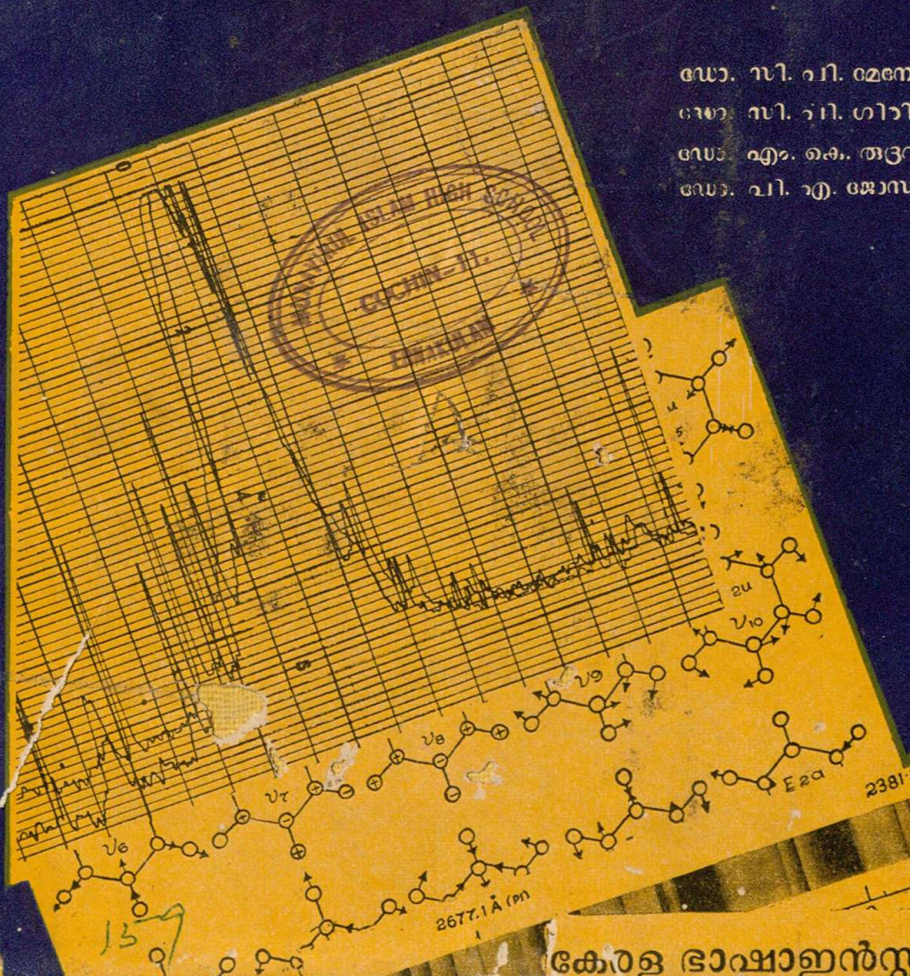
ആധുനിക സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി

ഡോ. സി. പി. മേനോൻ
ഡോ. സി. പി. ഗിരിജാവല്ലഭൻ
ഡോ. എം. കെ. തൃവാടിയർ
ഡോ. പി. എ. ജോസഫ്



കേരള ഭാഷാഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്

തന്മാത്രീയസ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി



കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്

6406

MUNAVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11
ERNAKULAM

MUNAVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

തന്മാത്രീയ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി

Malayalam

Thanmatriya Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy)

Authors:

Dr. C. P. Menon

Dr. C. P. Girijavallabhan

Dr. M. K. Rudra Warrier

Dr. P. A. Joseph

First Published: May 1974

Copies: 2000

Printed at:

Navayugom Press, Trivandrum-14

Price: Rs. 17-00

Publishers:

State Institute of Languages, Trivandrum.

© State Institute of Languages, Trivandrum—1974

Published by the State Institute of Languages, Kerala, Trivandrum under the Centrally sponsored scheme for production of books and literature in regional languages at the University level, of the Govt. of India, Ministry of Education and Social welfare (Department of culture), New Delhi.

SIL/ 302

തന്മാത്രീയ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി

ഡോ. സി. പി. മേനോൻ
ഡോ. സി. പി. ഗിരിജാവല്ലഭൻ
ഡോ. എം. കെ. രുദ്രവാരിയർ
ഡോ. പി. ഏ. ജോസഫ്



കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്
തിരുവനന്തപുരം

ജനറൽ എഡിറ്റർ

എൻ. വി. കൃഷ്ണവാരിയർ

ചീഫ് എഡിറ്റർ

പ്രൊ. സി. കെ. മൂസ്സത്

സാങ്കേതിക എഡിറ്റർ

ഡോ. സി. ജി. കർത്താ

ഡോ. എം. കെ. രുദ്രവാരിയർ

പരിശോധകൻ

ഡോ. എം. ജി. കൃഷ്ണപിള്ള

റീഡർ, കൊച്ചിൻ യൂണിവേഴ്സിറ്റി

ഒന്നാം പതിപ്പ് മേയ് 1974

അച്ചടി: നവയുഗം പ്രസ്, തിരുവനന്തപുരം-14

വില ക. 17.00

ആമുഖം

സർവകലാശാലാ നിലവാരത്തിലുള്ള പുസ്തകങ്ങൾ മലയാളത്തിൽ തയാറാക്കുന്നതിനു് ഒരു പദ്ധതി കേന്ദ്രഗവണ്മെണ്ടിന്റെ ധനസഹായത്തോടു കൂടി കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട് നടപ്പിലാക്കിക്കൊണ്ടിരിക്കുകയാണു്. ഈ പദ്ധതിയിലുൾപ്പെടുത്തിയാണു് തന്മാത്രീയസ്പെക്ടോസ്കോപ്പി എന്ന ഈ പുസ്തകം ഇപ്പോൾ പ്രസിദ്ധപ്പെടുത്തുന്നതു്.

തന്മാത്രകളുടെ ഘടന നിർണയിക്കുന്നതിനു് സ്പെക്ടോസ്കോപ്പീക്കുള്ള സ്ഥാനം അദ്വിതീയമാണു്. ബോണ്ടനീളം, വാലൻസ്കോണു് എന്നിവ കണക്കാക്കുന്നതിനു് മൈക്രോതരംഗസ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയും, തന്മാത്രയുടെ വലിപ്പവും സമമിതിയും പ്രവചിക്കുന്നതിനു് രാമനും ഇൻഫ്രാറെഡും മുഖ്യമായ പങ്കുവഹിക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോണിക ഘടന, ന്യൂക്ലിയസ്സുകളുടെ സ്വഭാവം എന്നിവയിലേക്കു വെളിച്ചം വീശുന്നതിനു് NMR, ESR ടെക്നിക്കുകളോടു കിടനിൽക്കുവാൻ മറ്റൊന്നുമില്ലതന്നെ. ലേസർ പ്രകാശത്തിന്റെ കണ്ടുപിടിത്തമായപ്പോഴേക്കും രാമൻ സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയുടെ പ്രശസ്തി വളരെ വർധിച്ചു. തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ച ഗണിത ക്രിയകൾ എളുപ്പമാക്കുന്നതിനു് ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തവും കമ്പ്യൂട്ടറുകളും രംഗത്തു പ്രവേശിച്ചതോടെ സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയുടെ വളർച്ച അദ്ഭുതപൂർവമായിത്തീർന്നു.

സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയിലുണ്ടായ ഈ വളർച്ചയുടെ ഒരു സംക്ഷിപ്ത ചിത്രം ഈ പുസ്തകത്തിൽ ദർശിക്കാം. ഗ്രന്ഥകർത്താക്കളായ ഡോ. സി. പി. മേനോൻ ഡോ. എം. കെ. രുദ്രവാരിയർ, ഡോ. സി. പി. ഗിരിജാവല്ലൻ, ഡോ. പി. എ. ജോസഫ് എന്നിവർ സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയിൽ ഗവേഷണം ചെയ്തിട്ടുള്ളവരാണു്. കൊച്ചിൻ യൂണിവേഴ്സിറ്റി റീഡറായ ഡോ. എം. ജി. കൃഷ്ണപിള്ള ഈ പുസ്തകത്തിന്റെ കൈയെഴുത്തുപ്രതി സനിഷ്കർഷം പരിശോധിച്ചു് ചില നിർദേശങ്ങളും കണക്കിലെടുത്തു് ആവശ്യമായ തിരുത്തലുകളും വരുത്തിയാണു് ഇതിപ്പോൾ പ്രസിദ്ധീകരിക്കുന്നതു്. മലയാളത്തിലെന്നല്ല, മറ്റു് ഇന്ത്യൻ ഭാഷകളിലൊന്നിലും സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയെ സംബന്ധിച്ചു് ഇത്രവിപുലമായി പരാമർശിക്കുന്ന പുസ്തകങ്ങൾ ഉണ്ടായിട്ടില്ലെന്നു തോന്നുന്നു.

ഈ പുസ്തകത്തിന്റെ കുറവുകളും കുറവുകളും ചൂണ്ടിക്കാണിക്കുന്നവരോടു് ഞങ്ങൾ കൃതജ്ഞരായിരിക്കും. സർഗാത്മകങ്ങളായ അത്തരം നിർദേശങ്ങൾ മെച്ചപ്പെട്ട ഒരു രണ്ടാം പതിപ്പു് തയാറാക്കുവാൻ സഹായകമായിരിക്കുമെന്നു പറയേണ്ടതില്ലല്ലോ.

എൻ. വി. കൃഷ്ണവാരിയർ
പ്രൊ. സി. കെ. മൂസ്സത്
ഡോ. എം. കെ. രുദ്രവാരിയർ
ഡോ. സി. ജി. കർത്താ

MUHAMMAD ALI HIGH SCHOOL
COCHIN-11.

ഗ്രന്ഥകർത്താക്കളുടെ മുഖവുര

തന്മാത്രകളെക്കുറിച്ചുള്ള സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ എല്ലാ വശങ്ങളും ഉൾക്കൊള്ളുന്ന ഒരു ഗ്രന്ഥമാണിതു്. ഇതിൽ ഡിഗ്രി ക്ലാസ്സുകളിലേക്കു് ഉപയോഗിച്ചു വരുന്ന ടെക്സ്റ്റു ബുക്കുകളുടെ മാതൃകയാണു് സ്വീകരിച്ചിരിക്കുന്നതു്. സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിലെ സാധാരണ സിലബസ്സു മുഴുവനും പ്രതിപാദ്യത്തിൽ ചേർത്തിട്ടുണ്ടു്. കൂടാതെ കുറേക്കൂടി വിപുലമായ തോതിൽ ഓരോ വിഷയവും കൈകാര്യം ചെയ്തിട്ടുള്ളതിനാൽ ജിജ്ഞാസുവായ വിദ്യാർഥിക്കു് ഭൗതിക ശാസ്ത്രത്തിലെ ഈ പ്രമുഖശാഖയുടെ ഉന്നത മേഖലകളിലേക്കു് ഒരു വീക്ഷണം നേടുവാനും കഴിയുന്നതാണു്. പ്രീഡിഗ്രിവരെ ഉള്ള ഗണിതവും ഭൗതികവും അധ്യേതാവിനു് പരിചിതമായിരിക്കുമെന്നു് സങ്കല്പിച്ചുകൊണ്ടു് ഇതു തയാറാക്കിയിരിക്കുന്നു.

പ്രത്യേക വിഷയങ്ങളുംകൊള്ളുന്ന അധ്യായങ്ങളും മറ്റധ്യായങ്ങളുമായി കെട്ടുപിണയാതെ കഴിയുന്നത്ര സ്വതന്ത്രമാക്കി നിർത്താൻ ശ്രമിച്ചിട്ടുണ്ടു്. ഇതിനർഥം, ഒരിടത്തു പറഞ്ഞ ചില കാര്യങ്ങളും വീണ്ടും സംക്ഷിപ്തമായിട്ടെങ്കിലും ആവർത്തിക്കേണ്ടി വന്നിട്ടുണ്ടെന്നാണു്. ചില ചിത്രങ്ങളും സമീകരണങ്ങളും കൂടി അങ്ങനെ ആവർത്തന വിധേയമായിക്കാണാം. പ്രത്യേക വിഷയങ്ങളും മാത്രം നോക്കേണ്ടി വരുന്ന വിദ്യാർഥിക്കു് പുസ്തകം മുഴുവൻ സനിഷ്കർഷം പരിശോധിക്കേണ്ട ക്ലേശം ലഘൂകരിക്കാൻ ഇതാവശ്യമാണെന്നു കരുതുന്നു.

ഈ ഗ്രന്ഥ നിർമാണത്തിനു് സഹായകമായിട്ടുള്ള പ്രമാണ ഗ്രന്ഥങ്ങളുടെ പേരുകളും അതാതു് അധ്യായത്തിന്റെ ഒടുവിൽ ചേർത്തിട്ടുണ്ടു്.

20 മാർച്ചു്, 1971

ഗ്രന്ഥകർത്താക്കളും

വിഷയവിവരം

അധ്യായം 1. ഉപക്രമം പേജ് 1

1.1 പൂർവ ചരിത്രം 1.2 ന്യൂട്ടന്റെ ഗവേഷണങ്ങൾ 1.2 പത്തൊമ്പതാം നൂറ്റാണ്ടിന്റെ സംഭാവനകൾ 1.4 തരംഗ ദൈർഘ്യമാനകം 1.5 വിദൃത് കാന്തിക സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വർഗീകരണം 1.6 പരിക്ഷേപണവും സ്പെക്ടോസ്കോപ്പും 1 7 തരംഗദൈർഘ്യം അളക്കുന്ന രീതി 1.8 പ്രകാശ സ്രോതസ്സുകൾ.

അധ്യായം 2. ദ്വി-അണുക തന്മാത്രകളുടെ ക്വാണ്ടം സംഖ്യകൾ പേജ് 34

2.1 ക്വാണ്ടം സംഖ്യകളുടെ പൊതുവിവരണം 2.2 കോണീയ സംവേഗങ്ങളുടെ യഗ്മന രീതികൾ 2.3 ദ്വി-അണുക തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണത്തിന്റെ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ 2.4 ഘൂർണനസ്പന്ദങ്ങളുടെ സിമട്രി സ്വഭാവവും അതിനോടനുബന്ധിച്ച സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളും 2.5 സമമിത പ്രതിസമമിത സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ 2.6 ഘൂർണന രേഖകളുടെ തീവ്രതയും ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ ചക്രണവും 2.7 Λ ടൈപ്പ് ദ്വി ദ്വേനം.

അധ്യായം 3. തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനവും ഘൂർണനവും—ചില പൊതുസങ്കൽപങ്ങൾ പേജ് 52

3.1 ഉപക്രമം. 3.2 തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനം. 3.3 തന്മാത്രയുടെ കമ്പനം. 3.4 അസരളാവർത്ത കമ്പനകാരി. 3.5 സന്തത സ്പെക്ട്രം. 3.6 മോഴ്സിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഫലനം. 3.7 അദ്വന്ദ ഘൂർണനകാരി. 3.8 കമ്പന ഘൂർണന കാരി. 3.9 ഇലക്ട്രോണും സ്പെക്ട്രവും.

അധ്യായം 4. തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനവും ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തവും പേജ് 79

4.1 സിമട്രി. 4.2 സിമട്രി സംക്രിയ. 4.3 സിമട്രി പ്രതലങ്ങളും പ്രതിഫലനവും. 4.4 പ്രതിലോമന കേന്ദ്രം. 4.5 സമഅക്ഷങ്ങളും സമഭ്രമണവും. 4.6 വിഷമ അക്ഷങ്ങൾ. 4.7 ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തത്തിലെ ചില നിബന്ധനകൾ. 4.8 സിമട്രി സംക്രിയകളുടെ ഗുണനഫലം. 4.9 സിമട്രി പോയിന്റ് ഗ്രൂപ്പുകൾ. 4 10 പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പുകൾ. 4.11 സിമട്രി ഗ്രൂപ്പുകൾ കണ്ടുപിടിക്കുന്ന രീതി. 4.12 മടിക്സുകളും രൂപാന്തരണവും. 4.13 മടിക്സുകളുടെ കാരക്ടർ. 4.14 ജ്യാമിതീയ രൂപാന്തരണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന മടിക്സുകൾ. 4.15 ഗ്രൂപ്പിന്റെ ചിത്രണം 4.16 ചിത്രണമടിക്സുകളുടെ പ്രത്യേകതകൾ. 4.17 കാരക്ടർ

പട്ടിക. 4.18 ഓരോ ജാതിയിലുമുള്ള കമ്പനങ്ങളുടെ എണ്ണം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗം. 4.19 ഇൻഫ്രാറെഡ്, രാമൻ–ക്രിയാശീലത.

അധ്യായം 5. ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം പേജ് 120

5.1 ഉപക്രമം. 5.2 പരീക്ഷണോപകരണങ്ങൾ. 5.2.1 ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്രോതസ്സുകൾ. 5.2.2 പരിക്ഷേപണ മാധ്യമങ്ങൾ. 5.2.3 ഇൻഫ്രാറെഡ് സംസൂചകങ്ങൾ. 5.3 ചില പ്രായോഗിക ഉപകരണങ്ങൾ. 5.4 ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുകൾ. 5.5 സ്പെക്ട്രോമീറ്റർ അങ്കനപ്പെടുത്തൽ. 5.6 സ്പെക്ട്രോഗ്രാമുകൾ. 5.7 സാമ്പിൾ തയാറാക്കുന്നരീതി. 5.8 ബഹു അണുക തന്മാത്രകളുടെ ശ്രുദ്ധഘൂർണ്ണനസ്പെക്ട്രം. 5.8.1 രേഖീയ തന്മാത്രകൾ. 5.8.2 സ്ഫെറിക്കൽ ടോപ്പുകൾ. 5.8.3 സിമട്രിക് ടോപ്പുകൾ. 5.8.4 അസിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ. 5.9 തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനം. 5.10 ബഹു അണുക തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനഘൂർണ്ണന സ്പെക്ട്രം. 5.10 1 രേഖീയ തന്മാത്രകൾ. 5.10 2 സിമട്രിക് ടോപതന്മാത്രകളുടെ കമ്പനഘൂർണ്ണന ബാൻഡുകൾ. 5.10.3 കൊറിയോളിസ് ബലങ്ങൾ. 5.10.4 ഗോളിയ ടോപ്പു തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനഘൂർണ്ണന ബാൻഡുകൾ. 5.10.5 അസിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകളുടെ സ്പെക്ട്രം. 5.11 പദാർഥങ്ങളുടെ അവസ്ഥാന്തരങ്ങളും ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രവും. 5.12 ധ്രുവീകരിക്കപ്പെട്ട ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികൾ. 5.13 ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളുടെ തീവ്രത. 5.14 തീവ്രതാപഠനം കൊണ്ടുള്ള പ്രയോജനങ്ങൾ. 5.15 വിലായക പ്രഭാവം.

അധ്യായം 6. പ്രകീർണ്ണനവും രാമൻപ്രഭാവവും പേജ് 183

6.1 ആകാശത്തിന്റെ നീലവർണ്ണം. 6.2 പ്രകീർണ്ണന നിയമം. 6.3 പ്രാരംഭ പരീക്ഷണങ്ങൾ. 6.4 പ്രകീർണ്ണന പരീക്ഷണങ്ങൾക്കു വേണ്ട ഉപകരണങ്ങൾ. 6.5 രാമൻ പ്രഭാവം. 6.6 രാമൻ പ്രഭാവവും കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തവും. 6.7 പ്ലാസക് സിദ്ധാന്തം. 6.8 രാമൻരേഖകളുടെ ധ്രുവണം. 6.9 ഇൻഫ്രാറെഡ് അവശോഷണവും രാമൻ പ്രഭാവവും. 6.10 ശ്രുദ്ധഘൂർണ്ണനരാമൻസ്പെക്ട്രം. 6.11 ദ്വിഅണുകതന്മാത്രകളുടെ കമ്പന രാമൻസ്പെക്ട്രം. 6.12 രാമൻ പ്രഭാവം–പരീക്ഷണോപാധികൾ. 6.13 രാമൻ പ്രഭാവത്തിന്റെ പ്രായോഗികവശം. 6.14 രാമൻ രേഖകളുടെ തീവ്രത.

അധ്യായം 7. ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രം പേജ് 226

7.1 ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകൾ. 7.2 ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡിന്റെ കമ്പന ഘടന 7.3 ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടിക. 7.4 ബാൻഡുകളുടെ ശ്രേഢികളും അനുക്രമങ്ങളും. 7.5 അനുക്രമശീർഷം. 7.6 അവശോഷണസ്പെക്ട്രം. 7.7.1 ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകളുടെ ഘൂർണന ഘടന. 7.7.2 സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ. 7.7.3 ബാൻഡ് ശീർഷത്തിന്റെ രൂപവൽക്കരണം 7.7.4 സംയോജന ബന്ധങ്ങൾ. 7.8 ബാൻഡ് ഒറിജിൻ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗം. 7.9 ഇല

ക്ട്രോണിക ബാൻഡുകളുടെ തീവ്രത. 7.10 ഉത്സർജന ബാൻഡുകൾ—കോൺഡൺ പാരബോള.

അധ്യായം 8. തന്മാത്രകളുടെ വിയോജനം പേജ് 259

8.1 വിയോജന ഊർജം. 8.2 ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണവും വിയോജനവും. 8.3 സംപ്രേഷണ പരിധിയിൽ നിന്ന് വിയോജന ഊർജം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗം. 8,4 ബിർജ്—സ്പോണർ ബാഹ്യഗണനം. 8.5 പൂർവവിയോജനം.

അധ്യായം 9. ഐസോടോപ്പ് പ്രഭാവം പേജ് 271

9.1 ഉപക്രമം. 9.2 കമ്പന രേഖകളും ഐസോടോപ്പ് പ്രഭാവവും. 9.3 അസര ളാവർത്ത ഓസിലേറ്ററിന്റെ കമ്പനതരംഗ നംബർ. 9.4. കമ്പന ഘൂർണനസ്പെക്ട്രവും ഐസോടോപ്പിക് പ്രഭാവവും. 9.5 ഇലക്ട്രോണിക് സ്പെക്ട്രവും ഐസോടോപ്പ് പ്രഭാവവും. 9.6 ഐസോടോപ്പ് പ്രഭാവത്തിന്റെ പ്രധാന്യം. 9.7 ബാൻഡ് അപഗ്രഥനം.

അധ്യായം 10. മൈക്രോതരംഗസ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി പേജ് 282

10.1 ഉപക്രമം. 10.2 പരീക്ഷണം. 10.3 മൈക്രോതരംഗ പഠനം വാതകങ്ങളിൽ 10.3.1 രേഖീയ തന്മാത്രകൾ. 10.3.2 സ്ഫെറിക്കൽ ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ. 10.3.3 സിമടിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ. 10.3.4 അസിമടിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ. 10.3.5 അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയും കാഡ്റപ്പോൾ മോമെൻറും. 10.3.6 രേഖീയ തന്മാത്രകളും സ്റ്റാർക്ക് പ്രഭാവവും. 10.4.1 അമോണിയായുടെ വ്യൽക്രമണസ്പെക്ട്രം. 10.4.2 ഓക്സിജൻ തന്മാത്ര. 10.5 മൈക്രോതരംഗ പഠനം സംഘനിത വ്യൂഹങ്ങളിൽ 10.6 സ്ഥാനീയ ഊർജ പ്രാചിരത്തെ സംബന്ധിച്ച പഠനം. 10.7 മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ ഉപയോഗങ്ങൾ.

അധ്യായം 11. ലേസറും മേസറും പേജ് 305

ഭാഗം ഒന്ന്: ലേസർ

11.1 ഉപക്രമം. 11.2 ചില പ്രാഥമിക വിചിന്തനങ്ങൾ. 11.3 സംക്രമണസംഭാവ്യതയും സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണവും. 11.4 റൂബിലേസർ. 11 5 പംസ് നിയന്ത്രണവും ദ്വിപംസും. 11.6 നെൽസൺ—ബോയിൽ അനസ്യൂതതരംഗ റൂബിലേസർ 11.7 വാതകലേസറുകൾ. 11.8 അർധചാലക സന്ധിലേസർ. 11.9 ദ്രാവകലേസറുകൾ. 11.10 ലേസറിന്റെ ഉപയോഗങ്ങളും പ്രയോഗങ്ങളും.

ഭാഗം 2 മേസർ

11.11 മേസർ. 11.12 വാതക മേസറുകൾ. 11.13 ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള മേസറുകൾ. 11.14 ത്രിസ്തര കാവിറ്റി മേസർ, 11.15 സഞ്ചാരതരംഗമേസറുകൾ. 11.16 മേസറിന്റെ ഉപയോഗങ്ങളും പ്രയോഗങ്ങളും.

അധ്യായം 12. NMR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി പേജ് 339

12.1 ഉപക്രമം. 12.2 ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ കാന്തിക ഗുണങ്ങൾ. 12.3 ന്യൂക്ലിയർ ആഘൂർണവും കാന്തക്ഷേത്രവും തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനം. 12.4 കാന്തിക അനുനാദം. 12.5 പരീക്ഷണ സമ്പ്രദായങ്ങൾ. 12.6 ബ്ലോക്ക് സമീകരണങ്ങൾ. 12.7 സ്പിൻ ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി. 12.8 സ്പിൻ–സ്പിൻ വിശ്രാന്തി. 12.9 രേഖാരൂപം. 12.10 രാസനീക്കം. 12.11 സ്പിൻ–സ്പിൻ യുഗ്മനം. 12.12 NMR സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ മറ്റുപയോഗങ്ങൾ.

അധ്യായം 13. ന്യൂക്ലിയർ ക്വാഡ്റുപ്പോൾ അനുനാദം പേജ് 376

13.1 ഉപക്രമം. 13.2 ന്യൂക്ലിയർ ക്വാഡ്റുപ്പോൾ മോമന്റ്. 13.3 വൈദ്യുത ക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയന്റ്. 13.4 ന്യൂക്ലിയർ ക്വാഡ്റുപ്പോൾ സ്പെക്ട്രം. 13.5 പരീക്ഷണ രീതികൾ. 13.6 NQR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ.

അധ്യായം 14. ഇലക്ട്രോൺ സ്പിൻ അനുനാദം പേജ് 387

14.1 ഉപക്രമം. 14.2 റെസൊണൻസ് നിബന്ധന 14.3 പരീക്ഷണ രീതികൾ. 14.4 ക്രിസ്റ്റലിയ ഖരപദാർഥങ്ങൾ. 14.5 ആന്തര വൈദ്യുതമണ്ഡലവും ഊർജ സ്തരങ്ങളും. 14.6 ESR രേഖകളുടെ സൂക്ഷ്മഘടന. 14.7 ESR സ്പെക്ട്രവും ന്യൂക്ലിയർ സ്പിന്നും. 14.8 ESR സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ വീതി. 14.9 ഖരവസ്തുക്കളുടെ ESR പഠനങ്ങളിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന വിവരങ്ങൾ. 14.10 ലായനികളിലെ സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകൾ. 14.11 ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ഡിലോക്കലൈസേഷൻ. 14.12 മറ്റു പ്രയോഗങ്ങൾ. 14.13 അംബാ വൈലറ്റ് രശ്മികൾ ഏൽപിക്കപ്പെട്ട വസ്തുക്കൾ. 14.14 ദ്വിതീയ റാഡിക്കലുകൾ. 14.15 X റെ, γ റെ എന്നിവ ഏൽപിക്കപ്പെട്ട വസ്തുക്കൾ.

അധ്യായം 15. സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ പേജ് 419

15.1 തന്മാത്ര സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ തർമോ ഡൈനാമിക്സ് ഉപയോഗങ്ങൾ. 15.2 ബലാങ്കങ്ങൾ. 15.3 കമ്പന വിസ്തൃതി. 15.4 ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണ അവകലജം. 15.5 ദ്രാവകാവസ്ഥയുടെയും ഖരാവസ്ഥയുടെയും സ്വഭാവം. 15.6 അസ്ട്രോഫിസിക്സിലെ ഉപയോഗങ്ങൾ. 15.7 സൂര്യൻ നക്ഷത്രങ്ങൾ എന്നിവയുടെ പഠനം.

അനുബന്ധം 1. പേജ് 439
അനുബന്ധം 2.
അനുബന്ധം 3.
അനുബന്ധം 4.
അനുബന്ധം 5.
അനുബന്ധം 6.

ഗ്ലോസറി പേജ് 469

1

ഉപക്രമം

1.1 പൂർവചരിത്രം

പ്രകൃതി ഇടക്കിടെ മനോഹരമായ ഒരു സ്പെക്ടം പ്രദർശിപ്പിക്കാറുണ്ട്—മഴവില്ല്. ആ വർണഭംഗി മനുഷ്യനെ എക്കാലത്തും ആകർഷിച്ചുപോന്നിട്ടുണ്ടെങ്കിലും അതിന്റെ ഉൽഭവത്തെക്കുറിച്ച മനസ്സിലാക്കുവാൻ അവനു സാധിച്ചിരുന്നില്ല. ക്രി. ഡി. രണ്ടാം നൂറ്റാണ്ടിന്റെ പൂർവാർധത്തിൽ തന്നെ അലക്സാൻഡ്രിയയിലെ ടോളമസ് (Ptolemaeus) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ ഒരു മാധ്യമത്തിലെ പ്രകാശരശ്മികൾ മറ്റൊരു മാധ്യമത്തിലേക്കു കടക്കുമ്പോൾ അവയുടെ പാതയ്ക്കു വിചലനം (deviation) ഉണ്ടാകുമെന്നു നിരീക്ഷിച്ചിരുന്നുവെങ്കിലും, പതിനാറാം നൂറ്റാണ്ടിൽ മാത്രമാണ് അപവർത്തനത്തെ (refraction) സംബന്ധിച്ച ഒരു നിയമം കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടതു! പതനകോണിന്റെയും അപവർത്തനകോണിന്റെയും സയിനുകൾ (sines) തമ്മിലുള്ള അനുപാതം ഒരു സ്ഥിരസംഖ്യയായിരിക്കുമെന്നു സ്നെൽ (Snell-1591–1626) കണ്ടുപിടിച്ചു. പക്ഷേ, തന്റെ മുൻഗാമികളെപ്പോലെ തന്നെ ശ്വേതപ്രകാശത്തിൽ അനേകം വർണങ്ങൾ ഒളിഞ്ഞുകിടപ്പുണ്ടെന്ന വാസ്തവം മനസ്സിലാക്കുവാൻ സ്നെല്ലിനും കഴിഞ്ഞില്ല. വർണം എന്നാൽ ഇരുട്ടിന്റെയും വെളിച്ചത്തിന്റെയും സങ്കലനം ആണെന്നായിരുന്നു ന്യൂട്ടന്റെ കാലം വരെയുണ്ടായിരുന്ന വിശ്വാസം.

1.2 ന്യൂട്ടന്റെ ഗവേഷണങ്ങൾ

സ്പെക്ടവിജ്ഞാനത്തിന്റെ അനുസ്യൂതമായ പുരോഗതിക്ക് മാർഗദർശിത്വം നൽകിയ മഹാനാണ് സർ ഐസക്ക്ന്യൂട്ടൺ (1642–1720 ക്രി. ഡി). ശ്വേതപ്രകാശം (white light) സ്ഫടികപ്രിസത്തിൽ കൂടി കടത്തിവിട്ടാൽ വിവിധവർണങ്ങളിലുള്ള ഘടകങ്ങളായി തിരിയുമെന്നും തലകീഴായി വെച്ച തത്തുല്യമായ മറ്റൊരു പ്രിസത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ അതിനെ സംയോജിപ്പിച്ച് പൂർവസ്ഥിതിയിലാക്കാമെന്നും 1666–ൽ ന്യൂട്ടൺ പരീക്ഷണം മുഖാന്തരം തെളിയിച്ചു. ഘടകങ്ങളായി

തിരിഞ്ഞ പ്രകാശത്തിനു് സ്പെക്ട്രം (spectrum) എന്ന പേർ കൊടുത്തതും ന്യൂട്ടനാണു്. പ്രിസത്തിനു സമീപം ഒരു ലെൻസു് കൂടി വയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ കൂടുതൽ വ്യക്തമായ സ്പെക്ട്രം കിട്ടുമെന്നും അദ്ദേഹം മനസ്സിലാക്കി. ആധുനികരീതിയിലുള്ള ഒരു സ്പെക്ട്രം ദർശിയുടെ (spectroscope) പ്രാകൃതരൂപമായിരുന്നു ന്യൂട്ടന്റെ പ്രിസവും ലെൻസും. സൂര്യപ്രകാശം വിവിധ വർണങ്ങളുള്ള രശ്മികളുടെ സമാഹാരമാണെന്നും അവയെ വേർതിരിക്കുന്ന പ്രവൃത്തി മാത്രമാണു് പ്രിസത്തിനുള്ളതെന്നുമായിരുന്നു ന്യൂട്ടന്റെ സുപ്രധാനമായ നിരീക്ഷണം. പിൽക്കാലത്തു് സ്പെക്ട്രവിജ്ഞാനത്തിന്റെ വളർച്ചയെ സാരമായി സഹായിച്ച ഗവേഷണമായിരുന്നു ഇതു്. പ്രകാശശാസ്ത്രത്തിൽ ന്യൂട്ടന്റെ കണ്ടുപിടുത്തങ്ങളും വേറെ പലതുമുണ്ടെങ്കിലും ഇതുപോലെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നതല്ല മറ്റൊന്നും. മാത്രമല്ല, മറ്റുചില ശാസ്ത്രജ്ഞരുടെ പുരോഗമനാത്മകങ്ങളായ ഗവേഷണങ്ങളെ തന്റെ പിടിവാശിമൂലം നിരുൽസാഹപ്പെടുത്തുന്നതിനും ന്യൂട്ടൻ മടിച്ചില്ല. ഇക്കാരണത്താൽ പതിനെട്ടാംനൂറ്റാണ്ടു വരെ സാരമായ മറ്റു പുരോഗതിയൊന്നും സ്പെക്ട്രവിജ്ഞാനശാഖയിൽ ഉണ്ടായില്ല.

1.3 പത്തൊമ്പതാംനൂറ്റാണ്ടിന്റെ സംഭാവനകൾ

പതിനെട്ടാംനൂറ്റാണ്ടു് രസകരമായ പല വികാസങ്ങൾക്കും സാക്ഷ്യം വഹിച്ചു. 1800—ൽ ഹെർഷൽ (Herschel) എന്ന ബ്രിട്ടീഷു് ഖഗോളശാസ്ത്രജ്ഞൻ സൂര്യപ്രകാശത്തിലുള്ള ഇൻഫ്റാറെഡു് (infrared) രശ്മികളെ കണ്ടുപിടിച്ചു. അടുത്ത വർഷം റിട്ടർ (Ritter) വയലറ്റിനും അപ്പുറത്തു് നയനഗോചരമല്ലാത്ത ചില രശ്മികളും—അൾട്രാവയലറ്റു് രശ്മികളും—ഉള്ളതായി ചൂണ്ടിക്കാണിച്ചു. തരംഗസിദ്ധാന്തം (Wave theory) ആവിഷ്കരിച്ച ഹൈഗൻസു് (Huyghens) പ്രകാശരശ്മികളും ഉണ്ടാക്കുന്ന വ്യതികരണാഞ്ചലങ്ങളുടെ (interference fringes) വീതിയളന്നു് തരംഗദൈർഘ്യം കണക്കുകൂട്ടി നിർണയിക്കുകയുണ്ടായി.

സൂര്യപ്രകാശത്തിലെ സന്തത (continuous) സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാണുന്ന കറുത്തരേഖകളെ 1802—ൽ വൊളാസ്റ്റൻ (Wollaston) നിരീക്ഷിച്ചെങ്കിലും, ഈ രേഖകളും ഓരോ വർണത്തിന്റെയും അതിർത്തിരേഖകളായിരിക്കാമെന്നായിരുന്നു അദ്ദേഹം വിഭാവനം ചെയ്തതു്. ഫ്റോൺഹോഫർ രേഖകളും എന്നു വിളിയ്ക്കപ്പെടുന്ന ഇവയെ വിശദമായ പഠനത്തിനു് വിഷയമാക്കിയതു് ഫ്റോൺഹോഫർ (Fraunhofer) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനായിരുന്നു. 1787—ൽ മ്യൂണിക്കിൽ ജനിച്ച ഫ്റാൻഹോഫർ ഒരു ഗ്ലാസ് ഫാക്ടറിയുടെ ഡയറക്ടറായിരുന്നു. ഒരു പ്രിസവും ഇടുങ്ങിയ ഒരു സ്ലിറ്റും (slit) ഒരു തിയോഡലൈറ്റ് ടെലസ്കോപ്പും (Theodolite telescope) ഉപയോഗിച്ചു് അദ്ദേഹം സൂര്യപ്രകാശത്തെ വിശുദ്ധ പരിശോധനയ്ക്കു വിധേയമാക്കി. ടെലസ്കോപ്പിന്റെ ദൃഷ്ടിമണ്ഡലത്തിൽ (field of view) ധാരാളം കറുത്ത സ്പെക്ട്രരേഖകളാണു് (spectral lines) അദ്ദേഹം കണ്ടതു്. ഏതാണ്ടു് എഴുനൂറോളം രേഖകളടങ്ങിയ ഫ്രോൺഹോഫറുടെ സൗരമാപ്പിന്റെ (solar map) പ്രസിദ്ധീകരണം സ്പെക്ട്രവിജ്ഞാനത്തിലെ വലിയൊരു മുതൽക്കൂട്ടായി കണക്കാക്കാം. മറ്റനേകം നക്ഷത്രങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രവും ഫ്രോൺഹോഫർ പരിശോധിയ്ക്കുകയുണ്ടായി.

പരീക്ഷണോപകരണങ്ങളെ പരിഷ്കരിക്കുന്നതിലും അതീവ തൽപരനായിരുന്ന ഫ്രോൺഹോഫർ. ഇട്ടുങ്ങിയ സ്ലിറ്റുകളിലെ വിഭംഗനം (diffraction) പഠിക്കുന്നതിനും ഗ്രേറ്റിങ്ങുകളും (gratings) ഉണ്ടാക്കുന്നതിനും അദ്ദേഹത്തിനു കഴിഞ്ഞു. യങ്ങ് (Young), ഗ്രിമാൾഡി (Grimaldi) തുടങ്ങിയവർ ഏക സ്ലിറ്റിലുണ്ടാകുന്ന വിഭംഗനം മാത്രമേ പരിശോധിച്ചിട്ടുണ്ടായിരുന്നുള്ളൂ. രണ്ടും അതിലധികവും സ്ലിറ്റുകളിലെ വിഭംഗന പാറേൺ (diffraction pattern) ഫ്രോൺഹോഫർ നിരീക്ഷിച്ചു. ഈ ഗവേഷണങ്ങളും അനേകം സ്ലിറ്റുകളുള്ള ഗ്രേറ്റിംഗുകളുടെ നിർമാണത്തിനു് അദ്ദേഹത്തിനു് ഉത്തേജനം നൽകി. ഇപ്രകാരമുണ്ടാക്കിയ ഗ്രേറ്റിങ്ങുകളുടെ സഹായത്തോടെ സോഡിയം D രേഖയുടെ (D-line) തരംഗദൈർഘ്യം 0.0005887 മി. മീ. ആണെന്നദ്ദേഹം മനസ്സിലാക്കി. കൂടുതൽ കാര്യക്ഷമതയുള്ള ഗ്രേറ്റിങ്ങുകളുപയോഗിച്ചാൽ സോഡിയം D രേഖ, യഥാർഥത്തിൽ ഒരു രേഖയുഗ്മമാണെന്നു തെളിയിക്കാമെന്നും ഫ്രോൺഹോഫർ കണ്ടെത്തി. സ്പെക്ട്രവിജ്ഞാനത്തെ ഒരു പുതിയ വഴിത്തിരിവിലേക്കു നയിക്കുകയായിരുന്നു ഫ്രോൺഹോഫർ.

സോഡിയം ജ്വാലയുടെ സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാണുന്ന മഞ്ഞ രേഖകളും സൗര സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാണുന്ന കറുത്ത രണ്ടു D രേഖകളും ഒരേ തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളുള്ളവയാണു്. ഈ കറുത്ത രേഖകൾ (സൂര്യനിൽ) സോഡിയത്തിന്റെ അസ്തിത്വം വെളിവാക്കുന്നു. മിക്ക വസ്തുക്കളിലും സോഡിയം, കാൽസിയം തുടങ്ങിയ പദാർഥങ്ങൾ ചെറിയ തോതിലെങ്കിലും കലരാനിടയുള്ളതിനാൽ വസ്തുക്കളുടെ സ്പെക്ട്രം പരിശോധിക്കുക വിഷമമുള്ള ഒരേർപ്പാടായിരുന്നു. ഹെർഷൽ (Herschel) ഫോക്സും (Fox) ലവണങ്ങളുടെ ഫ്ളെയിം സ്പെക്ട്രത്തെ (flame spectrum) കുറിച്ചു് നടത്തിയ പരീക്ഷണങ്ങളും, ഓരോ പദാർഥത്തിനും ഒരു അഭിലക്ഷണസ്പെക്ട്രം (characteristic spectrum) ഉണ്ടെന്നു മനസ്സിലാക്കുന്നതിനിടയാക്കി. ശക്തി കൂടിയ ഒരു ആർക്കിൽ (arc) നിന്നു ലഭിക്കുന്ന പ്രകാശം ഒരു സോഡിയം ജ്വാലയിൽ കൂടി സ്പെക്ട്രാഗ്രാഫിലേക്കു (spectrograph) കടത്തി വിട്ടാൽ മഞ്ഞ D രേഖകളുടെ സ്ഥാനത്തു് കറുത്ത രണ്ടു രേഖകളും കാണാൻ കഴിയുമെന്നു് ഫൂക്കോൾട്ട് (Foucault) സ്ഥിരീകരിച്ചു. സൗരസ്പെക്ട്രത്തിലെ കറുത്ത D രേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യമാണിവക്കുള്ളതു്. 1860 ൽ കിർചോഫ് (Kirchhoff) ചില പുതിയ നിയമങ്ങളും കൂടി നിർവചിക്കുകയുണ്ടായി. നിശ്ചിത തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള രശ്മികളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം സ്ഥിരതാപനിലയുള്ള ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ ഉത്സർജനശക്തിയും (emissive power) അവശോഷണശക്തിയും (absorptive power) തമ്മിലുള്ള അനുപാതം ഒരു സ്ഥിരസംഖ്യയായിരിക്കുമെന്നു് കിർചോഫ് വിശദമാക്കി. കിർചോഫ് നിയമം എന്നിതിനെ വിളിക്കുന്നു. അദ്ദേഹത്തിന്റെ തുടർന്നുള്ള പരീക്ഷണങ്ങളും സൂര്യമണ്ഡലത്തിന്റെ രാസയോഗം മനസ്സിലാക്കുന്നതിനും വളരെ സഹായകരമായിത്തീർന്നു. സൂര്യന്റെയും അനേകം ലോഹങ്ങളുടെയും സ്പെക്ട്രമാപ്പുകളും കൂടി കിർചോഫ് തയ്യാറാക്കി.

