἦτο ἡ μόνη συνιστῶσα εἰς τὸ φάσμα Raman, ἐὰν ἡ πολωσιμότης, a, παρέμενε σταθερά.

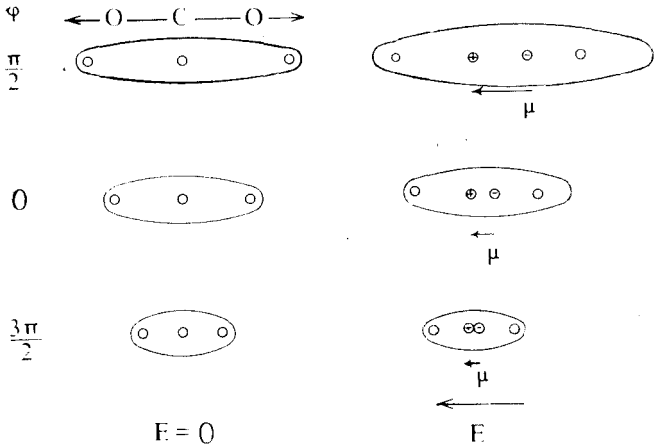
Ἡ πολωσιμότης ὅμως τοῦ μορίου μεταβάλλεται κατὰ τὴν διάρκειαν ὡρισμένων ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεών του. Ὡς παράδειγμα, ἂς παρακολουθήσωμεν τί συμβαίνει κατὰ τὴν συμμετρικὴν δόνησιν τάσεως τοῦ CO_2. Εἰς τὸ σχῆμα 85 φαίνεται σχηματικῶς ἡ κατανομὴ τῶν φορτίων (πυρήνων καὶ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους) κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεως, εἰς τρεῖς φάσεις αὐτῆς, ἀριστερὰ μὲν ἄνευ, δεξιὰ δὲ παρουσίᾳ ἠλεκτρικοῦ πεδίου. Πρὸς ἁπλούστευσιν ὑποθέτομεν ὅτι ἡ ἔντασις E παραμένει σταθερὰ καὶ ἔχει διεύθυνσιν τὴν τοῦ ἄξονος τοῦ μορίου.

Εἰς τὴν θέσιν ἰσορροπίας ($\varphi = 0$) τὸ ἠλεκτρικὸν πεδίον προκαλεῖ μετατόπισιν τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους ** καὶ ἐμφάνισιν διπολικῆς ροπῆς συμφώνως πρὸς τὴν σχέσιν (25). Ἀλλ' εἶναι προφανὲς ὅτι κατὰ τὰς δύο ἀκραίας φάσεις τῆς δονήσεως, ἤτοι τὴν τῆς μεγίστης καὶ ἐλα-

---

* Κ. Δ. Ἀλεξοπούλου, «Γενικὴ Φυσική, ΙΙ Ἠλεκτρισμός», 3η Ἔκδ. Ἀθῆναι (1959), σελ. 22.

** Αὕτη, εἰς τὸ παρὸν παράδειγμα, θὰ γίνῃ ἐπίσης παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ μορίου, λόγῳ συμμετρίας.



Σχ. 85. Μεταβολὴ πολωσιμότητος κατὰ τὴν διάρκειαν κανονικῆς δονήσεως. φ = φάσις.

χίστης ἐκτάσεως τοῦ μορίου, θὰ εἶναι διαφορετικὴ ἡ εὐκολία μετατοπίσεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ νέφους καί, ἑπομένως, διὰ τὴν αὐτὴν τιμὴν τῆς E θὰ ἔχῃ διάφορον τιμὴν ἡ μ, μεγίστην καὶ ἐλαχίστην ἀντιστοίχως. Τοῦτο δυνάμεθα νὰ ἐκφράσωμεν, ἐὰν θεωρήσωμεν τὸν συντελεστὴν ἀναλογίας τῆς (25) ὡς περιοδικὴν συνάρτησιν τοῦ χρόνου μὲ συχνότητα τὴν τῆς ὑπὸ μελέτην κανονικῆς δονήσεως, ν_1.