1.4 തരംഗദൈർഘ്യമാനകം

ഫ്ളെയിം (flame), ആർക്ക് (arc), സ്പാർക്ക് (spark) എന്നിവയുടെ സ്പെക്ട്രത്തെക്കുറിച്ചു് ധാരാളം ഗവേഷണങ്ങളും പത്തൊമ്പതാം നൂറ്റാണ്ടിന്റെ ആരംഭ

ത്തിൽ തന്നെ നടന്നു കഴിഞ്ഞുവെങ്കിലും തരംഗ ദൈർഘ്യത്തിനു് ഒരു അടിസ്ഥാന മാനദണ്ഡം കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടില്ലായിരുന്നതിനാൽ ഈ ഗവേഷണങ്ങളിൽ പലതിനും അർഹിക്കുന്ന ഗണനീയത ഉണ്ടാകാതെ പോയി. ഈ ന്യൂനത മനസ്സിലാക്കി 1868 ൽ ആങ്സ്ട്രോം (Angstrom) എന്ന സ്വീഡിഷ് ശാസ്ത്രജ്ഞൻ ആയിരത്തിൽ പരം സൗരസ്പെക്ട്രരേഖകളും ഉൾക്കൊള്ളിച്ച ഒരു ചാർട്ട് തയ്യാറാക്കി. ഇവയുടെ തരംഗ ദൈർഘ്യം കൃത്യമായി 10^{-8} സെൻറിമീറ്റർ ഒരു യൂണിറ്റായി കണക്കാക്കിയാണു്. ഇതിനു് ആങ്സ്ട്രോം മാത്ര (Angstrom unit) എന്നു പേർ പറയുന്നു. സ്പെക്ട്രവിജ്ഞാനത്തിൽ തരംഗ ദൈർഘ്യം കൃത്യമായി കണക്കാക്കുന്നതിനു് ആങ്സ്ട്രോം മാത്രയാണടിസ്ഥാനമായിട്ടംഗീകരിച്ചിരിക്കുന്നതു് (Å എന്നു ചുരുക്കെഴുത്തു്).

1887–ൽ അവതല ഗ്രേറ്റിംഗ് (Concave grating) ഉപയോഗിച്ചു് ഫ്രോൺഹോഫർ രേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യം കൂടുതൽ സൂക്ഷ്മമായി അളക്കുന്നതിനു് റോലാൻഡിനു (Rowland) സാധിച്ചു. 1892 ൽ പ്രൊഫസർ മൈക്കൽസൺ (Michelson), ഇൻറർഫെറോ മീറ്ററുകളുടെ (interferometer) സഹായത്തോടെ പാരീസിൽ സൂക്ഷിച്ചിരിക്കുന്ന സ്റ്റാൻഡാർഡ് മീറ്ററിനെ ആധാരമാക്കി മൂന്നു് കാഡ്മിയം രേഖകളുടെ (Cadmium lines) തരംഗദൈർഘ്യം വളരെ കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിച്ചു. താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന 1–ാം പട്ടികയിൽ റോലാൻഡിൻറെയും മൈക്കൽസൺറെയും കാഡ്മിയ രേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യ പരിമാണങ്ങളും താരതമ്യപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1

രേഖ	തരംഗ ദൈർഘ്യം (ആങ്സ്ട്രോം Å)		
	മൈക്കൽസൺ	റോലാണ്ടു്	$\frac{\lambda \text{ റോലാണ്ടു്}}{\lambda \text{ മൈക്കൽസൺ}}$
ചുവപ്പു്	6438.4722	6438.680	1.000033
പച്ച	5085.8240	5086.001	1.000036
നീല	4799.9107	4800.097	1.000039

രേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളുടെ അനുപാതം അല്പാല്പം വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതു് ശ്രദ്ധിക്കുക. ഫാബ്രി (Fabry), പെറോ (Perot) എന്നു രണ്ടു ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ പുതിയൊരു ഇൻറർഫെറോമീറ്റർ ഉപയോഗിച്ചു് റോലാൻഡു് ചാർട്ടിൽ ചെറിയ പിശകുകളുണ്ടെന്നു വസ്തുത സ്ഥിരീകരിച്ചു.

ഈ ഗവേഷണങ്ങളുടെയെല്ലാം ഫലമായി ഒരു തരംഗദൈർഘ്യമാനകമുണ്ടാകേണ്ടതിൻറെ ആവശ്യകത ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർക്കു ബോധ്യമായി. 1904–ൽ സെയിൻറ്

MUNAVVARUL ISLAM H GH SCHOOL COCHIN-11.

ലൂയിസിൽ സമ്മേളിച്ച അന്താരാഷ്ട്ര സൗരഗവേഷണസമിതി ഈ പ്രശ്നം അടിയന്തരാവശ്യമായി കണക്കാക്കി. കാഡ്മിയം ചുവപ്പുരേഖയുടെ തരംഗദൈർഘ്യമാണ് ഇതിന്നായി അംഗീകരിക്കപ്പെട്ടത്. കാഡ്മിയം ചുവപ്പുരേഖയുടെ തരംഗദൈർഘ്യം 6438. 4696 Å ആണെന്നു് ഫാബ്രി, പെറോ എന്നിവർ കൃത്യമായി കണക്കാക്കിയിരുന്നതിനാൽ ഇതു് സ്റ്റാന്റേർഡായി സ്ഥിരീകരിക്കപ്പെട്ട (15°C, 76 സെ. മീ. രസമർദ്ദത്തിൽ). 1960–ൽ പാരീസിൽ കൂടിയ വെയിറ്റ് ആൻഡ് മെഷർ കമ്മറിയുടെ (weight and measure) പതിനൊന്നാമതു സമ്മേളനത്തിൽ Kr—86–ന്റെ ചുവപ്പുരേഖയും സ്റ്റാൻഡാർഡായി അംഗീകരിച്ചു. ഒരു മീറ്ററിൽ 1650763.73 Kr–86 തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളാണുള്ളതെന്നും കണക്കാക്കി. ഈ നമ്പരിന്റെ വ്യൽക്രമസംഖ്യ (reciprocal number) യായ 6057.802106 Å ആണു് സ്റ്റാൻഡാർഡു് തരംഗദൈർഘ്യം.

സ്റ്റാൻഡാർഡ് തരംഗദൈർഘ്യത്തെ ആധാരമാക്കിയാണു് മറ്റു തരംഗങ്ങളുടെ ദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിയ്ക്കേണ്ടതു്. ഇൻറർഫെറോമീറ്റർ ഉപയോഗിച്ചു് അടിസ്ഥാനതരംഗദൈർഘ്യങ്ങളും മറ്റു തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളും താരതമ്യപ്പെടുത്തുവാൻ താത്വികമായി കഴിയുമെങ്കിലും ഇതത്ര എളുപ്പമുള്ള പണിയല്ല. അതിനാൽ അന്താരാഷ്ട്ര ഖഗോളീയ സമിതി (The Internationd Astronomical union) ഇരുമ്പു്, ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങൾ (noble gases) എന്നിവയുടെ സ്പെക്ട്രത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ചില ദ്വിതീയ സ്റ്റാൻഡേർഡുകൾ (secondary standards) കൂടി നിർവചിച്ചിട്ടുണ്ടു്. ദ്വിതീയ സ്റ്റാൻഡേർഡുകളുടെ സഹായത്തോടെ അന്തർഗണനം (interpolation) വഴി മറ്റു സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിക്കാം.

ഇരുമ്പിന്റെ സ്പെക്ട്രരേഖകളാണു് ഇന്നു് ഏറ്റവും സാധാരണമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന ദ്വിതീയ സ്റ്റാൻഡേർഡു്. സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ ഒരറ്റം മുതൽ മറ്റേ അറ്റം വരെ വ്യാപിച്ചു് കിടക്കുന്ന ധാരാളം സ്പെക്ട്രരേഖകളാണു് ഇരുമ്പിനുള്ളതു്. 6677 Å നും 2447 Å നും ഇടയിൽ ഉള്ള 306 രേഖകൾക്കു പുറമേ 3371 Å നും 6750 Å നും ഇടയിലുള്ള 312 ഇരുമ്പു സ്പെക്ട്രരേഖകളും കൂടി ദ്വിതീയ സ്റ്റാൻഡാർഡായി അംഗീകരിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടു്. നിയോൺ (Neon), ക്രിപ്റ്റോൺ (krypton) തുടങ്ങിയ പദാർഥങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രരേഖകളും പ്രായേണ സുസ്പഷ്ടവും ഏകവർണമുള്ള വയുമാകയാൽ ചുവപ്പുമേഖലയിലുള്ള 20 നിയോൺരേഖകളും 20 ക്രിപ്റ്റോൺ രേഖകളും കൂടി ദ്വിതീയ സ്റ്റാൻഡാർഡുകളായി ഉപയോഗിച്ചുവരുന്നു. പക്ഷേ ഈ ദ്വിതീയ സ്റ്റാൻഡേർഡുകൾക്കെല്ലാം പ്രകടമായൊരു ന്യൂനതയുണ്ടു്. അന്തരാവയലറ്റ്, ഇൻഫ്രാറെഡ് എന്നീ സ്പെക്ട്രമേഖലകളിലുള്ള രേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യം നിർണയിയ്ക്കുന്നതിനു ഇവയൊന്നും തന്നെ പര്യാപ്തമാവുന്നില്ല. 2100 Å നു താഴെ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള അന്തരാവയലറ്റ് രേഖകളെ അളക്കുവാൻ ഇൻറർഫെറോമീറ്റർ മാർഗം കൊണ്ടു സാധ്യമല്ല. പ്രകാശമാധ്യമങ്ങൾ, പ്രതിഫലനപ്രതലം എന്നിവകളുടെ അഭാവമാണിതിനു കാരണം. വിഭ്യമിന്റെ പ്രതിഫലന എക്കലോൺ (reflection echelon) കൊണ്ടു് അന്തരാവയലറ്റ് മേഖലയിൽ ഗവേഷണം നടത്തുക താത്വികമായി സാധ്യമാണെങ്കിലും നിരവധി സാങ്കേതികതടസ്സ

ങ്ങളിതിനുണ്ട്. ഒരു അവതലഗ്രേറ്റിംഗിൽ നിന്നു കിട്ടുന്ന അതിവ്യാപനകോടി യുടെ (overlapping orders) സംപാതനം (coincidence) കൊണ്ട് അംശാവയ ലറ്റ് മേഖലയിൽ ദ്വിതീയ സ്റ്റാൻഡാർഡ് തരംഗദൈർഘ്യമുണ്ടാക്കുകയാണ് ഫലപ്രദമായൊരു പോംവഴി. അംശാവയലറ്റിലെ ഉന്നതകോടി സ്പെക്ട്രം (higher order spectrum)) ഇരുമ്പിനേറയോ ചെമ്പിനേറയോ പ്രഥമകോടി സ്പെക്ട്ര (first order spectrum) വുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുവാൻ ഇതുമൂലം സാധി ക്കുന്നു. കൂടിയ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള രേഖകളെ ഇൻറർ ഫെറോമീറ്റർ കൊണ്ടളക്കുന്നു, ശ്രേണിസൂത്രവാക്യങ്ങളെ (series formulae) പയോഗിച്ച് അംശാവയലറ്റ് തരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങളും കണക്കുകൂട്ടി കണ്ടുപിടിയ്ക്കുവാൻ സാധിയ്ക്കുന്നു.

1.5 വിദ്യുത്കാന്തിക സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വർഗീകരണം (Classification of electromagnetic spectrum)

വൈദ്യുതചാർജ്ജുകളുടെ അനുതാള (Periodic) ചലനം കൊണ്ടാണ് പ്രകാശമുണ്ടാ കുന്നതെന്നു മാക്സ്വെൽ (Maxwell) അഭിപ്രായപ്പെട്ടു. ഒരു പദാർഥത്തിലുള്ള പര മാണുക്കളുടേയോ, തന്മാത്രകളുടേയോ സ്വഭാവമനുസരിച്ച് ആ പദാർഥത്തിനു ഒരു അഭിലക്ഷണസ്പെക്ട്രം (Characteristic spectrum) ഉണ്ടായിരിക്കും. നയനഗോ ചരമോ അല്ലാത്തതോ ആയ സകല പ്രകാശരശ്മികളും കൂടി പൊതുവെ വിദ്യുത് കാന്തിക രശ്മികളും എന്നു പറയാം. ഇവയെല്ലാം ചില പൊതുസ്വഭാവങ്ങളുള്ളതു കൊണ്ടാണ് ഈ പേർ നൽകപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതു. തരംഗദൈർഘ്യം കുറഞ്ഞ എക്സ്-കിരണങ്ങളും (X-rays) തരംഗദൈർഘ്യം കൂടിയ റേഡിയോ തരംഗങ്ങളുമെല്ലാം ഇതിലുൾപ്പെടുന്നു. സൗകര്യത്തിനുവേണ്ടി വിദ്യുത്കാന്തിക സ്പെക്ട്രത്തെ പല മേഖലകളായി വിഭജിക്കാം.

ഗാമാരശ്മികൾ (gamma rays)

റേഡിയോ ആക്റ്റിവത (radio active) യുള്ള ചില പദാർഥങ്ങൾ ഗാമാരശ്മി കളെ ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്നതായി കണ്ടിട്ടുണ്ട്. ഉദ്ദേശം 0.01 Å മുതൽ 1 Å വരെ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ളവയാണ് ഗാമാകിരണങ്ങൾ. കോസ്മിക് കിരണങ്ങളിൽ (Cosmic rays) ഒരംശം ഗാമാരശ്മികളാണ്.

എക്സ്-രശ്മികൾ (X-rays)

ശക്തികൂടിയതും അതിവേഗം സഞ്ചരിക്കുന്നതുമായ ഇലക്ട്രോണുകൾ (electrons) പദാർഥങ്ങളിൽ നിപതിക്കുമ്പോഴാണ് എക്സ്-രശ്മികളുണ്ടാകുന്നതു. വാതകങ്ങ ളിൽ കൂടിയുള്ള വൈദ്യുതിയുടെ വിസർജനം (discharge) പരിശോധിച്ചു നോക്കി യപ്പോൾ അവിചാരിതമായി റോൺജൻ (Roentgen) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ എക്സ്-രശ്മി കളെ കണ്ടെത്തുകയുണ്ടായി. 10 ആങ്സ്ട്രോമിൽ കുറവായ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള കവിരണങ്ങളെ എക്സ്-രശ്മികളായി കരുതാം.

അംടാവയലറ്റ് (ultra violet)

4000 Å–ൽ കുറഞ്ഞ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള രശ്മികളാണ് അംടാവയലറ്റ്. എക്സ്–രശ്മിമേഖലയ്ക്കും ദൃശ്യസ്പെക്ടമേഖലയ്ക്കും ഇടയ്ക്കുള്ള പ്രദേശമാണ് അംടാവയലറ്റ് എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെടുന്നത്. 1801–ൽ റിട്ടർ (Ritter) ആണ് ഈ മേഖലയിൽ ആദ്യമായി ഗവേഷണം നടത്തിയത്. ചില ഖനിജങ്ങളും (minerals), ജൈവവസ്തുക്കളും (organic substances) അംടാവയലറ്റിന്റെ സമ്പർക്കത്താൽ പ്രദീപ്തം (fluorescent) ആകുന്നു. ശക്തികൂടിയ അംടാവയലറ്റ് തരംഗങ്ങൾ ദൃശ്യതരംഗങ്ങളായി രൂപാന്തരം പ്രാപിക്കുമ്പോഴാണിങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നത്. സാധാരണ ഗ്ലാസ് പ്രിസങ്ങൾ അംടാവയലറ്റിനെ അപ്പാടെ അവശോഷണം ചെയ്യുന്നതുകൊണ്ട് ക്വാർട്സ് (Quartz), ഫ്ളറയിറ്റ് (fluorite), റോക്സാൾട്ട് (rock salt) തുടങ്ങിയവ കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ പ്രിസങ്ങളാണ് ഈ രശ്മികളെപ്പറ്റി പഠിക്കുന്നതിനുപയോഗിക്കുന്നത്. 2000 Å യിൽ കൂടുതൽ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള രശ്മികൾ ജലത്തിൽ കൂടി കടന്നുപോകുമെന്നും കണ്ടിട്ടുണ്ട്. 2900 Å യിൽ കുറഞ്ഞ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള സൗരരശ്മികളെ അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള ഓസോൺ (O_3) അവശോഷണം ചെയ്യും. വളരെ തരംഗദൈർഘ്യം കുറഞ്ഞ അംടാവയലറ്റ് രശ്മികളെക്കുറിച്ചു പഠിക്കുവാൻ വായുശൂന്യമായ സ്ഥലത്തു ഘടിപ്പിച്ച ഗ്രേറ്റിംഗുകളുടെ സഹായം ആവശ്യമാണ്.

ദൃശ്യസ്പെക്ടമേഖല

4000 Å നും 7500 Å നും ഇടയ്ക്കു 1 തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള പ്രകാശം നയനഗോചരമാണ്. പ്രിസം, ഗ്രേറ്റിംഗുകം എന്നിവയുടെ സഹായത്തോടെ ദൃശ്യസ്പെക്ടമേഖലയിൽ ഗവേഷണം നടത്താം.

ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖല

സൂര്യപ്രകാശത്തിലുള്ള വിവിധ വർണങ്ങളുടെ താപത്തെപ്പറ്റി പഠിക്കുന്നതിനു 1800–ൽ ഹെർഷൽ എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ ശ്രമിച്ചു. ദൃശ്യസ്പെക്ടമേഖലയിൽ തരംഗദൈർഘ്യം കൂടിയ പ്രദേശത്തു ഏറ്റവും കൂടുതൽ താപപ്രഭാവം ഉള്ളതായി അദ്ദേഹത്തിനു അനുഭവപ്പെട്ടു. ഈ മേഖലയെയാണ് ഇൻഫ്രാറെഡ് എന്ന പേരിൽ വിവക്ഷിക്കുന്നത്. സ്ഥൂലവിഭംഗന ഗ്രേറ്റിംഗുകം (Coarse diffraction grating) കൊണ്ടോ, ചില പ്രത്യേകജാതി പ്രിസങ്ങളും കൊണ്ടോ ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികളുടെ പരിക്ഷേപണം (dispersion) ഉണ്ടാക്കുവാൻ സാധിക്കും. ബോളോമീറ്റർ (bolometer), തെർമോപൈൽ (thermopile) തുടങ്ങിയ ഉപകരണങ്ങളും കൊണ്ടാണ് ഈ രശ്മികളെ നിരീക്ഷിക്കുന്നത്.

സമീപ ഇൻഫ്രാറെഡ് (near infrared), വിദൂര ഇൻഫ്രാറെഡ് (far-infrared) എന്നിങ്ങനെ ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയെ രണ്ടായി വിഭജിക്കാം. 7500–മുതൽ 250000 Å വരെയുള്ള മേഖല സമീപ ഇൻഫ്രാറെഡ്; സമീപ ഇൻഫ്രാറെഡ് മുതൽ 1 മില്ലീമീറ്റർ വരെ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള രശ്മികളും ചേർന്നതു വിദൂര ഇൻഫ്രാ

റെഡ്. തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനോർജത്തെ (vibrational energy) പ്പറ്റി മനസ്സിലാക്കുന്നതിന് സമീപ ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രത്തെ ആശ്രയിക്കേണ്ടിവരുന്നു.

മൈക്രോതരംഗങ്ങൾ (Micro waves)

ഒരു മില്ലീമീറ്ററിനും 30 സെൻറീമീറ്ററിനും ഇടയ്ക്ക് ദൈർഘ്യമുള്ള മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലാണ് പദാർഥ തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണനോർജത്തിൻറെ (rotational energy) അവശോഷണം നടക്കുന്നത്. റഡാർ (Radar) തുടങ്ങിയ ഉപകരണങ്ങൾക്കുവേണ്ടി നിർമിക്കപ്പെട്ടന്ന ക്ലിസ്ട്രോണുകളാണ് (klystron) മൈക്രോതരംഗങ്ങൾ ഉല്പാദിപ്പിക്കുവാനുപയോഗിക്കുന്നത്.

റേഡിയോതരംഗങ്ങൾ (Radio waves)

അനേകം സെൻറീമീറ്ററുകളോളം തരംഗദൈർഘ്യമുള്ളവയാണ് റേഡിയോതരംഗങ്ങൾ. അണുകേന്ദ്രങ്ങളെപ്പറ്റി മനസിലാക്കുന്നതിന് N. M. R സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിൽ ഇത്തരം തരംഗങ്ങളുപയോഗിക്കുന്നുണ്ട്.

16. പ്രകാശപരിക്ഷേപണവും സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പും

സ്പെക്ട്രമുണ്ടാക്കുന്നതിനുള്ള ഉപകരണത്തെയാണ് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പ് (spectroscope) എന്നു പറയുന്നത്. വിദ്യുത്കാന്തിക സ്പെക്ട്രം മുഴുവനും വീക്ഷിക്കുന്നതിന് ഒരൊറ്റ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പ്കൊണ്ട് സാധിയ്ക്കുകയില്ല. വിവിധ മേഖലകളെപ്പറ്റി പഠിയ്ക്കുന്നതിന് പ്രത്യേകം സംവിധാനങ്ങളോട് കൂടിയ ഉപകരണങ്ങളാണ് വേണ്ടത്.

പരിക്ഷേപണം (dispersion)

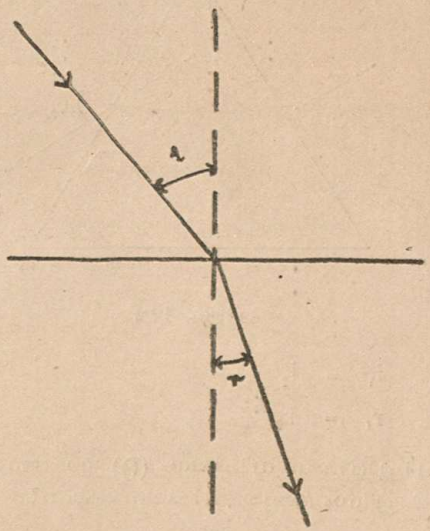
തരംഗദൈർഘ്യമനുസരിച്ച് പ്രകാശത്തെ വേർതിരിച്ച് കാണിക്കുന്ന പ്രവർത്തനത്തെയാണ് പരിക്ഷേപണം എന്നു പറയുന്നത്. കോണികമോ (angular) രേഖീയമോ (linear) ആയി രണ്ട് തരത്തിൽ പരിക്ഷേപണം അളക്കുവാൻ സാധിക്കുമെങ്കിലും ആദ്യം പറഞ്ഞതാണ് അടിസ്ഥാനമായി അംഗീകരിയ്ക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളത്. മാധ്യമത്തെ അനുസരിച്ച് പരിക്ഷേപണക്ഷമത വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു.

ശുഭ്രമായ പ്രകാശം ഒരു ഗ്ലാസ് പ്രിസത്തിൽ കൂടി കടക്കുമ്പോൾ സപ്ത വർണങ്ങളിയി തിരിയുമെന്നു മുമ്പു പറഞ്ഞുവല്ലോ. പുറത്തേക്കു വരുന്ന പ്രകാശ രശ്മികളുടെ വ്യതിചലന കോണിൻറെ പരിമാണം തരംഗദൈർഘ്യം അനുസരിച്ചു മാറുന്നു. വയലറ്റ്, ചുവപ്പ് എന്നീ വർണങ്ങളുള്ള രശ്മികളും പതിയ്ക്കുമ്പോൾ യഥാക്രമം μ_V, μ_R എന്നിവയാണ് പ്രിസത്തിനുപയോഗിച്ചിരിയ്ക്കുന്ന ഗ്ലാസിൻറെ അപവർത്തനാങ്കങ്ങൾ എന്നിരിക്കട്ടെ. ഇതിൽ μ_V, μ_R നെക്കാൾ കൂടുതലായിരിക്കുന്നതുകൊണ്ടാണ് ആ രശ്മികളും വ്യത്യസ്തസ്ഥാനങ്ങളിൽ സഞ്ചയിക്കുന്നതെന്നു കൂടി നാം മനസ്സിലാക്കണം. സാധാരണമായി പ്രിസമോ ഗ്രേറ്റിംഗോ ആണ് പരിക്ഷേപണത്തിനു വേണ്ടി സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നത്. വ്യത്യസ്ത സ്പെക്ട്രമേഖലകളിൽ ഉപയോഗിയ്ക്കുന്ന സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളേപ്പറ്റി വിശദമായി മറ്റധ്യായങ്ങളിൽ വിവരിച്ചിട്ടുള്ളതിനാൽ, അവയുടെ പൊതുവായ ചില പ്രത്യേകതകളും മാത്രമേ ഇവിടെ കുറിയ്ക്കുന്നുള്ളൂ.

പ്രിസം–ഉപകരണങ്ങളുടെ പൊതുതത്വങ്ങൾ

അപവർത്തനാങ്കം (Refractive index)

സുതാര്യവും ഏകാത്മകവും സ്ഥിരമായ താപനിലയിൽ വർത്തിക്കുന്നതുമായ ഒരു മാധ്യമത്തിൽ കൂടി ഏകവർണ കിരണങ്ങൾ സഞ്ചരിക്കുമ്പോൾ പതന കോണും (angle of incidence), അപവർത്തനകോണും (angle of refraction) എന്നിവയുടെ സയിനുകൾ തമ്മിലുള്ള അനുപാതം ഒരു സ്ഥിരസംഖ്യയായിരിക്കും. ഈ സ്ഥിരസംഖ്യയെ പ്രസ്തുത മാധ്യമത്തിന്റെ അപവർത്തനാങ്കം (μ) എന്നു പറയുന്നു (ചിത്രം 1.1 നോക്കുക). അതായതു്.



ചിത്രം 1.1

$$\mu = \frac{\sin i}{\sin r} \qquad 1.1$$

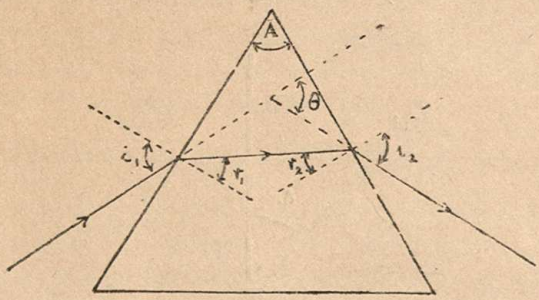
ചില പ്രത്യേക തരംഗദൈർഘ്യമേഖലകളിൽ മാത്രമേ ഒരു മാധ്യമം സുതാര്യമായിരിക്കുകയുള്ളൂ. മാത്രമല്ല, രശ്മികളുടെ തരംഗദൈർഘ്യം കൂടുന്തോറും സാധാരണമായി അപവർത്തനാങ്കവും കുറഞ്ഞുവരുന്നതായി കാണാം. അപവർത്തനാങ്കവും, തരംഗദൈർഘ്യവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം കാണിക്കുന്നതിനു് ഹാർട്ടുമാൻ (Hartmann) ഒരു സമവാക്യം ആവിഷ്കരിച്ചിട്ടുള്ളതു് താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

$$\mu = \mu_0 + \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)} \qquad (1.2)$$

μ_o , C, λ_o എന്നിവ സ്ഥിരസംഖ്യകളും μ, λ എന്നിവ യഥാക്രമം അപവർത്തനാങ്കവും തരംഗദൈർഘ്യവുമാണ്. ഒരു ചെറിയ വർണമേഖലയിൽ മാത്രമേ μ_o , C, λ_o എന്നിവ സ്ഥിരസംഖ്യകളായിരിക്കുകയുള്ളൂ.

അൽപതമവിചലനം (minimum deviation)

ഒരു പ്രിസത്തിന്റെ പാദത്തിനു (base) സമാന്തരമായി പ്രകാശം സഞ്ചരിക്കുമ്പോഴാണ് ആ പ്രിസം ഏറ്റവും നല്ല പ്രതിബിംബം തരുന്നത്. ഏക വർണപ്രകാശം (monochromatic light) ഉപയോഗിക്കുമ്പോഴെ ഇങ്ങനെ സംഭവിക്കൂ. മേൽ പറഞ്ഞ വ്യവസ്ഥ പാലിക്കപ്പെടുമ്പോൾ ചിത്രം 1.2 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ,



ചിത്രം 1.2

$$i_1 = i_2$$

$$r_1 = r_2$$

രശ്മിക്ക് സംഭവിച്ചിരിക്കുന്ന വിചലനം (θ) ഈ അവസ്ഥയിൽ ഏറ്റവും കുറവായിരിക്കുന്നതിനാൽ പ്രിസം അല്പതമവിചലന കോണിൽ സജ്ജമാക്കിയിരിക്കുന്നു എന്നു പറയാം.

പ്രിസംകൊണ്ടുള്ള പരിക്ഷേപണം

$d\lambda$ തരംഗദൈർഘ്യ വ്യത്യാസമുള്ള രണ്ട് പ്രകാശകിരണങ്ങളും തമ്മിൽ പ്രിസം വിട്ടു കടക്കുമ്പോൾ വിചലനകോണിൽ $d\theta$ വ്യത്യസമുണ്ടെങ്കിൽ $\frac{d\theta}{d\lambda}$ ആണ് അതിന്റെ പരിക്ഷേപണം (റേഡിയൻ / ആങ്സ്ട്രോം, മാത്ര). പ്രിസത്തിന്റെ പരിക്ഷേപണ ക്ഷമത (Dispersive Power) അംടാവയലറ്റ് മേഖലയിൽ കൂടുതലും, ചുവപ്പുമേഖലയിൽ കുറവുമായിരിക്കും. അല്പതമവിചലനമുള്ള നിലയിൽ പ്രിസത്തിന്റെ കോണം A ഡിഗ്രിയും അല്പതമവിചലനം θ ഡിഗ്രിയുമാണെങ്കിൽ അപവർത്തനാങ്കം

$$\mu = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin \frac{(A+\theta)}{2}}{\sin \frac{A}{2}} \qquad (1.3)$$

അവകലനം ചെയ്യുമ്പോൾ,

$$\frac{d\mu}{d\theta} = \cos \frac{(A+\theta)}{2} \Big/ 2\sin \frac{A}{2} = \sqrt{1 - \sin^2 \frac{(A+\theta)}{2}} \Big/ 2\sin \frac{A}{2}$$

$$= \frac{\sqrt{1 - \mu^2 \sin^4 \frac{A}{2}}}{2 \sin \frac{A}{2}} \qquad (1.4)$$

ഹാർട്ട്മാൻസൂത്രം (1.2) അവകലനം ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ

$$\frac{d\mu}{d\lambda} = -\frac{C}{(\lambda - \lambda_0)^2} \qquad (1.5)$$

പക്ഷേ

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d\mu} \times \frac{d\mu}{d\lambda}$$

$$= -2C \sin \frac{A}{2} \Big/ (\lambda - \lambda_0)^2 \sqrt{1 - \mu^2 \sin^2 \frac{A}{2}} \qquad (1.6)$$

പ്രിസത്തിന്റെ കോൺ, അപവർത്തനാങ്കം എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചു കോണിക പരിക്ഷേപണക്ഷമത മാറുമെന്ന് മുകളിൽ കാണിച്ചിരിയ്ക്കുന്ന ബന്ധം വിശദമാക്കുന്നു. പക്ഷേ പ്രിസത്തിന്റെ വലിപ്പവും പരിക്ഷേപണവും തമ്മിൽ യാതൊരു ബന്ധവുമില്ല എന്നു കൂടി പ്രത്യേകം ഓർത്തിരിക്കേണ്ടതാണ്.

വർണരാജിയുടെ ഫോട്ടോ എടുക്കുകയാണെങ്കിൽ ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിന്റെ ഒരു മില്ലീമീറ്ററിൽ എത്ര ആങ്സ്ട്രോം അടങ്ങിയിട്ടുണ്ട് എന്നറിഞ്ഞാൽ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിന്റെ പരിക്ഷേപണ ക്ഷമതയെക്കുറിച്ച് നേരിട്ട വിവരം ലഭിക്കുന്നു. ഒരു മില്ലീമീറ്ററിൽ എട്ടോ പത്തോ ആങ്സ്ട്രോമിന്റെ മേഖല മാത്രമേ ഉൾക്കൊള്ളുന്നുള്ളുവെങ്കിൽ അതു തൃപ്തികരമായ പരിക്ഷേപണക്ഷമതയായി കണക്കാക്കണം. പ്രത്യുത, നൂറോ ഇരുനൂറോ ആങ്സ്ട്രോം ഒരു മില്ലിമീറ്ററിലട

ങ്ങിയാൽ പരിക്ഷേപണക്ഷമത തീരെ കുറവായി കരുതാം. കോണികപരിക്ഷേപണത്തേക്കാൾ കൂടുതലായി പ്രായോഗികമായി ഉപയോഗിക്കുന്നത് ഇത്തരം വ്യൽക്രമരേഖീയ പരിക്ഷേപണം (Reciprocal linear dispersion) ആണ്. ആങ്ങ് സ്ട്രോം / മി. മി. ആയിട്ടാണ് വ്യൽക്രമരേഖീയപരിക്ഷേപണം

$$\left(\frac{d\lambda}{dx} \quad \text{എന്ന സംജ്ഞ}\right)$$

അളക്കുന്നത്. λ_1, λ_2 തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള രണ്ട് സ്പെക്ട്രരേഖകൾക്കിടക്കുള്ള അകലം dx മില്ലിമീറ്ററാണെങ്കിൽ

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)}{dx}$$ ആയിരിക്കും.

ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റ് ചെരിവു കൂടാതെ ഘടിപ്പിച്ചിരിക്കുമ്പോൾ, കോണികപരിക്ഷേപണവും, വ്യൽക്രമരേഖീയ പരിക്ഷേപണവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം കാണിക്കുന്നതിന് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമവാക്യം ഉപയോഗിക്കാം.

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)} \qquad (1.7)$$

[ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിലേക്ക് പ്രകാശം കേന്ദ്രീകരിക്കുന്ന ക്യാമറാലെൻസിന്റെ ഫോക്കസ് നീളം (focal length) ആണ് f]

വിഭേദനക്ഷമത (Resolving power)

(1.7)ാം സമവാക്യം വേറൊരു വിധത്തിലെഴുതുമ്പോൾ

$$\frac{dx}{d\lambda} = f\frac{d\theta}{d\lambda} \qquad (1.8)$$

$\triangle x$ ഒരു ചെറിയ ദൈർഘ്യ വ്യത്യാസമായി കണക്കാക്കിയാൽ,

$$\frac{\triangle x}{\triangle \lambda} = f\frac{\triangle \theta}{\triangle \lambda} \qquad (1.9)$$

അഥവാ

$$\triangle x = f\triangle\theta \qquad (1.10)$$

വളരെ കുറച്ചുമാത്രം തരംഗദൈർഘ്യ വ്യത്യാസമുള്ള രണ്ട് സ്പെക്ട്രരേഖകളെ വേർതിരിച്ചു കാണിക്കുന്നതിന് ക്യാമറാ ലെൻസിന്റെ ഫോക്കസ്നീളം കൂട്ടിയാൽ മതിയെന്നാണല്ലോ ഇതിൽ നിന്ന് മനസ്സിലാക്കേണ്ടത്. പക്ഷേ നമുക്ക് കിട്ടുന്ന

സ്പെക്ട്രരേഖകളെ അതിനുവേണ്ടി ഉപയോഗിക്കുന്ന സ്ലിറ്റിൽ കൂടിയുള്ള വിഭംഗനം സംഭവിച്ച പാറ്റേൺ മാത്രമാണ്. ഇതിന്റെ ഫലമായി രണ്ടു സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ ഇടയിലുള്ള അകലം വർധിപ്പിക്കുവാനുള്ള ഏർപ്പാടുണ്ടാക്കിയാലും ആ രേഖകളുടെ 'വിഭംഗന മാക്സിമ'ങ്ങളുടെ വീതിയും തദനുസരണമായി വർധിച്ചു വരുന്നതായി കാണാം. ഈ പരിതഃസ്ഥിതിയിൽ രേഖകളുടെ അകലം വർധിച്ചാൽ പോലും അവ തമ്മിൽത്തമ്മിൽ വേർതിരിഞ്ഞു കാണുവാൻ അസാധ്യമായിരിക്കും. λ_1, λ_2 എന്ന ഏകദേശം തുല്യമായ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള രേഖകളെ പ്രത്യേകം പ്രത്യേകമായി തരം തിരിച്ചു കാണിക്കുന്നതിനുള്ള കഴിവിനെയാണ് വിഭേദനക്ഷമത എന്നു പറയുന്നത്. λ, $\lambda + d\lambda$ എന്നീ തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളെ വേർതിരിച്ചു കാണിക്കുന്നതിനു കഴിവുള്ള ഒരു സ്പെക്ടോഗ്രാഫിന്റെ വിഭേദനക്ഷമത

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda}$$ ആയിരിക്കും.

രണ്ടു സ്പെക്ട്രരേഖകളെ വേർതിരിഞ്ഞു കാണുന്നതിനുള്ള സാധ്യത ലോർഡ് റെയ്ലി (Lord Rayleigh) ഇപ്രകാരം നിർവചിച്ചിരിക്കുന്നു.

λ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ വിഭംഗന പാറ്റേണിന്റെ കേന്ദ്രീയ മാക്സിമം, $(\lambda + d\lambda)$ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ വിഭംഗന പാറ്റേണിന്റെ പ്രഥമ മിനിമത്തിൽ പതിക്കുമ്പോൾ ആ രണ്ടു രേഖകളും പ്രത്യേകമായി തിരിഞ്ഞു കാണുവാൻ തുടങ്ങുന്നു.

t സെ. മീ. കനമുള്ള ഒരു പ്രിസത്തിന്റെ വിഭേദന ക്ഷമത.

$$R = t \frac{d\mu}{d\lambda} \qquad (1.11)$$

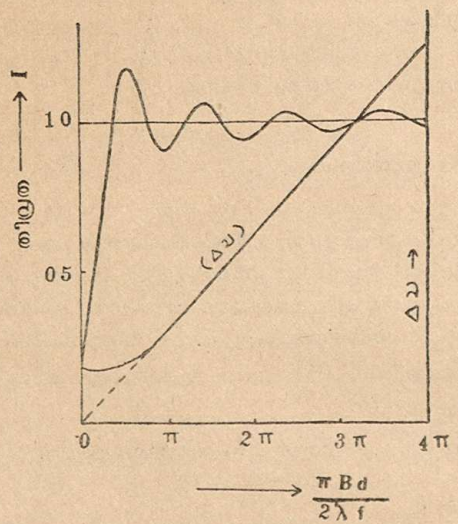
എന്നു് ഏകദേശമായി കണക്കാക്കിയിട്ടുണ്ട്. പ്രിസത്തിന്റെ പാദത്തിന്റെ വലിപ്പം വർധിപ്പിക്കുന്തോറും വിഭേദനക്ഷമത കൂടുന്നു. സ്ലിറ്റിന്റെ വീതി, സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ തീവ്രത, സ്പെക്ടോഗ്രാഫിന്റെ നിർമാണ രീതി, സ്ലിറ്റിൽ പ്രകാശം വീഴ്ത്തുന്ന വിധം എന്നിവയനുസരിച്ചു് വിഭേദനക്ഷമത വ്യത്യാസപ്പെട്ടു വരും.

സ്ലിറ്റിന്റെ വീതിയും സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ തീവ്രതയും

സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിലെ സ്ലിറ്റിന്റെ ഗുണത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വെടിപ്പും, ഭ്രാജ്ത്വവും. താത്വികമായി എത്ര വലിപ്പമുള്ള സ്ലിറ്റും ഉപയോഗിക്കാമെന്നിരിക്കിലും കണക്കിൽ കവിഞ്ഞതോ, തീരെ ഇടുങ്ങിയതോ ആയ സ്ലിറ്റ് നല്ലൊരു സ്പെക്ട്ര, തരികയില്ല. സൗകര്യമനുസരിച്ചു് വീതി കൂട്ടുകയോ കുറയ്ക്കുകയോ ചെയ്യുന്നതിനുള്ള യന്ത്രസംവിധാനം സാധാരണ സ്ലിറ്റുകളോടു് ഘടിപ്പിക്കാറുണ്ട്. സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ കേന്ദ്രത്തിനു് വ്യത്യാസം വരാതെയിരിക്കുവാൻ ഇരു വശത്തേയ്ക്കും ഒരുപോലെ അകത്താവുന്ന സ്ലിറ്റുകളാണു് മിക്കവാറും സ്പെക്ടോസ്കോപ്പുകളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്നതു്. സ്ലിറ്റിന്റെ അരികുകളും കത്തിയുടെ വായ്ത്തല

പോലെ മൂർച്ചയുള്ളതായിരിക്കുന്നതാണുത്തമം. അല്ലെങ്കിൽ വക്കുകളിൽ തട്ടി പ്രകാശം പ്രതിഫലിച്ച് സ്പെക്ട്രത്തെ അലങ്കോലപ്പെടുത്തിക്കളയും.

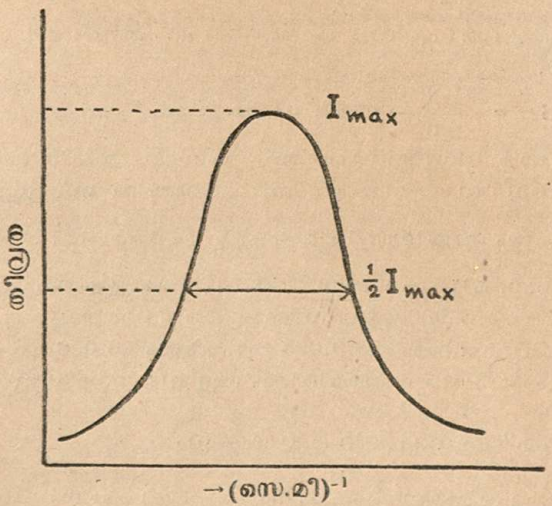
സ്ലിറ്റിന്റെ വീതി മാറുന്നതനുസരിച്ച് സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ കേന്ദ്രവിഭംഗന മാക്സിമത്തിന്റെ തീവ്രതയ്ക്ക് സംഭവിക്കുന്ന വ്യത്യാസമാണ് ചിത്രം 1.3 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്.



ചിത്രം. 1.3

x അക്ഷത്തിൽ സ്ലിറ്റ് വീതിയുടെ ഒരു ഫലനവും (function) $\left(\frac{\pi Bd}{2\lambda f}\right.$; B = സ്ലിറ്റ് വീതി, d = കൊളീമേറ്റർ ലെൻസിന്റെ വ്യാസം, f = കൊളീമേറ്റർ ലെൻസിന്റെ ഫോക്കസ് നീളം $\left.\right)$ y – അക്ഷത്തിൽ കേന്ദ്രീയ വിഭംഗന മാക്സിമത്തിന്റെ തീവ്രതയും അടയാളപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു. സ്ലിറ്റ് വീതി വളരെ കുറവാണെങ്കിൽ തീവ്രതയും കുറവായി കാണാം. സ്ലിറ്റ് വീതി ക്രമമായി കൂട്ടിയാൽ തീവ്രത പെട്ടെന്ന് കൂടി വരുന്നു. പക്ഷേ, ഇത്തരം വർധന ഒരു പരിധി കഴിഞ്ഞാൽ കാണുന്നില്ല. സ്ലിറ്റ് വീതി വളരെ വർധിപ്പിക്കുന്നതായാൽ കേന്ദ്രീയ മാക്സിമത്തിന്റെ തീവ്രത വളരെ പതുക്കെ മാത്രമേ വ്യത്യാസപ്പെടുകയുള്ളൂ. സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ വീതി വർധിക്കുന്നതല്ലാതെ തീവ്രതയിൽ കാര്യമായി ഇതുമൂലം മാറ്റമുണ്ടാവുകയില്ല.

സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ വിവിധ ഭാഗങ്ങളിലെ തീവ്രത 1.4–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെയായിരിക്കും.



ചിത്രം. 1.4

രേഖയുടെ മധ്യത്തിൽ തീവ്രത ഏറ്റവും കൂടിയും (I_{max}) ഇരുവശങ്ങളിലേക്ക് പെട്ടെന്നു കുറഞ്ഞും വരുന്നു. തീവ്രത, മാക്സിമത്തിന്റെ നേർപകുതിയാകുമ്പോഴുള്ള രേഖയുടെ വീതിയെ അർധ തീവ്രതാ വീതി എന്നു വിളിക്കാറുണ്ട്. സ്പെക്ട രേഖയുടെ അർധ തീവ്രതാ വീതിയും ($\Delta\nu$) സ്ലിറ്റിന്റെ വീതിയുടെ ഫലനവും $\left(\frac{\pi B d}{2 \lambda f}\right)$ തമ്മിലുള്ള ബന്ധവും ചിത്രം 1.3 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതിൽ നിന്നൊരു കാര്യം മനസ്സിലാക്കാം. കേന്ദ്രീയ മാക്സിമത്തിന്റെ തീവ്രത ഒരു പരിധി കഴിഞ്ഞാൽ വർധിക്കുന്നില്ലെങ്കിലും അർധതീവ്രതാ വീതി സ്ലിറ്റുവീതി കൂട്ടുന്തോറും ആനുപാതികമായി വർധിച്ചു കൊണ്ടേയിരിക്കും. അർധതീവ്രതാ വീതി ഏറ്റവും കുറഞ്ഞിരിക്കുമ്പോഴാണ് വിഭേദനക്ഷമത കൂട്ടുന്നത്. ചിത്രം നോക്കിയാൽ $\frac{\pi B d}{2 \lambda f}$ന്റെ വില $\frac{\pi}{2}$ ആയിരിക്കുമ്പോഴാണ് അർധതീവ്രതാ വീതി ഏറ്റവും കുറഞ്ഞിരിക്കുന്നതെന്നു കാണാം. അതായത്

$$\frac{\pi B d}{2 \lambda f} = \frac{\pi}{2} \qquad (1.12)$$

അഥവാ

$$B = \frac{\lambda f}{d} \qquad (1.13)$$

മേൽപറഞ്ഞ വ്യവസ്ഥ പാലിക്കപ്പെടുന്നത് ഫേയ്സ് (phase) പൊരുത്തമില്ലാത്ത അസംസക്ത (non-coherent) പ്രകാശം ഉപയോഗിക്കുമ്പോഴും മാത്രമാണ്.

ഫേയ്സ് പൊരുത്തമുള്ളപ്പോൾ, $\frac{\mp Bd}{2\lambda f}$ ന്റെ വില $\mp$ യോട് തുല്യമാകുമ്പോഴാണ് അർധതീവ്രതാവീതി ഏറ്റവും കുറഞ്ഞിരിക്കുന്നതെന്ന കണക്കാക്കിയിട്ടുണ്ട്. ഈ അവസ്ഥയിൽ,

$$B = \frac{2\lambda f}{d} \quad \text{ആയിരിക്കും.} \qquad (1.14)$$

സാധാരണ പ്രകാശം ഭാഗികമായി മാത്രമെ സംസക്തം ആയിരിക്കുകയുള്ളു എന്നതുകൊണ്ട് നല്ലപോലെ വിഭേദനക്ഷമതയുണ്ടാകണമെങ്കിൽ സ്ലിറ്റിന്റെ വീതി $\frac{\lambda f}{2}$ സ്സും $\frac{2\lambda f}{d}$ സ്സും ഇടയിലായിരിക്കണം. ഉദാഹരണമായി 5 സെ. മി. അക്ഷദൈർഘ്യവും 40 സെ. മി. ഫോക്കസ് നീളവും ഉള്ള ഒരു കൊളീമേറ്റർ ലെൻസിന്റെ സഹായത്തോടെ 5000 ആങ്സ്ട്രോം തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള സ്പെക്ട്രരേഖ വ്യക്തമായി വീക്ഷിക്കണമെങ്കിൽ 0.004 മി. മീ സ്സും 0.008 മി. മി സ്സും മധ്യേ വീതിയുള്ള സ്ലിറ്റുപയോഗിക്കുന്നതായിരിക്കും ഏറ്റവും അനുയോജ്യം.

ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിന്റെ പ്രവർത്തനം

സ്പെക്ട്രരേഖകളെ വിശകലനം ചെയ്യുന്നതിന് പല ഉപാധികളുണ്ട്. ഫോട്ടോഗ്രാഫിക മാർഗത്തിനു പുറമേ, തെർമോ ഇലക്ട്രികം (thermoelctric), ഫോട്ടോ ഇലക്ട്രികം (photoeletric) എന്നീ മാർഗങ്ങളും കൂടി ചിലപ്പോൾ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ അവലംബിക്കാറുണ്ട്. ഫോട്ടോ ഗ്രാഫിക മാർഗം ഉപയോഗിച്ച് സ്പെക്ട്രമെടുക്കുന്ന രീതിയാണ് ഇവിടെ ചുരുക്കി വിവരിക്കുന്നത്.

നെഗറ്റീവ് (Negative) എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്നതും പ്രകാശത്തിന്റെ സമ്പർക്കം കൊണ്ട് അവസ്ഥാഭേദമുണ്ടാകുന്നതുമായ ചില പദാർഥങ്ങളാണ് ഫോട്ടോഗ്രാഫിക പ്ലേറ്റുകളും, ഫിലിമുകളും ഉണ്ടാക്കുന്നതിനുപയോഗിക്കുന്നത്. സിൽവർ ഹാലൈഡ് (Silver halide) ലവണങ്ങളടങ്ങിയ ജലാറ്റിൻ (gelatin) നേരിയ കനത്തിൽ പൂശിയ ഗ്ലാസ് പലകയാണ് ഫോട്ടോ ഗ്രാഫിക പ്ലേറ്റ്. ഗ്ലാസിനു പകരം സെലുലോസ് ഫിലിമുകളും ചിലപ്പോൾ ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. ഫോക്കൽ പ്രദേശം വക്രമാണെങ്കിൽ അതിന്റെ ഛായയെടുക്കുന്നതിനു ഫിലിമുകളാണുത്തമം. അല്പം സിൽവർ അയൊഡൈഡും, സിൽവർ ബ്രോമൈഡും കലർത്തിയ ജലാറ്റിനാണ് ഫോട്ടോഗ്രാഫിക ഇമൽഷനായി (photographic emulsion) ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

സിൽവർ ലവണങ്ങളുടെ നേരിയ തരികൾക്ക് ഏതാണ്ട് 10^{-3} മി. മീ. നോടടുത്ത വലിപ്പമേ ഉണ്ടാകൂ. ഗ്രെയിൻ വലിപ്പവും (grain size) പ്ലേറ്റിൽ അവ വിതറിയിരിക്കുന്ന ക്രമവുമാണ് പ്ലേറ്റിന്റെ ഗുണം നിർണയിക്കുന്നത്. വലിപ്പമേറിയ ഗ്രെയിനുകളുണ്ടാകുന്തോറും പ്ലേറ്റ് കൂടുതൽ ക്രിയാശീലമുള്ള (active) തായിത്തീരുന്നു; എന്നാൽ ഗ്രെയിനിന്റെ വലിപ്പം കുറയുമ്പോൾ വിഭേദനക്ഷമത വർധിക്കുന്നു.

ഇരുട്ടിൽ വച്ചു തയ്യാറാക്കപ്പെട്ട പ്ലേറ്റിൽ പ്രകാശം പതിക്കുന്നതോടെ, അതിൽ വസ്തുവിന്റെ ഒരു ഛായയുണ്ടാകുന്നു. പ്രകാശം ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ സിൽവർ ലവണങ്ങൾക്കു രൂപാന്തരം സംഭവിക്കുന്നതുകൊണ്ടാണ് ഇപ്രകാരം ഛായയുണ്ടാകുന്നത്. ഈ ഛായ നയനഗോചരമാകണമെങ്കിൽ ചില രാസവസ്തുക്കളുപ

യോഗിച്ച് പ്ലേറ്റ് കഴുകിയെടുക്കണം. ഡവലപ്പിംഗ് (developing) എന്നാണിതിനു സാധാരണ പറയുന്ന സംജ്ഞ. പ്രകാശംകൊണ്ടു വ്യത്യാസം സംഭവിച്ച ലവണങ്ങളെ രജതം (silver) ആക്കി മാറ്റുകയും പ്രകാശം പതിക്കാത്ത ഗ്രെയിനുകളെ അതേ നിലയിൽ തന്നെ വക്കുകയും ചെയ്യുന്നതിനാണ് 'ഡവലപ്പ്' ചെയ്യുന്നത്. ഡവലപ്പ് ചെയ്യപ്പെട്ട രജതം അതാതു സ്ഥലങ്ങളിൽ കറുപ്പു നിറമുണ്ടാക്കുന്നു. ഇരുട്ടുമുറിയിൽ വച്ചേ പ്ലേറ്റ് ഡവലപ്പു ചെയ്യാവൂ.

പക്ഷേ ഡവലപ്പു ചെയ്ത ഒരു പ്ലേറ്റിൽ നിന്ന് മാറ്റം വരാത്ത സിൽവർ ലവണങ്ങളെ നീക്കികളയേണ്ടതാവശ്യമാണ്. ഇതിനുവേണ്ടി ഹൈപ്പോ (hypo) ലായനിയിലിട്ട് പ്ലേറ്റിനെ കുറെ സമയം ഇളക്കിക്കൊണ്ടിരിക്കണം. ഹൈപ്പോ ലായനിയിൽ പ്ലേറ്റു മുക്കുമ്പോഴും ജലാറ്റിനു കട്ടപ്പും വരികയുംകൂടി ചെയ്യുന്നതിനാൽ താപനിലയിലുള്ള വ്യത്യാസം പ്ലേറ്റിനു കേടുണ്ടാക്കുകയില്ല. ഹൈപ്പോ ലായനിക്കു ഫിക്സർ (Fixer) എന്നാണു പേർ. ഡവലപ്പിംഗും ഫിക്സിംഗും കഴിഞ്ഞ പ്ലേറ്റ് ശുദ്ധജലത്തിൽ കഴുകി ഉണക്കിയതിനു ശേഷമേ ഉപയോഗിക്കാൻ പാടുള്ളൂ.

പ്ലേറ്റിൽ പ്രകാശം പതിക്കുന്ന ഭാഗം ഡവലപ്പിംഗിനു ശേഷം കറുത്ത നിറമായിക്കാണും. പ്രകാശത്തിന്റെ കൂടുതൽ കുറവനുസരിച്ച് കറുപ്പുനിറത്തിന്റെ ഘനത്വം (density) കൂടിയോ കുറഞ്ഞോ ഇരിക്കും. ഒരു നിശ്ചിത ഘനത്വമുള്ള കറുപ്പു നിറം ഉണ്ടാകണമെങ്കിൽ അതിനനുസരിച്ച് പ്ലേറ്റിൽ പ്രകാശം പതിക്കേണ്ടതാവശ്യമാണല്ലോ. ക്യാമറാ ലെൻസിന്റെ വലിപ്പവും ഫോക്കസ് നീളവുമാണ് ഒരു നിശ്ചിത സമയത്തിൽ വീഴുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ അളവു നിയന്ത്രിക്കുന്നത്. വളരെ വലിപ്പം കൂടിയതും ഫോക്കസ് നീളം കുറഞ്ഞതുമായ ഒരു ലെൻസ് കൂടുതൽ പ്രകാശം പ്ലേറ്റിൽ വീഴിക്കുന്നു. ഒരു സ്പെക്ട്രോ ഗ്രാഫിന്റെ ഫോട്ടോ ഗ്രാഫിക ക്ഷമത കുറിക്കുന്നതിനു അതിന്റെ F നമ്പർ സഹായകമാകും. (ലെൻസിന്റെ ഫോക്കസ് നീളവും വ്യാസവും തമ്മിലുള്ള അനുപാതമാണ് F നമ്പർ) F–നമ്പർ കുറഞ്ഞ ഒരു സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിന്റെ ഫോട്ടോ ഗ്രാഫിക വേഗത വളരെ കൂടുതലായിരിക്കുന്നതിനാൽ അത്തരം ഉപകരണം കൊണ്ട് പെട്ടെന്ന് സ്പെക്ട്രമെടുക്കുവാൻ സാധിക്കും. രാമൻ സ്പെക്ട്രം (Raman spectrum) എടുക്കുന്നതിനു ഇത്തരം സ്പെക്ട്രോ സ്കോപ്പുകളാണ് കൂടുതൽ അനുയോജ്യം. പക്ഷേ, വേഗത കൂടുന്തോറും പരിക്ഷേപണ ക്ഷമത കുറഞ്ഞു വരുന്നതിനാൽ ക്യാമറാ ലെൻസിന്റെ ഫോക്കസ് നീളം ഒരു നിശ്ചിത അളവിൽ കുറയാതിരിക്കുന്നതാണു നല്ലതു് എന്നുകൂടി ഓർക്കേണ്ടതാണ്.

വിവിധതരം പ്രിസം ഉപകരണങ്ങൾ

ഗ്ലാസ്, ക്വാർട്സ്, സിൽവൈൻ, ഫ്ലൂറയ്റ്, പൊട്ടാസ്യം ബ്രോമയ്ഡ്, റോക്സാൾട്ട് തുടങ്ങിയ പല വസ്തുക്കളും പ്രിസം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനു ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. പരിക്ഷേപണക്ഷമത താരതമ്യേന കൂടുതലാണെങ്കിലും ദൃശ്യസ്പെക്ട്രമേഖലയിൽ മാത്രമേ സാധാരണ ഗ്ലാസ് കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ പ്രിസം കാര്യമായ സൗകര്യത്വം പ്രദർശിപ്പിക്കുകയുള്ളൂ. ഫ്ലിന്റ് ഗ്ലാസിനു ക്രൗൺ ഗ്ലാസിനെ അപേക്ഷിച്ച് ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിൽ സൗകര്യമായി വർത്തിക്കുവാനുള്ള കഴിവു് കൂടുതലായിട്ടുണ്ട്. ക്വാർട്സ് പ്രിസമാകട്ടെ 2000 Å മുതൽ 1000 Å വരെയുള്ള സ്പെക്ട്ര

മേഖലയിൽ മുഴവൻ ഉപയോഗിക്കാം. പക്ഷേ കാർട്ട്സ് പ്രിസത്തിനുള്ള ഒരു പ്രധാന ന്യൂനത അതിനു് ഇരട്ട അപവർത്തനം ഉണ്ടെന്നുള്ളതാണു്. ഇതു പരിഹരിക്കാൻ ദക്ഷിണവർത്തിയും വാമവർത്തിയും ആയ ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ നിന്നു മുറിച്ചെടുത്ത ഓരോ കഷണം കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ പ്രിസമാണു് സാധാരണ ഉപയോഗിക്കാറുള്ളതു്. ചക്രീയ ധ്രുവണം കൊണ്ടുള്ള ഇരട്ട അപവർത്തനം പോലും ഇങ്ങനെ ചെയ്യുന്നതു കൊണ്ടു് ഒഴിവാക്കാൻ സാധിക്കും.

റോക്സാൾട്ടും പൊട്ടാസ്യം ബ്രോമയ്ഡുമാണു് പ്രിസമുണ്ടാക്കുവാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നതെങ്കിൽ അവ ജലം വലിച്ചെടുത്തു് അലിഞ്ഞു പോകാതിരിക്കുവാൻ വേണ്ട വിധം സുരക്ഷിതമായി വെയ്ക്കേണ്ടി വരും. 1800 Å മുതൽ ഏതാണ്ടു് 160000 Åവരെ റോക്സാൾട്ട് പ്രിസം ഉപയോഗിക്കാമെന്നതിനാൽ ദൃശ്യസ്പെക്ടവും, ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ടവും ഛായഗ്രഹണം ചെയ്യുന്നതിനു് ധാരാളമായി ഇതു ഉപയോഗിച്ചു വരുന്നു. പൊട്ടാസ്യം ബ്രോമയ്ഡും സിൽവൈനും യഥാക്രമം 27000 Å, 23000 Å വരെ സുതാര്യമായി വർത്തിക്കും.

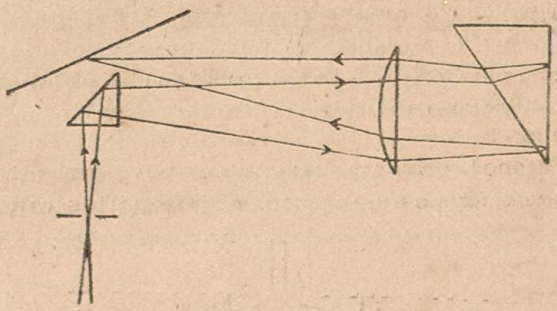
അൾട്രാ വയലറ്റ് മേഖലയെ പഠിക്കുന്നതിനു് കാൽസ്യം ഫ്ളൂറയ്ഡ്, ലിത്തിയം ഫ്ളൂറയ്ഡ്, എന്നിവ കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ പ്രിസങ്ങളും ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണു്. കൃത്രിമ മാർഗങ്ങളിലൂടെ വലിയ കാത്സ്യം ഫ്ളൂറയ്ഡ് ക്രിസ്റ്റലുകളും നിർമിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നതു കൊണ്ടു് അൾട്രാ വയലറ്റ് മേഖലയിൽ ഇതു ധാരാളം ഉപയോഗിച്ചു വരുന്നു.

പല വിധത്തിലുള്ള സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പുകളും ഇന്നു് വിപണിയിൽ സുലഭമാണു്. പോക്കറ്റിൽ കൊണ്ടു നടക്കാവുന്ന ചെറിയ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പു മുതൽ, സങ്കീർണമായ യന്ത്ര സംവിധാനങ്ങളോടുകൂടിയ പട്ടളറൻ ലാബറട്ടറി സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പുകളും വരെ ലഭ്യമാണു്. പ്രകാശം കടത്തി വിടുന്നതിനുള്ള ഒരു സ്ലിറ്റ്, ഒരു കൊളീമേറ്റിംഗ് ലെൻസ്, പ്രിസം, ഒരു ക്യാമറാ ലെൻസ്, ഫോട്ടോഗ്രാഫിക പ്ലേറ്റ് എന്നിവയാണു് ഒരു പ്രിസം സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിന്റെ പ്രധാന ഭാഗങ്ങൾ. ഇടുങ്ങിയതും ദീർഘ ചതുരാകൃതിയിലുള്ളതുമായിരിക്കും സാധാരണ സ്ലിറ്റുകളും. പരിക്ഷേപണത്തിനു ശേഷം സ്ലിറ്റിന്റെ ഛായയാണു് സ്പെക്ട്ര രേഖയായി നമുക്കു ലഭിക്കുന്നതു് എന്നതുകൊണ്ടു്, സ്ലിറ്റിന്റെ അരികുകളും ഭിത്തിയും, സമാന്തരവും, മൂർച്ചയേറിയതുമായിരിക്കണം.

കാർട്ട്സ് കൊണ്ടുള്ള 60° പ്രിസമാണു് പരിക്ഷേപണ മാധ്യമമായി സ്വീകരിക്കുന്നതെങ്കിൽ ഇരട്ടഅപവർത്തനം തടയുന്നതിനുവേണ്ടി 30°യിലുള്ള ഓരോ ദക്ഷിണവർത്തിയും വാമവർത്തിയുമായ പ്രിസങ്ങളും ഉപയോഗിക്കുന്നതാണുചിതം. അബിന്ദുകത തടയുന്നതിനുവേണ്ടി സ്ലിറ്റിൽകൂടി വരുന്ന പ്രകാശ രശ്മികളെ സമാന്തരീകരിക്കുന്ന പ്രവൃത്തിയാണു് കൊള്ളീമേറ്റിംഗ് ലെൻസിനുള്ളതു്. പരിക്ഷേപണാനന്തരം വിവിധ വർണങ്ങളെ കേന്ദ്രീകരിച്ചു പ്രാഗ്രീകരിക്കുന്നതിനു വേണ്ടിയാണു് ക്യാമറാലെൻസ് ഉപയോഗിക്കുന്നതു്. ഫോക്കൽ പ്രതലത്തിൽ പതിക്കുന്ന രേഖകളെ ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യേണ്ടതിനുവേണ്ടി ഫോട്ടോഗ്രാഫിക പ്ലേറ്റ് ഉപയോഗിക്കാം. സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ തരംഗ ദൈർഘ്യം ഏകദേശമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി, അങ്കനം ചെയ്തിട്ടുള്ള ഒരു ഡ്രം മിക്ക സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിലും ഉണ്ടായിരിക്കും.

ലിടോ സ്പെക്ടോഗ്രാഫ്

രണ്ട സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ ഇടയിലുള്ള അകലം ആകുന്നത്ര വർദ്ധിപ്പിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി ക്യാമറാ ലെൻസിന്റെ ഫോക്കസ് നീളം കൂട്ടിയാൽ മതി. പക്ഷേ, ഇങ്ങനെ ചെയ്യുന്നതായാൽ സ്പെക്ടോ ഗ്രാഫിന്റെ നീളവും അതനുസരിച്ച് കൂട്ടേണ്ടിവരും. ഇതുകൊണ്ട് നിർമാണച്ചെലവ് വർധിക്കുന്നു. എന്നതിനു പുറമേ സ്പെക്ടോ ഗ്രാഫിന്റെ ഭാരവും വലിപ്പവും ഏറുന്നതിനാൽ ലാബറട്ടറിയിൽ കൂടുതൽ സ്ഥലം അതിനായി നീക്കിവക്കേണ്ടിവരും. ഈ വിഷമതകളും ഒഴിവാക്കിക്കൊണ്ട തന്നെ പരിക്ഷേപണം വർദ്ധിപ്പിക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു മാർഗമാണ് ലിടോ സ്പെക്ടോ ഗ്രാഫിൽ അവലംബിച്ചിരിക്കുന്നത് (ചിത്രം 1.5 നോക്കുക).



ചിത്രം 1:5

സ്ലിറ്റിൽ കൂടിവരുന്ന പ്രകാശം ഒരു 90° പ്രിസത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ പ്രതിഫലിപ്പിച്ച ശേഷം കൊളീമേറ്റിംഗ് ലെൻസിൽ വീഴുന്നു. കൊളീമേറ്റിംഗ് ലെൻസിൽ നിന്ന് പരസ്പരം സമാന്തരമായി പോകുന്ന രശ്മികളും പരിക്ഷേപണ മാദ്ധ്യമമായ പ്രിസത്തിൽ തട്ടുന്നു. ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഒരു വശം വെള്ളിപൂശിയ 30° പ്രിസമാണ് പരിക്ഷേപണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നത്. പ്രിസത്തിലേക്ക കയറിയ പ്രകാശം പ്രതിഫലന തലത്തിൽ തട്ടി പ്രിസത്തിൽ കൂടിത്തന്നെ പുറകോട്ട പോരികയും, കൊളീമീറർ ലെൻസിലേക്ക വീണ്ടും പതിക്കുകയും ചെയ്യും. ഈ കൊളീമീറർ ലെൻസുതന്നെ ഒരു ക്യാമറാ ലെൻസായി പ്രവർത്തിക്കുന്നതിനാൽ വിവിധവർണ്ണങ്ങളും ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിൽ കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നതിനു വേറൊരു ലെൻസു ഉപയോഗിക്കേണ്ട ആവശ്യമില്ല. പ്രകാശം പ്രിസത്തിൽ കൂടി മുമ്പോട്ടും പിമ്പോട്ടും സഞ്ചരിക്കുവാൻ ഇട വരുന്നതിനാൽ ഇരട്ട അപവർത്തനം ഉള്ള പദാർത്ഥങ്ങളും പ്രിസത്തിനു ഉപയോഗിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നതാണ്. മുമ്പോട്ട പോകുമ്പോഴുള്ള പ്രകാശ പര്യയം പുറകോട്ടപോരുമ്പോഴും എതിർ വശത്തേക്കാകുന്നതിനാൽ ഫലത്തിൽ ഇരട്ട അപവർത്തനം ഇല്ലാതായിക്കൊള്ളും.

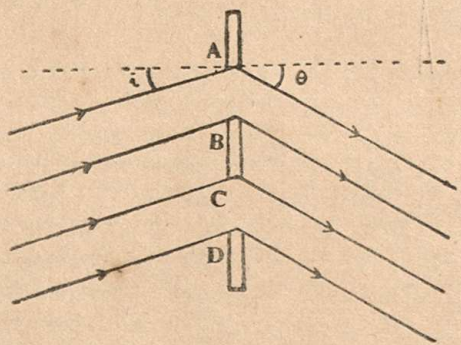
ഗ്രേറ്റിംഗ്

സമാന്തരമായ അനേകം സ്ലിറ്റുകളുടെ ഒരു സമാഹാരത്തിനാണ് ഗ്രേറ്റിംഗ് എന്നു പറയുന്നത്. ഒരു കൂർത്ത വജ്രസൂചികൊണ്ട് ഗ്ലാസ് പലകയിലോ മറ്റോ

അനേകം വരകൾ വരച്ച് ഗ്രേറ്റിംഗ് നിർമിക്കാൻ കഴിയും. പാരഗമന ഗ്രേറ്റിംഗ്, പ്രതിഫലന ഗ്രേറ്റിംഗ് എന്നിങ്ങനെ ഗ്രേറ്റിംഗുകളെ പൊതുവേ രണ്ടായി തരംതിരിക്കാം. അതാര്യമായ ഒരു അവതല പ്രതലത്തിൽ അടുത്തടുത്തായി വരകൾ വരച്ചുണ്ടാകുന്ന ഗ്രേറ്റിംഗിനു് അവതല പ്രതിഫലനഗ്രേറ്റിംഗ് എന്നു പറയുന്നു. ഇത്തരം പ്രതിഫലനഗ്രേറ്റിംഗുകളുപയോഗിക്കുമ്പോൾ പ്രത്യേകം കൊളീമീറ്റിംഗ് ലെൻസോ ക്യാമറാ ലെൻസോ ഉപയോഗിക്കേണ്ട ആവശ്യമില്ല. പരന്ന പ്രതലത്തിൽ വരച്ചെടുക്കുന്നതു് ഗ്രേറ്റിംഗ് സമതല ഗ്രേറ്റിംഗ് എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്നു.

ചെറിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിൽ മാത്രമേ സാധാരണമായി പാരഗമനഗ്രേറ്റിംഗുകളുപയോഗിക്കാറുള്ളൂ. സുതാര്യമായ ഒരു പരന്ന പ്രതലത്തിൽ ആയിരക്കണക്കിനു് രേഖകൾ വരച്ചാണു് പാരഗമനഗ്രേറ്റിംഗ് നിർമിക്കുന്നതു്. ഒരു ഇഞ്ചു് ദൂരത്തിൽ 500 മുതൽ 30000 വരെ രേഖകൾ ഉള്ള ഗ്രേറ്റിംഗുകൾ ഉണ്ടാക്കാറുണ്ടു്. വലിപ്പം കൂടിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിൽ പ്രതിഫലനഗ്രേറ്റിംഗുകളുപയോഗിക്കുന്നതാണു് നല്ലതു്. അലൂമിനിയം പൂശിയ ഗ്ലാസ് പലകകളിൽ—അവ പരന്നതോ വക്രമോ ആകാം—വജ്രസൂചിയുപയോഗിച്ചു വരച്ചു് പ്രതിഫലന ഗ്രേറ്റിംഗുകൾ നിർമിക്കാൻ കഴിയും.

എല്ലാത്തരം ഗ്രേറ്റിംഗുകളുടെയും പ്രവർത്തനതത്വം ഏതാണ്ടൊരുപോലെയാകയാൽ പരന്ന പാരഗമനഗ്രേറ്റിംഗുകളെപ്പറ്റി മാത്രമേ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നുള്ളൂ.



ചിത്രം 1.6

λ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള പ്രകാശം ലംബമായി വരച്ചിരിക്കുന്ന ഗ്രേറ്റിംഗിലേക്കു i ഡിഗ്രി ചെരിവിൽ പതിക്കുന്നതായി ചിത്രം 1.6 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. വരകളുടെ ഇടയിലുള്ള സുതാര്യ പ്രദേശങ്ങളായ AB, CD.... തുടങ്ങിയ പഴുതുകളിലൂടെ സഞ്ചരിക്കുന്ന പ്രകാശത്തിനു് വിവർത്തനം സംഭവിക്കുന്നു. വിവർത്തനം സംഭവിച്ച രശ്മികൾ ഗ്രേറ്റിംഗിലേക്കുള്ള ലംബവുമായി ഉണ്ടാക്കുന്ന കോൺ θ ഡിഗ്രിയാണെങ്കിൽ,

$$\pm n\lambda = \frac{a}{N} (\sin i + \sin\theta) \qquad (1.15)$$

എന്ന സമീകരണമനുസരിച്ചായിരിക്കും സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ സ്ഥാനം നിശ്ചയിക്കപ്പെടുന്നതു്. ഗ്രേറ്റിംഗിലെ ഒന്നാമത്തെ രേഖ മുതൽ അവസാനത്തെ രേഖവരെയുള്ള അകലം a കൊണ്ടും ആകെ വരകളുടെ എണ്ണം N കൊണ്ടും സൂചിക്കപ്പെട്ടിരി

ക്കുന്നു. ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗ് ഉപയോഗിക്കുമ്പോഴും ഒരു നിശ്ചിത തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള സ്പെക്ട്രരേഖ തന്നെ ഒന്നിൽ കൂടുതൽ സ്ഥലത്തു് പ്രത്യക്ഷപ്പെടാറുണ്ടു്. അതായതു് ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രത്തിനു് പല 'ഓർഡറുകളും' ഉണ്ടായിരിക്കും. ഓർഡർ മാറുന്നതനുസരിച്ചു് മേലുദ്ധരിച്ച സമീകരണത്തിനു് 'n' ന്റെ വില ± 1, ± 2, ± 3,.... എന്നിങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടു വരും. $n = \pm 1$ ഒന്നാമത്തെ ഓർഡറിനേയും $n = \pm 2$ രണ്ടാമത്തെ ഓർഡറിനേയും $n = \pm 3$ മൂന്നാമത്തെ ഓർഡറിനേയും ആണു് സൂചിപ്പിക്കുന്നതു്. രണ്ടോ മൂന്നോ ഓർഡർ വരെ സ്പെക്ട്രം ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗ് ഉപയോഗിച്ചെടുക്കാൻ സാധിക്കും.

ഇങ്ങനെ പല ഓർഡറിലും സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുന്നതുകൊണ്ടു് രണ്ടു ദോഷങ്ങളും ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗിനുണ്ടാകുന്നു. ഉദാഹരണമായി 12000 $\mathring{A}$ രേഖയുടെ ഒന്നാമത്തെ ഓർഡറും, 6000 $\mathring{A}$ രേഖയുടെ രണ്ടാമത്തെ ഓർഡറും 4000 $\mathring{A}$ രേഖയുടെ മൂന്നാം ഓർഡറും ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിൽ ഒരേ സ്ഥലത്തായിരിക്കും പതിക്കുക. ഇത്തരം കൂടിക്കുഴയൽ സ്പെക്ട്രരേഖകളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനു വിഷമമുണ്ടാകുന്നു. ഇതിനും പുറമേ പ്രകാശം പല ഓർഡറുകളിലേക്കായി വിഭജിച്ചു പോകുന്നതിനാൽ ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രത്തിനു തീവ്രത കുറവായിരിക്കും.

ഗ്രേറ്റിംഗിനു ലംബമായി പ്രകാശം പതിക്കുമ്പോൾ സമീകരണം (1.15) ൽ

$$i = o$$

അഥവാ

$$\sin i = o$$

ആകയാൽ

$$\pm n\lambda = \frac{a}{N} \sin \theta \qquad (1.16)$$

λ കൂടുന്തോറും θ വർധിക്കുന്നുവെന്നാണല്ലോ ഇതിനർഥം. ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗിനെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം

$$\lambda \propto \sin \theta$$

ഒരു പ്രിസത്തിൽകൂടി സഞ്ചരിക്കുമ്പോൾ തരംഗ ദൈർഘ്യം കൂടിയ രശ്മികൾക്കു കുറവും തരംഗ ദൈർഘ്യം കുറഞ്ഞവയ്ക്കു കൂടുതലുമാണല്ലോ വ്യതിചലനം സംഭവിക്കുക. ഗ്രേറ്റിംഗിൽ ഇതു നേരെ വിപരീതമായിരിക്കും.

ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ പരിക്ഷേപണ ക്ഷമത

$$n\lambda = \frac{a}{N} (\sin i + \sin \theta)$$

$i = o$ എങ്കിൽ

$$n\lambda = \frac{a}{N} \sin \theta$$

$$\therefore \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n\,N}{a \cos \theta} \qquad (1.17)$$

ഓർഡറും വരകളുടെ എണ്ണവും അനുസരിച്ച് ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ പരിക്ഷേപണക്ഷമത വർദ്ധിച്ചു വരുന്നു. θ ചെറുതാണെങ്കിൽ $\cos\theta$ യുടെ മൂല്യം 1നോട് അടുത്തിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് ഒരു നിശ്ചിത ഓർഡറിൽ $\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)$ ഏതാണ്ട് സ്ഥിരമായിരിക്കും. അതായത് കോണിക വ്യതിചലനം തരംഗദൈർഘ്യത്തിനു് ആനുപാതികമായിരിക്കും. ഇത്തരം സ്പെക്ട്രത്തെ സാമാന്യ സ്പെക്ട്രം എന്നു വിളിക്കുന്നു.

ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ വിഭേദന ക്ഷമത

വളരെ അടുത്തു സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന രണ്ട് സ്പെക്ട്രരേഖകളെ വേർതിരിച്ച് കാണുന്നതിനു് വെറുതെ അവയുടെ വലിപ്പം വർദ്ധിപ്പിച്ചാൽ മാത്രം സാധ്യമാകുന്നതല്ല. $d\lambda$ തരംഗദൈർഘ്യാന്തരമുള്ള രണ്ട് രേഖകൾ റെയ്ലി നിബന്ധന അനുസരിക്കുമ്പോൾ മാത്രമേ വിഭേദിച്ചു കാണാൻ തുടങ്ങൂ. $\frac{\lambda}{d\lambda}$ എന്ന അനുപാതസംഖ്യ തന്നെയാണ് ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെയും വിഭേദന ക്ഷമത. ഗ്രേറ്റിംഗിനു് ലംബമായി പ്രകാശം പതിക്കുമ്പോൾ

$$n\lambda = \frac{a}{N}\sin\theta \tag{1.18}$$

അവകലനം ചെയ്യുമ്പോൾ

$$n\,d\lambda = \frac{a}{N}\cos\theta\,d\theta \tag{1.19}$$

അതുകൊണ്ട് $d\lambda$ തരംഗദൈർഘ്യവ്യത്യാസമുള്ള രണ്ടു വർണങ്ങളുടെ വിഭേദിത രശ്മികളുടെ ഇടക്കുള്ള കോണ്,

$$d\theta = \frac{Nn\,d\lambda}{a\cos\theta} \tag{1.20}$$

ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ മുഴുവൻ നീളത്തിലും പ്രകാശ രശ്മികളും പതിക്കുന്നതാകയാൽ

$$d\theta = \frac{\lambda}{a\cos\theta} \tag{1.21}$$

എന്നു് കാണിക്കാവുന്നതാണ്. സമവാക്യങ്ങൾ (1.20), (1.21) ഇവയിൽ നിന്നു്

$$\frac{\lambda}{a\cos\theta} = \frac{Nn\,d\lambda}{a\cos\theta}$$

അഥവാ,

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = n\,N \tag{1.22}$$

ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ വിഭേദന ക്ഷമത അതിലുള്ള ആകെ വരകളുടെ എണ്ണത്തേയും ഓർഡറിനേയും മാത്രം ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ വിഭേദനക്ഷമത, പരിക്ഷേ

പണ ക്ഷമത എന്നിവയെപ്പറ്റി ഒരേകദേശ ബോധമുണ്ടാക്കുവാൻ താഴെ പറയുന്ന ഉദാഹരണം സഹായിക്കും.

15.24 സെ. മീ. വീതിയുള്ള ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗിൽ 180000 രേഖകളുണ്ടെന്നിരിക്കട്ടെ. അപ്പോൾ ഒന്നാം ഓർഡറിൽ ($n=1$)

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n\,N}{a}$$

$$= \frac{N}{a} = \frac{180000}{15.24 \times 10^8} \text{ rad / Å}$$

$$= 0.000118 \text{ rad / Å}$$

ഗ്രേറ്റിംഗിൽനിന്നു് 630 സെ. മീ. അകലെയാണു് ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റ് വയ്ക്കുന്നതെങ്കിൽ രേഖീയ പരിക്ഷേപണം

$$\frac{d\,l}{d\lambda} = \frac{630\,d\theta}{d\lambda} = 0.743 \text{ മി. മി / Å}$$

ഈ ഗ്രേറ്റിംഗിനു് ഒന്നാമത്തെ ഓർഡറിലുള്ള വിഭേദനക്ഷമത $Nn = 180000$ ആയിരിക്കും. ഓർഡർ രണ്ടാകുമ്പോൾ താത്വികമായി വിഭേദനക്ഷമതയും ഇരട്ടിച്ചു വരും. ഒന്നാമത്തെ ഓർഡറിൽ

$$\frac{\lambda}{d\lambda} = 180000$$

അഥവാ

$$d\lambda = \frac{\lambda}{180000}$$

6000 ആങ്സ്ട്രോമിനോടു വളരെ അടുത്തുള്ള രണ്ടു സ്പെക്ട്രരേഖകളുണ്ടെങ്കിൽ,

$$d\lambda = \frac{6000}{180000} = 0.033 \text{ Å}$$

0.033 Å അകലത്തിലുള്ള രണ്ടു സ്പെക്ട്രരേഖകളും പോലും മുകളിൽ പറഞ്ഞിരിക്കുന്ന തരം ഗ്രേറ്റിംഗു കൊണ്ടു വിഭേദിച്ചു കാണാൻ സാധിക്കും.

ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗിലെ വരകളും തുല്യ അകലത്തിലുള്ളവയും, ഋജുവും, സമാന്തരവും ഒരേ ആഴമുള്ളവയുമായിരുന്നാൽ മാത്രമേ നല്ല സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കൂ. ഈ നിബന്ധനകളും പാലിക്കപ്പെടാതെ വരുമ്പോൾ, വിവിധ വിടവുകളിൽ കൂടി വരുന്ന പ്രകാശകിരണങ്ങൾക്കു് ഫേസ് വ്യത്യാസമുണ്ടാകാനിടയാകും. ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പേയ്സിൽ ഉള്ള ന്യൂനതകളും മുഖാന്തരം അവ്യക്തങ്ങളായ ചില പുതിയ രേഖകളും കൂടി സ്പെക്ട്രത്തിൽ കടന്നു കൂടുന്നു. ഈ രേഖകളെ ഗ്രേറ്റിംഗ് ഗോസ്റ്റുകളെന്നു വിളിയ്ക്കുന്നു.

ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ടോ ഗ്രാഫുകൾ

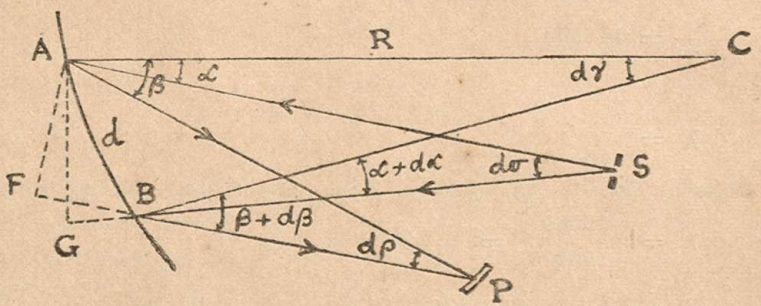
പാരഗമന ഗ്രേറ്റിംഗുകൾ ലാബറട്ടറികളിൽ വിദ്യാർഥികളുടെ പരീക്ഷണങ്ങൾക്കാണു് ധാരാളമായി ഉപയോഗിക്കുന്നതു്. ഗവേഷണാവശ്യങ്ങൾക്കു കൂടുതൽ അനുയോജ്യം പ്രതിഫലന ഗ്രേറ്റിംഗുകളാണു്. പരന്ന പ്രതലത്തോടുകൂടിയ പ്രതിഫലന ഗ്രേറ്റിംഗുകൾ ലിട്രോ രീതിയിൽ ഉപയോഗിക്കാറുണ്ടു്.

അവതലഗ്രേറ്റിംഗ്രകം ഘടിപ്പിക്കുന്ന വിധം

പ്രിസത്തിനെന്നതുപോലെ തന്നെ പരന്ന പ്രതലത്തോടുകൂടിയ ഗ്രേറ്റിംഗ് ഉപയോഗിക്കുന്ന സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകൾക്കും കൊളീമേറ്റിംഗ് ലെൻസും ക്യാമറാലെൻസും കൂടിയേ കഴിയൂ. ഒരു അവതലദർപണത്തിൽ വരകളും വരച്ച് ഗ്രേറ്റിംഗുകളുണ്ടാക്കിയാൽ മേൽപറഞ്ഞവ ആവശ്യമില്ലെന്ന് 1882 ൽ റോലാണ്ട് മനസ്സിലാക്കി. റോലാണ്ടിന്റെ അവതല ഗ്രേറ്റിംഗുകൾ ലെൻസിന്റെ ഉപയോഗം അപ്പാടെ ഒഴിവാക്കുന്നതു കൊണ്ട് വർണീയഭ്രംശം അല്പം പോലും ഉണ്ടാകുവാനിടയില്ലെന്നുള്ളതും ശ്രദ്ധേയമായൊരു പ്രത്യേകതയാണ്. പരന്ന ഗ്രേറ്റിംഗുകൾക്ക് ഉപയോഗിക്കുന്ന സമീകരണം തന്നെ അവതല ഗ്രേറ്റിംഗുകൾക്കും ഉപയോഗിക്കാം.

റോലാണ്ട് വൃത്തം

ഒരു അവതല ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ വക്രതാ വ്യാസാർദ്ധം R സ്ലിറ്റ് ഗ്രേറ്റിംഗ്, ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റ് എന്നിവയെല്ലാം $\left(\frac{R}{2}\right)$ വ്യാസാർദ്ധമുള്ള ഒരു വൃത്തത്തിന്റെ പരിധിയിലായിരിക്കും സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതെന്ന് തെളിയിക്കാം. ഈ വൃത്തത്തെയാണ് റോലാണ്ട് വൃത്തം എന്നു പറയുന്നത്.



ചിത്രം 1.7

1.7 ാം ചിത്രത്തിൽ AB ഒരു അവതല ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ ഭാഗമാണ്. A എന്ന ബിന്ദുവും B എന്ന ബിന്ദുവും അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ട് ഗ്രേറ്റിംഗ് വരകളെ പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുന്നു (AB = d). ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ വക്രതാ കേന്ദ്രം, സ്ലിറ്റ്, ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റ് എന്നിവ യഥാക്രമം C, S, P എന്നീ ബിന്ദുക്കളിലിരിക്കട്ടെ, സ്ലിറ്റിൽ നിന്നു α , $\alpha + d\alpha$ എന്നീ കോണുകളിൽ ഗ്രേറ്റിംഗിൽ പതിക്കുന്ന SA, SB എന്ന പ്രകാശരശ്മികൾ (തരംഗദൈർഘ്യം λ) വിഭംഗനത്തിനു ശേഷം P എന്ന ബിന്ദുവിൽ ഒന്നിക്കുന്നു. വിഭംഗന കോണുകൾ യഥാക്രമം β, $\beta + d\beta$ എന്നിരിക്കട്ടെ. C, S, P എന്നീ ബിന്ദുക്കളിൽ AB സമ്മുഖമാക്കുന്ന കോണുകളാണ്

$d\gamma$, $d\sigma$, $d\rho$.