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \cdot sin(2\pi\nu_1 t) \tag{27}$$

Ἑπομένως κατὰ τὸν φωτισμὸν τοῦ δονουμένου μορίου τὸ ἐπαγόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον, (25), μεταβάλλεται χρονικῶς λόγῳ μεταβολῆς ἀφ' ἑνὸς μὲν τῆς E (κατὰ τὴν (26)), ἀφ' ἑτέρου δὲ τῆς α (κατὰ τὴν (27)):

$$\mu = [\alpha_0 + \beta \cdot sin\,(2\pi\nu_1 t)]\, E_0 \cdot sin(2\pi\nu_0 t) \tag{28}$$

Ἡ (28) μετασχηματίζεται * εἰς

$$\mu = \alpha_0 E_0 sin\,(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\beta E_0 cos(2\pi(\nu_0 - \nu_1)t)$$

$$- \frac{1}{2}\beta E_0 cos(2\pi(\nu_0 + \nu_1)t) \tag{29}$$

---

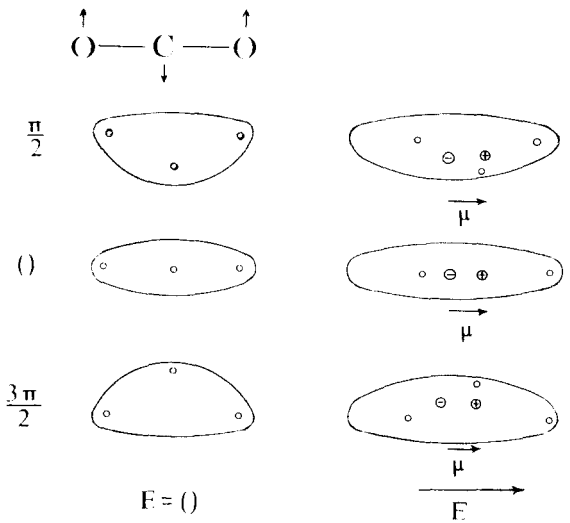
* Ἐὰν ληφθῇ ὑπ' ὄψιν ἡ γνωστὴ τριγωνομετρικὴ σχέσις:

$$\sin A \cdot \sin B = \frac{1}{2}\left[\cos\,(A - B) - \cos(A + B)\right]$$

Ἐκ τῆς (29) συνάγομεν ὅτι τὸ ἐπαγόμενον ἠλεκτρικὸν δίπολον εἶναι ἡ συνισταμένη τριῶν συνιστωσῶν, ἑκάστη τῶν ὁποίων ἐναλλάσσεται μὲ διαφορετικὴν συχνότητα: ἡ πρώτη ἔχει τὴν συχνότητα τῆς διεγειρούσης ἀκτινοβολίας καὶ δίδει, εἰς τὸ φάσμα, τὴν γραμμὴν Rayleigh. Ἀντιστοίχως δέ, ἡ δευτέρα συνιστῶσα, μὲ συχνότητα $\nu_0 - \nu_1$, δίδει τὴν γραμμὴν Stokes καὶ ἡ τρίτη τὴν γραμμὴν ἀντι - Stokes.

Κατὰ συνέπειαν, διὰ νὰ ἐμφανισθῇ ἡ γραμμὴ Stokes (καὶ ἡ ἀντίστοιχος ἀντι - Stokes) δὲν ἀρκεῖ τὸ μόριον νὰ ἔχῃ πολωσιμότητα σταθεράν, $\alpha = \alpha_0$. Αὕτη πρέπει νὰ μεταβάλλεται κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς δονήσεως, δηλ. ἡ β εἰς τὴν (27) πρέπει νὰ εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός. Τοῦτο, ὅμως, δὲν συμβαίνει εἰς ὅλας τὰς κανονικὰς δονήσεις.

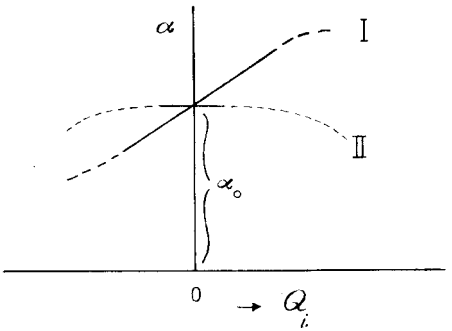
Ὡς παράδειγμα δονήσεως κατὰ τὴν ὁποίαν ἡ πολωσιμότης παραμένει σταθερά, δυνάμεθα νὰ χρησιμοποιήσωμεν τὴν δευτέραν κανονικὴν δόνησιν τοῦ αὐτοῦ μορίου CO_2. Τὸ σχῆμα 86, ἀκριβῶς ἀνάλογον τοῦ 85, δεικνύει ὅτι κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς δονήσεως κάμψεως τοῦ CO_2, ἡ εὐκολία μετακινήσεως τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ του νέφους, παραλλήλως πρὸς τὸν ἄξονα τοῦ μορίου, δὲν μεταβάλλεται οὐσιωδῶς. Πρέπει μάλιστα νὰ παρατηρήσωμεν ὅτι καὶ ἐὰν ἀκόμη θεωρήσωμεν ὅτι ἡ τιμὴ