SG = SA, PF = PA എന്ന നിബന്ധനകൾ പാലിക്കപ്പെടുന്ന രണ്ട് ബിന്ദുക്കളാണ് G യും F ഉം. SA, SB എന്ന രശ്മികൾ P യിൽ പുനർസംയോജിക്കണമെ

കിൽ അവയുടെ പഥ–അന്തരം, λ യുടെ പൂർണസംഖ്യാ ഗുണിതം ആയിരിക്കണമല്ലോ. അതായത്,

$$(SA + SP) - (SB + BP) = n\lambda \quad (1.23)$$

അതായത്,

$$(SG + FP) - (SB + BP) = BG + BF$$
$$= AB \sin \alpha + AB \sin \beta = n\lambda \quad (1.24)$$

അഥവാ,

$$d (\sin \alpha + \sin \beta) = n\lambda \quad (1.25)$$

വീണ്ടും,

$$\alpha + d\gamma = d\sigma + \alpha + d\alpha \quad (1.26)$$

$$\beta + d\gamma = d\rho + \beta + d\beta \quad (1.27)$$

അതുകൊണ്ട്,

$$d\alpha = d\gamma - d\sigma \quad (1.28)$$

$$d\beta = d\gamma - d\rho \quad (1.29)$$

എന്നാൽ,

$$d\gamma = \frac{d}{R}$$

$$d\sigma = \frac{d \cos \alpha}{s}$$

$$d\rho = \frac{d \cos \beta}{p}$$

(ഇവിടെ R = AC: s = AS; p = AP ആണ്)

1.25–ാം സമീകരണത്തെ അവകലനം ചെയ്യുമ്പോൾ

$$\cos \alpha \, d\alpha + \cos \beta \, d\beta = 0 \quad (1.30)$$

$d\alpha$, $d\beta$ എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ 1.30–ാം സമീകരണത്തിൽ ഉൾക്കൊള്ളിക്കുമ്പോൾ

$$\cos \alpha \left(\frac{d}{R} - \frac{d}{s} \cos \alpha \right) + \cos \beta \left(\frac{d}{R} - \frac{d}{p} \cos \beta \right) = 0 \quad (1.31)$$

α യുടെയും, β യുടെയും ഏതു മൂല്യങ്ങൾക്കും മുകളിൽ പറഞ്ഞ നിബന്ധന ബാധകമായതിനാൽ,

$$\frac{d}{R} = \frac{d}{s} \cos \alpha \quad (1.32)$$

$$\frac{d}{R} = \frac{d}{p} \cos \beta \quad (1.33)$$

അഥവാ,

$$s = R \cos \alpha \quad (1.34)$$

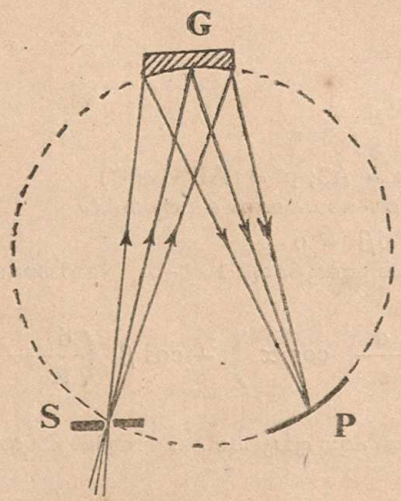
$$p = R \cos \beta \quad (1.35)$$

$\frac{R}{2}$ വ്യാസാർധമുള്ളതും S, P എന്ന ബിന്ദുക്കളിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്നതുമായ ഒരു വൃത്തത്തിന്റെ പോളാർസമീകരണങ്ങളാണ് ആണ് മുകളിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്. ഈ സമീകരണങ്ങളാണ് റോലാണ്ട് വൃത്തത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു.

സ്ലിറ്റ്, ഗ്രേറ്റിംഗ്, പ്ലേറ്റ് എന്നിവ പല മാതൃകകളിൽ ഘടിപ്പിക്കുന്നതിനു സാധിക്കും. അവയിൽ ചില സംവിധാനങ്ങൾ താഴെകൊടുക്കുന്നു.

പാഷൻ–റംഗ് സംവിധാനം

വലിയ ഗ്രേറ്റിംഗുകളുപയോഗിക്കുന്ന സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിൽ ഈ മാതൃകയാണ് ഏറ്റവും പ്രചാരത്തിലിരിക്കുന്നത്. ഇതിൽ ഗ്രേറ്റിംഗ്, സ്ലിറ്റ്, പ്ലേറ്റ് എന്നിവ റോലാണ്ട് വൃത്തത്തിന്റെ പരിധിയിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെട്ടുന്നു. വളരെ വലിയ സ്പെക്ട്രമേഖല മുഴുവൻ ഒന്നിച്ചു ഫോട്ടോ എടുക്കുന്നതിനു പാഷൻ റംഗ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫ് കൊണ്ടു സാധിക്കുന്നതാണ്. പല ഓർഡറുകളിലുമുള്ള സ്പെക്ട്രം എടുക്കുന്നതിനുവേണ്ടി ഒന്നിൽ കൂടുതൽ സ്ലിറ്റുകൾ ഉപയോഗിക്കാമെന്നുള്ളതാണിതിന്റെ പ്രത്യേകത. താഴ്ന്ന ഓർഡറിലുള്ള സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുന്നതിനു, പതനകോൺ കുറയത്തക്കവിധവും, ഉയർന്ന ഓർഡറിലുള്ള സ്പെക്ട്രം കിട്ടുന്നതിനു പതനകോൺ കൂടത്തക്കവിധവും സ്ലിറ്റുകൾ ഘടിപ്പിച്ചാൽ മതി (ചിത്രം 1.8 നോക്കുക).



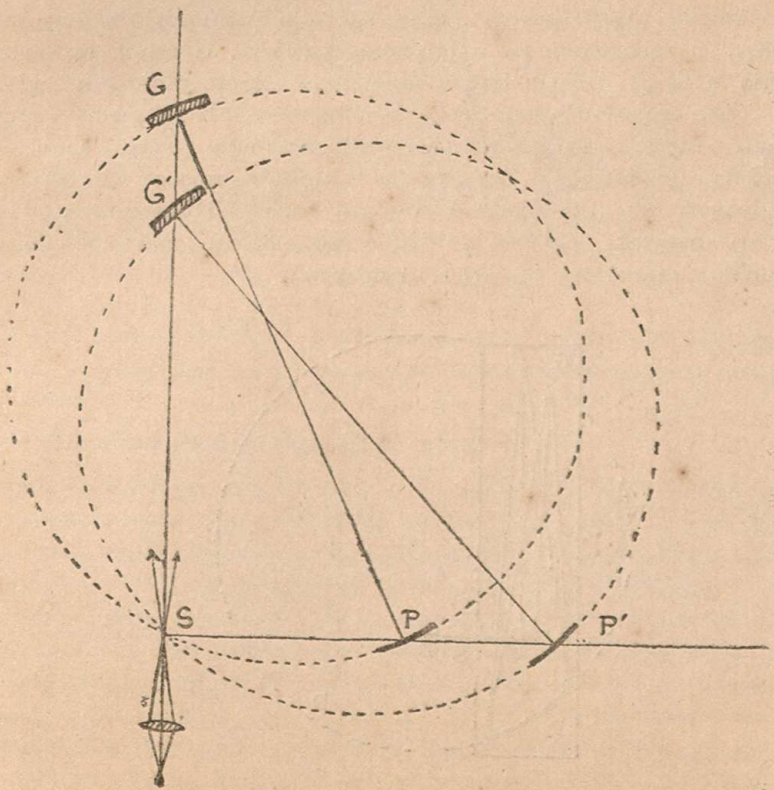
ചിത്രം 1.8

റോലാണ്ട് സംവിധാനം

അവതല ഗ്രേറ്റിംഗ് നിർമിച്ച റോലാണ്ട് എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ ആദ്യമായി നിർമിച്ച ഈ മാതൃകയിൽ ഗ്രേറ്റിംഗും, സ്ലിറ്റും, പ്ലേറ്റുമെല്ലാം എപ്പോഴും റോലാണ്ട് വൃത്തത്തിൽ തന്നെ സ്ഥിതിചെയ്യത്തക്കവിധത്തിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ ഗ്രേറ്റിംഗും, ഫോട്ടോ പ്ലേറ്റും, ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ വക്രതാവ്യാസാർധത്തോട്

തുല്യനീളമുള്ള ഒരു ദണ്ഡിന്റെ രണ്ടറ്റങ്ങളിലായി ഉറപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. $\frac{R}{2}$ വ്യാസാർ ധമുള്ള ഒരു വൃത്തത്തിന്റെ ചാപം പോലെയാണ് പ്ലേറ്റ് ഹോൾഡർ ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നത്.

പരസ്പരം ലംബമായ രണ്ട് ട്രാക്കുകളിൽ കൂടി ചലിപ്പിക്കത്തക്കവണ്ണമുള്ള കാര്യങ്ങളിലാണ് ദണ്ഡിന്റെ രണ്ടറ്റങ്ങളും സ്ഥിതിചെയ്യുന്നത്. രണ്ട് ട്രാക്കുകളുടേയും സംഗമസ്ഥാനത്തു് സ്ലിറ്റ് ഘടിപ്പിക്കുന്നു. റോലാണ്ട് മാതൃകയിൽ ക്രമീകരിച്ച ഗ്രേറ്റിംഗിൽ നിന്ന് സാമാന്യ സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുമെങ്കിലും, ഗ്രേറ്റിംഗും പ്ലേറ്റും ഒരേസമയം നിഷ്കൃഷ്ടയോടെ നീക്കേണ്ടി വരുന്നതു് വിഷമകരമായൊരേർപ്പാടാണ്. ഒറ്റ ക്രമീകരണം കൊണ്ട് ക്ലിപ്തമായൊരു മേഖലയിലെ രേഖകൾ മാത്രമെ ഇതു കൊണ്ടു ഛായഗ്രഹണം ചെയ്യാൻ സാധ്യമാകൂ. രശ്മികൾ ഗ്രേറ്റിംഗിൽ സമാന്തരമായി പതിക്കാത്തതിനാൽ അബിന്ദുകത കൂടുകയും തന്മൂലം ഉയർന്ന ഓർഡറുകളിലെ രേഖകളുടെ തീവ്രത സാരമായി കുറഞ്ഞുവരികയും ചെയ്യുന്നു (ചിത്രം 1.9 നോക്കുക.)



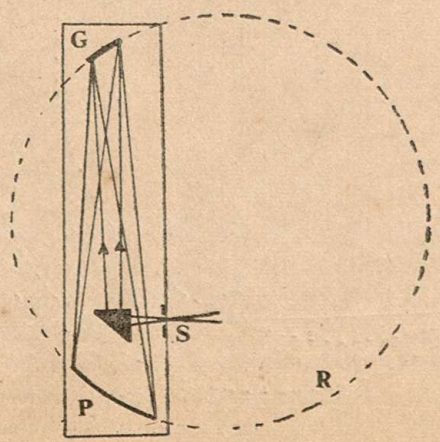
ചിത്രം 1.9

ആബ്നി സംവിധാനം

റോലാണ്ട് മാതൃക പ്രസിദ്ധമായി വളരെ കുഴിയുന്നതിനു മുമ്പുതന്നെ ഒരു പുതിയ ഗ്രേറ്റിംഗ് ക്രമീകരണം ആബ്നി (Abney) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ നിർമിക്കുകയുണ്ടായി. ഇതിൽ ഗ്രേറ്റിംഗും പ്ലേറ്റും സ്ഥിരമാക്കി വച്ചുകൊണ്ട് സ്ലിറ്റുമാത്രം നീക്കുകയാണുചെയ്യുന്നത്. വലിയ ഗ്രേറ്റിംഗുകളും പ്ലേറ്റ് ഹോൾഡറും ഉള്ള സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിൽ റോലാണ്ട് മാതൃകയെ അപേക്ഷിച്ച് ഇതിനു ഗുണമുള്ളതായുണ്ടെങ്കിലും സ്ലിറ്റ് മാറുന്നതനുസരിച്ച് പ്രകാശസ്രോതസ്സു കൂടി മാറേണ്ടി വരുന്നതു പ്രയാസമുണ്ടാക്കുക തന്നെ ചെയ്യും.

ഈഗിൾ സംവിധാനം

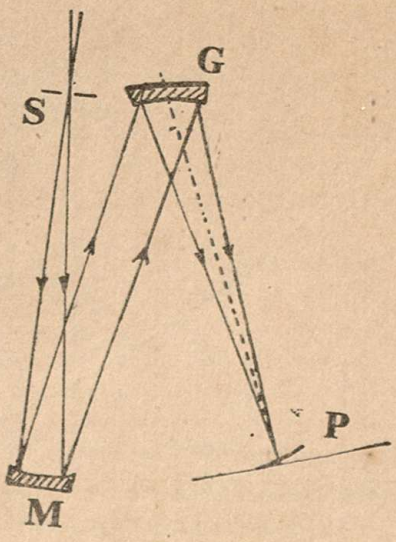
പ്രിസത്തിന്റെ ലിട്രോ സംവിധാനത്തിലേതുപോലെ തന്നെ ഈഗിൾ മാതൃകയിൽ ഗ്രേറ്റിംഗ് ക്രമീകരിക്കുമ്പോഴും സ്ലിറ്റും പ്ലേറ്റും അടുത്തടുത്താണ് സ്ഥിതി ചെയ്യുക. ഗ്രേറ്റിംഗും പ്ലേറ്റും റോലാണ്ടുവൃത്തത്തിലും, സ്ലിറ്റ് വൃത്തപരിധിയിൽ നിന്നു മാറിയുമാണ് വച്ചിരിക്കുന്നത്. ഗ്രേറ്റിംഗ് ഒരു ലംബാക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിതിരിച്ചും, പ്ലേറ്റുമായുള്ള ദൂരം വ്യത്യാസപ്പെടുത്തിയും, പ്ലേറ്റ് സ്ലിറ്റിനെ ആധാരമാക്കിതിരിച്ചും വിവിധ സ്പെക്ട്രമേഖലകളും ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യുവാൻ സാധിക്കും. മറ്റു ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളെ അപേക്ഷിച്ച് ഈഗിൾ മാതൃകയ്ക്കു കുറച്ചുസ്ഥലം മാത്രമേ എടുക്കുന്നുള്ളുവെന്നതാണ് അതിന്റെ പ്രത്യേക ഗുണം. 6 മീറ്റർ വക്രതാ വ്യാസാർധമുള്ള ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫ് ഘടിപ്പിക്കണമെങ്കിൽ ഉദ്ദേശം 50 ചതുരശ്രമീറ്റർ സ്ഥലം ഉപയോഗിക്കേണ്ടിവരും മറ്റു സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിൽ. ഈഗിൾ സംവിധാനത്തിലാകട്ടെ അതിന്റെ അഞ്ചിലൊന്നു സ്ഥലമേ വേണ്ടിവരൂ (ചിത്രം 1.10 നോക്കുക).



ചിത്രം 1.10

വാഡ്സ്വർത്ത് സംവിധാനം

വാഡ്സ്വർത്ത് മാതൃകയിൽ ഒരു അവതലദർപ്പണത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ പരസ്പരം സമാന്തരമാക്കപ്പെട്ട രശ്മികളാണ് ഗ്രേറ്റിംഗിലേയ്ക്കയക്കുന്നത്. ഗ്രേറ്റിംഗും, സ്ലിറ്റും വളരെയടുത്തു സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതിനാൽ ഈഗിലും സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുപോലെ തന്നെ വളരെ ഒതുങ്ങിയതാണ് വാഡ്സ്വർത്ത് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫും (ചിത്രം 1.11).



ചിത്രം 1.11

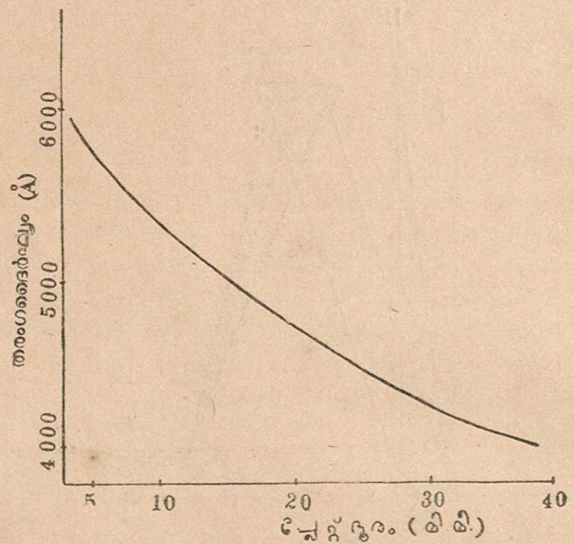
പ്ലേറ്റ് ഹോൾഡറിന്റെ ചരിവും വക്രതയും ഗ്രേറ്റിംഗിൽ നിന്നുള്ള ദൂരവും വ്യത്യാസപ്പെടുത്തി വിവിധ സ്പെക്ട്ര മേഖലകളും ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യുന്നതിനു സാധിക്കുന്നു.

1.7 തരംഗദൈർഘ്യം അളക്കുന്ന രീതി

ഒരു മൂലകത്തിന്റെ അയണീകരണം സംഭവിച്ച അണുക്കളും പലതരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങളുള്ള അനേകം സ്പെക്ട്രരേഖകളെ ഉൽപാദിപ്പിക്കാറുണ്ട്. ഓരോ സ്പെക്ട്രരേഖയ്ക്കും നിശ്ചിതമായ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ളതുകൊണ്ട്, തരംഗദൈർഘ്യം കൃത്യമായി നിർണയിക്കാൻ സാധിച്ചാൽ മൂലകങ്ങളെ തിരിച്ചറിയാൻ സാധിക്കും.

സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു പല മാർഗങ്ങളുമുണ്ട്. തരംഗദൈർഘ്യം അറിയേണ്ട സ്പെക്ട്രരേഖകൾക്കു ചുവടെ തരംഗദൈർഘ്യം മുൻകൂട്ടി അറിയാവുന്ന സ്പെക്ട്രരേഖകളുള്ള ഇരുമ്പ് ആർക്കിന്റെ ഒരു സ്പെക്ട്രം കൂടി ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്താൽ താരതമ്യ പഠനം സാധ്യമായിത്തീരുന്നു. ഗ്രേറ്റിംഗുകളിൽ പരിക്ഷേപണം ഏതാണ്ട് സ്ഥിരമായിരിക്കുന്നതിനാൽ, രേഖകളുടെ ഇടയിലുള്ള ദൂരം തരംഗദൈർഘ്യവ്യത്യാസത്തിനു ഏതാനുപാതികമായിരിക്കും. പക്ഷെ പ്ലിസം

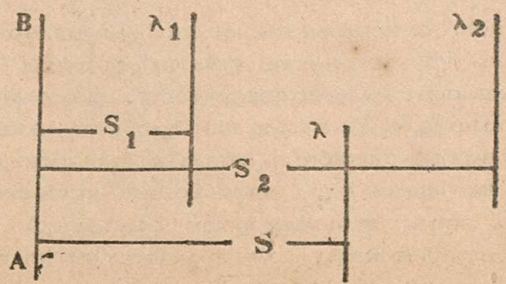
ത്തിന്റെ സ്ഥിതി ഇതല്ല. പ്രിസം സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിന്റെ പരിക്ഷേപണം സ്പെക്ട്രമേഖലയെ അനസരിച്ച സാരമായി മാറുന്നതിനാൽ തരംഗദൈർഘ്യനിർണയം വളരെ ബുദ്ധിമുട്ടുള്ളൊരു പദ്ധതിയാണു്. പ്ലേറ്റിന്റെ ഒരു നിശ്ചിത ബിന്ദുവിൽ നിന്നു് സ്റ്റാൻഡാർഡ് സ്പെക്ട്രമേഖലയിലേക്കുള്ള ദൂരവും, അവയുടെ തരംഗദൈർഘ്യവും ചേർത്തു് ഒരു ലേഖവരച്ചാൽ അറിയപ്പെടാത്ത തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളും പ്ലേറ്റു് ദൂരം അളന്നു് ഏകദേശമായി കണ്ടുപിടിക്കാൻ സാധിക്കും. (ചിത്രം 1.12 നോക്കുക)



ചിത്രം 1.12

അന്തർഗണനമാർഗം

അടുത്തടുത്തായി സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന രണ്ടു സ്റ്റാൻഡാർഡു രേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യത്തിൽ നിന്നു് അവസ്സിടയിലുള്ള സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ തരംഗദൈർഘ്യം രേഖീയ അന്തർഗണനം കൊണ്ടു കണ്ടുപിടിക്കാം. അതിനുള്ള മാർഗം താഴെ കൊടുക്കുന്നു.



ചിത്രം 1.13

ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിൽ സൗകര്യമായി വച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു റഫറൻസ് രേഖയാണ് AB (ചിത്രം 1.13 നോക്കുക) സ്റ്റാൻഡാർഡ് സ്പെക്ട്രത്തിലെ രണ്ടു രേഖകളിലേക്ക് (തരംഗദൈർഘ്യം λ_1, λ_2) AB യിൽ നിന്നുള്ള ദൂരം യഥാക്രമം s_1, s_2 എന്നാണെന്നും സങ്കൽപ്പിക്കുക. തരംഗദൈർഘ്യം നിർണയിക്കേണ്ട രേഖയിലേക്കുള്ള ദൂരം s ആണെങ്കിൽ അതിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യം,

$$\lambda = \lambda_1 + \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{(s_2 - s_1)} (s - s_1) \qquad (1.36)$$

എന്ന സമീകരണം ഉപയോഗിച്ചു കണ്ടുപിടിക്കാം.

ഒരുദാഹരണം ചുവടെ കൊടുക്കുന്നു.

λ_1 = 2359.11 Å

λ_2 = 2379.27 Å

s_1 = 57.459 മി മി.

s_2 = 60.526 മി മി.

$$\lambda = \lambda_1 + \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)}{(s_2 - s_1)} (s - s_1)$$

$$= 2359.11 + 6.5732 \ (s - 57.459)$$

തരംഗ ദൈർഘ്യം അറിയേണ്ട രേഖകളിലേക്കുള്ള ദൂരം 58.338, 59.198, 60.388 മി മീ ആണെങ്കിൽ അവയുടെ തരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങൾ 2364.89, 2370.54, 2378.36 Å ആണെന്നു കിട്ടും. ചെറിയ സ്പെക്ട്രമേഖലയിലുള്ള രേഖകൾക്കു മാത്രമേ ഈ മാർഗം ഉപയോഗിക്കുവാൻ സാധിക്കൂ.

ഹാർട്ട്മാൻ സൂത്രവാക്യം

പ്രിസം സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിലെ അനേകം രേഖകളുടെ തരംഗ ദൈർഘ്യം നിർണയിക്കുമ്പോൾ അന്തർഗണനം വിഷമകരമാകുമെന്നു മാത്രമല്ല, മൂല്യത്തിന്റെ വിശ്വാസ്യത പോലും ഇല്ലാതെ പോകുന്നു. താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഹാർട്ട്മാൻ സൂത്രവാക്യം ഉപയോഗിച്ച് സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ തരംഗ ദൈർഘ്യം നിർണയിക്കുകയാണ് ഇതിനൊരു പോംവഴി.

ഹാർട്ട്മാൻ സൂത്രവാക്യം:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{s_0 - s} \qquad (1.37)$$

ഈ സമീകരണത്തിൽ λ_0, c, s_0 എന്നിവ സ്ഥിര സംഖ്യകളാണ്. സ്പെക്ട്ര രേഖയിലേക്കുള്ള പ്ലേറ്റുദൂരം (s) അളന്ന് തരംഗ ദൈർഘ്യം (λ) കണ്ടുപിടിക്കാം. ഹാർട്ട്മാൻ സമവാക്യത്തിലെ സ്ഥിരസംഖ്യകളായ λ_0, c, s_0 എന്നിവ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു തരംഗ ദൈർഘ്യമറിയാവുന്ന മൂന്നു സ്റ്റാൻഡേർഡ് രേഖകളുപയോഗി

ച്ചാൽ മതിയാകും. λ_1, λ_2, λ_3 എന്നീ തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളുള്ള സ്റ്റാൻഡാർഡ് രേഖകളിലേക്ക് റഫറൻസ് രേഖയിൽ നിന്നുള്ള പ്രേറ്റു ദൂരം

s_1, s_2, s_3 എങ്കിൽ,

$$\lambda_1 = \lambda_0 + \frac{C}{s_0 - s_1} \tag{1.38}$$

$$\lambda_2 = \lambda_0 + \frac{C}{s_0 - s_2} \tag{1.39}$$

$$\lambda_3 = \lambda_0 + \frac{C}{s_0 - s_3} \tag{1.40}$$

ഈ മൂന്നു സമീകരണങ്ങളുടെ നിർദ്ധാരണം കൊണ്ട് സ്ഥിര സംഖ്യകളുടെ മൂല്യം കണ്ടു പിടിക്കാം. നിർദിഷ്ട രേഖകളിലേക്കുള്ള പ്രേറ്റു ദൂരമളന്നു, ഇവയുടെ സഹായത്തോടെ അറിയേണ്ട തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളും നിർണ്ണയിക്കാൻ സാധ്യമാകുന്നു

വിവിധ സ്പെക്ട്ര മേഖലകളിൽ തരംഗദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടി വരുമ്പോൾ സ്ഥിരസംഖ്യകൾക്ക് വെറിയ വ്യത്യാസമുണ്ടാകാവുന്നതു കൊണ്ട് ഓരോ മേഖലയിലും ഇവയുടെ മൂല്യം പ്രത്യേകം കാണുന്നതായിരിക്കും ഉചിതം.

1.8 പ്രകാശസ്രോതസ്സുകൾ

പദാർഥങ്ങളുടെ ഘടനയും സ്വഭാവങ്ങളും മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു അവയുടെ സ്പെക്ട്രത്തിനുള്ള സ്ഥാനം അദ്വിതീയം തന്നെയാണു. ഒരു സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിൽ നിന്നു കിട്ടുന്ന വിവരങ്ങളുടെ ഏറ്റക്കുറച്ചിൽ അതിനു ഉപയോഗിക്കുന്ന പ്രകാശസ്രോതസ്സിന്റെ ഗുണത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി അതിതീക്ഷ്ണവും, തരംഗദൈർഘ്യം കുറഞ്ഞതും, ഏകവർണമുള്ളതുമായ പ്രകാശം പുറപ്പെടുവിക്കുന്ന സ്രോതസ്സില്ലെങ്കിൽ ഒരു വസ്തുവിന്റെ രാമൻ സ്പെക്ട്രമെടുക്കുവാൻ സാധിക്കുകയില്ല. അവശോഷണ പരീക്ഷണങ്ങൾക്കാകട്ടെ സന്തത സ്പെക്ട്രം തരുന്ന സ്രോതസ്സുകളാണാവശ്യം.

ഏതൊരു കൃഷ്ണികാവികിരണിയുടേയും സ്പെക്ട്രം സന്തതം ആയിരിക്കും. ദൃശ്യസ്പെക്ട്രമേഖലയിലും സമീപ ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിലും അവശോഷണ പരീക്ഷണങ്ങൾക്കുവേണ്ട സന്തതവികിരണം ലഭിക്കുന്നതിനു സാധാരണ ഫിലമെന്റു ദീപങ്ങളും ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണു. അതതു മേഖലകളിലുപയോഗിക്കുന്ന പ്രകാശസ്രോതസ്സുകളെ പറ്റി മറ്റധ്യായങ്ങളിൽ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട്.

റഫറൻസ്

1. **Experimental Spectroscopy**
Ralph. A. Sawyer
Dover Publication. Inc. New York (1963)

2. Practical Spectroscopy
George R. Harrison
Richard C. Lord and
John. R. Loofbourow
Prentice Hall, New York (1948)
3. Chemical Spectroscopy
W. R. Brode
John Wiley & Sons. Inc. New York (1943)
4. Fundamentals of Optics
F. A. Jenkins and H. E. White
Mc Graw Hill Book Co, Inc. New York (1957)
5. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy
N. B. Colthup, L. H. Daly & S. E. Wiberley
Academic Press, New York (1964)
6. Methods of Experimental Physics. Vol. III. Molecular Physics
Ed. Dudley Williams. Academic Press, New York (1962)
7. Spectroscopy Vol. II
S. Walker and H. Straw
Science Paperbacks. Chapman and Hall Ltd. (1962)
8. Practical Spectroscopy
C. Candler
Hilger & Watts Ltd. (1949)
9. Chemical Aspects of Light
E. J. Bowen
Oxford Univ. Press, Oxford. (1946)
10. Chemical Applications of Spectroscopy
Editor: W. West
Interscience Publishers, Inc. New York (1956)

MUNAVVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

2

ദ്വി അണുക തന്മാത്രകളുടെ ക്വാണ്ടംസംഖ്യകൾ

2.1 ക്വാണ്ടംസംഖ്യകളുടെ പൊതുവിവരണം

അണുസ്പെക്ട്രമോ തന്മാത്രീയ സ്പെക്ട്രമോ പഠിക്കുമ്പോഴും അവയുടെ ക്വാണ്ടം സംഖ്യകൾക്കുള്ള പ്രാധാന്യം കൂടി മനസ്സിലാക്കേണ്ടതാണ്. ഒരു അണുവിനുള്ള ക്വാണ്ടംസംഖ്യകളും താഴെ പറയുന്നവയാണ്.

n — മുഖ്യ (principal) ക്വാണ്ടംസംഖ്യ
l — ദിഗംശീയ (azimuthal) ക്വാണ്ടംസംഖ്യ
s — ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചക്രണ (spin) ക്വാണ്ടംസംഖ്യ
I — ന്യൂക്ലിയർ ചക്രണ ക്വാണ്ടംസംഖ്യ

ഇവയെ കൂട്ടിച്ചേർത്തുള്ള ക്വാണ്ടംസംഖ്യകളുമുണ്ടാകും. സ്റ്റാർക്ക് പ്രഭാവം (Stark effect), സീമൻ പ്രഭാവം (Zeeman effect) എന്നിവ പഠിക്കുമ്പോഴും വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെയും കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെയും സാന്നിധ്യത്തിൽ M_L, M_S തുടങ്ങിയ കാന്തിക ക്വാണ്ടംസംഖ്യകളും കൂടി ആവശ്യമായി വരുന്നു.

രണ്ടോ അതിലധികമോ പരമാണുക്കളും ചേർന്നാണല്ലോ തന്മാത്രയുണ്ടാകുന്നത്. ആകയാൽ തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോണിക നിലകളെ പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുന്ന ക്വാണ്ടംസംഖ്യകളും പരമാണുക്കളുടെ ക്വാണ്ടംസംഖ്യകളുമായി ബന്ധമുണ്ടായിരിക്കും. ഈ അധ്യായത്തിൽ പ്രധാനമായും ദ്വി അണുക തന്മാത്രകളുടെ ക്വാണ്ടംസംഖ്യകളെപ്പറ്റിയാണ് പ്രതിപാദിക്കുന്നത്.

ഒരു പരമാണുവിൽ l_1, l_2, l_3.... മുതലായവ ഒരു പരിണത (resultant) L–ഉം s_1, s_2, s_3..... മുതലായ ഒരു പരിണത S–ഉം ഉണ്ടാക്കുന്നതിന്റെ ഫലമായി ലഭി

ക്കുന്ന കക്ഷീയചക്രണ കോണീയസംവേഗങ്ങളാണ് യഥാക്രമം $\frac{h}{2\pi}L^*$ $\frac{h}{2\pi}S^*$ എന്നിവ $\left(L^* = \sqrt{L(L+1)}\ ;\ S^* = \sqrt{S(S+1)}\right)$.

$\frac{h}{2\pi}L_1^*$, $\frac{h}{2\pi}S_1^*$ എന്നീ കോണീയ സംവേഗങ്ങളുള്ള ഒരു പരമാണു $\frac{h}{2\pi}L_2^*$, $\frac{h}{2\pi}S_2^*$ കോണീയ സംവേഗമുള്ള മറെറാരു പരമാണുവുമായി ചേർന്നു് ഒരു ദ്വിഅണുക തന്മാത്രയുണ്ടാകുന്നതായി സങ്കല്പിച്ചാൽ അതിന്റെ കമ്പാണ്ടംസംഖ്യകളായ L-ഉം S-ഉം താഴെ വിവരിക്കുന്ന രീതിയിൽ കണ്ടുപിടിക്കാം.

$$L = (L_1 + L_2);\ (L_1 + L_2 - 1);\ \ldots\ldots\ (L_1 - L_2) \qquad (2.1)$$

$$S = (S_1 + S_2);\ (S_1 + S_2 - 1);\ \ldots\ldots\ (S_1 - S_2) \qquad (2.2)$$

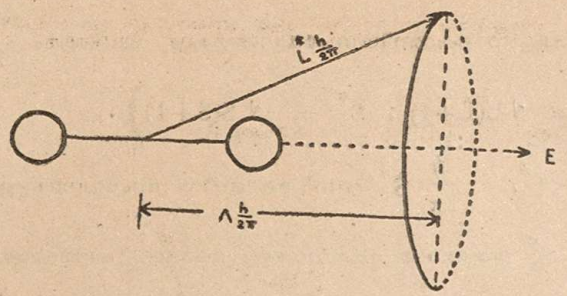
രണ്ടു പരമാണുക്കളുടെയും ന്യൂക്ലിയസ്സുകളുടെ വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ ഫലമായി ന്യൂക്ലിയസ്സുകളെ ബന്ധിപ്പിക്കുന്ന അക്ഷത്തിൽ ശക്തിയേറിയ ഒരു വൈദ്യുത ക്ഷേത്രമുണ്ടാകും. അതുകൊണ്ടു് പരമാണുക്കളിലേതുപോലെ L, S എന്നിവ തന്മാത്രകളിൽ യുഗ്മനം (couple) ചെയ്യാറില്ല.† അവ പ്രത്യേകം പ്രത്യേകമായി അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി പുരസ്സരണം ചെയ്യുന്നു. $L^*\frac{h}{2\pi}$ സ്സു് $M_L\frac{h}{2\pi}$ യുടെ ദിശയിൽ [വൈദ്യുത മണ്ഡലദിശയിൽ, $(M_L = L, L-1, L-2, \ldots\ldots -L)$] ഒരു സ്ഥിരാംശം (constant component) ഉണ്ടായിരിക്കുന്നതാണു്. വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ചലന ദിശ നേരെ തിരിച്ചാക്കിയാൽ പോലും തന്മാത്രയുടെ ഊർജത്തിനു് വ്യതിയാനമുണ്ടാകുകയില്ല.

അതുകൊണ്ടു് വ്യതസ്സങ്ങളായ M_L ഉള്ള സ്ഥരങ്ങൾക്കു മാത്രമേ വ്യത്യസ്സങ്ങളായ ഊർജങ്ങളുണ്ടായിരിക്കുകയുള്ളു. ഈ ഊർജസ്ഥരങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനു് Λ എന്ന കമ്പാണ്ടംസംഖ്യയാണുപയോഗിക്കാറുള്ളതു്.

ഓരോ ഊർജസ്ഥരത്തിനും $L^*\frac{h}{2\pi}$ സ്സു് അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിനുമേലുള്ള സ്ഥിര ഘടകത്തെയാണു് Λ പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുന്നതു്. Λ യുടെ മൂല്യം 0, 1, 2, 3 ..... L ആയിരിക്കും. 2.1-ാം ചിത്രത്തിൽ $L^*\frac{h}{2\pi}$ യുടെ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള പുരസ്സരണം കൊണ്ടു് Λ എന്ന ഘടകം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്ന രീതി കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു നോക്കുക.

---

† വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ ശക്തി ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തെ ആശ്രയിച്ചാണിരിക്കുന്നതു്. ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം വളരെ കൂടുതലുള്ള തന്മാത്രകളിൽ വൈദ്യുത മണ്ഡലം താരതമ്യേന ശക്തി കുറഞ്ഞതായിരിക്കും. ഈ പരിതഃസ്ഥിതിയിൽ L, S എന്നിവ യുഗ്മനം ചെയ്തു് തത്ഫലമായ പരിണത വെക്ടർ (resultant vector) ഉണ്ടാകും.



ചിത്രം 2.1

അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി L*—ന്റെ പുരസ്സരണം

$\wedge$ യുടെ ഓരോ മൂല്യവും ഓരോ ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥയെ കുറിക്കുന്നു.

പരമാണുക്കളിൽ $L = 0, 1, 2$ എന്നിങ്ങനെ വരുമ്പോൾ S, P, D.... അവസ്ഥകളുണ്ടാകുന്നതുപോലെ തന്നെ $\wedge = 0, 1, 3....$ എന്നിവയ്ക്ക് യഥാക്രമം $\sum$ അവസ്ഥ, $\prod$ അവസ്ഥ, Δ അവസ്ഥ..... എന്നാണ് പറയുന്നത്.

കക്ഷീയഗതിക്കു പുറമേ ചക്രണഗതി (Spin motion) കൂടി നാം കണക്കിലെടുക്കേണ്ടതുണ്ട്. ഓരോ ഇലക്ട്രോണിന്റെയും ചക്രണം (സ്പിൻ) $\pm \frac{1}{2}$ ആയതിനാൽ ഒരു പരമാണുവിലുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം നോക്കി അതിന്റെ പരിണത ചക്രണം കണക്കാക്കാൻ കഴിയും. ഒരു ഒറ്റ അണുക തന്മാത്രയിലെ ഓരോ അണുവിന്റെയും പരിണത ചക്രണം S_1, S_2 എന്നിവയാണെന്നു സങ്കല്പിക്കുക. അപ്പോൾ തന്മാത്രയുടെ പരിണത ഇലക്ട്രോണിക ചക്രണം

$$S = (S_1 + S_2) ; (S_1 + S_2 - 1) ; ..... | (S_1 - S_2) | \qquad (2.3)$$

ആകെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തെ ആശ്രയിച്ച് S ന്റെ മൂല്യം പൂർണസംഖ്യയോ, അർധ പൂർണസംഖ്യയോ ആകാം. ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചക്രണം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന കാന്തിക ആഘൂർണത്തിന് ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിലുള്ള വൈദ്യുതമണ്ഡലവുമായി നേരിട്ട ബന്ധപ്പെടുവാൻ സാധിക്കുകയില്ല. പക്ഷേ, തന്മാത്ര $\sum$ അവസ്ഥയിലല്ലാതിരിക്കുന്നിടത്തോളം കാലം അതായത് $\wedge \neq 0$ ആകുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ കക്ഷീയ ചലനം കൊണ്ട് ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിൽ ഒരു കാന്തിക ബലം കൂടിയുണ്ടാകുന്നുണ്ട്. ഈ കാന്തികമണ്ഡലത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ചക്രണകോണീയ സംവേഗം ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി പുരസ്സരണം നിർവഹിക്കുന്നു. ചക്രണ കോണീയ സംവേഗത്തിന് ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിന്മേലുള്ള ഘടകങ്ങളെ കാണിക്കുന്ന കാണ്ഡം സംഖ്യയ്ക്ക് $\sum$ എന്നാണ് പറയുന്നത്.

$$\sum = S, (S-1), (S-2), ... - S \qquad (2.4)$$

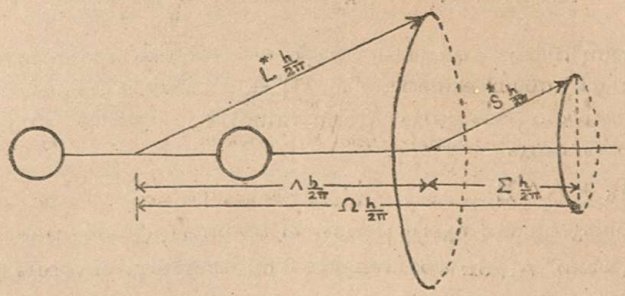
എന്നിങ്ങനെ $(2S+1)$ മൂല്യങ്ങളും സ്വീകരിക്കുന്നു.

(പരമാണുക്കളിൽ M_s എന്ന കാണ്ഡംസംഖ്യയുടെ സ്ഥാനമാണ് തന്മാത്രകളിൽ $\sum$ യുള്ളത്).

തന്മാത്രയുടെ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിലുള്ള ആകെ ഇലക്ട്രോൺ കോണീയ സംവേഗം (Ω)

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

എന്നു് സൂചിപ്പിക്കാം. (ചിത്രം 2.2 നോക്കുക)



ചിത്രം 2.2

ഒരേ Λ മൂല്യത്തിനും, Σ മൂല്യങ്ങളുടെ എണ്ണം. $(2S + 1)$ ആയിരിക്കും. ഓരോ Σ മൂല്യവും ഒരു ഉപസ്തരത്തെ (sub level) കുറിക്കുന്നു. തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥകളെ Σ, π, Δ തുടങ്ങിയ ചിഹ്നങ്ങളുപയോഗിച്ചു് സൂചിപ്പിക്കുമ്പോൾ $(2S + 1)$ ന്റെ മൂല്യം കൂടി ചിഹ്നത്തിന്റെ ഇടതുവശത്തായി ചേർക്കാറുണ്ടു്. $(2S + 1)$ ന്റെ മൂല്യത്തെ ബഹുലത (multiplicity) എന്നു പറയുന്നു.

$$S = 1$$

$$\Lambda = 1$$

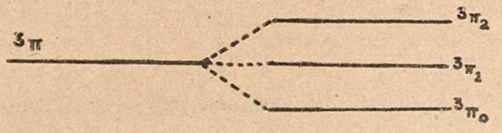
എങ്കിൽ $(2S + 1) = 3$

$\Lambda = 1$ ആകുന്ന ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥയെ π എന്നാണല്ലോ ചിഹ്നനം ചെയ്യുന്നതു്. $(2S + 1)$ ന്റെ മൂല്യമായ 3 കൂടി ഇടതുവശത്തു് ചേർക്കുമ്പോൾ 3π എന്നു് ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥക്കു് പേർ കൊടുക്കാം.

3π അവസ്ഥ തന്നെ 3 പ്രത്യേക ഉപസ്തരങ്ങൾ ചേർന്നാണുണ്ടാകുന്നതു്. $S = 1$ ആകുമ്പോൾ Σ ക്കു് 1, 0, —1 എന്നു് മൂന്നു മൂല്യങ്ങൾ സ്വീകരിക്കാവുന്നതിനാൽ,

$$\Omega = \Lambda + \Sigma$$
$$= 1 + \Sigma$$
$$= (1 + 1);\ (1 + 0);\ (1—1)$$
$$= 2, 1, 0$$

അതുകൊണ്ടു് 3π അവസ്ഥയുടെ 3 ഉപസ്തരങ്ങളെ യഥാക്രമം ${}^3\pi_2$, ${}^3\pi_1$, ${}^3\pi_0$ എന്നു സൂചിപ്പിക്കാം (ചിത്രം 2.3 നോക്കുക).



ചിത്രം 2.3. 3π അവസ്ഥയുടെ ഊർജസ്തരങ്ങൾ

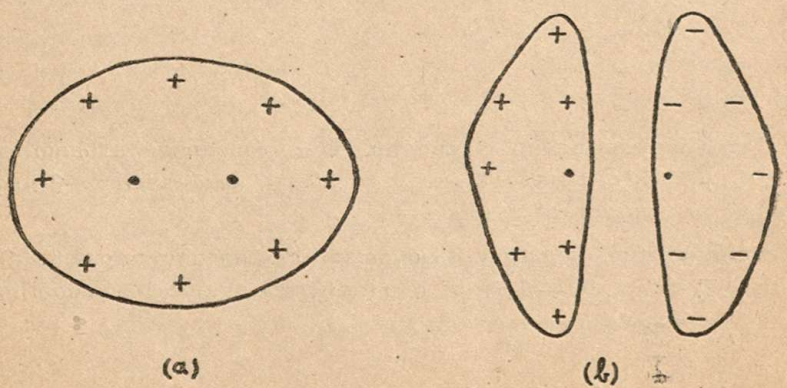
Λ, Σ എന്നിവയുടെ മൂല്യമറിഞ്ഞാൽ ഒരു ബഹുക അവസ്ഥയുടെ വിഭജനം നിശ്ചയിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നതാണ്, $\Sigma = 0$ ആയിരിക്കുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോണിക ഊർജത്തിന്റെ ടേം മൂല്യം (term value) T_e എങ്കിൽ ബഹുക അവസ്ഥയുടെ (state) ടേം മൂല്യം

$$T_e = T_e + A\Lambda\Sigma \qquad (2.5)$$

എന്ന സമവാക്യംകൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കാം. വിഭജനത്തിന്റെ അളവു കാണിക്കുന്ന ഒരു സ്ഥിരസംഖ്യയാണ് A. 3π അവസ്ഥയുടെ 3 സ്തരങ്ങളുടെയും ടേംമൂല്യം T_e^I, T_e^{II}, T_e^{III} എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$T_e^I \quad (^3\pi_2) \quad = T_e + A \qquad (2.6)$$
$$T_e^{II} \quad (^3\pi_1) \quad = T_e \qquad (2.7)$$
$$T_e^{III} \quad (^3\pi_0) \quad = T_e - A \qquad (2.8)$$

അടുത്തതായി ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥയുടെ തരംഗഫലനത്തിന്റെ (wave function) ചില പ്രത്യേകതകൾ കൂടി അറിഞ്ഞിരിക്കേണ്ടതാണ്.