Σχ. 86. Κανονικὴ δόνησις μὴ προκαλοῦσα μεταβολὴν πολωσιμότητος.

τῆς μ εἰς τὴν φάσιν $\pi/2$ δὲν εἶναι ἀκριβῶς ἴση μὲ τὴν τιμήν της εἰς τὴν φάσιν μηδέν, τοῦτο δὲν ἔχει σημασίαν. Διότι ἡ μ, προφανῶς, πρέπει νὰ

ἔχῃ τὴν αὐτὴν τιμὴν εἰς τὰς ἀκραίας φάσεις, $\pi/2$ καὶ $3\pi/2$. Ἐὰν δὲ φαντασθῶμεν τὴν μ ὡς συνάρτησιν τῆς παραμορφώσεως πρέπει, ὡς ἐκ τούτου, νὰ ἀναμένωμεν μίαν καμπύλην, ὡς ἡ II τοῦ σχήματος 87, εἰς τὸ ὁποῖον ἡ παραμόρφωσις τοῦ μορίου ἐκφράζεται διὰ τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς συντεταγμένης. Ἀντὶ τῆς μ δίδεται ὁ λόγος $\alpha = \mu/E$, τῆς E ὑποτιθεμένης σταθερᾶς. Ἡ καμπύλη II, διὰ μικρὸν πλάτος δονήσεως εἶναι εὐθεῖα, ἐκφράζουσα ὅτι $\alpha = \alpha_0 =$ σταθ. Ἡ καμπύλη I ἀντιστοιχεῖ εἰς ἐνεργὸν δόνησιν ὡς ἡ τοῦ σχ. 85.



Σχ. 87. Ἡ πολωσιμότης ὡς συνάρτησις τῆς ἀντιστοίχου κανονικῆς συντεταγμένης, δονήσεως (I) ἐνεργοῦ καὶ (II) ἀνενεργοῦ εἰς τὸ φάσμα Raman.

Εἰς περιπτώσεις ἁπλῶν μορίων εἶναι πολλάκις εὔκολον νὰ διακρίνωμεν, δι' ἁπλῶν συλλογισμῶν ὡς εἰς τὰ σχήματα 85 καὶ 86, ἐὰν μία κανονικὴ δόνησις συνεπάγεται μεταβολὴν τῆς πολωσιμότητος ἢ ὄχι. Ἐπὶ παραδείγματι, καὶ ἡ τρίτη δόνησις τοῦ CO_2 (σχ. 74) δύναται νὰ προβλεφθῇ ὡς ἀνενεργὸς εἰς τὸ Raman, διότι κατ' αὐτὴν ὅ,τι κερδίζει τὸ μόριον εἰς πολωσιμότητα λόγῳ ἐκτάσεως τοῦ ἑνὸς δεσμοῦ, τὸ χάνει λόγῳ βραχύνσεως τοῦ ἑτέρου.

Εἰς τὰς συνήθεις ὅμως περιπτώσεις πολυατομικῶν μορίων δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ προβλέψωμεν πόσαι ἐκ τῶν κανονικῶν δονήσεων ἀναμένονται ὡς ἐνεργοὶ εἰς τὸ φάσμα Raman ἢ εἰς τὸ ὑπέρυθρον ἢ εἰς ἀμφότερα, εἰμὴ μόνον δι' ἐφαρμογῆς τῶν μεθόδων τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων. Ἓν ἐκ τῶν πορισμάτων τῆς Θεωρίας ταύτης δύναται νὰ ἀναφερθῇ ἀπὸ τοῦδε:

Ὁ κανὼν τοῦ κέντρου συμμετρίας ἢ τοῦ ἀμοιβαίου ἀποκλεισμοῦ: Αἱ κανονικαὶ δονήσεις μορίου ἔχοντος κέντρον συμμετρίας δύνανται νὰ εἶναι ἐνεργοὶ εἴτε μόνον εἰς τὸ φάσμα Raman ἢ μόνον εἰς τὸ ὑπέρυθρον, ἀλλὰ οὐχὶ εἰς ἀμφότερα.