ചിത്രം 2.4
(a) ബന്ധക ഓർബിറ്റൽ
(b) ബന്ധവിരോധി ഓർബിറ്റൽ

ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ രണ്ടു ന്യൂക്ലിയസ്സുകളിൽ കൂടിയും കടന്നുപോകുന്ന ഒരു പ്രതലത്തെ ആധാരമാക്കി നിർദേശാങ്കങ്ങൾക്കു് പ്രതിഫലനമുണ്ടാക്കുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോൺ ഐഗൻ ഫലനത്തിന്റെ (electron eigen function) ചിഹ്നത്തിനു് മാറ്റം വരുന്നില്ലെങ്കിൽ, ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥയുടെ കൂടെ + ഉം അതല്ലെങ്കിൽ — ഉം ചേർക്കാറുണ്ടു്. ഈ ഗുണധർമം അപഭ്രഷ്ടസ്വരങ്ങൾക്കു് ഇല്ല.

പ്രതിലോമന കേന്ദ്രമുള്ള തന്മാത്രകൾക്കു് g, u എന്ന രണ്ടു പാദാങ്കങ്ങളിലൊന്നു് (subscript) ചേർക്കുന്നതും സാധാരണമാണു്. ഇത്തരമൊരു തന്മാത്രയിൽ ഒരു പ്രതിലോമന സംക്രിയ നടത്തുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ നിർദേശാങ്കങ്ങൾ $(x_i\ y_i\ z_i)$ യിൽ നിന്നു് $(-x_i\ -y_i\ -z_i)$ യിലേക്കു മാറുന്നു. ഇതു മൂലം ഇലക്ട്രോൺ ഐഗൻ ഫലനത്തിന്റെ ചിഹ്നം മാറുന്നില്ലെങ്കിൽ g എന്നും, മാറുന്നുവെങ്കിൽ u എന്നും പാദാങ്കം ചേർക്കുന്നു.

ഉദാഹരണത്തിനു് H_2^+–ന്റെ ബോണ്ടിംഗ് ഓർബിറ്റലും ആൻറിബോണ്ടിംഗ് ഓർബിറ്റലും ചിത്രം 2.4–ൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നതു നോക്കുക. +, — എന്ന ചിഹ്നങ്ങൾ അതാതു പ്രദേശങ്ങളിലുള്ള തരംഗഫലനത്തിന്റെ ചിഹ്നം കുറിക്കുന്നു. രണ്ടു പ്രോട്ടോണുകളിലും കൂടി കടന്നുപോകുന്ന ഒരു പ്രതലം സങ്കല്പിച്ചാൽ പ്രതിഫലനം കൊണ്ടു് ψ യുടെ ചിഹ്നം മാറുന്നില്ലെന്നു കാണാം. അതുകൊണ്ടു് ടേം പ്രതീകത്തിനു് (term symbol) + ചിഹ്നമാണു ചേർക്കേണ്ടതെന്നു വ്യക്തമാകുന്നു. അടുത്തതായി രണ്ടു പ്രോട്ടോണുകളേയും യോജിപ്പിക്കുന്ന രേഖയുടെ മധ്യത്തിൽ കൂടി പ്രതിലോമന സംക്രിയ നടത്തുമ്പോൾ ψ യുടെ ചിഹ്നത്തിനു് എന്തു സംഭവിക്കുന്നു എന്നു നോക്കാം. ചിത്രം 4 (a) യിൽ പ്രതിലോമനം കൊണ്ടു് ചിഹ്നമാറ്റമുണ്ടാകുന്നില്ലെങ്കിലും 4 (b) യിൽ ചിഹ്നം മാറി വരുന്നു. അതുകൊണ്ടു് 4 (a), g എന്നും 4 (b), u എന്നും ഉള്ള പ്രതീകങ്ങളാണു ചേർത്തെഴുതേണ്ടതു്. H_2^+ നു് ഒരൊറ്റ ഇലക്ട്രോൺ മാത്രമേ ഉള്ളൂ എന്നതിനാൽ

$$S = \frac{1}{2}$$
$$(2S + 1) = 2$$

H_2^+ന്റെ ബന്ധക ഓർബിറ്റൽ $2\Sigma_g^+$ എന്നും ബന്ധവിരോധി ഓർബിറ്റൽ $2\Sigma_u^+$ എന്നുമാണു് സൂചിപ്പിക്കേണ്ടതു്.

2.2 കോണീയ സംവേഗങ്ങളുടെ യുഗ്മന രീതികൾ

ഒരു തന്മാത്ര ഘൂർണനം നടത്തുമ്പോൾ നാലു തരത്തിലുള്ള കോണീയ സംവേഗങ്ങളാണതിനുണ്ടാകുന്നതു്. അവയുടെ ഉറവിടങ്ങൾ:

1. ഘൂർണനം
2. ഇലക്ട്രോണിന്റെ കക്ഷീയഗതി
3. ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചക്രണഗതി
4. ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ ചക്രണഗതി

ഇവയിൽ ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ ചക്രണഗതി സാധാരണ കണക്കിലെടുക്കാറില്ലാത്തതിനാൽ പ്രധാനമായും മൂന്നുതരം കോണീയ സംവേഗങ്ങളും തമ്മിലുള്ള യുഗ്മനങ്ങളും

ആണ് നാം പഠിക്കുവാൻ പോകുന്നത്. ഹുണ്ട് (Hund) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനാണ് ആദ്യമായി വിവിധതരം യുഗ്മനങ്ങളും എങ്ങനെയുണ്ടാകുന്നുവെന്ന് ഗവേഷണം ചെയ്തത്. അതിനാൽ ഹുണ്ടിന്റെ യുഗ്മന രീതികളും (Hund's coupling cases) എന്ന പേരിലാണ് കോണീയ സംവേഗ യുഗ്മനങ്ങളും അറിയപ്പെടുന്നത്.

ഹുണ്ട് അഞ്ചുജാതി യുഗ്മന രീതികളാണ് നിർദ്ദേശിച്ചിട്ടുള്ളത് [(a), (b), (c), (d), (e)]. ഇവയിൽ (d), (e) രീതികളും പ്രായേണ ഉർല്ലഭങ്ങളായി മാത്രമേ കാണാറുള്ളൂ എന്നതുകൊണ്ട് അവയെ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നില്ല.

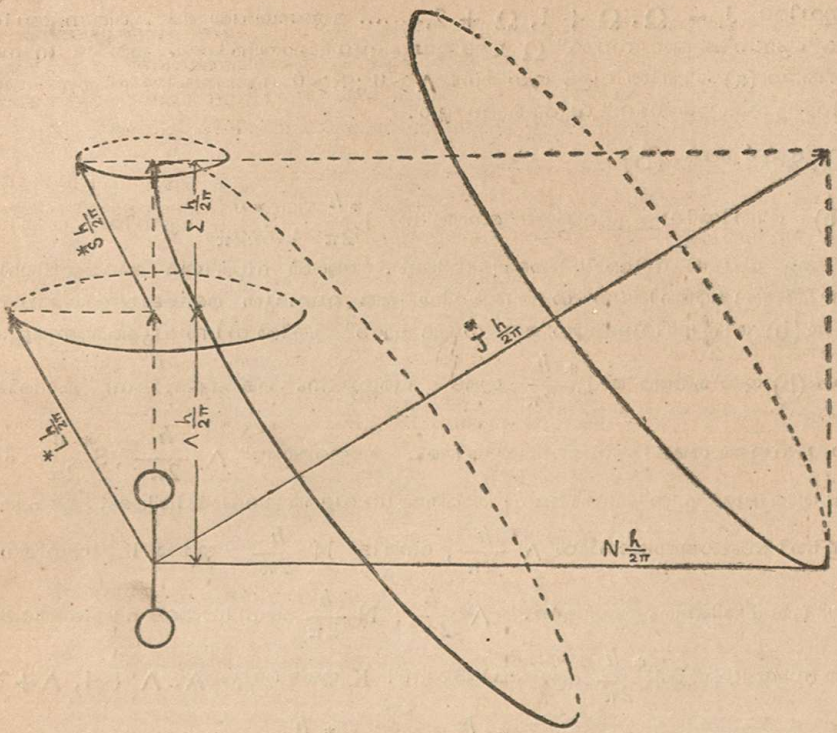
ഹുണ്ടിന്റെ യുഗ്മനം (a)

അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം വളരെ കുറവായ തന്മാത്രകൾക്കു മാത്രമാണ് (a) രീതിയിലുള്ള യുഗ്മനം ബാധകമാകുന്നത്. ഈ ജാതി തന്മാത്രകളിൽ ന്യൂക്ലിയ അക്ഷത്തിന്റെ ദിശയിൽ ശക്തിയേറിയ വൈദ്യുത മണ്ഡലമുണ്ടാകുമെന്നു മുമ്പ് നാം സൂചിപ്പിച്ചു കഴിഞ്ഞു. അതുകൊണ്ട് $L^* \frac{h}{2\pi}$, $S^* \frac{h}{2\pi}$ എന്നീ കോണീയ സംവേഗങ്ങളും തമ്മിൽ യുഗ്മനം ചെയ്യാതെ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി പ്രത്യേകം പുരസ്സരണം ചെയ്യുന്നു. ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിൽ $L^* \frac{h}{2\pi}$ ക്കുള്ള ഘടകമാണ് $\Lambda \frac{h}{2\pi}$ ($L^* \frac{h}{2\pi}$ യുടെ പുരസ്സരണം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന കാന്തിക മണ്ഡലമാണ് $S^* \frac{h}{2\pi}$ യുടെ പുരസ്സരണത്തിനാധാരം.) $S^* \frac{h}{2\pi}$ ക്കു അക്ഷത്തിന്മേലുള്ള ഘടകമാണ് $\Sigma \frac{h}{2\pi}$. ഇവ രണ്ടും കൂടി കണക്കിലെടുക്കുമ്പോൾ ലഭിക്കുന്ന കോണീയ സംവേഗം $\Omega \frac{h}{2\pi}$ ആയിരിക്കും. അതുകൊണ്ട്

$$|\Lambda + \Sigma| = \Omega \qquad (2.9)$$

ഈ രണ്ടു പുരസ്സരണങ്ങൾക്കും പുറമേ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിനു ലംബമായിട്ടുള്ളതും ദ്രവ്യമാനകേന്ദ്രത്തിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്നതുമായ ഒരു അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി തന്മാത്ര ഭ്രമണം നടത്തുന്നതിന്റെ ഫലമായി ഒരു ഘൂർണന കോണീയ സംവേഗം കൂടി ഉണ്ടാകുന്നതാണ്. ഇതു $N \frac{h}{2\pi}$ ആണെന്നിരിക്കട്ടെ. $\Omega \frac{h}{2\pi}$, $N \frac{h}{2\pi}$ എന്നിവയുടെ വെക്ടർ തുകയായിരിക്കും തന്മാത്രയുടെ ആകെ കോണീയ സംവേഗം. $J^* \frac{h}{2\pi}$ എന്നു ഈ വെക്ടർ തുകയുടെ പേർ കൊടുക്കാം.

ഇവിടെ $J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \ldots\ldots$ എന്നിങ്ങനെയുള്ള മൂല്യങ്ങൾ സ്വീകരിക്കുന്നു. (a) രീതിയിലുള്ള ഹുണ്ട് യുഗ്മനത്തിന്റെ വെക്ടർ പ്രതിരൂപം ചിത്രം 2.5ൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 2.5

ഹണ്ട്യുഗ്മനം (a) യുടെ വെക്ടർ പ്രതിരൂപം. ചിത്രത്തിൽ നിന്നു്

$$N^2 + \Omega^2 = J\,(J+1) \tag{2.10}$$

$$N = \sqrt{J\,(J+1) - \Omega^2} \tag{2.11}$$

എന്നു കിട്ടുന്നു.

ഒരു തന്മാത്രയുടെ കോണീയ സംവേഗം P എങ്കിൽ ഭ്രമണോർജം

$$E_r = \frac{P^2}{2I} \tag{2.12}$$

(I ജഡത്വ ആഘൂർണമാണു്)

പക്ഷേ,

$$P = N\,\frac{h}{2\pi}$$ ആകയാൽ

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\,N^2 \tag{2.13}$$

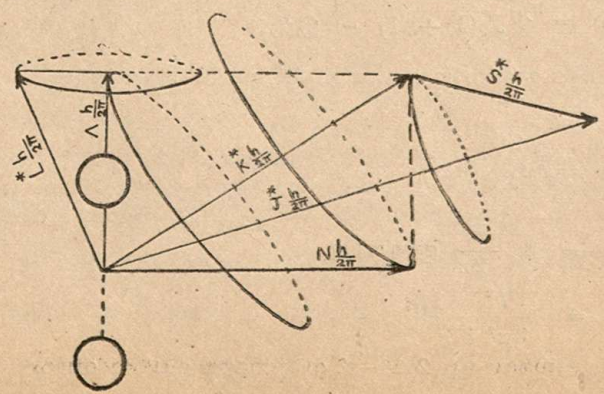
N^2 ന്റെ മൂല്യം സമവാക്യം 2.11–ൽ നിന്നെടുത്തു ചേർക്കുമ്പോൾ

$$E_r = \left[J\,(J+1) - \Omega^2\right]\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{2.14}$$

ഇവിടെ $J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \ldots\ldots$ മുതലായവയാണ്. ഒരു നിശ്ചിത ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥക്ക് Ω യുടെ മൂല്യം സ്ഥിരമായിരിക്കും. ഇതിൽ നിന്ന് ഹണ്ടിന്റെ (a) രീതിയിലുള്ള യുഗ്മനം $\Lambda > 0$; $S > 0$ ആണെങ്കിൽ മാത്രമേ അനു സരിക്കപ്പെടുകയുള്ളുവെന്ന് വ്യക്തമാണല്ലോ.

ഹണ്ട് യുഗ്മനം (b)

(b) രീതിയിലുള്ള ഹണ്ട് യുഗ്മനത്തിനും $L^* \frac{h}{2\pi}$, $S^* \frac{h}{2\pi}$ എന്നിവ തമ്മിൽ നേരിട്ടുള്ള ചേരൽ നിരോധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കും. അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിന്റെ ദിശയിൽ പ്രവർത്തിക്കുന്ന ശക്തിയേറിയ ഒരു വൈദ്യുത മണ്ഡലമുണ്ടാകുമ്പോഴും മാത്രമേ (b) രീതിയിലുള്ള യുഗ്മനം നടക്കൂ എന്ന് ഇതിൽ നിന്നും വ്യക്തമാണല്ലൊ. പക്ഷേ (b) യുഗ്മനത്തിൽ $L^* \frac{h}{2\pi}$ യുടെ പുരസ്സരണം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന കാന്തിക മണ്ഡലം വളരെ ശക്തി കുറഞ്ഞതായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് $\Lambda \frac{h}{2\pi}$, $S^* \frac{h}{2\pi}$ എ ന്നിവ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം താരതമ്യേന വളരെ കുറവായിരിക്കും. ഈ പരി തസ്ഥിതി സംജാതമാകുമ്പോഴും $\Lambda \frac{h}{2\pi}$, നേരിട്ട് $N \frac{h}{2\pi}$ യുമായി യുഗ്മനം ചെയ്ത് ഒരു പരിണതം ഉണ്ടാകുന്നു. $\Lambda \frac{h}{2\pi}$, $N \frac{h}{2\pi}$ എന്നിവയുടെ പരിണതകോ ണീയ സംവേഗത്തെ $K^* \frac{h}{2\pi}$ എന്നു വിളിക്കുന്നു. K യുടെ മൂല്യം $\Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2,$ ..... തുടങ്ങിയവയായിരിക്കും. $K^* \frac{h}{2\pi}$ യുമായി $S^* \frac{h}{2\pi}$ യുഗ്മനം ചെയ്യുകയും, അ വസാനം $J^* \frac{h}{2\pi}$ എന്ന കോണീയ സംവേഗം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു (ചിത്രം 2.6).

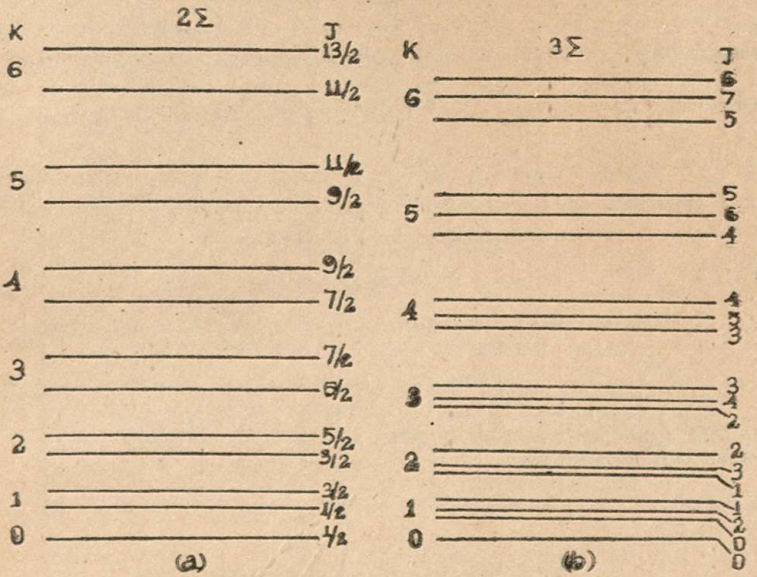


ചിത്രം 2.6 (b) രീതിയിലുള്ള ഹണ്ട് യുഗ്മനം

J യുടെ മൂല്യം,

$$J = (K + S), (K + S - 1), \ldots\ldots\ldots | (K - S) | \qquad (2.16)$$

K യുടെ വില S നേക്കാൾ കൂടിയിരുന്നാൽ ഓരോ സ്വരത്തിനും $(2S + 1)$ ഘടകങ്ങളുണ്ടാകും Σ അവസ്ഥയിലുള്ള ഏറ്റവും താണസ്വരം $(K = 0)$ ഒറ്റയായിരിക്കും. ചിത്രം 2.7 (a) യിൽ $^2\Sigma$ അവസ്ഥയുടെയും 2.7 (b) യിൽ $^3\Sigma$ അവസ്ഥയുടെയും ഘൂർണനസ്വരങ്ങൾ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 2.7 $^2\Sigma$, $^3\Sigma$ അവസ്ഥകളുടെ ഘൂർണനസ്വരങ്ങൾ

$^2\Sigma$ അവസ്ഥയുടെ ഘൂർണന ടേം മൂല്യങ്ങൾ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന വിധത്തിലെഴുതാം

$$F_1(K) = B_v K(K + 1) + 1/2\ \gamma K \qquad (2.17)$$

$$F_2(K) = B_v K(K + 1) - 1/2\ \gamma K \qquad (2.18)$$

$J = (K + 1/2)$; $(K - 1/2)$ ആകുന്ന സ്വരങ്ങളെയാണ് യഥാക്രമം $F_1(K)$ എന്നും $F_2(K)$ എന്നും സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നത്. വിജോനാങ്കമായ (Splitting constant) γ, ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കമായ B_v യെ അപേക്ഷിച്ച് വളരെ ചെറുതായിരിക്കും. $^3\Sigma$ സ്റ്റേറ്റിന്റെ ഘൂർണന ടേം മൂല്യങ്ങളെ

$$F_1(K) = B_v K(K + 1) - \frac{2\lambda(K + 1)}{2K + 3} + \gamma(K + 1) \qquad (2.19)$$

$$F_2(K) = B_v K(K + 1) \qquad (2.20)$$

$$F_3(K) = B_v K(K + 1) - \frac{2\lambda K}{2K - 1} - \gamma K \qquad (2.21)$$

എന്നെഴുതാം.

(λ, γ എന്നിവ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്. സാധാരണമായി $\lambda >> \gamma$).

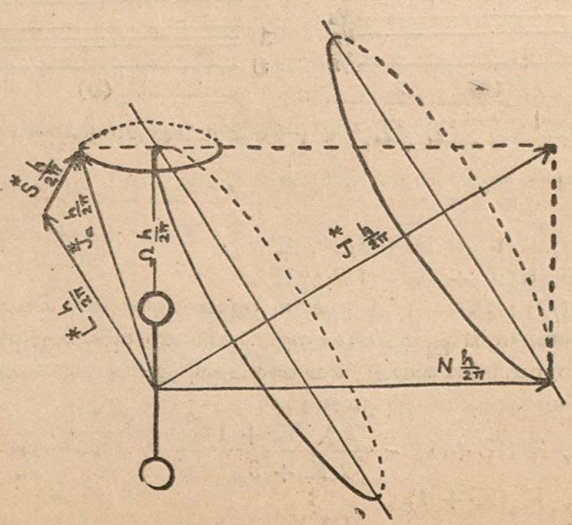
മേൽക്കാണിച്ചിരിക്കുന്ന സമവാക്യങ്ങളിൽ നിന്ന് Σ^s അവസ്ഥയുടെ ടേം മൂല്യങ്ങളിൽ F_1 (K), F_2 (K) എന്നിവ F_2 (K) യ്ക്ക് താഴെയായിരിക്കുമെന്നു കാണാം. (ചിത്രം 2.7 (b) നോക്കുക.)

ഹുണ്ട് യുഗ്മനം (c)

ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം കൂടുതലുള്ള തന്മാത്രകൾക്ക് പ്രായേണ അക്ഷദിശയിലുള്ള വൈദ്യുത മണ്ഡലം കുറവായിരിക്കുമെന്ന് നാം പറഞ്ഞുവല്ലോ. ഇത്തരം തന്മാത്രകളിലാണ് (c) രീതിയിലുള്ള യുഗ്മനം കാണാറുള്ളത്. ചെറിയ വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിനു $L^* \frac{h}{2\pi}$, $S^* \frac{h}{2\pi}$ എന്നിവകളെ പ്രത്യേകമായി പുരസ്സരണം ചെയ്യിക്കാനുള്ള കഴിവില്ലാത്തതിനാൽ L^*, S^* എന്നിവ ഒരു പരിണത J_a^* ഉണ്ടാക്കുകയും J_a^* അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി പുരസ്സരണം നടത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. J_a യുടെ അക്ഷഘടകത്തെ Ω എന്ന കവാണ്ടംസംഖ്യ കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

$$\Omega = J_a \, , \, (J_a - 1) \, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2.22)$$

$\Omega \frac{h}{2\pi}$, ഘൂർണന കോണീയ സംവേഗമായ $N\frac{h}{2\pi}$ യുമായി ചേർന്ന് ആകത്തുകയായി $J\frac{h}{2\pi}$ എന്ന കോണീയ സംവേഗം സൃഷ്ടിക്കുന്നു. (ചിത്രം 2.8) (c) രീതിയിലുള്ള യുഗ്മനം നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഘൂർണന ടേംമൂല്യം (a) രീതിയിൽ കിട്ടുന്നതുപോലെ തന്നെയാണ്.



ചിത്രം 2.8 (c) രീതിയിലുള്ള ഹുണ്ട് യുഗ്മനം

സാധാരണമായി (a), (b), (c) യുഗ്മനങ്ങളുടെ സങ്കരങ്ങളും സംഭവിക്കാറുണ്ട്.

2.3 ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണത്തിന്റെ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ

വ്യത്യസ്ത ഇലക്ട്രോണിക സ്ഥിരങ്കങ്ങൾക്കിടക്ക് സംക്രമണമുണ്ടാകുമ്പോൾ അനേകം സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ അനുസരിക്കപ്പെടേണ്ടതുണ്ട്. അവയിൽ പ്രധാനപ്പെട്ടവ† താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \qquad \text{(i)}$$
$$\Delta S = 0 \qquad \text{(ii)}$$
$$\Delta \Sigma = 0 \qquad \text{(iii)}$$
$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \qquad \text{(iv)}$$

കൂടാതെ

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$$
$$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$$

സംക്രമണങ്ങൾ അനുവദിക്കപ്പെട്ടും. പക്ഷേ

$$\Sigma^+ <\neq> \Sigma^- \quad (* \text{ അനുവദനീയമല്ല})$$

സിമട്രിക് ദ്വി അണുക തന്മാത്രകൾക്ക്

$$g \leftrightarrow u$$
$$g <\neq> g$$
$$u <\neq> u$$

(a) രീതിയിലുള്ള ഹണ്ട്സ് യുഗ്മനത്തിൽ

$\Delta J = 0, \pm 1$ ($\Omega = 0$ എങ്കിൽ $\Delta J = 0$ അനുവദനീയമല്ല)

(b) രീതിയിലുള്ള ഹണ്ട്സ് യുഗ്മനത്തിൽ

$\Delta K = 0, \pm 1$ ($\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ സംക്രമണത്തിനു് $\Delta K = 0$ അനുവദനീയമല്ല.)

2.4. ഘൂർണനസ്ഥിരങ്ങളുടെ സിമട്രി സ്വഭാവവും അതിനോടനുബന്ധിച്ച സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളും

കമ്പനം മെക്കാനിസം അനുസരിച്ച് ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ ആകെ ഐഗൻ ഫലനം

$$\psi = \psi_e \left(\frac{1}{r} \cdot \psi_v \right) \psi_r$$

ആണെന്നു തെളിയിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. ഇവിടെ r– ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യവും ψ_e, ψ_v, ψ_r യഥാക്രമം ഇലക്ട്രോണികം, ഘൂർണനം, കമ്പനം എന്നിവയുടെ ഐഗൻ ഫലനങ്ങളുമാണ്. ഒരു തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനസ്ഥിരം +, — എന്നിങ്ങനെ

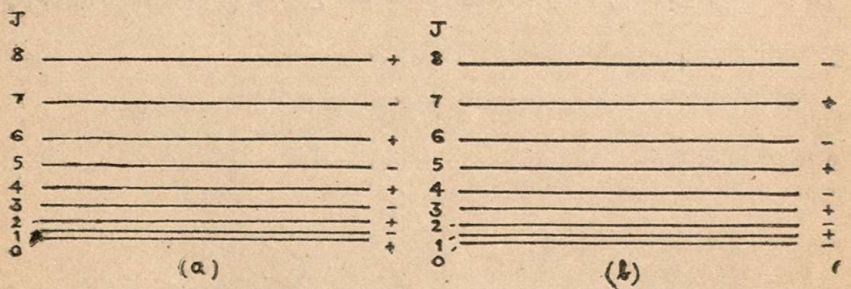
† (i), (ii) എന്നിവ (a), (b) രീതിയിലുള്ള ഹണ്ട്സ് യുഗ്മനങ്ങൾക്കു മാത്രം ബാധകം. രണ്ട് ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥകളും (a) രീതി അനുസരിക്കുമ്പോൾ (iii)-ാം നിയമം ബാധകം. (iv) c-രീതിയിലുള്ള യുഗ്മനത്തിനു് ബാധകം.

*↔ എന്ന ചിഹ്നം അനുവദനീയമായ സംക്രമണങ്ങളെയും $<\neq>$ എന്നതു് അനുവദനീയമല്ലാത്ത സംക്രമണങ്ങളെയും കുറിക്കുന്നു.

തരം തിരിക്കുന്നതു് മുൻപു പറഞ്ഞതുപോലെ നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളുടെ പ്രതിഫലനം കൊണ്ടു് ആകെ വൈഗൻ ഫലനത്തിന്റെ ചിഹ്നം മാറുമോ ഇല്ലയോ എന്നു നോക്കിയാണു്. പ്രതിഫലനം കൊണ്ടു് ψ യുടെ ചിഹ്നം മാറുന്നില്ലെങ്കിൽ പ്രസ്തുത സ്ഥരത്തിനു് + എന്നും മാറുന്നുവെങ്കിൽ—എന്നും ചിഹ്നനം നടത്താമെന്നു് മുമ്പു നാം പറഞ്ഞിട്ടുണ്ടു്. കമ്പനത്തിന്റെ സംഭാവനയായ $\frac{1}{r}\psi_v$ സ്ഥു് പ്രതിഫലനത്തിന്റെ ഫലമായി യാതൊരു മാറ്റവും ഉണ്ടാകുകയില്ല. (r ന്റെ ആകെ അളവിനെ മാത്രമേ $\frac{1}{r}\psi_v$ ആശ്രയിക്കുന്നുള്ളൂ.) അതുകൊണ്ടു് ψ യുടെ ചിഹ്നം ψ_e , ψ_r ഇവയുടെ ചിഹ്നങ്ങളെ മാത്രം ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

ψ_e യുടെ ചിഹ്നം പ്രതിഫലനം കൊണ്ടു് മാറുന്നില്ലെങ്കിൽ ψ യുടെ ചിഹ്നം ψ_r നെ മാത്രമേ ആശ്രയിച്ചിരിക്കൂ. J യുടെ മൂല്യം ഇരട്ടസംഖ്യ (0, 2, 4, 6.....) ആകുമ്പോഴും ψ_r ന്റെ ചിഹ്നം മാറുകയില്ലെന്നും, ഒറ്റസംഖ്യയാകുമ്പോഴും (1, 3, 5, 7.....) ψ_r ന്റെ സ്വഭാവത്തു് $-\psi_r$ ആകുമെന്നും തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും. അതുകൊണ്ടു്,

J = 0, 2, 4, 6..... സ്ഥരങ്ങളും +
J = 1, 3, 5, 7..... സ്ഥരങ്ങളും −
ആയിരിക്കും (ചിത്രം 2.9).



ചിത്രം 2.9

(a) പ്രതിഫലനം കൊണ്ടു് ψ_e യുടെ ചിഹ്നം വ്യത്യാസപ്പെടാത്ത അവസ്ഥ.
(b) പ്രതിഫലനംകൊണ്ടു് ψ_e യുടെ ചിഹ്നം വ്യത്യാസപ്പെടുന്ന അവസ്ഥ.

മൂലബിന്ദുവിലുള്ള പ്രതിഫലനം കൊണ്ടു് ψ_e യുടെ മൂല്യം — ψ_e ആയാൽ
J = 0, 2, 4, 6.....സ്ഥരങ്ങളും —
J = 1, 3, 5, 7.....സ്ഥരങ്ങളും +

ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം + സ്വരങ്ങളും — സ്വരങ്ങളുമായി മാത്രമേ സംയോജിക്കുകയുള്ളു.

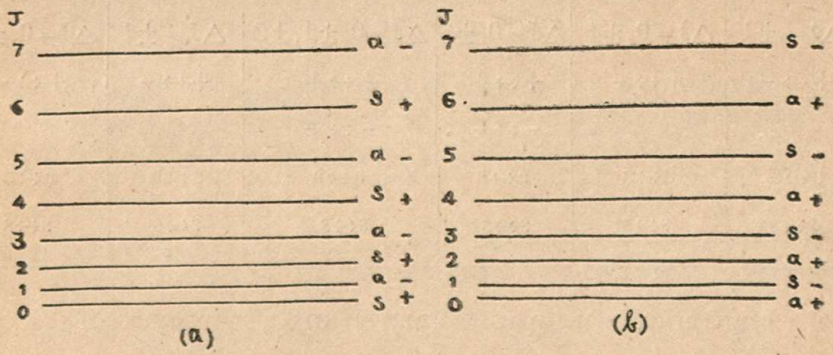
അതുകൊണ്ട്

$$+ \leftrightarrow -$$

എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമം കിട്ടുന്നു.*

2.5 സമമിത, പ്രതിസമമിത സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ

സജാതീയ പരമാണുക്കൾ ചേർന്ന (homonuclear) ദ്വി അണുക തന്മാത്രകളുടെ (H_2, O_2, N_2 തുടങ്ങിയവ ഉദാഹരണങ്ങൾ) ഘൂർണന സ്വരങ്ങളെ +, — ചിഹ്നങ്ങൾക്കു പുറമേ സമമിതം (s), പ്രതിസമമിതം (a) എന്ന ചിഹ്നങ്ങൾ കൂടി ഉപയോഗിച്ചാണ് സൂചിപ്പിക്കുന്നതു്. ന്യൂക്ലിയസ്സുകളെ പരസ്പരം സ്ഥാനം മാറ്റുമ്പോൾ ψ യുടെ ചിഹ്നം മാറാത്ത സ്വരങ്ങളെ s എന്നും മാറുന്നവയെ a എന്നും പറയുന്നു. ഒരു പ്രത്യേക ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥയിൽ എല്ലാ + സ്വരങ്ങളും (s) ആയും എല്ലാ — സ്വരങ്ങളും (a) ആയും (നേരെ മറിച്ചും) വരാം. † (ചിത്രം 2.10 a, 10 b നോക്കുക).



ചിത്രം 2.10

സജാതീയ തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനസ്വരങ്ങൾ
(a) + സ്വരങ്ങൾ സമമിതം
(b) — സ്വരങ്ങൾ സമമിതം

---

* രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നേരെ വിപരീതമാണ് സെലക്ഷൻ നിയമം. അവിടെ

$$+ \leftrightarrow +$$
$$- \leftrightarrow -$$
$$+ \not\leftrightarrow -$$

† ന്യൂക്ലിയസ്സുകൾ അനുസരിക്കുന്ന സ്റ്റാറ്റിസ്റ്റിക്സ് B. E യോ F. D യോ എന്നു നോക്കിയാണിതു നിശ്ചയിക്കുന്നതു്.

s, a, എന്നിവയെ സംബന്ധിച്ചുള്ള സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

$$s \leftrightarrow s$$
$$a \leftrightarrow a$$
$$a \not\leftrightarrow s$$

എല്ലാ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളും ക്രോഡീകരിച്ച് 1–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നതു നോക്കുക.

പട്ടിക–1

ഇൻഫ്രാറെഡ്, രാമൻ, ഇലക്ട്രോണികം എന്നീ സംക്രമണങ്ങൾക്കുള്ള സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ

ഇൻഫ്രാറെഡ് ഘൂർണന കമ്പനം		രാമൻ ഘൂർണന കമ്പനം		ഇലക്ട്രോണികം	
$\Lambda=0$	$\Lambda\neq0$	$\Lambda=0$	$\Lambda\neq0$	$\Lambda'=\Lambda''=0$	Λ' അഥവാ $\Lambda''\neq0$
$\triangle J=\pm1$	$\triangle J=0,\pm1$	$\triangle J=0,\pm2$	$\triangle J=0,\pm1,\pm2$	$\triangle J=\pm1$	$\triangle J=0,\pm1$
$+\leftrightarrow-$	$+\leftrightarrow-$	$+\leftrightarrow+$	$+\leftrightarrow+$	$+\leftrightarrow-$	$+\leftrightarrow-$
		$-\leftrightarrow-$	$-\leftrightarrow-$		
$a\leftrightarrow a$	$a\leftrightarrow a$	$a\leftrightarrow a$	$a\leftrightarrow a$	$a\leftrightarrow a$	$a\leftrightarrow a$
$s\leftrightarrow s$	$s\leftrightarrow s$	$s\leftrightarrow s$	$s\leftrightarrow s$	$s\leftrightarrow s$	$s\leftrightarrow s$

2.6 ഘൂർണനരേഖകളുടെ തീവ്രതയും ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ ചക്രണവും

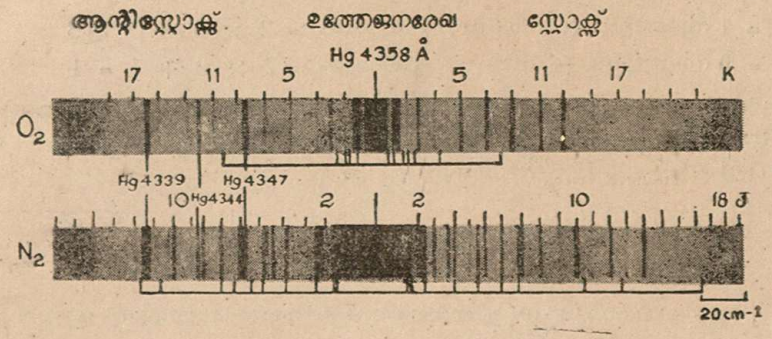
സജാതീയ ദ്വി അണുക തന്മാത്രകൾക്ക്

$$s \leftrightarrow s$$
$$a \leftrightarrow a$$

എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമം ബാധകമാകുമെന്നു നാം കണ്ടു. എല്ലാ തന്മാത്രകളും സമമിത അവസ്ഥകളിലാണെന്നു സങ്കല്പിക്കുക. അവയിൽ നിന്നു സമമിത സ്തരങ്ങളിലേയ്ക്കു മാത്രമേ സംക്രമണം നടക്കുകയുള്ളു എന്ന നിബന്ധനയുള്ളതുകൊണ്ട് ഒന്നിടവിട്ട ഘൂർണന രേഖകൾ സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാണുകയില്ല. തന്മാത്രകളെല്ലാം പ്രതിസമമിത അവസ്ഥയിലാണെങ്കിൽ സമമിത സംക്രമണ രേഖകളായിരിക്കും അപ്രത്യക്ഷമാകുന്നതു്.

ഓക്സിജൻ തന്മാത്രയുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രമാണു് ചിത്രം 2.11 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു്. ഓക്സിജനു് ഇരട്ട സ്തരങ്ങൾ (even numbered levels) പ്രതിസമമിതം ആയി

രിക്കും. ഇവയുടെ സംക്രമണ രേഖകൾ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നും പൂർണമായി അപ്രത്യക്ഷമാകുന്നു.



ചിത്രം 2.11

O_2, N_2 എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം. ഓക്സിജനും ഇരട്ടസ്വരങ്ങളും പ്രതിസമങ്ങളാണും. N_2വിന്റെ രേഖകളുടെ തീവ്രതയിലുള്ള വ്യതിയാനം ശ്രദ്ധിക്കുക.

ഓക്സിജൻ തന്മാത്രയുടെ ന്യൂക്ലിയർ ചക്രണം പൂജ്യമാണെങ്കിലും മറ്റു പല തന്മാത്രകൾക്കും പൂജ്യമല്ലാത്ത ന്യൂക്ലിയർ ചക്രണം ഉണ്ടാകും. അത്തരം തന്മാത്രകൾ

$$a \leftrightarrow a$$
$$s \leftrightarrow s$$

എന്നീ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ വളരെ കൃത്യമായി അനുസരിക്കേയില്ലെന്നും ഇണ്ടും തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ടും. N_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകൾ ഈ വിഭാഗത്തിൽ പെടുന്നവയാണും. അവയുടെ ഒന്നിടവിട്ട ഘൂർണന രേഖകൾ പൂർണമായും അപ്രത്യക്ഷമാകുന്നതിനു പകരം, തീവ്രത തീരെ കുറഞ്ഞ രീതിയിൽ ദൃശ്യങ്ങളാകുന്നതാണും.

ഒരു സജാതീയ ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ ന്യൂക്ലിയർ ചക്രണം $I_1 = I_2 = I$ ആയിരിക്കട്ടെ. ആകെ ന്യൂക്ലിയർ ചക്രണം

$$T = 2I, 2I - 1, \cdots\cdots 0 \qquad (2.23)$$

ആയിരിക്കും. ഒരു നിശ്ചിത T യുള്ള അവസ്ഥയുടെ സാംഖ്യികീയ ഭാരം (Statistical weight) $(2T + 1)$ ആയിരിക്കും. സമമിതസ്വരങ്ങൾക്കും T ഇരട്ട

സംഖ്യയും പ്രതിസമമിതസ്ഥരങ്ങൾക്ക് ഒറ്റ സംഖ്യയുമാണ്. ഉദാഹരണത്തിന് H_2 തന്മാത്ര തന്നെ പരിശോധിക്കാം. ഹൈഡ്രജന് $I = 1/2$ ആകയാൽ

$$T = 1, 0$$

ഇതിൽ $T = 1$ പ്രതിസമമിതസ്ഥരങ്ങളേയും

$T = 0$ സമമിതസ്ഥരങ്ങളെയും പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുന്നു.*

$T = 1$ സ്ഥരങ്ങളുടെ (a) സാംഖ്യികീയ ഭാരം $= 2 \times 1 + 1 = 3$

$T = 0$ സ്ഥരങ്ങളുടെ (s) സാംഖ്യികീയ ഭാരം $= 2 \times 0 + 1 = 1$

ഘൂർണന രേഖകളുടെ തീവ്രത സാംഖ്യികീയ ഭാരത്തിനു ആനുപാതികമാകയാൽ 3:1 എന്ന അനുപാതത്തിലാണ് രേഖകൾക്ക് തീവ്രതയുണ്ടാകുന്നത്. രേഖകളുടെ തീവ്രത I_{strong} , I_{weak} എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$\frac{I_{strong}}{I_{weak}} = \frac{I + 1}{I} \quad (I \text{ ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ ചക്രണം})$$

I_{strong} , I_{weak} ഇവ അളന്ന് ന്യൂക്ലിയർചക്രണം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു പ്രസ്തുത ബന്ധം ഉപയോഗിക്കാം. N_2 തന്മാത്രയ്ക്ക്

$\frac{I_{strong}}{I_{weak}} = 2$ ആണെന്ന് റാസെറ്റി (Rassetti) കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ട്.

$$\therefore \frac{I + 1}{I} = 2$$

അഥവാ $I = 1$

ചിത്രം 2.11 (b) N_2 വിന്റെ രാമൻ സ്പെക്ട്രമാണ്.

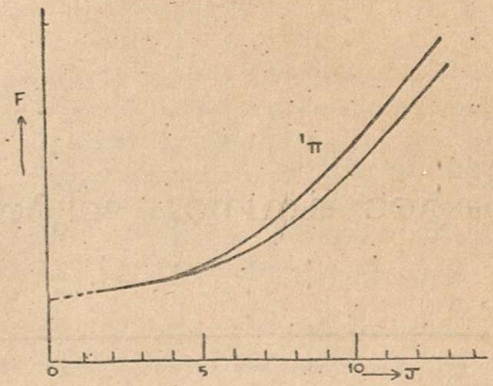
2.7 ∧ ടൈപ്പ് ദ്വിഭേദനം (∧ type doubling)

ഫണ്ടിന്റെ (a), (b) രീതിയിലുള്ള യുഗ്മനങ്ങളെ വിവരിച്ചപ്പോൾ $N\frac{h}{2\pi}$, $L^*\frac{h}{2\pi}$ എന്നീ കോണീയ സംവേഗങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ഇടപെടൽ നിസ്സാരമാണെന്നു വയ്ക്കുകയാണല്ലൊ ചെയ്തത്. $\wedge = 0$ ആയിരിക്കുമ്പോൾ മാത്രമേ ഇതു ശരിയാകുകയുള്ളൂ ($\sum$ സ്റ്റേറ്റിനു). $\wedge \neq 0$ എങ്കിൽ ഒരു നിശ്ചിത J മൂല്യമുള്ള സ്ഥരങ്ങൾ തന്നെ രണ്ടായി പിരിയും. ഘൂർണനം ദ്രുതഗതിയിൽ നടക്കുന്തോറും (J വർധിക്കുമ്പോൾ) രണ്ട് ഉപസ്ഥരങ്ങളുടെയും ഇടയകലം കൂടിക്കൂടി വരുന്നതാണ്. ഈ ഭേദനത്തെയാണ്

---

* $T = 1$ സ്ഥരങ്ങളിൽ ന്യൂക്ലിയർ ചക്രണം പരസ്പരം സമാന്തരങ്ങളും ($\uparrow\uparrow$) $T = 0$ സ്ഥരങ്ങളിൽ ന്യൂക്ലിയർ ചക്രണം പരസ്പരം പ്രതിസമാന്തരവും ($\uparrow\downarrow$) ആണ്. കൂടിയ സാംഖ്യികീയ ഭാരം ഉള്ള സ്ഥരങ്ങളെ ഓർത്തോ (ortho) എന്നും കുറഞ്ഞ സാംഖ്യികീയഭാരം ഉള്ളവയെ പാര (para) എന്നും പറയുന്നു.