Ὁ κανὼν οὗτος, ὡς εἶναι εὐνόητον, ἀποτελεῖ πολλάκις πολυτιμότατον ὁδηγόν. Οὕτω, ἐὰν εἰς τὸ φάσμα δονήσεως μορίου ἀγνώστου συντάξεως διαπιστώσωμεν, ὅτι οὐδεμία ἐκ τῶν γραμμῶν Raman ἔχει συχνότητα δυναμένην νὰ ταυτισθῇ μὲ τὴν συχνότητα θεμελιώδους τινὸς ταινίας τοῦ ὑπερύθρου φάσματός του, συνάγομεν ὅτι τὸ ὑπὸ μελέτην μόριον ἔχει κέντρον συμμετρίας. Παράδειγμα μορίου ἔχοντος κέντρον συμμετρίας εἶναι τὸ CO_2 τοῦ ὁποίου τὰς κανονικὰς δονήσεις καὶ

τὴν ἐνεργότητα αὐτῶν ἔχομεν ἤδη μελετήσει διεξοδικῶς (σχ. 74, 77, 85 καὶ 86). Ἐνθυμούμεθα δὲ ὅτι διεπιστώσαμεν ὅτι ἡ μὲν συμμετρικὴ δόνησις τάσεως αὐτοῦ (ν_1) εἶναι ἐνεργὸς μόνον εἰς τὸ φάσμα Raman, αἱ δὲ ἕτεραι δύο μόνον εἰς τὸ ὑπέρυθρον.

10. Περιστροφικὸν φάσμα Raman.

Ἐὰν ἡ μελετωμένη οὐσία εἶναι ἀέριος, εἰς τὸ φάσμα Raman αὐτῆς, πλὴν τῶν γραμμῶν Stokes καὶ ἀντι-Stokes, εἶναι δυνατόν, ὑπὸ ἐξαιρετικῶς εὐνοϊκὰς συνθήκας, νὰ διαπιστώσωμεν λίαν πλησίον τῆς ἰσχυροτάτης γραμμῆς Rayleigh καὶ ἑκατέρωθεν αὐτῆς μίαν σειρὰν ἀσθενῶν γραμμῶν, αἱ ὁποῖαι συνιστοῦν τὸ περιστροφικὸν φάσμα Raman τῆς οὐσίας. Ἐκ τῆς διαφορᾶς συχνότητος μεταξὺ τῶν γραμμῶν αὐτῶν εἶναι δυνατὸν νὰ ὑπολογισθῇ ἡ ροπὴ ἀδρανείας τοῦ μορίου διὰ μεθόδων ἀναλόγων πρὸς τὰς ἐφαρμοζομένας εἰς τὴν μελέτην τῆς περιστροφικῆς ὑφῆς δονητικῶν ταινιῶν (§ **6**).

Ἡ ἑρμηνεία τοῦ περιστροφικοῦ φάσματος Raman εἶναι ἀνάλογος τῆς τοῦ δονητικοῦ φάσματος. Πλὴν ὅμως, ἡ σημασία του εἶναι ἀσυγκρίτως μικροτέρα, λόγῳ τῶν μεγάλων τεχνικῶν δυσχερειῶν εἰς τὰς ὁποίας προσκρούει ἡ παρατήρησίς του. Ἰδιαιτέραν ἀξίαν ἔχει τοῦτο εἰς τὴν περίπτωσιν ὁμοπυρηνικοῦ διατομικοῦ μορίου (ὡς π.χ. O_2, N_2 κλπ.). Ὡς γνωστόν, τοιοῦτον μόριον δὲν ἐμφανίζει καθαρὸν περιστροφικὸν φάσμα (ἄπω ὑπέρυθρον) ἢ δονητικὸν τοιοῦτον (ἐγγὺς ὑπέρυθρον). Ἔχει, ὅμως, περιστροφικὸν φάσμα Raman.

11. Ἡ διερεύνησις τῆς δομῆς τοῦ μορίου βάσει τοῦ δονητικοῦ φάσματος.

Ἓν ἐκ τῶν κυριωτέρων μελημάτων τῆς Θεωρητικῆς Χημείας εἶναι ὁ προσδιορισμὸς ὅσο τὸ δυνατὸν περισσοτέρων λεπτομερειῶν τῆς συντάξεως καὶ δομῆς τῶν μορίων.

Ἡ μελέτη τῆς δομῆς ἑνὸς μορίου συνίσταται εἰς ἀπάντησιν εἰς συνήθως πολλὰ ἐρωτήματα (π.χ. εἶναι τὸ μόριον ἐπίπεδον; ἔχει κέντρον συμμετρίας; κλπ. κλπ.). Εἰς τὴν τοιαύτην ἔρευναν τῆς μοριακῆς δομῆς ἡ φασματοσκοπία δύναται νὰ συμβάλῃ ἀποτελεσματικῶς.

Εἰς τὴν § **1** τοῦ παρόντος κεφαλαίου, εἴδομεν ὅτι ἤδη ἐκ τοῦ καθαροῦ περιστροφικοῦ φάσματος δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν ἐὰν τὸ μόριον ἔχῃ μόνιμον διπολικὴν ροπὴν ἢ ὄχι, ἐὰν εἶναι εὐθύγραμμον ἢ συμ-

μετρικὸς στρόβος κλπ. Εἴδομεν ἐπίσης πῶς δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν τὴν ροπὴν ἀδρανείας αὐτοῦ, τοὐλάχιστον ὡς πρὸς ἕνα ἄξονα καὶ πῶς, ἐξ αὐτῆς, νὰ ὑπολογίσωμεν μήκη καὶ γωνίας δεσμῶν, χρησιμοποιοῦντες καὶ τὴν μέθοδον τῆς ἰσοτοπικῆς ὑποκαταστάσεως. Ἀνάλογα δεδομένα εἴδομεν ἐπίσης ὅτι δυνάμεθα νὰ συναγάγωμεν καὶ ἐκ τῆς περιστροφικῆς ὑφῆς τῶν δονητικῶν ταινιῶν τῆς οὐσίας εἰς τὸ ἐγγὺς ὑπέρυθρον (σελ. 313 - 316).

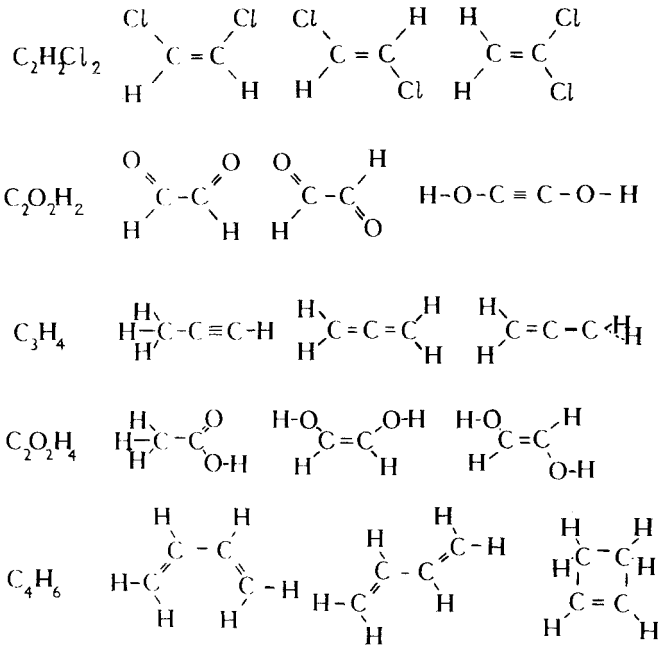
Αἱ ἐκ τοῦ δονητικοῦ φάσματος πληροφορίαι δὲν εἶναι ὀλιγότερον ἀξιόλογοι. Εἰς ἀγνώστου συντάξεως πολύπλοκα ὀργανικὰ μόρια τὸ φάσμα τοῦτο δύναται νὰ ἀποκαλύψῃ τὴν ὕπαρξιν ἐν τῷ μορίῳ ὡρισμένων χαρακτηριστικῶν δομικῶν ὁμάδων. Ἀλλ' ἐπειδὴ τοῦτο γίνεται βάσει ἐμπειρικῶν, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, κανόνων, ὡς θὰ ἴδωμεν κατωτέρω, προηγουμένως ἂς ἴδωμεν πῶς δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ φάσμα δονήσεως εἰς τὴν περίπτωσιν ἁπλουστέρων μορίων.