Λ ടൈപ്പ് ദ്വി ഭേദനം എന്നു പറയുന്നു. Λ ടൈപ്പ് ദ്വി ഭേദനം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന സ്ഥിരങ്ങളെ തിരിച്ചു കാണിക്കുന്നതിനു c, d എന്ന പാദാങ്കങ്ങളാണു സാധാരണ ഉപയോഗിക്കുന്നതു. $^1\pi$ അവസ്ഥയുടെ Λ ടൈപ്പ് ദ്വി ഭേദനം ചിത്രം 2.12ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 2.12

π അവസ്ഥയുടെ Λ ടൈപ്പ് ദ്വിഭേദനം

$^1\pi$ അവസ്ഥയുടെ വിഭേദിച്ച സ്ഥിരങ്ങളുടെ ടേം മൂല്യങ്ങൾ,

$$F_c(J) = (B + \delta_c) J (J + 1)$$

$$F_d(J) = (B + \delta_d) J (J + 1)$$

എന്നിങ്ങനെ ഏകദേശമായി സൂചിപ്പിക്കാമെന്നു ക്രോണിഗ് (Krønig), വാൻ വ്ളെക് (Van Vleck) എന്നീ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്.

$$\therefore F_c(J) - F_d(J) = \Delta\nu(J) = (\delta_c - \delta_d) J (J + 1)$$

$^1\pi$ അവസ്ഥയുടെ Λ വിഭേദനം $J(J+1)$ നു ആനുപാതികമായിരിക്കും (δ_c, δ_d എന്നിവ സ്ഥിര സംഖ്യകളാണു).

റഫറൻസ്

1. Molecular Spectra—Spectra of Diatomic Molecules
G. Herzberg. D. Van Nostrand Co. New York (1961).
2. Spectroscopy (Vol II)
S. Walker and H. Straw
Chapman & Hall Ltd. (1962).
3. Atomic Spectra and Atomic Structure
G. Herzberg. Dover Publications New York (1944).
4. Methods in Experimental Physics. Vol 3. Molecular Physics.
5. Williams (Editor). Academic Press. New York (1962).

3

തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനവും ഘൂർണനവും

3.1 ചില പൊതുസങ്കൽപങ്ങൾ

ഒരു തന്മാത്ര വിദ്യുത് കാന്തിക തരംഗങ്ങളെ അവശോഷണം ചെയ്യുമ്പോഴാണ് അതിനുണ്ടാകുന്ന ആന്തരിക ഊർജത്തിന്റെ വ്യത്യാസത്തെയാണ് തന്മാത്രീയ സ്പെക്ട്രവിജ്ഞാനത്തിൽ നാം പഠിക്കുന്നത്. തന്മാത്രയ്ക്ക് വിദ്യുത്കാന്തിക തരംഗങ്ങളുമായി അന്യോന്യക്രിയ (interaction) നടത്തുവാനുള്ള കഴിവുണ്ടെങ്കിൽ മാത്രമേ അതിന്റെ ആന്തരിക ഊർജത്തിനു വ്യത്യാസം വരൂ. സ്ഥാനാന്തരണ ഊർജം (translational energy), ഘൂർണന ഊർജം (rotational energy), കമ്പന ഊർജം (vibrational energy), ഇലക്ട്രോണിക ഊർജം (electronic energy) എന്നിങ്ങനെ ആന്തരിക ഊർജത്തെ നാലായി തരംതിരിക്കാം. ഇവയിൽ സ്ഥാനാന്തരണ ഊർജം കൊണ്ട് തന്മാത്രയ്ക്ക് സ്ഥാനവ്യത്യാസമുണ്ടാകുമെന്നല്ലാതെ, തന്മാത്രയുടെ ഘടനയുമായി അതിനു യാതൊരു ബന്ധവുമില്ല. അതുകൊണ്ട് ഇതിനെ അവഗണിക്കാം. ഇങ്ങനെ ചെയ്താൽ തന്മാത്രയുടെ ഊർജം

$$E = E_e + E_v + E_r \qquad (3.1)$$

എന്ന സമീകരണം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്നു.

ഇവിടെ

E_e = ഇലക്ട്രോണിക ഊർജം

E_v = കമ്പന ഊർജം

E_r = ഘൂർണന ഊർജം

ഈ പറഞ്ഞ ഓരോ ഊർജസമ്പത്തിനും വ്യത്യാസം സംഭവിക്കണമെങ്കിൽ ചില നിബന്ധനകളെല്ലാം പാലിക്കപ്പെടേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിനു വിദ്യുത് കാന്തിക തരംഗങ്ങളുടെ അവശോഷണം കൊണ്ട് കമ്പന ഊർജത്തിൽ വ്യത്യാസം

വരണമെങ്കിൽ തന്മാത്രയുടെ കമ്പനം ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനും വ്യത്യാസം ഉണ്ടാക്കണം. അതുപോലെ തന്നെ സ്ഥിരമായ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമുള്ള തന്മാത്രകളിൽ മാത്രമേ ഘൂർണന ഊർജത്തിനും വ്യത്യാസമുണ്ടാവുകയുള്ളു.

3.2 തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനം

HCl തന്മാത്ര ഉദാഹരണമായെടുത്തു് തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനത്തെപ്പറ്റി നമുക്കു പഠിച്ചു തുടങ്ങാം. ഹൈഡ്രജൻ പരമാണുവും (ദ്രവ്യമാനം = m_1), ക്ലോറിൻ പരമാണുവും (ദ്രവ്യമാനം = m_2) ഭാരമില്ലാത്ത ഒരു സാങ്കല്പിക ദണ്ഡിന്റെ (നീളം = r) രണ്ടറ്റങ്ങളിലും ബലമായി ഉറപ്പിച്ചിരിക്കുന്നതായി കരുതുക. രണ്ടു ദ്രവ്യമാനങ്ങളുടെയും ഗുരുത്വകേന്ദ്രമാണു് (Centre of gravity) G (ചിത്രം 3.1 നോക്കുക). ഈ തന്മാത്ര സ്വതന്ത്രമായി ഘൂർണനം ചെയ്യുമ്പോഴും ക്ലാസിക്കൽ മെക്കാനിക്സ് (Classical mechanics) അനുസരിച്ചു് അതിന്റെ ഘൂർണന ഊർജം

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \qquad (3.2)$$

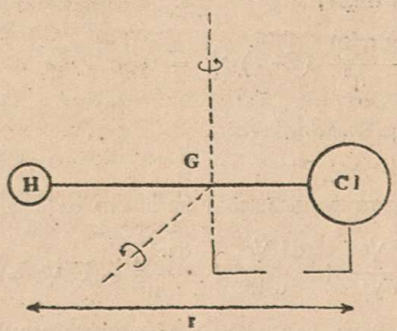
ഇവിടെ

I = ഘൂർണന അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ജഡത്വ ആഘൂർണം (moment of inertia).

ω = ഘൂർണനത്തിന്റെ കോണീയ പ്രവേഗം.

ഘൂർണനഅക്ഷം ഗുരുത്വകേന്ദ്രമായ G എന്ന ബിന്ദുവിലൂടെ കടന്നു പോകുന്നതിനാൽ ഉത്തോലകതത്വമനുസരിച്ചു്

$$m_1 \times HG = m_2 \times GCl \qquad (3.3)$$



ചിത്രം 3.1. HCl തന്മാത്ര

GCl = r_2 എന്നും

HCl = r എന്നും

കരുതിയാൽ,

$$m_1 (r - r_2) = m_2 r_2 \qquad (3.4)$$

അതുകൊണ്ടു്

$$(m_1 + m_2) r_2 = m_1 r \qquad (3.5)$$

പക്ഷേ ജഡത്വ ആഘൂർണം $I = \sum m_i r_i^2$

$$= m_1 (r - r_2)^2 + m_2 r_2^2 \qquad (3.6)$$

സമീകരണം 5–ൽ നിന്നു r_2–വിന്റെ മൂല്യം എടുത്താൽ

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \qquad (3.7)$$

$\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$ എന്ന സംഖ്യയെ ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനം (reduced mass) എന്നു വിളിക്കുന്നു. μ എന്ന പ്രതീകം (symbol) കൊണ്ടു് ഇതു സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$I = \mu r^2 \qquad (3.8)$$

ഘൂർണനം നടത്തിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന തന്മാത്രയുടെ കോണീയ സംവേഗം (angular momentum) P ആണെങ്കിൽ, ഘൂർണന ഊർജം

$$E = \frac{P^2}{2I} \qquad (3.9)$$

ഊർജസ്തരങ്ങൾ

ഒരു ദ്വിഘൂർണനകാരിക്കു് അനുവദിക്കപ്പെടാവുന്ന ഊർജസ്തരങ്ങൾ കണ്ടുപിടിക്കണമെങ്കിൽ അതിന്റെ ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണം (Schrodinger equation) നിർധാരണം ചെയ്യേണ്ടി വരും.

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \qquad (3.10)$$

എന്ന ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണത്തിൽ

$V = 0$

$m = \mu$ എന്ന കണക്കാക്കി, അതിനെ വിപുലീകരിച്ചാൽ

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0 \qquad (3.11)$$

ഈ സമീകരണം നിർധാരണം ചെയ്യുന്ന രീതി അനുബന്ധമായി ചേർത്തിട്ടുണ്ടു്. (അനുബന്ധം 4 നോക്കുക). നിർധാരണം പരിമിതവും ഏകമൂല്യമുള്ളതും ആകണമെങ്കിൽ ഘൂർണനഊർജം

$$E_r = \frac{h^2 J (J + 1)}{8\pi^2 I} \qquad (3.12)$$

ആയിരിക്കേണ്ടതാണു്. 3.12–ാം സമീകരണത്തിലെ J ഘൂർണനകപ്രാണസംഖ്യ ആണു്. അതിന്റെ മൂല്യം 0, 1, 2, 3,..... എന്നിങ്ങനെ മാറി വരുമ്പോൾ വിവിധ ഘൂർണന ഊർജസ്തരങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നു.

$J = 0$ എങ്കിൽ $E_r = 0$

$J = 1$,, $E_r = \frac{h^2}{4\pi^2 I}$

$J = 2$,, $E_r = \frac{3h^2}{4\pi^2 I}$

$J = 3$,, $E_r = \frac{3}{2}\frac{h^2}{\pi^2 I}$

$J = 4$,, $E_r = \frac{5}{2}\frac{h^2}{\pi^2 I}$

ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണത്തിനു പകരം പഴയ കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തമാണുപയോഗിക്കുന്നതെങ്കിൽ

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2 \qquad (3.13)$$

എന്നേ ലഭിക്കുകയുള്ളു. J^2 നു പകരം $J(J+1)$ ആണു് കൂടുതൽ ശരിയെന്നു് പരീക്ഷണങ്ങളും വ്യക്തമാക്കിയിട്ടുണ്ടു്.

കുറഞ്ഞ ഊർജമുള്ള ഒരു സ്ഥിതിയിൽ (E_r'') നിന്നു് കൂടിയ ഊർജമുള്ള ഒരു സ്ഥിതിയിലേയ്ക്കു് (E_r') ഘൂർണനകാരി സംക്രമണം നടത്തുമ്പോഴാണു് വിദ്യുത് കാന്തിക തരംഗങ്ങളും അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നതു്. അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ട തരംഗസംഖ്യ ν എങ്കിൽ

$$\nu = \frac{E_r'}{hc} - \frac{E_r''}{hc} \qquad (3.14)$$

E_r', E_r'' എന്നിവ താഴ്ന്നതും ഉയർന്നതുമായ സ്ഥിതികളുടെ ഊർജമാണു്. $\frac{E_r}{hc}$ യെ സാധാരണമായി ഘൂർണന ടേംമൂല്യം എന്നു വിളിക്കും. ഇതിനെ $F(J)$ എന്നു ചുരുക്കിയെഴുതാറുണ്ടു്. അതുകൊണ്ടു്

$$F(J) = \frac{Er}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) \qquad (3.15)$$

$\frac{h}{8\pi^2 c I}$ ഒരു സ്ഥിര സംഖ്യയാണു്. ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കം എന്നാണിതിനുപേർ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു്. ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കം B എന്നു് സൂചിപ്പിച്ചാൽ 15–ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്നു്,

$$F(J) = BJ(J+1) \qquad (3.16)$$

$$\therefore \nu = F(J') - F(J'') \qquad (3.17)$$

$F(J')$, $F(J'')$ എന്നിവയുടെ മൂല്യം ഉപയോഗിച്ചാൽ

$$\nu = BJ'(J+1) - BJ''(J''+1) \qquad (3.18)$$

ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിലോ, മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലോ ഘൂർണന ആവൃത്തി കാണണമെങ്കിൽ J എന്ന കാണ്ഡം സംഖ്യയ്ക്കു് ഒരു ചാട്ടംകൊണ്ടു് എത്ര

മാത്രം വ്യത്യാസം വരാം എന്നറിയേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. അതിനു് ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ മടിക്കു് അംഗങ്ങളായ $R_x^{n\,m}$, $R_y^{n,\,m}$, $R_z^{n\,m}$ എന്നിവയുടെ സ്വഭാവം അറിയേണ്ടതാവശ്യമാണു്. രണ്ടു് J സ്ഥിരങ്ങൾക്കിടയ്ക്കു സംക്രമണം നടക്കണമെങ്കിൽ

$$\triangle J = \pm 1 \qquad (3.19)$$

ആകണമെന്നു തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും.

അതായതു് J എന്ന കാണ്ഡസംഖ്യ തൊട്ടടുത്ത സംഖ്യയിലേയ്ക്കു് മാത്രമേ മാറുകയുള്ളൂ. $J' > J''$ എന്നു പൊതുവായി ഉപയോഗിച്ചാൽ $\triangle J = +1$ എന്നു മാത്രം നാം കണക്കിലെടുത്താൽ മതി. അതുകൊണ്ടു്

$$J' = (J'' + 1) \qquad (3.20)$$

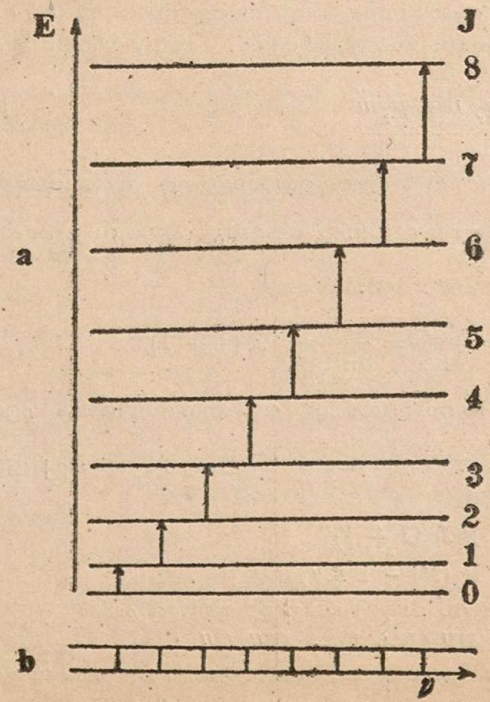
18–ാം സമീകരണത്തിൽ ഈ നിബന്ധന ഉൾക്കൊള്ളിച്ചാൽ

$$\nu = F(J'' + 1) - F(J'')$$
$$= 2B(J'' + 1) \qquad (3.21)$$

സൗകര്യത്തിനുവേണ്ടി $J'' = J$ എന്നെഴുതിയാൽ

$$\nu = 2B(J + 1) \qquad J = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots$$

വിവിധ J മൂല്യങ്ങൾക്കുള്ള ഘൂർണന തരംഗസംഖ്യകളും 1–ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 3.2. ദ്വിഘൂർണനകാരിയുടെ ഊർജസ്തരങ്ങളും സ്പെക്ട്രവും

പട്ടിക 1

വിവിധ J മൂല്യങ്ങൾക്കുള്ള ഘൂർണന തരംഗസംഖ്യകൾ

J	ഘൂർണന തരംഗസംഖ്യ
0	2B
1	4B
2	6B
3	8B
4	10B
5	12B

ഒരു ദ്വിഘൂർണനകാരിയുടെ സ്പെക്ട്രരേഖകൾ 2B അകലത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുമെന്നു് ഈ പട്ടികയിൽ നിന്നു് വ്യക്തമാകുന്നു (ചിത്രം 3.2 നോക്കുക).

1952–ൽ HCl തന്മാത്രയുടെ ശുദ്ധഘൂർണന സ്പെക്ട്രം ഹാൻസ്‌ലർ (Hansler) ഓജൻ (Oetjen) എന്ന രണ്ടു ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ എടുക്കുകയുണ്ടായി. വിദൂര ഇൻഫ്രാറെഡ്മേഖലയിൽ അവർ നടത്തിയ ഗവേഷണങ്ങളുടെ ഫലങ്ങൾ 2–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 2

HCl തന്മാത്രയുടെ വിദൂര ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം

ν തരംഗ സംഖ്യ (സെമീ)$^{-1}$	കമ്പാങ്കസംഖ്യ		$\frac{\nu}{J+1} = 2B$
	താഴ്ന്നസ്ഥിരം	ഉയർന്ന സ്ഥിരം	
83.32	3	4	20.83
104.13	4	5	20.83
124.73	5	6	20.79
145.37	6	7	20.79
165.89	7	8	20.74
186.23	8	9	20.69
206.60	9	10	20.66
226.86	10	11	20.62

HCl തന്മാത്രയുടെ 2B–യുടെ മൂല്യം ഏതാണ്ട് 20.8 (സെമീ)$^{-1}$ ആണ്. [അല്പം വ്യത്യാസം ഉണ്ടായിരിക്കുന്നതു് അപകേന്ദ്രബലം കൊണ്ടാണ്].

$$2B = 20.8 \text{ (സെമീ)}^{-1} \text{ എന്നു് കണക്കാക്കിയാൽ}$$

$$B = 10.4 \text{ (സെമീ)}^{-1}$$

$$\text{എന്നാൽ } B = \frac{h}{8\pi^2 I_C}$$

$$\therefore 10.4 = \frac{6.624 \times 10^{-27}}{8 \times (3.14)^2 I \times 2.998 \times 10^{10}}$$

$$\therefore I = \frac{6.624 \times 10^{-27}}{10.4 \times 8 \times (3.14)^2 \times 2.998 \times 10^{10}} \text{ ഗ്രാം (സെമീ)}^2$$

$$= 2.69 \times 10^{-40} \text{ ഗ്രാം (സെമീ)}^2$$

$$I = \mu r^2 \text{ ആകയാൽ}$$

$$r^2 = \frac{I}{\mu}$$

$$\text{HCl തന്മാത്രയുടെ } \mu = \left(\frac{35.5 \times 1}{35.5 + 1}\right) \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \text{ ഗ്രാം}$$

$$= 1.616 \times 10^{-24} \text{ ഗ്രാം}$$

$$\therefore r^2 = \frac{2.69 \times 10^{-40}}{1.616 \times 10^{-24}} = 1.665 \times 10^{-16} \text{ (സെമീ)}^2$$

$$\text{അഥവാ } r = 1.29 \text{ Å}$$

ഘൂർണന രേഖകളുടെ ഇടയകലം കണ്ടുപിടിച്ചുകഴിഞ്ഞാൽ HCl തന്മാത്രയുടെ അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം 1.29 Å എന്നു കിട്ടുന്നു.

രണ്ടു് പരമാണുക്കൾ മാത്രമുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണനത്തെപ്പറ്റിയാണു് നാം ഇതുവരെ പറഞ്ഞതു്. ബഹുഅണുകങ്ങളായ തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രപഠനം കൂടുതൽ സങ്കീർണമായിരിക്കും. HCl തന്മാത്രയുടെതന്നെ ഗുരുത്വകേന്ദ്രത്തിൽക്കൂടി കടന്നുപോകുന്ന 3 ഘൂർണന അക്ഷങ്ങളുണ്ടു്. ഇവയെ A, B, C അക്ഷങ്ങൾ എന്നു നാമകരണം ചെയ്യാം (ചിത്രം 3.1 നോക്കുക). B അക്ഷത്തേയോ C അക്ഷത്തേയോ ആധാരമാക്കി ഘൂർണനം നടത്തുമ്പോൾ ജഡത്വ ആഘൂർണം ഒരുപോലെയിരിക്കും.

അതായതു് $I_B = I_C$

തന്മാത്രാ–അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയാൽ ജഡത്വ ആഘൂർണം

$$I_A = 0$$

കീഴ്വഴക്ക പ്രകാരം ഒരു തന്മാത്രയുടെ മൂന്നു ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങൾ I_A, I_B, I_C എന്ന പേരിലാണറിയപ്പെടുന്നതു്. I_A, I_B, I_C എന്നിവയുടെ മൂല്യം അടിസ്ഥാനമാക്കി തന്മാത്രകളെ 4 വിഭാഗങ്ങളായി തിരിക്കാം (സാധാരണയായി ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ ജഡത്വ ആഘൂർണം I_A, ഏറ്റവും കൂടിയതു് I_C, ഇടയ്ക്കുള്ളതു് I_B എന്ന രീതിയാണു് സ്വീകരിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളതു്).

1. രേഖീയ തന്മാത്രകൾ

(ഉദാ: HCl, HBr, CO_2, C_2H_2,.....)

$$I_A = 0$$

$$I_B = I_C$$

എല്ലാത്തരം രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെയും ''ഘൂർണനോർജം''

$$E = BhcJ(J+1) \qquad (3.22)$$

എന്ന സമീകരണം കൊണ്ട് കണ്ടുപിടിക്കാം.

2. സ്ഫെറിക്കൽ ടോപ്പുകൾ

മൂന്ന മുഖ്യ ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങൾക്കും ഒരേ മൂല്യമുള്ളവയാണ് സ്ഫെറിക്കൽ ടോപ്പുകൾ.

$I_A = I_B = I_C$ (ഉദാ: CCl_4, CH_4, SF_6, UF_6 ,.....)

ടെട്രാഹെഡ്രലും ഒക്ടാഹെഡ്രലുമായ തന്മാത്രകൾക്ക് മൂന്ന ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളും തുല്യങ്ങളായിരിക്കും. രേഖീയ തന്മാത്രകളേതുപോലെതന്നെ.

$$E = BhcJ(J+1) \qquad (3.23)$$

3. സിമട്രിക്ക് ടോപ്പുകൾ

(ഉദാ: BF_3, C_6H_6, $CHCl_3$ C_2H_6, CH_3Cl,.....)

C_3 അക്ഷമോ അതിലുയർന്നതോ ആയ ഒരു സിമട്രി അക്ഷം ഉള്ള തന്മാത്രകളാണ് സിമട്രിക്ക് ടോപ്പുകൾ. ഇവയ്ക്ക് രണ്ട് ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങൾ തുല്യങ്ങളും, മൂന്നാമത്തേത് വ്യത്യസ്തവുമായിരിക്കും. സിമട്രിക്ക് ടോപ്പുകളെ തന്നെ വീണ്ടും രണ്ടായി തിരിക്കാം. കുറഞ്ഞ രണ്ട് ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങൾ തുല്യങ്ങളായവയെ

$$(I_A = I_B) \neq I_C$$

ലഘുഅക്ഷ സിമട്രിക്ക് ടോപ്പുകളെന്നും, കൂടിയ ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങൾ തുല്യങ്ങളായവയെ

$$(I_B = I_C) \neq I_A$$

ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക്ക് ടോപ്പുകളെന്നും വിളിക്കുന്നു.

സിമട്രിക്ക് ടോപ്പുകൾക്ക്

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \qquad (3.24)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} \qquad (3.25)$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \qquad (3.26)$$

എന്നും മൂന്നും ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളുണ്ട്. ലഘു അക്ഷ ഘൂർണനകാരിയുടെ ഊർജം

$$E = BhcJ(J+1) + K^2(C-B)hc \qquad (3.27)$$

എന്നും ദീർഘാക്ഷത്തിനേതും

$$E = BhcJ(J+1) + K^2(A-B)hc \qquad (3.28)$$

എന്നും തെളിയിക്കാൻ കഴിയും. J സ്റ്റേറ്റ് പുറമേ K എന്നൊരു പുതിയ ക്വാണ്ടം സംഖ്യ കൂടി ഉൾപ്പെടുത്തിയാൽ ഈ പ്രശ്നം പരിഹരിക്കാം. K ന്റെ വിലകൾ ഇവയാണ്.

$$K = -J, -(J-1), \ldots\ldots, 0, 1, 2, \ldots\ldots (J-1), J.$$

സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ

$$\triangle J = \pm 1$$
$$\triangle K = 0$$

എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾകൂടി അനുസരിക്കേണ്ടതാണ്.

4. അസിമട്രിക് ടോപ്പുകൾ

(ഉദാ: H_2O, CH_2O, CH_3OH.....)

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

ആയി വരുന്ന തന്മാത്രകളാണ് അസിമട്രിക്ക് ടോപ്പുകൾ

മൈക്രോ തരംഗങ്ങളെപ്പറ്റി പ്രതിപാദിക്കുന്ന അധ്യായത്തിൽ തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണനത്തെക്കുറിച്ച് കൂടുതൽ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട് (അധ്യായം 10 നോക്കുക).

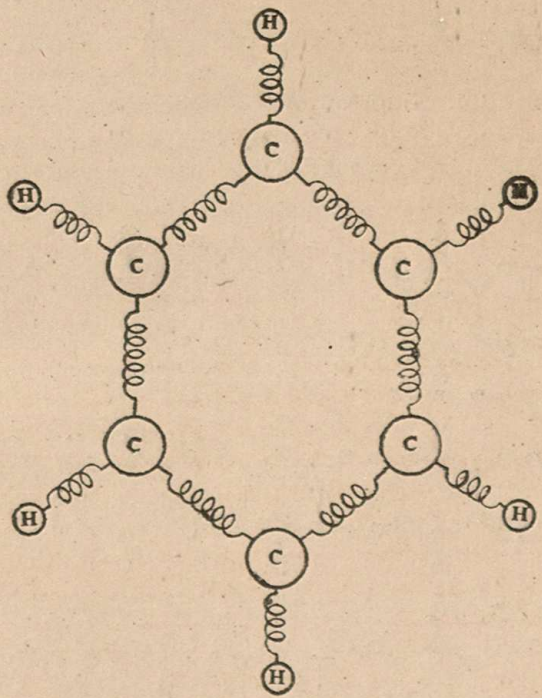
3.3 തന്മാത്രയുടെ കമ്പനം

ഒരു അരേഖീയ തന്മാത്രയിലെ ഓരോ പരമാണുവിന്റെയും സ്ഥാനനിർണയത്തിന് മൂന്ന് നിർദേശാങ്കങ്ങളുടെ സഹായം തേടേണ്ടിവരും. N പരമാണുക്കളാണ് തന്മാത്രയിലുള്ളതെങ്കിൽ 3N നിർദേശാങ്കങ്ങൾ—സ്വാതന്ത്ര്യതാ കോടികൾ എന്നാണ വയെ വിളിക്കുക—ആവശ്യമാണെന്ന് ഇതിൽ നിന്ന് വ്യക്തമാകുന്നു. തല്ക്കാലം നമുക്ക് തന്മാത്രയിലെ പരമാണുക്കളെ ദൃഢമായി ഉറപ്പിച്ചിരിക്കുന്നതായി കണക്കാക്കാം. തന്മാത്ര ഒരു ദിക്കിൽ നിന്ന് വേറൊരു ദിക്കിലേക്ക് മാറുകയാണെങ്കിൽ അതിന്റെ ഗുരുത്വ കേന്ദ്രത്തിനും സ്ഥാനചലനം സംഭവിക്കുന്നു. ഈ മാറ്റം 3 നിർദേശാങ്കങ്ങളെ കൊണ്ട് കുറിക്കാം. ഇനിയുള്ള (3N–3) സ്വാതന്ത്ര്യതാ കോടികൾ അതിന്റെ ഘൂർണനത്തെയും കമ്പനത്തെയുമാണല്ലോ കാണിക്കുന്നത്. അരേഖീയ തന്മാത്രയ്ക്ക് മൂന്ന് ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങൾ ഉള്ളതിനാൽ ഓരോ ഘൂർണനത്തിനും ഓരോ സ്വാതന്ത്ര്യതാ കോടി വീതം വേണം. ബാക്കി ശേഷിക്കുന്ന (3N–6) സ്വാതന്ത്ര്യതാ കോടികൾ കമ്പന നിർദേശാങ്കങ്ങളാണ്.

പക്ഷേ രേഖീയ തന്മാത്രയ്ക്ക് ഒരു ജഡത്വ ആഘൂർണം പൂജ്യമായതിനാൽ രണ്ട് ഘൂർണന നിർദേശാങ്കങ്ങളെ ആവശ്യമുള്ളൂ. അവയ്ക്ക് തന്മൂലം (3N – 5) കമ്പന നിർദേശാങ്കങ്ങളുണ്ടാകും.

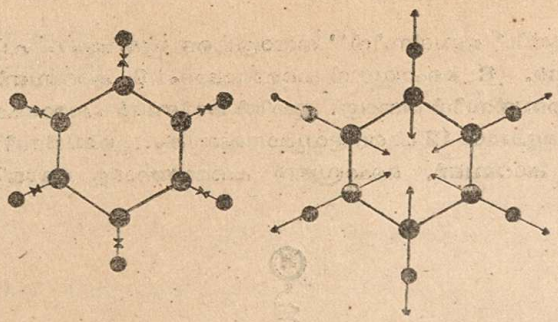
ഒരു തന്മാത്രയിലുള്ള പരമാണുക്കളുടെ ചലനം മൂലം സംജാതമാകുന്ന കമ്പനങ്ങളെപ്പറ്റി ഏതാണ്ടൊരറിവുണ്ടാകുന്നതിനുവേണ്ടി ചെറിയ ഗോളങ്ങളെ പരസ്പരം സ്പ്രിംഗുകൾ കൊണ്ട് ബന്ധിപ്പിച്ച തന്മാത്ര മാതൃകകൾ നിർമിച്ച് അവയുടെ ചലനം നോക്കി പഠിച്ചാൽ മതിയാവും. ചെറിയ മാറ്റങ്ങൾക്ക് ഹൂക്ക് (Hooke's law) നിയമത്തെ അനുസരിക്കുന്നതും ബന്ധങ്ങളുടെ ദിശയിൽ പ്രവർത്തിക്കുന്നതുമായ പുനഃസ്ഥാപന ബലങ്ങളാണ് തന്മാത്രകൾക്കുള്ളത്. പ്രതിരൂപങ്ങളിൽ ഈ ബലം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനാണ് സ്പ്രിംഗുകളുപയോഗിക്കുന്നത്.

ഉദാഹരണമായി ''ബെൻസീൻ'' തന്മാത്രയുടെ പ്രതിരൂപം ചിത്രത്തിൽ (3.3) കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. 6 ഹൈഡ്രജൻ പരമാണുക്കളും 6 കാർബൺ പരമാണുക്കളും ചേർന്നതാണു് ബെൻസീൻ തന്മാത്ര. ഇതിൽ കാർബൺ പരമാണുക്കൾക്കു് ഹൈഡ്രജൻ പരമാണുക്കളെക്കാൾ 12 മടങ്ങു ദ്രവ്യമാനമുണ്ടാകും. ബെൻസീന്റെ ഒരു പ്രതിരൂപമുണ്ടാക്കി, കാർബൺ, ഹൈഡ്രജൻ പരമാണുക്കളെ യോജിപ്പിക്കുന്ന ആറു



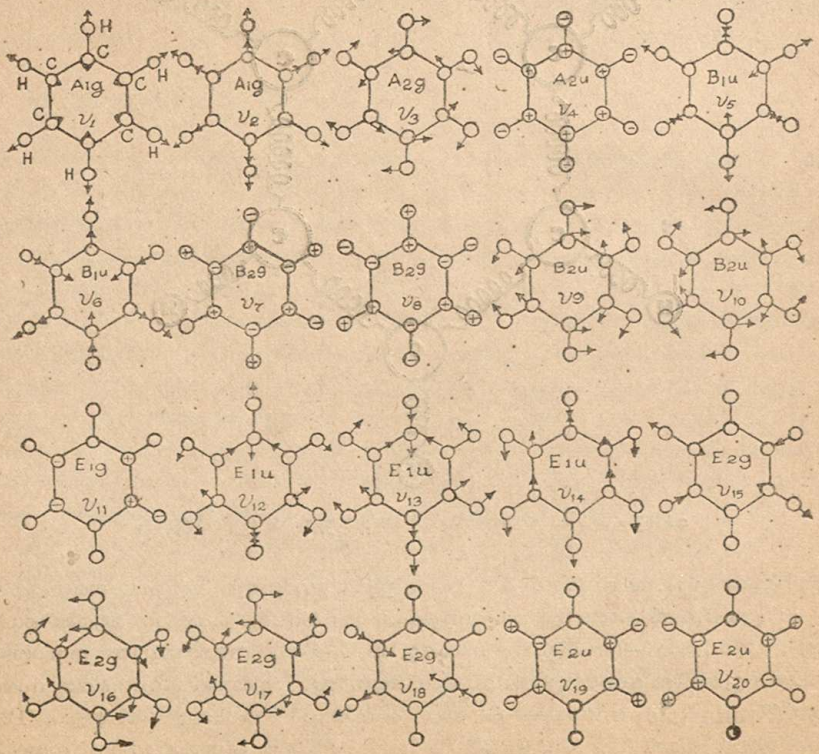
ചിത്രം 3.3. ബെൻസീൻ തന്മാത്രയുടെ പ്രതിരൂപം

സ്പ്രിംഗുകളെയും, അല്പമൊന്നു വലിച്ചുവിട്ടാൽ ഗോളങ്ങൾക്കു് ചലനമുണ്ടാകുകയും അവ ചിത്രം 3.4 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ കമ്പനം ചെയ്യാൻ ആരംഭിക്കുകയും ചെയ്യും. കാർബൺ–ഹൈഡ്രജൻ ദിശകളിൽ ചലനം നടക്കുമ്പോൾ തന്മാത്രയുടെ ഗുരുത്വ കേന്ദ്രത്തിനു സ്ഥാനഭ്രംശം സംഭവിക്കുന്നില്ല. ഇത്തരം കമ്പനത്തെ സമമിത കമ്പന (Symmetric) മെന്നാണു് പറയുക. ബെൻസീൻ തന്മാത്രയിൽ ആകെ 12 പരമാണുക്കളുള്ളതിനാൽ $(3 \times 12 - 6) = 30$ കമ്പനമോഡുകളും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഇതര കമ്പനങ്ങളുടെ അഭാവത്തിൽ സമതുലനസ്ഥാനത്തിൽ നിന്നു് ഓരോ അണുകേന്ദ്രത്തെയും സരളാവർത്തന വിധേയമാക്കുന്ന കമ്പനത്തെ ''നോർമൽകമ്പന''മെന്നാണു് വിളിക്കുക. ബെൻസീന്റെ മുപ്പത്തു കമ്പനങ്ങളിൽ 20 എണ്ണം മാത്രമേ സ്പെക്ട്രത്തിൽ കിട്ടു



ചിത്രം 3.4. ബെൻസീൻ തന്മാത്രയുടെ ഒരു കമ്പന മാതൃക

കയുള്ള. 10 കമ്പനങ്ങളും ദ്വിമുഖ അപഭ്രഷ്ടങ്ങളാകയാലാണിങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നു. ബെൻസീന്റെ 20 നോർമൽ മോഡുകളുടെയും ഏകദേശരൂപം താഴെ ചിത്രത്തിൽ കൊടുക്കുന്നു (ചിത്രം 3 5).



ചിത്രം 3.5

ബെൻസീൻ തന്മാത്രയുടെ നോർമൽ മോഡുകളും. +, − ചിഹ്നങ്ങളും പേജ് തലത്തിൽ നിന്നു മീതേയ്ക്കും താഴേയ്ക്കുമുള്ള ചലനങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയുടെ കമ്പനം

രേഖീയ സരളാവർത്ത കമ്പനകാരികത്വം

ഒരു ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയുടെ ഏറ്റവും സ്വാഭാവികമായ ചലനമാണ് സരളാവർത്തകമ്പനം. സമതുലനാവസ്ഥയിൽ നിന്നുള്ള വിസ്ഥാപനം സമയത്തിന്റെ ഒരു സയിൻഫലനം ആയിരിക്കും.

ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തമനുസരിച്ച് ഒരു സരളാവർത്ത ഓസിലേറ്ററിനെ നിർവചിക്കുന്നതിങ്ങനെയാണ്: സമതുലനാവസ്ഥയിൽ നിന്നുള്ള ദൂരത്തിനു (x) സമാനുപാതികമായി വ്യത്യാസപ്പെട്ടു കൊണ്ടിരിക്കുന്നതും, സമതുലനസ്ഥാനത്തേയ്ക്ക് കേന്ദ്രീകരിക്കപ്പെടുന്നതുമായ ഒരു ബലത്തിൽ (F) വിധേയമായ ചലനം സരളാവർത്തന സ്വഭാവമുള്ളതായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട്

$$F = - k x \tag{3.29}$$

k എന്ന സംഖ്യയെ ബലാങ്കം (force constant) എന്നു പറയുന്നു.

$F = m \frac{d^2 x}{dt^2}$ ആയതുകൊണ്ട്

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - k x \tag{3.30}$$

ഈ അവകലനവാക്യം നിർധാരണം ചെയ്താൽ

$$x = x_0 \sin (2 \pi \bar{\nu}^2 t + \phi) \tag{3.31}$$

എന്നു കിട്ടും. ഇവിടെ

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{3.32}$$

ബലം, പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജത്തിന്റെ (V) ഋണ അവകലജമാകയാൽ

$$- \frac{dV}{dx} = m \frac{d^2 x}{d t^2} = - k x \tag{3.33}$$

$$\therefore \quad \frac{dV}{d x} = k x \tag{3.34}$$

$$\text{അഥവാ } V = \tfrac{1}{2} k x^2 = 2 \pi^2 m \bar{\nu}^2 x^2 \tag{3.35}$$

ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനങ്ങൾ m_1, m_2 ആണെങ്കിൽ

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = - k (r - r_e) \tag{3.36}$$

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = - k (r - r_e) \tag{3.37}$$

ഇവിടെ

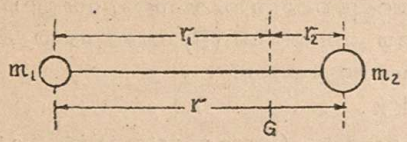
r_1 = ഗുരുത്വകേന്ദ്രത്തിൽ നിന്നു് m_1–ലേക്കുള്ള ദൂരം

r_2 = ,, m_2– ,,

r = ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം

r_e = സമതുലനാവസ്ഥയിലുള്ള ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം.

(ചിത്രം 3.6 നോക്കുക)



ചിത്രം 3.6

ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ പ്രതിരൂപം

പക്ഷേ
$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \qquad (3.38)$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \qquad (3.39)$$

$$\therefore \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right) \frac{d^2 r}{dt^2} = -k (r - r_e) \qquad (3.40)$$

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \mu \text{ (ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനം)}$$

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -k (r - r_e) \qquad (3.41)$$

3.41–ാം സമീകരണം ഒരു സരളാവർത്ത ചലനത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. കമ്പനത്തിന്റെ ആവൃത്തി

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (3.42)$$

കമ്പന ഊർജസ്തരങ്ങൾ

ഒരു സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണം നിർധാരണം ചെയ്താൽ, അതിന്റെ ഊർജം

$$E_v = hc\nu \left(v + \tfrac{1}{2}\right) \qquad (3.43)$$

എന്നു തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും. * 3.43-ാം സമീകരണത്തിലെ v കമ്പനകവാണ്ടം സംഖ്യയും, ν കമ്പന തരംഗ സംഖ്യയുമാണു്. v–സ്സു് 0, 1, 2, 3, 4..... എന്നിങ്ങനെ വിവിധ മൂല്യങ്ങളും കൊടുത്താൽ വിവിധ ഊർജസ്ഥരങ്ങളും ലഭിക്കും.

$$v = 0 \text{ എങ്കിൽ } E_0 = \frac{hc\nu}{2}$$

$$v = 1 \text{ എങ്കിൽ } E_1 = hc\nu \frac{3}{2}$$
$$v = 2 \text{ എങ്കിൽ } E_2 = hc\nu \frac{5}{2}$$

എന്നിങ്ങനെ വിവിധ സ്ഥരങ്ങളുടെ ഊർജം കണ്ടുപിടിക്കാം. ഒരു സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ ഊർജസ്ഥരങ്ങളും ചിത്രം 3.7 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

സെലക്ഷൻ നിയമം

കമ്പന ഊർജത്തെ hc കൊണ്ടു ഹരിച്ചു കിട്ടുന്ന സംഖ്യയെ കമ്പന ടേം മൂല്യം എന്നു പറയുന്നു. G (v) എന്ന സംജ്ഞകൊണ്ടു് കമ്പന ടേം മൂല്യം സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \frac{hc\nu}{hc}\left(v + \tfrac{1}{2}\right) = \nu\left(v + \tfrac{1}{2}\right) \qquad (3.44)$$

കവാണ്ടംസിദ്ധാന്തമനുസരിച്ചു് ഉത്സർജനമോ അവശോഷണമോ ഉണ്ടാകുന്നതിനു് ഓസിലേററർ ഒരു കമ്പന സ്ഥരത്തിൽ നിന്നു് മറെറാന്നിലേയ്ക്കു സംക്രമിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. v', v'' എന്നു് രണ്ടുസ്ഥരങ്ങൾക്കു പേർകൊടുത്താൽ സംക്രമണഫലമായുണ്ടാകുന്ന സ്പെക്ടരേഖയുടെ തരംഗ സംഖ്യ

$$\nu = \frac{E v'}{hc} - \frac{E v''}{hc}$$
$$= G(v') - G(v'') \qquad (3.45)$$

$\triangle v = \pm 1$ ആയിട്ടുള്ള സംക്രമണങ്ങളും മാത്രമേ ഇൻഫ്രാറെഡിൽ അനുവദിക്കപ്പെടുകയുള്ളൂ എന്നു് കവാണ്ടംമെക്കാനികത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ തെളിയിക്കാൻ കഴിയും (അനുബന്ധം 3 നോക്കുക).

3.4 അസരളാവർത്ത കമ്പനകാരി

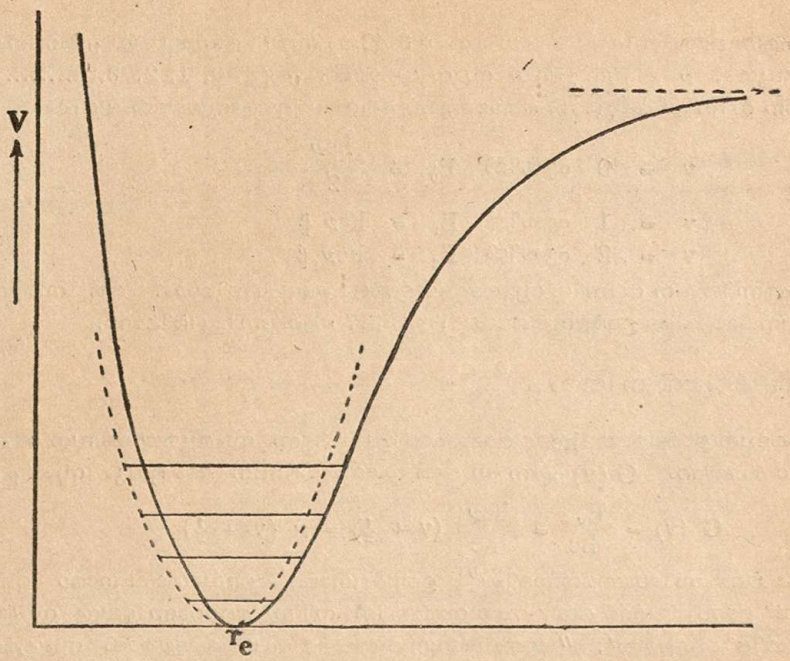
ഒരു സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം

$$V = \tfrac{1}{2} k x^2$$

എന്നു നാം തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ടു്. ഒരു സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവും അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യവും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം തന്മൂലം പരാബോളികം ആയിരിക്കും. (ചിത്രം 3.7—ലെ ഇടവിട്ട വരച്ചിരിക്കുന്ന രേഖ)

$x\ (= r - r_e)$ കൂടുന്നതനുസരിച്ചു് V കൂടിവരുമെന്നും ഇതിൽനിന്നു തെളിയുന്നു. HCl പോലുള്ള ഒരു ദ്വിഅണുക തന്മാത്രയിലെ രണ്ടു പരമാണുക്കളും വളരെയധികം

* അനുബന്ധം 2 നോക്കുക.



ചിത്രം 3.7
ദ്വിഅണുക തന്മാത്രയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവക്രം. സമാന്തര രേഖകൾ കമ്പനോർജസ്തരങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

അകന്നു പോകുന്നതായി കരുതുക. ഇങ്ങനെ സംവേഗം പരമാണുക്കളും തമ്മിലുള്ള ആകർഷണബലവും പരിഛേദിയ്ക്കപ്പെടുന്നു. അതായത് $F = 0$

$$\therefore \; -\frac{dV}{dx} = 0$$

$\frac{dV}{dx}$ പൂജ്യമാകണമെങ്കിൽ V ഒരു സ്ഥിരസംഖ്യ തന്നെ ആയിരിക്കണം. അതുകൊണ്ട് ഒരു പരിധി കഴിഞ്ഞാൽ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം സ്ഥിരമായി നിൽക്കുകയാണുണ്ടാവുക. ഒരു യഥാർഥ തന്മാത്രയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവക്രത്തിനു പരാബോളിക ആകൃതിയിൽ നിന്നു വ്യത്യാസമുണ്ടാകും (ചിത്രം 3.7 ലെ കനത്തിൽ വരച്ചിരിക്കുന്ന രേഖ).

അസരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം

$$V = f(r-r_e)^2 - g(r-r_e)^3 = f x^2 - g x^3 \qquad (3.46)$$

എന്ന സമീകരണം കൊണ്ട് ഏകദേശമായി സൂചിപ്പിക്കാം. ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണത്തിൽ $V = f x^2 - g x^3$ എന്ന ചേർത്തു നിർധാരണം ചെയ്യാൻ ശ്രമിച്ചാൽ, കമ്പനസ്തരങ്ങളുടെ ഊർജം

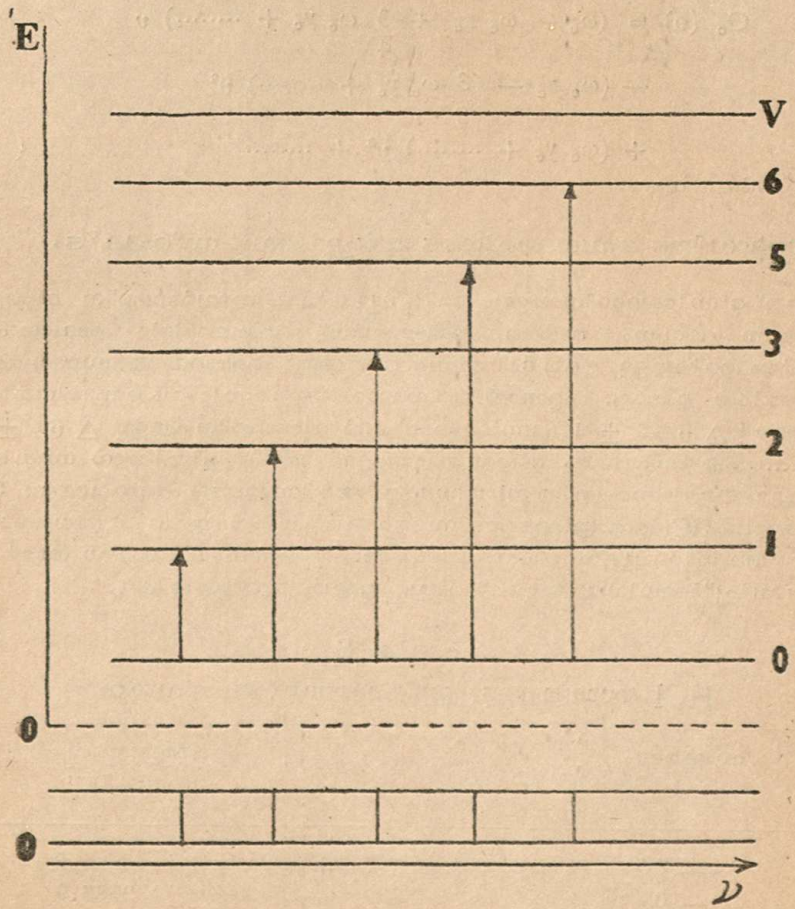
$$E_v = hc\omega_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^3 + hc\omega_e y_e\left(v+\tfrac{1}{2}\right)^3 + \ldots\ldots \qquad (3.47)$$

എന്നും ടേംമൂല്യം

$$G(v) = \omega_e \left[(v+\tfrac{1}{2}) - x_e (v+\tfrac{1}{2})^2 + y_e (v+\tfrac{1}{2})^3 + \ldots\right] \quad (3.48)$$

എന്നും തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും. †

സാധാരണമായി ω_e x_e ധനസംഖ്യയായിരിക്കുന്നതിനാൽ ഉയർന്ന ഊർജസ്തരങ്ങളിലേക്കു പോകുന്തോറും സ്തരങ്ങളുടെ ഇടയകലം ക്രമമായി കുറഞ്ഞുവരും (ചിത്രം 3.8).



ചിത്രം 3.8

അസരളാവർത്തകമ്പനകാരിയുടെ ഊർജസ്തരങ്ങളും സ്പെക്ട്രവും

† അനന്തസൂക്ഷ്മ ആയാമം മാത്രമേ ഉണ്ടാകുന്നുള്ളുവെങ്കിൽ ലഭിക്കുന്ന സാങ്കൽപിക കമ്പന തരംഗസംഖ്യയാണ് ω_e , x_e , y_e എന്നിവ അസരളാവർത്തന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്.

കമ്പനകപാണ്ടം സംഖ്യ $v = 0$ ആകുമ്പോഴം കിട്ടുന്ന ഊർജത്തെ ശൂന്യാങ്കഊർജം (zeropoint energy) എന്നു പറയുന്നു. 3. 47–ാം സമവാക്യത്തിൽ $v = 0$ എന്നു വച്ചാൽ അസരളാവർത്തകമ്പനകാരിയുടെ ശൂന്യാങ്ക ഊർജം

$$E_o = \frac{hc\,\omega_e}{2} - \frac{hc\,\omega_e\,x_e}{4} + \frac{hc\,\omega_e\,y_e}{8} + \cdots\cdots \quad (3.49)$$

ശൂന്യാങ്കഊർജത്തെ ആധാരമാക്കിക്കൊണ്ട് ഇതര സ്പുരങ്ങളുടെ ടേംമൂല്യം

$$G_o(v) = (\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{4}\omega_e y_e + \cdots\cdots)\,v - (\omega_e x_e - \frac{3}{2}\omega_e y_e + \cdots\cdots)\,v^2 + (\omega_e y_e + \cdots\cdots)\,v^3 + \cdots\cdots \quad (3.50)$$

എന്നു നിർവചിക്കാം.

അസരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം

ഏതു് ഓസിലേററിനായാലും ശരി, ദ്വി ധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനു വ്യത്യാസമുണ്ടാക്കുന്ന കമ്പനം മാത്രമേ ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിൽ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രം തരികയുള്ളു. ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയ്ക്ക് ഒരൊറ്റ അടിസ്ഥാന കമ്പന ആവൃത്തിയേ ഉണ്ടാകൂ. എന്നാൽ അസരളാവർത്തന സ്വഭാവം ഉണ്ടാകുന്നതിന്റെ ഫലമായി $\Delta v = \pm 1$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമത്തിനു പുറമേ $\Delta v = \pm 2, \pm 3$..... തുടങ്ങിയവയും അനുവദനീയങ്ങളാണെന്നു തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും. ഇപ്രകാരം ലഭിക്കുന്ന പുതിയ ബാൻഡുകളെ അധിസ്വരങ്ങൾ എന്നു പറയുന്നു. 3–ാം പട്ടികയിൽ HCl തന്മാത്രയുടെ അടിസ്ഥാന ബാൻഡിന്റെയും ചില അധിസ്വരങ്ങളുടെയും തരംഗസംഖ്യകൾ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. അടിസ്ഥാന ബാൻഡിനുള്ളതിനെ അപേക്ഷിച്ച് അധിസ്വരങ്ങൾക്ക് തീവ്രത തുലോം കുറവായിരിക്കും.

പട്ടിക 3

HCl തന്മാത്രയുടെ ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകൾ

സംക്രമണം	തരംഗസംഖ്യ (സെ മീ)$^{-1}$
$0 \leftarrow 0$	0
$1 \leftarrow 0$	2885.9
$2 \leftarrow 0$	5668.0
$3 \leftarrow 0$	8346.9
$4 \leftarrow 0$	10923.1
$5 \leftarrow 0$	13396.5

അടിസ്ഥാന ബാൻഡിന്റേയും അധിസ്വരങ്ങളുടേയും തരംഗസംഖ്യകൾ 1:2:3:4:5..... എന്ന ക്രമത്തിൽ നിന്നു് അല്പം വ്യതിചലിക്കുന്നുണ്ടെന്നു് പട്ടിക നോക്കിയാൽ മനസ്സിലാകും. ഈ വ്യത്യാസത്തിൽനിന്നു് അസരളാവർത്തനസ്ഥിരാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യം കണക്കാക്കാൻ കഴിയും. ഉദാഹരണമായി അസരളാവർത്തകമ്പന കാരിയുടെ ടേംമൂല്യം,

$$G(v) = \omega_e (v + \tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \tfrac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v + \tfrac{1}{2})^3 + \cdots\cdots$$

$$\therefore G(v') - G(v'') = \omega_e (v' - v'') - \omega_e x_e [(v' + \tfrac{1}{2})^2 - (v'' + \tfrac{1}{2})^2] + \omega_e y_e [(v' + \tfrac{1}{2})^3 - (v'' + \tfrac{1}{2})^3] + \cdots \quad (3.51)$$

$1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$ ബാൻഡുകളുടെ നിരീക്ഷിച്ച തരംഗസംഖ്യകൾ യഥാക്രമം ν_1, ν_2, ν_3 ആണെന്നു സങ്കല്പിച്ചാൽ

$$\nu_1 = \omega_e - 2\omega_e x_e + \frac{13}{4} \omega_e y_e \quad (3.52)$$

$$\nu_2 = 2\omega_e - 6\omega_e x_e + \frac{31}{2} \omega_e y_e \quad (3.53)$$

$$\nu_3 = 3\omega_e - 12\omega_e x_e + \frac{171}{4} \omega_e y_e \quad (3.54)$$

ഈ സമവാക്യങ്ങൾ നിർധാരണം ചെയ്താൽ

$$\omega_e y_e = \frac{\nu_3}{6} - \tfrac{1}{2}(\nu_2 - \nu_1) \quad (3.55)$$

$$\omega_e x_e = \tfrac{9}{2} \omega_e y_e + \left((\nu_1 - \frac{\nu_2}{2}\right) \quad (3.56)$$

എന്നു ലഭിക്കും. HCl തന്മാത്രയ്ക്കു്

$\nu_1 = 2885.9$ (സെ മീ)$^{-1}$

$\nu_2 = 5668.0$,,

$\nu_3 = 8346.9$,,

$\therefore \omega_e x_e = 52.35$ (സെ മീ)$^{-1}$

$\omega_e y_e = 0.100$,,

$\omega_e = 2990.3$

ബലസ്ഥിരാങ്കം

സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ തരംഗ സംഖ്യ

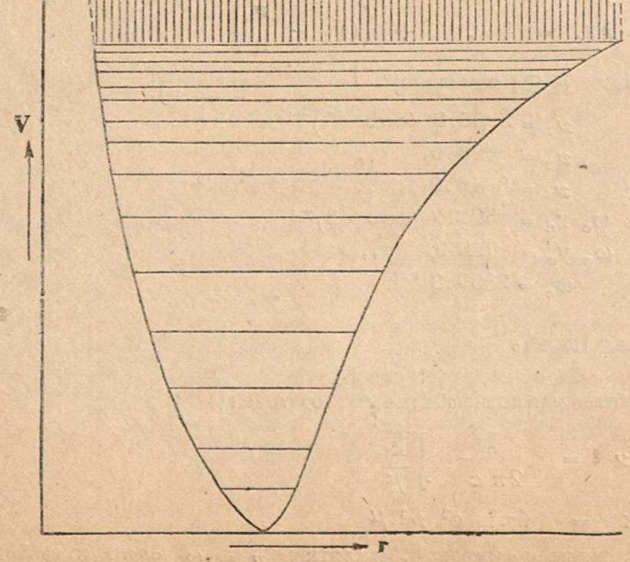
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\therefore k = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \mu$$

ആയാമം വളരെ ചെറുതായിരിക്കുമ്പോൾ $\nu = \omega_e$ എന്നു സങ്കൽപ്പിച്ചാൽ HCl തന്മാത്രയുടെ ബലസ്ഥിരാങ്കം 5.157×10^5 ഡൈൻ / സെ മീ എന്നു കിട്ടുന്നു.

3.5 സന്തത സ്പെക്ട്രം

3.9–ാം ചിത്രത്തിൽ H_2 തന്മാത്രയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രവും വിവിധ കമ്പനസ്തരങ്ങളുമാണ് കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഓസിലേറ്ററിന്റെ ആയാമം കുറവാണെങ്കിൽ മാത്രമേ അതു പൂർവസ്ഥിതിയിലേക്കു തിരിച്ചു വരൂ. ഏതെങ്കിലും വിധത്തിൽ തന്മാത്രയ്ക്കു ക്രമാതീതമായി ഊർജം ലഭിച്ചാൽ അതിന്റെ ആയാമം വളരെ കൂടുകയും രണ്ടണുക്കളും വീണ്ടും അടുക്കാൻ കഴിയാതെ വിപരീത ദിശകളിലേക്കു പാഞ്ഞു പോവുകയും ചെയ്യും. ഈ അവസ്ഥാവിശേഷത്തിനു തന്മാത്രയുടെ വിയോജനം എന്നു പറയുന്നു. തന്മാത്ര $0°K$ യിൽ പൂർണനം പൂർണമായുപേക്ഷിച്ചു ശൂന്യാങ്ക ഊർജത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ ശൂന്യാങ്കകമ്പനം (zero point vibration) മാത്രം നടത്തുന്നു. ഈ താപനിലയിൽ സകല തന്മാത്രകളും $v = 0$ എന്ന സ്തരത്തിൽ തന്നെ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. പക്ഷേ താപനില വർധിക്കുന്നതോടെ തന്മാത്ര ഉയർന്ന ഊർജസ്തരങ്ങളിലേക്കു കുതിക്കുകയും, അവസാനം രണ്ടു പ്രത്യേക പരമാണുക്കളായി തിരിഞ്ഞു പോവുകയുമാണുണ്ടാവുക. വിയോജനത്തിനു ശേഷം തന്മാത്രയിലെ പരമാണുക്കൾ പരസ്പരം ബന്ധപ്പെടാത്തതിനാൽ, ഊർജത്തിനു ക്വാണ്ടീകരണം സംഭവിക്കുന്നില്ല. അതിനാൽ വിയോജനം സന്തത കമ്പന സ്തരങ്ങളുടെ തുടക്കം കുറിക്കുന്നു.



ചിത്രം 3.9 H_2 തന്മാത്രയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രവും കമ്പന സ്തരങ്ങളും

3.6 മോഴ്സിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഫലനം

ഒരു അസരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം

$$V = fx^2 - gx^3$$

എന്നു് ഏകദേശമായി സൂചിപ്പിക്കാം. പക്ഷേ സമതുലനാവസ്ഥയിൽ നിന്നു് അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനു് വലിയ വ്യത്യാസം സംഭവിച്ചാൽ ഈ ഫലനം, പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജത്തെ കൃത്യമായി പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുകയില്ല. $r = \infty$ ആകുമ്പോഴും തന്മാത്രയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം വിയോജന ഊർജത്തിനു തുല്യമായിരിക്കും. ഈ വസ്തുത കണക്കിലെടുത്തുകൊണ്ടു് മോഴ്സു് ആവിഷ്കരിച്ച ഒരു പൊട്ടൻഷ്യൽ ഫലനം താഴെ കൊടുക്കുന്നു:

$$V(x) = D_e \left(1 - e^{-\beta x}\right)^2 \qquad (3.57)$$

(ഇവിടെ $x = r - r_e$

D_e = വിയോജന ഊർജം

β = ഒരു സ്ഥിരാങ്കം)

മോഴ്സിന്റെ ഫലനം

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

എന്ന ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണത്തിൽ ഉൾക്കൊള്ളിച്ചു് നിർധാരണം ചെയ്താൽ, അസരളാവർത്തകമ്പനകാരിയുടെ ടേംമൂല്യം

$$G(v) = \beta\sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c\mu}}\left(v + \tfrac{1}{2}\right) - \frac{h\beta^2}{8\pi^2 c\mu}\left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 \qquad (3.58)$$

എന്നു തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും.

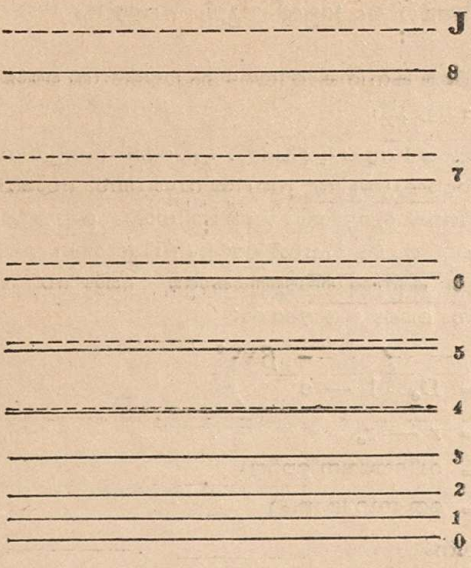
3.7 അദ്ദഡഘൂർണനകാരി

ഒരു തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനം ദ്രുതഗതിയിലാകുന്തോറും അതിന്റെ അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യവും വർധിച്ചുവരുന്നു. അപകേന്ദ്രബലംകൊണ്ടാണു് അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം കൂടുന്നതു്. ഒരു റൊട്ടേററിന്റെ ടേംമൂല്യത്തിൽ തദനുസരണമായി ചില സംശോധന ഘടകങ്ങൾകൂടി ഉൾപ്പെടുത്തേണ്ടി വരുന്നതാണു്. ഒരു അദ്ദഡഘൂർണനകാരിയുടെ ടേംമൂല്യം

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 + \cdots\cdots \qquad (3.59)$$

എന്നു് ഏകദേശമായി കാണിക്കാം. അപകേന്ദ്രവിസ്തൃപണം പ്രതിനിധീകരിക്കുന്ന സ്ഥിരാങ്കമാണു് D. ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയ്ക്കു്

$$D \approx \frac{4B^3}{\omega^2} \qquad (3.60)$$



ചിത്രം 3.10

അദ്ധ്വ ഘൂർണനകാരിയുടെ ഘൂർണനസ്തരങ്ങൾ. ഇടവിട്ട വരച്ചിരിക്കുന്ന രേഖകൾ ദ്വിഘൂർണനകാരിയുടേതാണ്.

എന്നു തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും. അപകേന്ദ്രബലംകൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ ഘൂർണന രേഖകളുടെ ഇടയകലം കൃത്യമായും 2B അല്ലെന്നു കാണാം. (ചിത്രം 3.10 നോക്കുക).

3.8 കമ്പന–ഘൂർണനകാരി

ഒരു തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനവും കമ്പനവും പ്രത്യേകം പ്രത്യേകമായി തിരിച്ചു പഠിക്കുവാനാണിതുവരെ നാം ശ്രമിച്ചത്. പക്ഷേ ഈ രണ്ടു പ്രക്രിയകളും ഒരേ സമയത്തുതന്നെ സംഭവിക്കുന്നതുകൊണ്ട് ഘൂർണനം ചെയ്യുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന ഓസിലേറ്ററായി വേണം ഓരോ തന്മാത്രയേയും കണക്കാക്കുവാൻ. തന്മാത്രയുടെ കമ്പനഘൂർണന ഊർജം

$$E_{vr} = E_v + E_r \qquad (3.61)$$

കമ്പനഫലമായി ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കത്തിനും, അപകേന്ദ്രവിരൂപണ സ്ഥിരാങ്കത്തിനും ഓരോ കമ്പനരീതിയിലും അല്പാല്പം വ്യത്യാസം വന്നുകൊണ്ടിരിക്കും. കൂടാണ്ടം മെക്കാനികത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ v എന്ന കമ്പനസ്തരത്തിനു

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \tfrac{1}{2}) + \cdots\cdots \qquad (3.62)$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v + \tfrac{1}{2}) + \cdots\cdots \qquad (3.63)$$

എന്ന കാണിക്കാൻ സാധിക്കും. ഇവിടെ α_e, β_e ഇവ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c\, \mu r_e^2}$$

$$D_e \approx \frac{4B_e^3}{\omega_e^2}$$

കമ്പനഘൂർണനകാരിയുടെ ഊർജസ്തരങ്ങൾ

ഒരു കമ്പനഘൂർണനകാരി v എന്ന സ്തരത്തിലാണെങ്കിൽ, അതോടനുബന്ധിച്ച് അനേകം ഘൂർണനസ്തരങ്ങളും അതിനുണ്ടാകാവുന്നതാണ് (ചിത്രം 3.11 നോക്കുക). അതിന്റെ ടേം മൂല്യം

$$T = G(v) + F(J)$$

$$= \left[\omega_e (v + \tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e (v + \tfrac{1}{2})^2 + \cdots\right] +$$

$$\left[B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2\right] \qquad (3.64)$$

v', v'' എന്നീ സ്തരങ്ങൾക്കിടയ്ക്കു സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ ലഭിക്കുന്ന ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ തരംഗസംഖ്യ

$$\nu = G(v') - G(v'') + F_{v'}(J') - F_{v''}(J'') \qquad (3.65)$$

ഘൂർണനമില്ലാത്ത സാങ്കൽപ്പിക കമ്പനരേഖയുടെ തരംഗസംഖ്യയാണ് $G(v') - G(v'')$. ν_0 എന്ന സംജ്ഞ കൊണ്ടു ഇതിനെ സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$\nu = \nu_0 + \left[B_{v'} J'(J'+1) - D_{v'} J'^2 (J'+1)^2\right] -$$

$$\left[B_{v''} J''(J''+1) - D_{v''} J''^2 (J''+1)^2\right] \qquad (3.66)$$

J യുടെ സെലക്ഷൻ നിയമം $\Delta J = \pm 1$ ആണെന്നു നാം പറഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. $\Delta J = +1$ ആയിട്ടുള്ള സ്പെക്ട്രരേഖകളെ R–ശാഖ (R–branch) യെന്നും $\Delta J = -1$ ആയിട്ടുള്ളവയെ P–ശാഖ (P–branch) യെന്നും പറയുന്നു. R–ശാഖയുടെയും P–ശാഖയുടേയും തരംഗസംഖ്യകൾക്ക് യഥാക്രമം ν_R, ν_P എന്ന പേർ കൊടുത്താൽ, അപകേന്ദ്രബലം കുറവായിരിക്കുമ്പോൾ ($D \approx 0$)

$$\nu_R = \nu_0 + 2B_{v'} - (3B_{v'} - B_{v''}) J'' + (B_{v'} - B_{v''}) J''^2 \qquad (3.67)$$

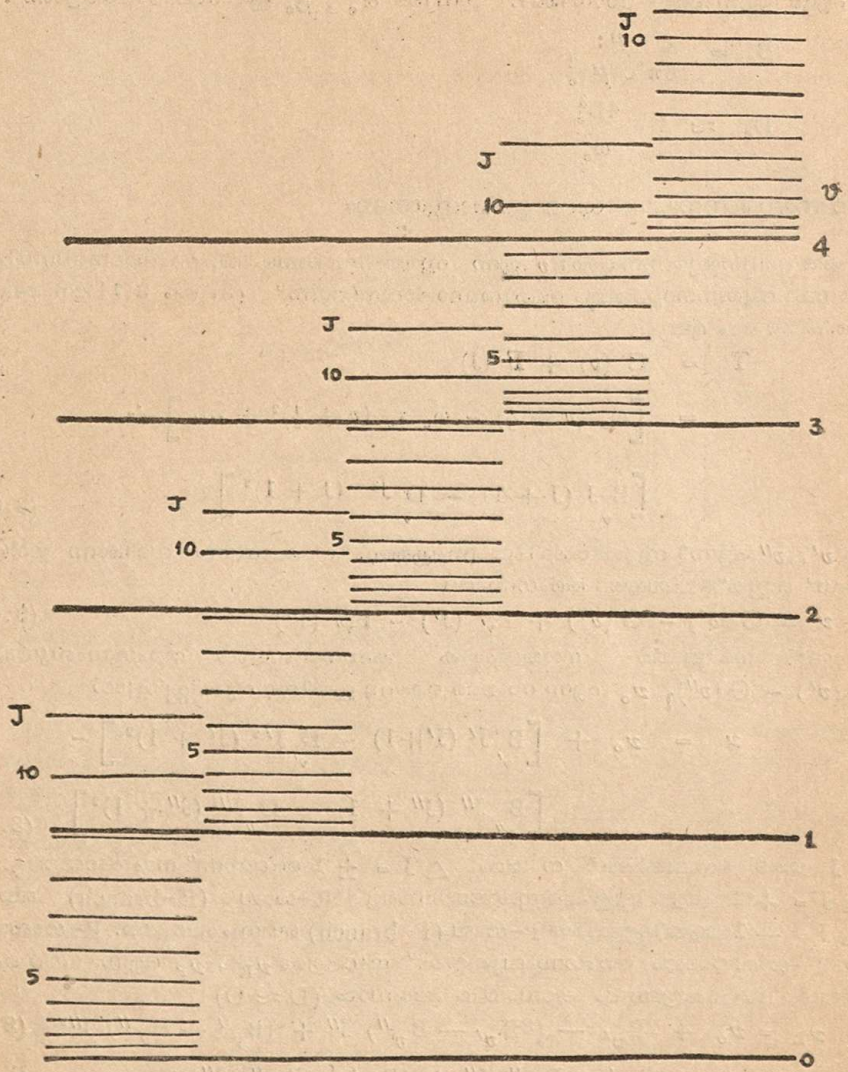
$$\nu_P = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''}) J'' + (B_{v'} - B_{v''}) J''^2 \qquad (3.68)$$

J''–നു പകരം J എന്ന സാമാന്യമായി നാം ഉപയോഗിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$\nu_R = \nu_0 + 2B_{v'} - (3B_{v'} - B_{v''}) J + (B_{v'} - B_{v''}) J^2 \qquad (3.69)$$

ഇവിടെ $J = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots$

$$\nu_P = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''}) J + (B_{v'} - B_{v''}) J^2 \qquad (3.70)$$



ചിത്രം 3.11. കമ്പന ഘൂർണന കാരിയുടെ ഊർജസ്തരങ്ങൾ

ഇവിടെ J = 1, 2, 3.....

$B_{v'}$, $B_{v''}$ എന്നിവ ഏതാണ്ട് തുല്യങ്ങളായതിനാൽ രണ്ട് ശാഖകളുടേയും തരംഗ സംഖ്യകളെ

$$\nu_R = \nu_0 + 2B\,(J + 1) \qquad (3.71)$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2B\,J \qquad (3.72)$$

എന്നു് ഏകദേശമായി സൂചിപ്പിക്കാം.

R–ശാഖ, $(\nu_0 + 2B)$ –യിൽ തുടങ്ങി കുറഞ്ഞ തരംഗ ദൈർഘ്യമേഖലയിലേക്കും, P–ശാഖ, $(\nu_0 - 2B)$ യിൽ തുടങ്ങി കൂടിയ തരംഗദൈർഘ്യ മേഖലയിലേയ്ക്കും നീണ്ടുപോകുന്നു. ν_0 യുടെ സ്ഥാനത്തു് ഒരു രേഖയും ലഭിക്കാത്തതിനാൽ ഈ സ്ഥാനത്തെ ശൂന്യരേഖ എന്നു വിളിക്കാറുണ്ടു്.

രണ്ടു ശാഖകളിലേയും തരംഗ സംഖ്യകളെ

$$\nu = \nu_0 + (B_{v'} + B_{v''})\,m + (B_{v'} - B_{v''})\,m^2 \qquad (3.73)$$

എന്ന ഒരു സമീകരണം കൊണ്ടുതന്നെ നമുക്കു സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയും. ഇവിടെ

R–ശാഖയ്ക്കു് $m = 1, 2, 3, 4.....$

P–ശാഖയ്ക്കു് $m = -1, -2, -3, -4, ...$

4–ാം പട്ടികയിൽ HCl തന്മാത്രയുടെ അടിസ്ഥാന കമ്പനരേഖയുടെ രണ്ടു ശാഖകളിലേയും തരംഗസംഖ്യകളും കൊടുത്തിട്ടുണ്ടു്.

പട്ടിക–4

HCl തന്മാത്രയുടെ കമ്പനരേഖയുടെ P, R ശാഖകൾ

	m	ν (സെ മീ)$^{-1}$	$\Delta\nu$	$\Delta^2\nu$
R–ശാഖ	12	3085.62		
			12.86	— 0.83
	11	72.76		
			13.69	— 0.50
	10	59.07		
			14.19	— 0.73
	9	44.88		
			14.92	— 0.75
	8	29.96		
			15.67	— 0.84
	7	14.29		
			16.51	— 0.87
	6	2997.78		
			16.88	— 0.78
	5	80.90		
			17.66	— 0.77
	4	63.24		
			18.43	— 0.60
	3	44.89		
			19.03	— 0.50
	2	25.78		
			19.53	
	1	06.25		

P—ശാഖ			
— 1	2865.09		
		21.53	— 0.54
— 2	43.56		
		22.07	— 0.64
— 3	21.49		
		22.71	— 0.28
— 4	2798.78		
		22.99	— 0.77
— 5	75.79		
		23.76	— 0.52
— 6	52.03		
		24.28	— 0.41
— 7	27.75		
		24.69	— 0.64
— 8	03.06		
		25.33	— 0.43
— 9	2677.73		
		25.76	— 0.47
— 10	51.97		
		26.23	— 0.51
— 11	25.74		
		26.74	
— 12	2599.00		

3.9 ഇലക്ട്രോണും സ്പെക്ട്രവും

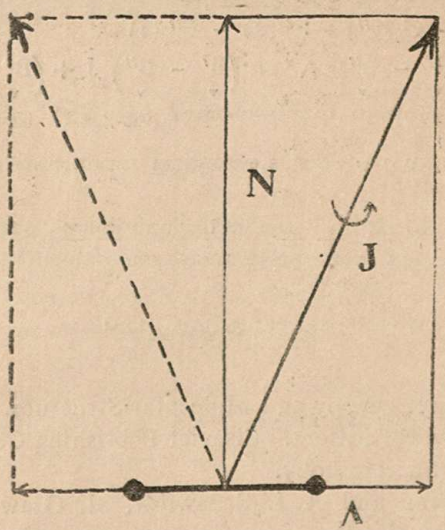
രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്ക് തന്മാത്രാ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ജഡത്വ ആഘൂർണം പൂജ്യമായിരിക്കുമെന്നാണ് നാം ഇതുവരെ സങ്കല്പിച്ചത്. പക്ഷേ പരമാണു കേന്ദ്രത്തിനു പുറമെ കറങ്ങിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോൺമേഘങ്ങൾ, അവയുടെ ദ്രവ്യമാനം വളരെ ലഘുവാണെങ്കിൽ കൂടിയും, പലപ്പോഴും സ്പെക്ട്രത്തിനു പ്രത്യേക സ്വഭാവങ്ങളുണ്ടാക്കാറുണ്ട്. നൈട്രിക് ഓക്സൈഡിന്റെ (NO) ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചാൽ ശൂന്യരേഖയുടെ സ്ഥാനത്ത് അതിതീവ്രമായ ഒരു രേഖ കാണാം (സാധാരണ ഈ സ്ഥാനം ശൂന്യമാണല്ലോ). ഇലക്ട്രോണിന്റെ ദ്രവ്യമാനം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന ജഡത്വ ആഘൂർണം കൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ NO പോലുള്ള ദ്വിഅണുകതന്മാത്രകളെ സിമട്രിക് ടോപ്പുകളുടെ വർഗത്തിൽ പെടുത്താം. ന്യൂക്ലിയസിനേക്കാതിനെ അപേക്ഷിച്ച് ഇലക്ട്രോൺ ദ്രവ്യമാനം വളരെ കുറവായതിനാൽ തന്മാത്രാ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ജഡത്വ ആഘൂർണം (I_A) തുലോം നിസ്സാരമായിരിക്കും. ഇലക്ട്രോണിന്റെ കോണീയസംവേഗം $\wedge$ എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തമനുസരിച്ച്

$$|\wedge| = \frac{\wedge h}{2\pi}$$

Λ ഇലക്ട്രോണിന്റെ തന്മാത്രാ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയ കോണീയസംവേഗ കാണ്ഡസംഖ്യയാണ്. തന്മാത്രയുടെ ആകെ കോണീയ സംവേഗത്തെ J പ്രതിനിധീകരിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$|J| = \sqrt{J(J+1)}\ \frac{h}{2\pi}$$

ചിത്രം 3.12 ൽ തന്മാത്രയുടെ കോണീയ സംവേഗത്തിന്റെ വെക്ടർരൂപം കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. J യുടെ തന്മാത്രാ അക്ഷത്തിനു ലംബമായ ഘടകത്തിനാണ് N എന്ന പേർ നൽകിയിരിക്കുന്നത്.



ചിത്രം 3.12. സിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ വെക്ടർ പ്രതിരൂപം. ഇലക്ട്രോണിനു് അന്തർന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുണ്ടാവുന്ന കോണീയ സംവേഗ കാണ്ഡം സംഖ്യയാണ് Λ.

$\Lambda = 0$ എങ്കിൽ

$N = J$

J എല്ലായ്പ്പോഴും Λ യേക്കാൾ കൂടിയിരിക്കും. മാത്രമല്ല,

$J = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \Lambda+3 \cdots\cdots$

ഇലക്ട്രോണിക് കോണീയ സംവേഗമുള്ള തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന ഊർജസ്തരത്തെ

$$F(J) = B\,J(J+1) + (A-B)\,\Lambda^2$$

എന്ന സമവാക്യംകൊണ്ടു കുറിക്കാം. ഇവിടെ

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c\, I_A}$$ (I_A ഇലക്ട്രോണിന്റെ തന്മാത്രാ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ജഡത്വ ആഘൂർണം)

ഇൻഫ്രാറെഡിലുള്ള സെലക്ഷൻ നിയമവും Λ യുടെ മൂല്യത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കി മാത്രമേ നിർവചിക്കാനാവൂ.

$\Lambda = 0$ എങ്കിൽ

$\Delta J = \pm 1$

$\Lambda \neq 0$ എങ്കിൽ

$\Delta J = 0, \pm 1$

ഇലക്ട്രോണിക കോണീയ സംവേഗം ഉള്ള ഒരു തന്മാത്രയ്ക്ക് ($\Lambda \neq 0$) $\Delta J = 0$ എന്ന പുതിയ സെലക്ഷൻ നിയമ പ്രകാരം P, R-ശാഖകൾക്കു പുറമെ പുതിയ ഒരു ശാഖകൂടി ഉണ്ടാകുന്നു. Q– ശാഖ എന്നാണിതിനെ വിളിക്കുക. Q ശാഖയിലെ രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ മുമ്പു കണ്ടിട്ടുള്ളതുപോലെ

$$\nu_Q = G(v') - G(v'') + F'(J) - F''(J)$$

$$= \nu_0 + \left(B'_v - B''_v\right)\Lambda^2 + \left(B'_v - B''_v\right)J + \left(B'_v - B''_v\right)J^2$$

B'_v, B''_v എന്ന ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ ഏതാണ്ട് തുല്യങ്ങളായതിനാൽ Q ശാഖയിലെ രേഖകളെല്ലാം ν_0 യോട് തൊട്ടടുത്തു തന്നെയായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട്

$$\nu_Q \approx \nu_0$$

ശൂന്യരേഖയോട് ചേർന്ന് അതിതീവ്രമായൊരു രേഖ ഇലക്ട്രോണിക കോണീയസംവേഗം ഉള്ള തന്മാത്രകളിൽ കാണാൻ സാധിക്കുന്നതിന്റെ കാരണം ഇതാണ്.

റഫറൻസ്

1. Infrared Spectroscopy and Molecular Structure.
   Mansel Davies (Editor). Elsevier Publishing Co. New York (1963)
2. Microwave Spectroscopy.
   C. A. Towens and A. L. Schawlow. Mc Graw Hill, New York.
3. Spoctroscopy Vol II. (1955)
   S. Walker and H. Straw
   Chapman & Hall Ltd. (1962)
4. Molecular Spectra. Vol I. Spectra of Diatomic Molecules.
   G. Herzberg. D. Van Nostrand Co. New York. (1950)
5. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.
   N. B. Colthup, L. H, Daly and S. E. Wiberley
   Academic Press. New York. (1964)
6. Introduction to Quantum Mechanics.
   L. Pauling and E. B. Wilson.
   Mc Graw Hill. New York. (1935)
7. Quantum Chemistry.
   H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball.
   Wiley, New York. (1949)

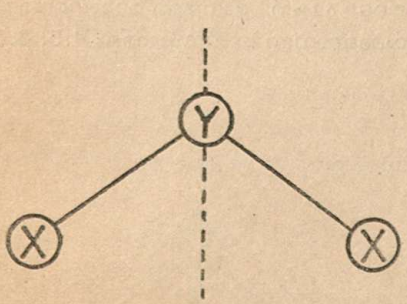
4

തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനവും ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തവും

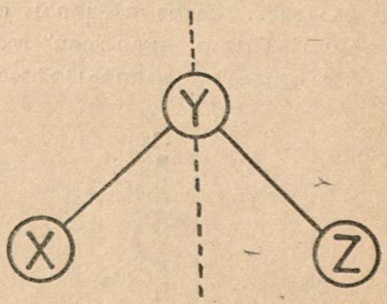
4.1 സിമട്രി

ഒരു തന്മാത്രയ്ക്ക് ഇലക്ട്രോണിക-ഊർജം, കമ്പന-ഊർജം, ഘൂർണന-ഊർജം എന്നിങ്ങനെ മൂന്ന വിധത്തിലുള്ള ആന്തരോർജങ്ങളുണ്ട്. തന്മാത്ര ഏതു താപനിലയിലും നിരന്തരമായ കമ്പന ചലനത്തിന വിധേയമായിരിക്കുന്നു. ഈ കമ്പനങ്ങളുടെ സ്വഭാവം മനസിലാക്കുന്നതിന് ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തം തന്മാത്രകൾക്ക് എങ്ങനെ ബാധകമായിരിക്കുന്നു എന്ന് അറിയേണ്ടതുണ്ട്.

തന്മാത്രകളുടെ ഘടന പഠിക്കുമ്പോൾ നാം പറയാറുണ്ട് ചില തന്മാത്രകൾക്ക് മറ്റു ചിലതുകളെ അപേക്ഷിച്ച് കൂടുതൽ സിമട്രി ഉണ്ടെന്ന്. 4.1, 4.2 എന്നീ രണ്ടു ചിത്രങ്ങൾ നോക്കിയാൽ ഇക്കാര്യം വ്യക്തമാകും.



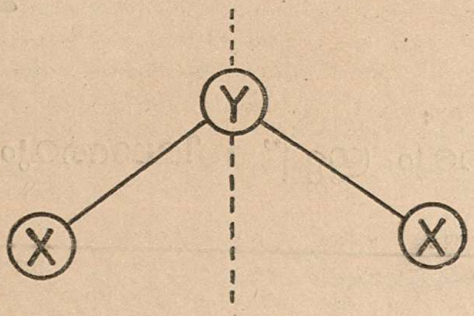
ചിത്രം 4.1



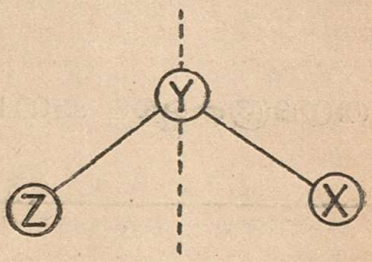
ചിത്രം 4.2

4.1-ാം ചിത്രത്തിൽ രണ്ട് X പരമാണുക്കളും ഒരു Y പരമാണുവും മൂന്ന ബിന്ദുക്കളിൽ വെച്ചിരിക്കുന്നതായി കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ചിത്രം 4.2-ൽ ആകട്ടെ X, Y, Z എന്ന വ്യത്യസ്തമായ മൂന്ന പരമാണുക്കളെയാണ് കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്.

Y എന്ന പരമാണുവിൽക്കൂടി കടന്നുപോകുന്നതും യഥാക്രമം XYX അഥവാ XYZ കോണിനെ സമഭാഗം ചെയ്യുന്നതുമായ ഒരു രേഖ വരയ്ക്കുക. ഈ രേഖയെ അക്ഷം ആക്കികൊണ്ട് രണ്ടു ചിത്രങ്ങളേയും 180° തിരിച്ചാൽ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന രീതിയിലുള്ള ചിത്രങ്ങളും ലഭിക്കും (ചിത്രം 4.3, 4.4).



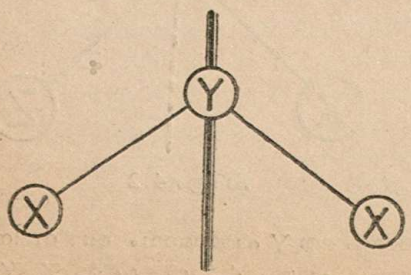
ചിത്രം 4.3



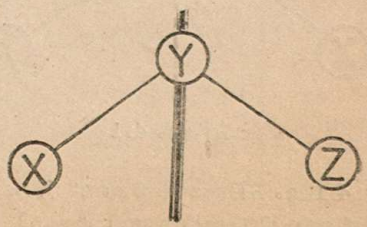
ചിത്രം 4.4

ഇവിടെ 4.1–ാം ചിത്രം 180° തിരിച്ചാലും പഴയതുപോലുള്ള അവസ്ഥയെ പ്രാപിക്കുന്നതിനാൽ പഴയതും പുതിയതുമായ അവസ്ഥകളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനു സാധിക്കുന്നില്ല. പക്ഷേ 4.2–ാം ചിത്രത്തിനു് അവസ്ഥാന്തരം ഉണ്ടായിരിക്കുന്നതായി കാണാം. X പരമാണുവും Z പരമാണുവും പരസ്പരം സ്ഥാനം മാറിയിരിക്കുന്നു. ചിത്രം 4.4–നെ ഇനിയുമൊരു 180° കൂടി തിരിച്ചാൽ മാത്രമേ പൂർവസ്ഥിതി കൈവരികയുള്ളൂ.