Ἐὰν τὸ μόριον συνίσταται ἐκ σχετικῶς μικροῦ ἀριθμοῦ ἀτόμων, τὴν σύνταξιν αὐτοῦ δυνάμεθα νὰ προσδιορίσωμεν ὡς ἑξῆς: Πρῶτον καταστρώνομεν ὅλους τοὺς δυνατούς, ἢ τουλάχιστον ὅλους τοὺς πιθανούς, συντακτικοὺς τύπους. Ὀλίγα παραδείγματα ὑποτιθεμένων συντακτικῶν τύπων, διὰ μόρια τῶν ὁποίων ὁ μοριακὸς τύπος εἶναι γνωστός, φαίνονται εἰς τὸ σχ. 88. Ἐν συνεχείᾳ δι' ἕκαστον ἐξ αὐτῶν σημειοῦμεν πόσαι ἐκ τῶν κανονικῶν του δονήσεων προβλέπονται θεωρητικῶς ὡς ἐνεργοὶ εἰς τὸ ὑπέρυθρον ἢ εἰς τὸ Raman ἢ εἰς ἀμφότερα, ὡς ἐπίσης καὶ τὸ εἶδος ἑκάστης, π.χ. ἐὰν εἶναι δόνησις τάσεως ἢ κάμψεως, παράλληλος ἢ κάθετος κλπ. Οὕτω, δι' ἕκαστον ἐκ τῶν θεωρουμένων συντακτικῶν τύπων ἔχομεν ἓν θεωρητικῶς προβλεπόμενον δονητικὸν φάσμα. Ἐν τέλει διὰ παραβολῆς τῶν θεωρητικῶν μὲ τὸ πράγματι παρατηρούμενον φάσμα δυνάμεθα νὰ ἀποφανθῶμεν ὡς πρὸς τὸν πραγματικὸν συντακτικὸν τύπον τῆς ὑπὸ μελέτην οὐσίας.

Ἡ θεωρητικὴ πρόβλεψις τοῦ φάσματος δονήσεως γίνεται ἐπὶ τῇ βάσει τῶν στοιχείων συμμετρίας τοῦ θεωρουμένου συντακτικοῦ τύπου καὶ τῇ βοηθείᾳ πορισμάτων τῆς Θεωρίας τῶν Ὁμάδων.

Ἐν συνεχείᾳ ἐκ τῶν συχνοτήτων τοῦ φάσματος, τὰς ὁποίας οὕτω θὰ ἔχωμεν ταυτίσει μὲ τὰς συχνότητας τῶν ἀντιστοίχων κανονικῶν δονήσεων, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὰς ἐνδομοριακὰς σταθερὰς δυνάμεων τάσεως καὶ κάμψεως.

Ἁπλᾶ ἀνόργανα καὶ ὀργανικὰ μόρια ἔχοντα ἕστω καὶ ἓν μόνον στοιχεῖον συμμετρίας, μελετῶνται διὰ τῆς ὡς ἄνω σκιαγραφηθείσης μεθόδου. Εἰς πολύπλοκα, ὅμως, μόρια ἡ παντελὴς ἔλλειψις συμμετρίας καθιστᾷ ἀδύνατον τὴν διάκρισιν τῶν κανονικῶν δονήσεων εἰς εἴδη καὶ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ταύτης. Ἀλλὰ τότε ἐμφανίζεται μία ἄλλη



Σχ. 88. Παραδείγματα συντακτικῶν καὶ στερεοχημικῶν τύπων δυναμένων νὰ διακριθοῦν ἐπὶ τῇ βάσει τοῦ δονητικοῦ φάσματος. Ἀριστερὰ φαίνεται ὁ κοινὸς μοριακὸς τύπος.

ὄψις τῆς χρησιμότητος τοῦ φάσματος δονήσεως, ὡς κατωτέρω.

Ἔχει παρατηρηθῆ ὅτι τὰς κανονικὰς δονήσεις πολυπλόκου τινὸς μορίου δυνάμεθα νὰ διακρίνωμεν εἰς δύο κατηγορίας. Εἰς τὴν πρώτην ὑπάγονται αἱ δονήσεις κατὰ τὰς ὁποίας ὅλα σχεδὸν τὰ ἄτομα τοῦ μορίου ἀπομακρύνονται ἐκ τῆς θέσεως ἰσορροπίας των περίπου ἐξ ἴσου. Αὗται ὀνομάζονται σκελετικαὶ δονήσεις καθόσον ἡ συχνότης αὐτῶν εἶναι χαρακτηριστικὴ τοῦ σκελετοῦ τοῦ μορίου. Αἱ σκελετικαὶ αὐταὶ συχνότητες ἐμφανίζονται εἰς τὸ ὑπέρυθρον φάσμα ὡς ταινίαι εἰς τὴν περιοχὴν μέσων συχνοτήτων 700 – 1400 cm^{-1}.

Εἰς τὴν δευτέραν κατηγορίαν ὑπάγονται αἱ δονήσεις κατὰ τὰς ὁποίας ἐνῷ τὸ κύριον σῶμα τοῦ μορίου ὑφίσταται μηδαμινὴν παραμόρφωσιν, μία μικρὰ περιοχὴ αὐτοῦ, ἤτοι μία ὁμὰς ἀτόμων (—O—H, —CH_3, —NH_2 κλπ.) ὑφίσταται σχετικῶς μεγάλην παραμόρφωσιν. Αἱ δονήσεις αὗται ὀνομάζονται ὁμαδικαί, ἡ δὲ συχνότης των εἶναι χαρακτηριστικὴ ὄχι τοῦ ὑπ' ὄψιν μορίου, ἀλλὰ τῆς ὑπ' ὄψιν ὁμάδος ἀτόμων. Δηλ. διαφορετικὰ μόρια (ἀλλὰ πάντως ὀγκώδη) ἔχοντα τὴν αὐτὴν χαρακτηριστικὴν ὁμάδα ἐμφανίζουν εἰς τὸ ὑπέρυθρον μίαν ταινίαν,

ἢ ὀλίγας τοιαύτας, εἰς τὴν αὐτὴν πάντοτε συχνότητα μὲ μικρὰς μόνον διαφορὰς ἀπὸ μορίου εἰς μόριον.

Αἱ δονήσεις χαρακτηριστικῶν ὁμάδων ἀποτελουμένων ἐξ ἐλαφρῶν ἀτόμων (H, C, N, O) ἀνευρίσκονται γενικῶς εἰς τὴν περιοχὴν μεγάλων συχνοτήτων, ἐνῷ ὁμάδες περιέχουσαι βαρύτερα ἄτομα (π.χ. ἀλογόνα) ἔχουν δονήσεις συχνότητος κάτω τῶν 700 cm^{-1}. Ὀλίγα παραδείγματα συχνοτήτων χαρακτηριστικῶν ὁμάδων φαίνονται εἰς τὸν Πίνακα 89.

Εἰς τὴν Βιβλιογραφίαν ὑπάρχουν * ἐκτεταμένοι πίνακες περιλαμβάνοντες ὅλας τὰς χαρακτηριστικὰς ὁμάδας ἀτόμων κατὰ σειρὰν συχνότητος δονήσεως. Οἱ πίνακες αὐτοὶ ἔχουν, βεβαίως, συνταχθῆ ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ἐμπειρικῶς, δηλ. διὰ παραβολῆς τῶν φασμάτων (ὑπερύθρων καὶ Raman) ἑνὸς μεγάλου πλήθους οὐσιῶν γνωστῆς συντάξεως. Ἡ χρησιμότης των, ὅμως, εἶναι προφανής: Ἐκ τῶν χαρακτηριστικῶν συχνοτήτων τοῦ φάσματος δονήσεως μιᾶς οὐσίας ἀγνώστου συντάξεως εἶναι δυνατὸν νὰ διαπιστωθῇ ἡ ὕπαρξις τῶν ἀντιστοίχων ὁμάδων εἰς τὸ μόριόν της.

Μερικαὶ ἐκ τῶν παρατηρουμένων κανονικοτήτων δύνανται νὰ ἑρμηνευθοῦν κατὰ τρόπον ἡμιποσοτικόν. Ἐπὶ παραδείγματι παρατηροῦνται δονήσεις κατὰ τὰς ὁποίας δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι ἓν μόνον ἄτομον δονεῖται ὡς γραμμικὸς ἁρμονικὸς ταλαντωτής, ἐνῷ τὸ κύριον σῶμα τοῦ μορίου παραμένει ἀκίνητον. Ἐὰν ἡ μάζα τοῦ ἀτόμου αὐτοῦ εἶναι m καὶ ὁ χημικός του δεσμὸς μὲ τὸ μόριον ἔχει σταθερὰν δυνάμεως k, γνωρίζομεν (ἐκ τοῦ προβλήματος τοῦ γραμμικοῦ ἁρμονικοῦ ταλαντωτοῦ, βλ. σελ. 20) ὅτι ἰσχύει ἡ σχέσις $k = 4\pi^2 m \nu^2$, ἤτοι ὅτι ἡ συχνότης τῆς δονήσεως, εἰς cm^{-1}, θὰ εἶναι

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{m}} \ cm^{-1} \tag{30}$$

Οὕτω, ἐὰν τὸ εἶδος τοῦ δεσμοῦ εἶναι παρόμοιον (δηλ. $k \cong$ σταθ.), ἡ αὔξησις τῆς μάζης τοῦ δονουμένου ἀτόμου προκαλεῖ ἐλάττωσιν τῆς συχνότητος, ὡς περίπου εἰς τὰς συχνότητας τῶν δεσμῶν C—F, C—Cl, C—Br, C—I. Αφ' ἑτέρου διὰ δεσμοὺς μεταξὺ τῶν αὐτῶν ἀτόμων (m = σταθ.), αὔξησις τῆς πολλαπλότητος τοῦ δεσμοῦ προκαλεῖ αὔξησιν τῆς συχνότητος λόγῳ ἀντιστοίχου αὐξήσεως τῆς σταθερᾶς k.

---

* Π.χ. βλ. Βιβλ. (36), σελ. 564 - 580.

Πίνακ 89. Παραδείγματα χαρακτηριστικῶν συχνοτήτων δονήσεως. (τ) = δόνησις τάσεως, (κ) = δόνησις κάμψεως.

Χαρακτηριστική ὁμάς	Συχνότης δονήσεως εἰς cm $^{-1}$		Εἶδος οὐσίας
—O—H	3610 – 3636 1340 – 1400	(τ) (κ)	Ἀλκοόλη
—NH_2	3530 3415	(τ)	Ἀμίδιον
—NH_2	3500 3400	(τ)	Ἀμίνη
—O—H	3520	(τ)	Καρβοξύλιον
≡C—H	3300 600 – 650	(τ) (κ)	Ἀκετυλενικὸν
=CH_2	3085 1080	(τ)	Αἰθυλενικὸν
C—H	3000 – 3100 700	(τ) (κ)	Ἀρωματικὸν
—CH_3	2962 2872 1460 1378	(τ) (τ) (κ) (κ)	Ἀλιφατικὸν
—CH_2—	2926 2853 1467 720	(τ) (τ) (κ) (κ)	Ἀλιφατικὸν
—S—H	2550 – 2600	(τ)	Ἀλκυλομερκαπτᾶναι
—C≡C—	2230 – 2300	(τ)	Διαλκυλακετυλένια
—C≡C—	2120	(τ)	Ἀλκυλακετυλένια
—C≡N	2250	(τ)	Νιτρίλιον
C=O	1650 – 1820	(τ)	Καρβονύλιον
H—O—H	1620	(κ)	Κρυστ. ὕδωρ
Ἀρωματικὸς δακτύλιος	1600 1490		

—C—N=O	1470 – 1560	(τ)	Νιτρωδοαλκύλιον
C—NO_2	1560 1350 880 610	(τ) (τ) (τ) (κ)	Νιτροπαραφῖναι
C—NO_2	1520 1350 850	(τ) (τ) (τ)	Ἄρωμ. νιτροενώσεις
—N=C=O	1420	(τ)	Ἰσοκυανικὸν ἀλκύλιον
—C—O—C—	1070 – 1150	(τ)	Αἰθὴρ
C—F C—Cl C—Br C—I	1000 – 1120 570 – 625 514 – 560 490 – 500	(τ) (τ) (τ) (τ)	Ἀλκυλαλογονίδια
—S=O	1050	(τ)	Ἀλκυλοσουλφοξείδια
—C—S—C—	600 – 750	(τ)	Διαλκυλοσουλφίδια
R—SO_2	1320 1145	(τ) (τ)	R = Ἀλκύλιον
—O—NO_2	560 – 610	(κ)	Νιτρικὸς ἐστὴρ