അടുത്തതായി നമുക്കു് അക്ഷത്തിന്റെ സ്ഥാനത്തും, തന്മാത്രയുടെ പ്രതലത്തിനു ലംബമായി രണ്ടു വശങ്ങളിലും പ്രതിഫലനക്ഷമതയുള്ള ഒരു ദർപ്പണം വെയ്ക്കുന്നതായി സങ്കൽപിക്കാം. ഓരോ ദർപ്പണവും തന്മാത്രയുടെ പകുതി ഭാഗത്തെ മറുഭാഗത്തേയ്ക്കു പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്നു. ഇതുകൊണ്ടു് തന്മാത്രകംകണ്ടുണ്ടാവുന്ന അവസ്ഥാന്തരം 4.5, 4.6 എന്നീ ചിത്രങ്ങളിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 4.5



ചിത്രം 4.6

പഴയതുപോലെതന്നെയുള്ള വ്യത്യാസം ഇവിടെയും പ്രകടമാകുന്നതിൽ നിന്നൊരു കാര്യം വ്യക്തമാണ്. ഒന്നാമത്തെ തന്മാത്രയ്ക്ക് രണ്ടാമത്തേതിനേക്കാൾ കൂടുതൽ സിമട്രി ഉണ്ട്. സിമട്രി പരിശോധിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി നാം രണ്ട് സംക്രിയകൾ ഇവിടെ നടത്തുകയുണ്ടായി. ആദ്യമായി ഒരു അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള 180° തിരിക്കൽ; രണ്ടാമതായി ഒരു ലംബതലത്തിലെ പ്രതിഫലനം. അക്ഷവും പ്രതിഫലന പ്രതലവും XYX എന്ന തന്മാത്രയുടെ രണ്ട് സിമട്രി അംഗങ്ങളാണ്. ഈ അംഗങ്ങൾ XYZ തന്മാത്രയ്ക്ക് ഇല്ലാത്തതുകൊണ്ടാണ് അതിന് സിമട്രി കുറവാണെന്നു പറയുവാൻ കാരണം. ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ ഉപവശങ്ങളിലേയ്ക്ക് കടക്കുന്നതിനു മുമ്പ് സംക്രിയ, അംഗം എന്നിവയെക്കുറിച്ച് അല്പംകൂടി വിശദമായി മനസ്സിലാക്കാം.

4.2 സിമട്രി സംക്രിയ

ഒരു വസ്തുവിന് ഏതെങ്കിലും വിധത്തിലുള്ള ഒരു നീക്കം ഉണ്ടാകുന്നതായും, ആ നീക്കത്തിനുശേഷം വസ്തുവിന്റെ ഓരോ ബിന്ദുവും പൂർവനിലയോ അതിനു തത്തുല്യമായ മറ്റൊരു നിലയോ കൈക്കൊള്ളുന്നതായും അനുഭവപ്പെട്ടാൽ പ്രസ്തുത നീക്കത്തെ ഒരു സിമട്രി സംക്രിയ എന്നു പറയുന്നു. ഉദാഹരണമായി ഒന്നാം ചിത്രത്തിലെ XYX എന്ന തന്മാത്രയെ അക്ഷം ആധാരമാക്കി 180° തിരിക്കുമ്പോൾ അതു പൂർവസ്ഥി

പട്ടിക 4.1

സിമട്രി അംഗങ്ങളും, അവകൊണ്ടുള്ള സംക്രിയകളും

	സിമട്രി അംഗം	സിമട്രി സംക്രിയ
1.	സിമട്രി പ്രതലം (symmetry plane)	പ്രതലത്തിലുള്ള പ്രതിഫലനം
2.	സിമട്രി കേന്ദ്രം അഥവാ പ്രതിലോമന കേന്ദ്രം (Centre of symmetry or inversion centre)	കേന്ദ്രത്തെ ആധാരമാക്കി എല്ലാ അണുക്കളുടേയും പ്രതിലോമനം
3.	ക്രമ–അക്ഷം (proper axis)	അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള തിരിക്കൽ
4.	വിഷമ–അക്ഷം (improper axis)	ഒരനുക്രമത്തിന്റെ പുനരാവർത്തനം അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള തിരിക്കലും അതിനുശേഷം അക്ഷത്തിനു ലംബമായ പ്രതലത്തിലുള്ള പ്രതിഫലനവും.

തിക്ക തുല്യമായൊരു വിന്യാസം പ്രാപിക്കുന്നു. ഇവിടെ 180° (= π റേഡിയൻ) തിരിയൽ ആണ് സംക്രിയ.

സിമട്രി അംഗം

ഏതു് ജ്യാമിതീയ എൻറിറ്റിയെ ആധാരമാക്കി സംക്രിയ നടത്തുന്നുവോ ആ ജ്യാമിതീയ എൻറിറ്റിയെ ഒരു സിമട്രി അംഗം (symmetry element) എന്നു പറയുന്നു. സിമട്രി അംഗംഒരു അക്ഷമോ, പ്രതിഫലന പ്രതലമോ, ബിന്ദുവോ ആകാം.

ഒരു സംക്രിയ എല്ലായ്പ്പോഴും ഒരു അംഗത്തെ ആധാരമാക്കിയേ നടത്തുവാൻ സാധിക്കുകയുള്ള എന്നതുകൊണ്ട് അവയ്ക്ക രണ്ടിനും അടുത്യമായൊരു ബന്ധമുണ്ട്. ഒരു വസ്തുവിനു് ഒരു സിമട്രി അംഗമുണ്ടെന്നു നാം പറയുമ്പോഴും അതിൻറെ സംക്രിയ ഏതാണെന്നു കൂടി വ്യക്തമാക്കേണ്ട ചുമതലയുണ്ട്.

ഒരു തന്മാത്രയ്ക്ക് സാധാരണമായി നാലുതരം സിമട്രി സംക്രിയകളും സിമട്രി അംഗങ്ങളും മാത്രമേ ഉണ്ടാകൂ. അവ 1–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

4.3 സിമട്രി പ്രതലങ്ങളും പ്രതിഫലനവും

ഒരു തന്മാത്രക്ക് ഒരു സിമട്രി പ്രതലമുണ്ടെങ്കിൽ ആ പ്രതലം ചില നിബന്ധനകളും അംഗീകരിക്കുന്നതായിരിക്കണം. ഉദാഹരണമായി തന്മാത്രയുടെ മുന്നു് കാർട്ടീഷ്യൻ അക്ഷങ്ങളിൽ x, y എന്നിവയെ ഒരു സിമട്രി പ്രതലം ഉൾക്കൊള്ളുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ. (അങ്ങനെ സംഭവിച്ചാൽ അതു് z അക്ഷത്തിനു് ലംബമായിരിക്കും). തന്മാത്രയിലെ ഓരോ അണുവിൻറെയും സ്ഥാനം കുറിക്കുന്നതിനു് $(x_1\ y_1\ z_1)$, (x_2, y_2, z_2), $(x_3\ y_3\ z_3)$ ..... $(x_i\ y_i\ z_i)$ എന്നീ നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളും നമുക്കുപയോഗിക്കാം. സൗകര്യാർഥം ഓരോ അണുവിൻറെയും x, y നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളും സ്ഥിരമായും, z മാത്രം ചിഹ്നം മാറുന്നതായും സങ്കല്പിക്കുക. അങ്ങനെ ചെയ്താൽ $(x_i\ y_i\ z_i)$ എന്ന സ്ഥാനം സ്വീകരിച്ചിരുന്ന i^{th} അണു $(x_i\ ,\ y_i\ ,\ -\ z_i)$ എന്ന സ്ഥാനം പ്രതിഫലനത്തിനു ശേഷം ഏറ്റെടുക്കുന്നതായിരിക്കും. അതായതു് ഒരു അണുവിൽ നിന്നു് പ്രതിഫലന പ്രതലത്തിനു ലംബമായൊരു രേഖ (z നു സമാന്തരമായി) വരച്ചു് അണുവിൽ നിന്നു് പ്രതലത്തിലേക്കുള്ളതു ദൂരം എതിർവശത്തേക്കു നീട്ടിയശേഷം അണുവിനെ പ്രസ്തുത രേഖയുടെ അഗ്രത്തിലേക്കെത്തിക്കുമ്പോൾ പൂർവസ്ഥിതിക്കു തുല്യമായൊരു വിന്യാസം ഉണ്ടാകും. ഈ നിബന്ധന അനുസരിക്കുന്ന പ്രതലം ഒരു സിമട്രി അംഗമാണെന്നു് ഇതുകൊണ്ടു വ്യക്തമാണല്ലോ.

പ്രതിഫലന പ്രതലത്തിൽത്തന്നെ കിടക്കുന്ന അണുക്കൾക്കു് പ്രതിഫലനം കൊണ്ടു് യാതൊരു അവസ്ഥാന്തരവും ഉണ്ടാകാനിടയില്ല. അതുകൊണ്ടു് സമപ്രതലീയ തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം തന്മാത്രാ പ്രതലം ഒരു സിമട്രി അംഗമായിരിക്കും.

മുൻവിവരണങ്ങളിൽ നിന്നു് മറ്റൊരു കാര്യം കൂടി എളുപ്പം മനസ്സിലാക്കാം. പ്രതിഫലന പ്രതലത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യാത്ത അണുക്കൾ എല്ലായ്പോഴും ജോഡികളായിരുന്നേ തീരൂ. ഒറ്റതിരിഞ്ഞു നിൽക്കുന്ന ഒരണുവും ഒന്നിൽ കൂടുതൽ

സിമട്രി പ്രതലങ്ങളും ഒരു തന്മാത്രയുണ്ടെന്നുവരികിൽ, പ്രസ്തുത അണു ആ പ്രതലങ്ങളെല്ലാം ഖണ്ഡിക്കുന്ന രേഖയിൽത്തന്നെ സ്ഥിതിചെയ്യേണ്ടിവരും.

സിമട്രി പ്രതലത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനു് σ എന്ന ചിഹ്നമാണു് സാധാരണ ഉപയോഗിക്കാറുള്ളതു്. പ്രതലത്തിലുള്ള പ്രതിഫലനമെന്ന സംക്രിയ സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനും ഇതേ ചിഹ്നം ഉപയോഗിക്കാം. ഒരു തന്മാത്രയിൽ ഒരു തവണ σ സംക്രിയ നടത്തിയാൽ തന്മാത്ര പൂർവസ്ഥിതിക്കു തുല്യമായൊരു അവസ്ഥയിലെത്തുന്നു. വീണ്ടും ഒരു തവണ കൂടി σ സംക്രിയ നടത്തുമ്പോഴാകട്ടെ ആദ്യത്തെ സ്ഥിതിയിൽത്തന്നെ വന്നുചേരുന്നു. യാതൊരു വ്യത്യാസവും വരാതിരിക്കുന്ന അവസ്ഥയ്ക്കു് സർവസമിക (identity) എന്നു പറയുന്നു. E എന്ന അക്ഷരം കൊണ്ടു് ഇതിനെ സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$\sigma^2 = E \qquad (4.1)$$

കൂടാതെ n ഇരട്ട സംഖ്യയെങ്കിൽ

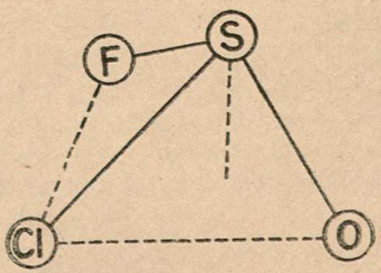
$$\sigma^n = E \qquad (4.2)$$

n ഒറ്റ സംഖ്യയെങ്കിൽ

$$\sigma^n = \sigma \qquad (4.3)$$

സിമട്രി പ്രതലങ്ങളെക്കുറിച്ചു് കൂടുതൽ മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു് താഴെ പറയുന്ന ഉദാഹരണങ്ങളും സഹായകമാവും.

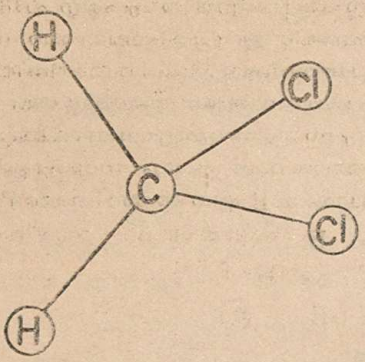
ചില തന്മാത്രകൾക്കു് ഒറ്റ സിമട്രി പ്രതലംപോലും ഉണ്ടാകാറില്ല. FCISO എന്ന തന്മാത്ര (ചിത്രം 4.7) ഇതിനൊരു ഉദാഹരണമാണു്.



ചിത്രം 4.7

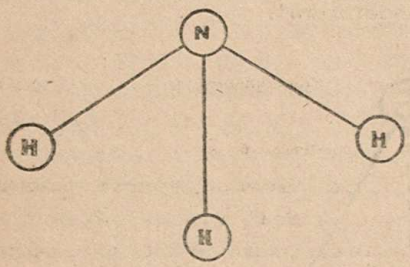
രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്കാകട്ടെ തന്മാത്രയുടെ അക്ഷത്തിൽ കൂടിപോകുന്ന എല്ലാ പ്രതലങ്ങളും സിമട്രി പ്രതലങ്ങളാണു്. അവയുടെ എണ്ണമാകട്ടെ അനന്തമാണെന്നതാണു്. മിക്ക തന്മാത്രകളും ഈ രണ്ടു വിഭാഗങ്ങളുടെയും ഇടയിൽ പെടുന്നവയായിരിക്കും. FClSO യ്ക്കു പകരം F_2 SO, Cl_2 SO എന്നീ തന്മാത്രകൾ എടുക്കുകയാണെങ്കിൽ അവയ്ക്കു് ഓരോ സിമട്രി പ്രതലം വീതം കാണാം. H_2O തന്മാത്രയ്ക്കു് രണ്ടു സിമട്രി പ്രതലങ്ങളുണ്ടു്. അവയിലൊന്നു് തന്മാത്രാ പ്രതലം തന്നെ. ഓക്സിജൻ അണുവിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്നതും തന്മാത്രാപ്രതലത്തിനു ലംബവുമായതാണു് രണ്ടാമത്തേതു്. ടെട്രാഹെഡ്രൽ കോണുകളുള്ള CH_2Cl_2 തന്മാത്രയ്ക്കു് പരസ്പരം ലംബങ്ങളായ രണ്ടു

സിമടി പ്രതലങ്ങളുണ്ട്. (ചിത്രം 4.8). അവ യഥാക്രമം CH_2, CCl_2 എന്നിവ ഉൾക്കൊള്ളുന്നവ ആയിരിക്കും.

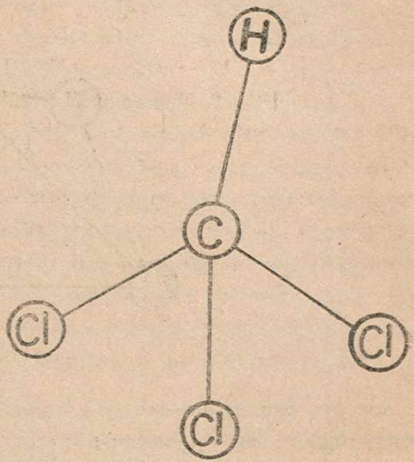


ചിത്രം 4.8

NH_3, $CHCl_3$ എന്നീ തന്മാത്രകൾക്ക് മുന്നു സിമടി പ്രതലങ്ങളാണുള്ളത് (ചിത്രം 4.9, 4.10 എന്നിവ നോക്കുക).



ചിത്രം 4.9

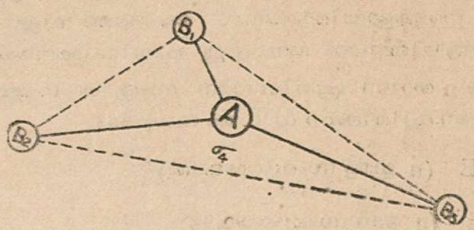


ചിത്രം 4.10

NH_3 തന്മാത്രയിലെ മൂന്നു സിമടി പ്രതലങ്ങളും പൊതു അണുവായ N ൽക്കൂടി കടന്നു പോകും. ഒരു H അണുവിനെ ഉൾക്കൊള്ളുന്നതും ശേഷിക്കുന്ന മറ്റു രണ്ട് H അണുക്കളെ യോജിപ്പിക്കുന്ന രേഖയെ സമഭാഗം ചെയ്യുന്നതുമായിരിക്കും ഓരോ

സിമട്രി പ്രതലവും. $CHCl_3$ തന്മാത്രയ്ക്കാകട്ടെ ഇത്തരം 3 പ്രതലങ്ങളും H അണുവിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്നു.

പിരമിഡിന്റെ ആകൃതിയാണ് NH_3 തന്മാത്രയ്ക്കുള്ളത്. AB_3 എന്ന് പൊതുവായി ഒരു പിരമിഡൽ തന്മാത്രയ്ക്ക് പേർ കൊടുക്കാം. മൂന്നു B അണുക്കളും ഒരു പ്രതലത്തിലും, A അണു കുറച്ചൊന്നുയർന്നുമാണല്ലോ പിരമിഡൽ തന്മാത്രയിൽക്കാണുക. അടുത്തതായി A എന്ന അണുവിനെ ശക്തിയായി കീഴ്പോട്ടമർത്തി B അണുക്കളും ഉൾക്കൊള്ളുന്ന പ്രതലത്തിൽ മുട്ടിക്കുന്നുവെന്നു സങ്കൽപിക്കുക. ഇപ്പോൾ നാലണുക്കളും ഒരേ പ്രതലത്തിൽത്തന്നെയായിരിക്കും സ്ഥിതിചെയ്യുന്നത്. ഈ പരിത:സ്ഥിതി സംജാതമാകുമ്പോൾ തന്മാത്രാ പ്രതലമുൾപ്പെടെ നാലു സിമട്രി പ്രതലങ്ങൾ ലഭ്യമാകുന്നു. σ_1, σ_2, σ_3, σ_4 എന്ന പേരുകളാൽ അവയെ വിളിക്കാം. σ_4 തന്മാത്രാ പ്രതലമായ B_1 B_2 B_3 ആയിരിക്കും (ചിത്രം 4.11).

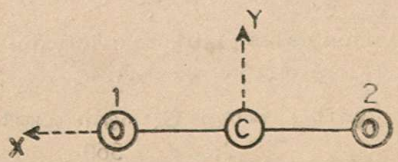


ചിത്രം 4.11

$[Au\ Cl_4]^-$ അയണിലെ Cl പരമാണുക്കൾ ഒരു സമചതുരത്തിന്റെ നാലു മൂലകളിലും Au–പരമാണു അവയുടെ മധ്യത്തിലും സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. തന്മാത്രാപ്രതലമുൾപ്പെടെ ആകെ അഞ്ചു സിമട്രിപ്രതലങ്ങൾ പ്രസ്തുത അയണിനുണ്ട്.

ഒരു ക്രമ–ടെട്രാഹെഡ്രൽ തന്മാത്രയായ CCl_4–നു് ആകെ 6 സിമട്രി പ്രതലങ്ങളുണ്ട് (ചിത്രം 4.15 നോക്കുക). അവയഥാക്രമം C, 1, 2; C, 1, 3; C, 1, 4; C, 2, 3; C, 2, 4; C, 3, 4 എന്നീ അണുക്കളിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്നു. (1, 2, 3, 4) എന്നീ അണുക്കൾ ക്ലോറിൻ അണുക്കളെ കുറിക്കുന്നു.

4.4 പ്രതിലോമനകേന്ദ്രം



ചിത്രം 4.12

CO_2 തന്മാത്രയുടെ രൂപമാണ് ചിത്രം 4.12. (x, y, z) എന്ന കാർട്ടീഷ്യൻ അക്ഷങ്ങളുടെ മൂലബിന്ദു അണുവിലും x അക്ഷം CO_2 ദിശയിലും, y അക്ഷം അതിനു

ലംബമായും വരച്ചിരിക്കുന്നു. O_1 അണുവിന്റെ നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളും (x_1, y_1, z_1) ആയിരിക്കട്ടെ (ഇവിടെ $y_1 = z_1 = C$ ആണു്). മൂന്നു നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളുടേയും ചിഹ്നം മാറ്റിയാൽ കിട്ടുന്ന പുതിയ ബിന്ദു $(-x_1, -y_1, -z_1)$ രണ്ടാമത്തെ ഓക്സിജൻ അണുവിലായിരിക്കും സ്ഥിതിചെയ്യുക. എല്ലാ നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളുടേയും ചിഹ്നം മാറ്റിയാലും തന്മാത്ര പൂർവസ്ഥിതിക്കു തുല്യമായൊരു അവസ്ഥ പ്രാപിക്കുന്നു എങ്കിൽ ആ തന്മാത്രയ്ക്കു് ഒരു പ്രതിലോമന കേന്ദ്രമുണ്ടാകും എന്നു് സാമാന്യമായി പറയാൻ സാധിക്കുന്നതാണു് (മൂലബിന്ദു തന്മാത്രയ്ക്കുള്ളിലായിരുന്നാലേ ഇങ്ങനെ സാധിക്കൂ). പ്രതിലോമനം എന്ന സംക്രിയയുടെ അംഗമാണു് പ്രതിലോമന കേന്ദ്രം. CO_2 തന്മാത്രയിൽ C—യുടെ സ്ഥാനം പ്രതിലോമന കേന്ദ്രത്തിലാണു്.

i എന്ന ചിഹ്നം പ്രതിലോമന സംക്രിയ കുറിക്കുന്നതിനു് ഉപയോഗിക്കുന്നു. പ്രതിലോമന കേന്ദ്രമുള്ള ഒരു തന്മാത്രയിലെ അണുക്കളിൽ എല്ലാം അഥവാ ഒരെണ്ണമൊഴികെ മറ്റെല്ലാം ഇരട്ടകളായിരിക്കണം. ഒരേതരത്തിലുള്ള അണുക്കളും ഒന്നിൽക്കൂടിയ ഒറ്റ സംഖ്യ ആയിരുന്നാൽ തന്മാത്രയ്ക്കു പ്രതിലോമനകേന്ദ്രം ഉണ്ടാകുന്നതല്ല.

ഒരു തന്മാത്രയിൽ n തവണ പ്രതിലോമന സംക്രിയ നടത്തുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന മാറ്റങ്ങളും താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന വിധത്തിലെഴുതാം.

$$i^n = E \quad (n \text{ ഇരട്ട സംഖ്യയെങ്കിൽ}) \tag{4.4}$$

$$i^n = i \quad (n \text{ ഒറ്റ സംഖ്യയെങ്കിൽ}) \tag{4.5}$$

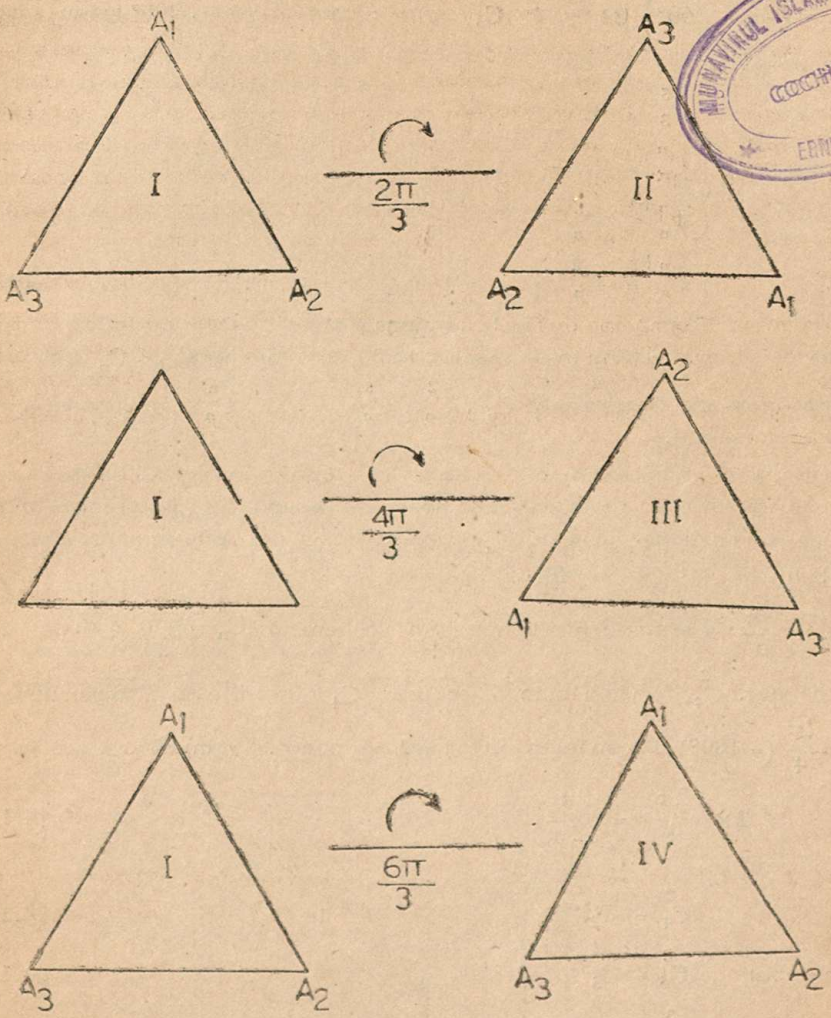
മുൻപു പറഞ്ഞ $[AuCl_4]^-$ അയണിനു് ഒരു പ്രതിലോമന കേന്ദ്രമുണ്ടു്. അതു് Au അണുവിന്റെ സ്ഥാനത്തു് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു.

4.5 സമ—അക്ഷങ്ങളും സമഭ്രമണവും

ഒരു സമഭുജ ത്രികോണത്തിന്റെ മൂന്നു മൂലകളിലും ഒരേ തരത്തിലുള്ള മൂന്നു അണുക്കളും വച്ചിരിക്കുന്നതായി സങ്കൽപിക്കുക. സൗകര്യാർഥം അവയെ A_1, A_2, A_3 എന്നു വിളിക്കാം. ത്രികോണത്തിന്റെ ജ്യാമിതീയ കേന്ദ്രത്തിൽക്കൂടി കടന്നു പോകുന്നതും ത്രികോണ പ്രതലത്തിനു ലംബവുമായ ഒരു അക്ഷം സൃഷ്ടിക്കുകയാണെങ്കിൽ അതിനെ സമ—അക്ഷം എന്നു വിളിക്കാം. ഈ അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിക്കൊണ്ടു് ത്രികോണത്തെ യഥാക്രമം $\frac{2\pi}{3}$ $(=120°)$, $\frac{4\pi}{3}$ $(=240°)$, $\frac{6\pi}{3}$ $(=360°)$ വീതം ഭ്രമണം ചെയ്യിച്ചാൽ പൂർവസ്ഥിതിക്കു തുല്യമായ വിന്യാസം ഓരോ അനുക്രമത്തിലും ഉണ്ടായിക്കൊണ്ടിരിക്കും (ചിത്രം 4.13 നോക്കുക.)

സിമട്രി അക്ഷത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതു് C_n എന്ന പ്രതീകം കൊണ്ടാണു്. ഒരു തന്മാത്രയ്ക്കു് ഒരു C_n അക്ഷമുണ്ടെങ്കിൽ $\frac{2\pi}{n}\left(=\frac{360}{n} \text{ ഡിഗ്രി}\right)$ കോണിൽ ആ തന്മാത്രയെ പ്രസ്തുത അക്ഷം ആധാരമാക്കി തിരിച്ചാൽ തത്തുല്യമായ വിന്യാസം ലഭിക്കും. മുൻ ഉദാഹരണത്തിലെ ത്രികോണത്തിനു് ഒരു C_3 അക്ഷമാണുള്ളതു്. C_3 അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള തിരിക്കൽ എന്ന സംക്രിയയും അതേ പ്രതീകം കൊണ്ടുതന്നെ

MUHAMMAD ISLAM HIGH SCHOOL COCHIN-11 ERNAKULAM



ചിത്രം 4.13

4.13–ാം ചിത്രത്തിലെ II, III എന്ന വിന്യാസങ്ങളും I നോട് തുല്യമാണ്. വിന്യാസം IV ആകട്ടെ I നോട് തുല്യമാണെന്നു മാത്രമല്ല സർവസമവുമാണ്.

സൂചിപ്പിക്കുന്നു $2 \times \frac{2\pi}{3} \left(= 240^\circ \right)$ ഭ്രമണത്തെ C_3^2 എന്നും

$3 \times \frac{2\pi}{3} \left(= 360°\right)$ ഭ്രമണത്തെ C_3^3 എന്നും ചുരുക്കിയെഴുതാം. 360° ഭ്രമണം സർവ സമമാകകൊണ്ട്

$$C_3^3 = E \tag{4.6}$$

കൂടാതെ $$C_n^n = E \tag{4.7}$$

$$C_n^{n+1} = C_n \tag{4.8}$$

$$C_n^{n+2} = C_n^2 \tag{4.9}$$

ഒരു സിമട്രി പ്രതലമോ സിമട്രി കേന്ദ്രമോ കൊണ്ട് ഓരോ സംക്രിയ മാത്രമേ നടത്താൻ കഴിയൂ. പക്ഷേ സമ–അക്ഷത്തിന്റെ അവസ്ഥ ഇതല്ല. C_n ഒരു സമ–അക്ഷമാണെങ്കിൽ, അതുകൊണ്ട് C_n , C_n^2 , C_n^3 , ... , C_n^n എന്നിങ്ങനെ n സംക്രിയകം നടത്താം.

തന്മാത്രയെ തിരിക്കുമ്പോൾ അക്ഷത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന അണുക്കൾക്ക് സ്ഥാനവ്യത്യാസമുണ്ടാകാത്തതുകൊണ്ട് അക്ഷ–അണുക്കളുടെ എണ്ണം യാതൊരു നിബന്ധനയ്ക്കും വിധേയമല്ല. പക്ഷേ C_n അക്ഷത്തിനു പുറമേ കിടക്കുന്ന അണുക്കളുടെ എണ്ണം n ആയിരിക്കേണ്ടതാണ്.

$m \times \frac{2\pi}{n}$ കോണിലുള്ള തിരിയലിനെ കുറിക്കുവാൻ C_n^m എന്ന പ്രതീകം ഉപയോഗിക്കാം. C_4^2 എന്നതിന്റെ അർഥം C_4 അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി $2 \times \frac{2\pi}{4}$ $(= 180°)$ കോണിലുള്ള തിരിയൽ എന്നാണ്. എന്നാൽ

$$2 \times \frac{2\pi}{4} = \frac{2\pi}{2} \tag{4.10}$$

അതുകൊണ്ട്

$$C_4^2 = C_2 \tag{4.11}$$

ഇതുപോലെ $$C_6^2 = C_3 \tag{4.12}$$

$$C_6^3 = C_2 \tag{4.13}$$

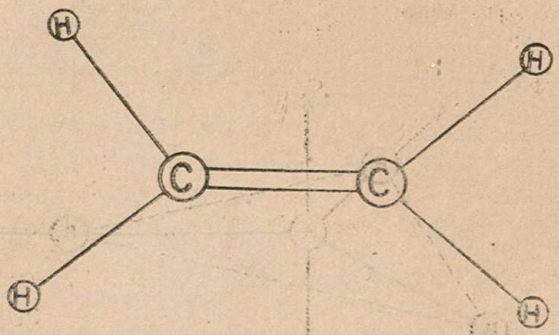
$$C_6^4 = C_3^2 \tag{4.14}$$

എന്നിങ്ങനെ അനേകം ബന്ധങ്ങൾ കൂടി ഉണ്ടാക്കാം എന്ന് ഓർത്തിരിക്കേണ്ടതാണ്.

എല്ലാ തന്മാത്രകൾക്കും സിമട്രി അക്ഷങ്ങൾ ഉണ്ടായിക്കൊള്ളണമെന്നില്ല $FClSO$, Cl_2SO, F_2SO എന്നിവ ഉദാഹരണങ്ങൾ). പക്ഷേ രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്കാകട്ടെ തന്മാത്രാ–അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിക്കൊണ്ട് ഏതുകോണിൽ തിരിഞ്ഞാലും

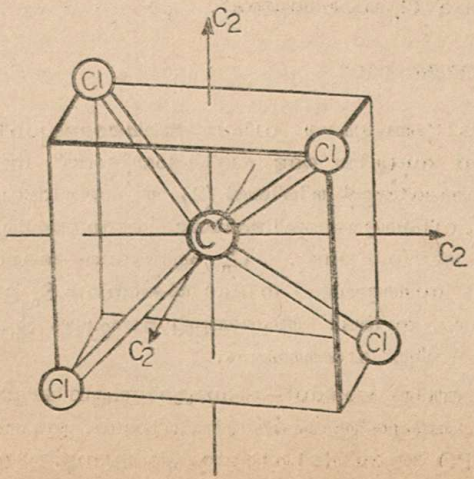
സിമട്രി പൊയ്പോകുന്നില്ല. അതായത് തന്മാത്രാ–അക്ഷം അനന്താവൃത്തിക്ഷമം ആണ്.

H_2O, CH_2Cl_2 എന്നീ തന്മാത്രകൾക്ക് ഓരോ C_2 അക്ഷമുണ്ട്. 4.14–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന C_2H_4 തന്മാത്രക്ക് മൂന്ന് C_2 അക്ഷങ്ങളുണ്ട്.



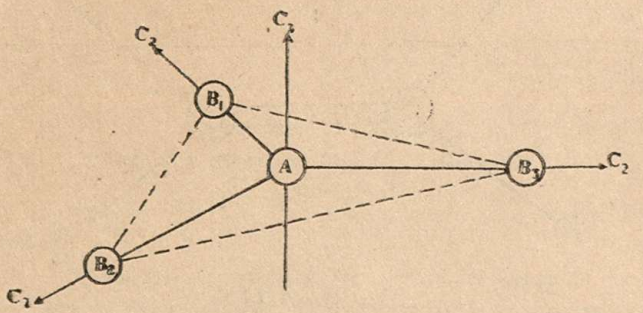
ചിത്രം 4.14

അവയിൽ ഒന്ന് C–C ആണുക്കളെ യോജിപ്പിക്കുന്ന രേഖ തന്നെ. മറ്റൊന്ന് C–C രേഖയുടെ മധ്യത്തിൽക്കൂടി തന്മാത്രാ പ്രതലത്തിനു ലംബമായി പോകുന്നു. ഇവസ്സു രണ്ടിനും ലംബമായി, ഇവയെ C–C രേഖയുടെ മധ്യത്തിൽത്തന്നെ ഖണ്ഡിക്കുന്ന ഒന്നാണ് മൂന്നാമത്തെ C_2 അക്ഷം. സമചതുരഷ്ഫലകമായ CCl_4 തന്മാത്രസ്സിന് 4.15–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന മൂന്ന് C_2 അക്ഷങ്ങളുണ്ട്.



ചിത്രം 4.15 CCl_4 ന്റെ C_2 അക്ഷങ്ങൾ

പിരമിഡലോ സമപ്രതലീയമോ ആയ AB_3 തന്മാത്രകൾക്ക് B അണുക്കളുടെ പ്രതലത്തിനു ലംബമായി A അണുവിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്ന C_3 അക്ഷം ഉണ്ടായിരിക്കും. AB_4 എന്ന ടെട്രാഹെഡ്രൽ തന്മാത്രയ്ക്ക് A അണുവിൽ കൂടിയും, ഏതെങ്കിലും ഓരോ B അണുവിൽ കൂടിയും കടന്നുപോകുന്ന നാല് C_3 അക്ഷങ്ങൾ കാണും. സമപ്രതലീയ AB_3 തന്മാത്രയുടെ മൂന്ന് C_2 അക്ഷങ്ങളും C_3 അക്ഷവും 4.16 ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



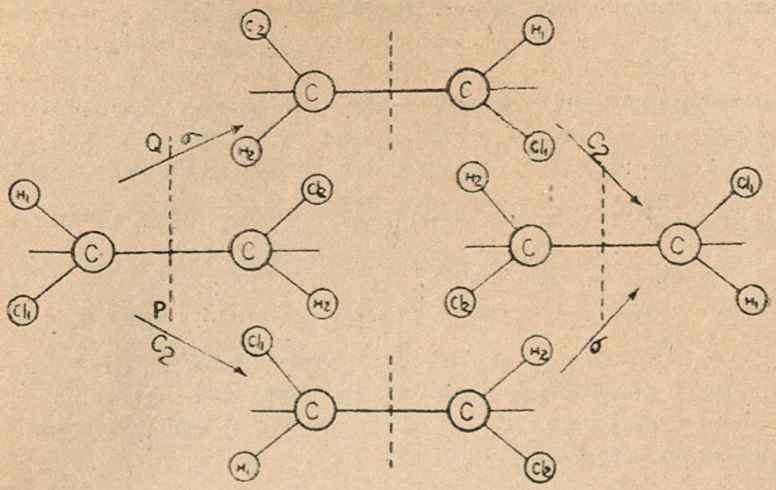
ചിത്രം 4.16

$PtCl_4^{2-}$ അയണിനാകട്ടെ തന്മാത്രാ പ്രതലത്തിൽ നാല് C_2 അക്ഷങ്ങളും, പ്രതലത്തിനു ലംബമായി ഒരു C_4 അക്ഷവുമുണ്ട്. അഞ്ച് C_2 അക്ഷങ്ങളും, അവയ്ക്കു ലംബമായി ഒരു C_5 അക്ഷവും C_6H_5 അയണിനുണ്ടായിരിക്കും. ബൻസീൻ തന്മാത്രയ്ക്ക് ഒരു C_6 അക്ഷവും, ആറ് C_2 അക്ഷങ്ങളുമുണ്ട്.

4.6 വിഷമ–അക്ഷങ്ങൾ

മറ്റൊരു സിമട്രി അംഗമായ വിഷമ-അക്ഷങ്ങളെപ്പറ്റി ഇനി പഠിക്കാം. വിഷമത്രമണം എന്ന സംക്രിയ രണ്ടു പടികളായിട്ടാണ് നടക്കുന്നത്. (1) ഒരു അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള തിരിയൽ (2) അക്ഷത്തിനു ലംബമായ പ്രതലത്തിലുള്ള പ്രതിഫലനം. വിഷമത്രമണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന അക്ഷത്തെ കുറിക്കുന്നത് S_n എന്ന പ്രതീകം ഉപയോഗിച്ചാണ്. C_n എന്ന സമ–അക്ഷവും, അതിനു ലംബമായൊരു പ്രതലവും സ്വതന്ത്രമായി നിലനിൽക്കുമ്പോഴും S_n ഉണ്ടാകും. പക്ഷേ C_n, σ എന്നിവ പ്രത്യേകം സിമട്രി അംഗങ്ങളില്ലാത്തപ്പോഴും S_n നിലനിൽക്കാറുണ്ട്. ഒരു ഉദാഹരണം കൊണ്ടിത് വ്യക്തമാക്കാം.

4.17–ാം ചിത്രത്തിൽ ട്രാൻസ്–ഡൈക്ലോറോഎഥിലീൻ (trans-dichloroethylene) തന്മാത്രയുടെ പ്രതിരൂപം കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ഈ തന്മാത്രയ്ക്ക് C-C രേഖ ഒരു C_2 അക്ഷമോ, PQ ഒരു സിമട്രി പ്രതലമോ അല്ലെന്നുള്ളത് വ്യക്തമാണ്. പക്ഷേ ചിത്രത്തിൽ (4.17) കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ C_2 (180° ഭ്രമണം), σ അഥവാ σ_v,



ചിത്രം 4.17

C_2 എന്നിവ രണ്ടും കൂടി നടത്തിയാൽ * തന്മാത്ര ആദ്യത്തെ വിന്യാസത്തിനു തുല്യമായൊരവസ്ഥ കൈക്കൊള്ളുന്നതാണ്. മേൽപറഞ്ഞ അനുക്രമങ്ങളും ഒരു സിമട്രി അംഗത്തെ പ്രദാനം ചെയ്യുമെന്നു് ഇതിൽനിന്നു മനസ്സിലാക്കാം. ഈ സിമട്രി അംഗത്തെ S_2 എന്നു നാമകരണം ചെയ്യാം.

S_n എന്ന സിമട്രി അംഗം S_n , S_n^2 , S_n^3 ,..... എന്നു തുടങ്ങിയ സംക്രിയകൾക്കു നിദാനമായി വർത്തിക്കുന്ന ഒന്നാണ്. n–ന്റെ മൂല്യം ഒറ്റയോ ഇരട്ടയോ എന്നതനുസരിച്ച് ഈ സംക്രിയാരാശികൾ വ്യത്യസ്ത ഗുണങ്ങളാണുണ്ടാവുക.

വിഷമ– അക്ഷം z അക്ഷവുമായി യോജിക്കുന്നതായും പ്രതിഫലനം (xy) പ്രതലത്തിൽ നടക്കുന്നതായും തൽക്കാലം നമുക്കു സങ്കൽപ്പിക്കാം.

S_n –ലെ n ഇരട്ട സംഖ്യയായ 2 ആയിരിക്കുമ്പോൾ എന്തു സംഭവിക്കുമെന്നു് ആദ്യം പരിശോധിക്കാം. S_2 അക്ഷമുള്ള ഒരു തന്മാത്രയിലെ (ട്രാൻസ് ഡൈക്ലോറോ എഥിലീൻ തന്നെ ഉദാഹരണമായിട്ടെടുക്കാം) ഒരു ബിന്ദു (x, y, z) ആണെങ്കിൽ z അക്ഷം ആധാരമാക്കിയുള്ള 180° തിരിയൽ പ്രസ്തുത ബിന്ദുവിനെ (– x, –y, z) എന്ന സ്ഥാനത്തേയ്ക്കു് മാറ്റുന്നു. അക്ഷത്തിനു ലംബമായ പ്രതലത്തിലെ പ്രതിഫലനം വീണ്ടും ഇതിനെ (– x, – y, – z) എന്ന സ്ഥാനത്തേയ്ക്കു മാറ്റുന്നതായിരിക്കും. അതായതു് S_2 എന്ന സംക്രിയ നടത്തുമ്പോൾ ഒരു ബിന്ദുവിനു് പ്രതിലോമനം ഉണ്ടാ

* C_2 , σ എന്നിവ രണ്ടു സിമട്രി അംഗങ്ങളുമല്ല. ഇവിടെ C–C അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള 180° തിരിയലിനെ C_2 എന്നും അക്ഷത്തിനു ലംബമായ PQ എന്ന പ്രതലത്തിലെ പ്രതിഫലനത്തിനു് σ എന്നും പേർ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു എന്നുമാത്രമേ ഉള്ളൂ.

വുന്നു. ആകയാൽ സിമട്രി കേന്ദ്രത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള പ്രതിലോമനവും, S_2 എന്ന സംക്രിയയും ഒന്നുതന്നെ ആയിരിക്കും. മാത്രമല്ല,

$$S_2^2 = i^2 = E \tag{4.15}$$

അതുപോലെ n ഇരട്ടസംഖ്യയെങ്കിൽ

$$S_n^n = E \tag{4.16}$$

$$S_n^{n+1} = S_n \tag{4.17}$$

$$S_n^{n+2} = S_n^2 \tag{4.18}$$

S_n എന്ന സിമട്രി അംഗത്തിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന സംക്രിയകളുടെ ശ്രേണിയാണു് S_n , S_n^2 , S_n^3 , S_n^4 ..... S_n^n എന്നിവ. S_n^n എന്നതിനർഥം C_n , σ, C_n , σ; C_n , σ ..... എന്നീ സംക്രിയകളെ n തവണ ആവർത്തിക്കുന്നു എന്നാണു്. n ഇരട്ട സംഖ്യയാണെങ്കിൽ n തവണ σ സംക്രിയ നടത്തുന്നതു് E എന്ന സർവസമാവസ്ഥയ്ക്കു തുല്യമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു്

$$S_n^n = C_n^n = E \tag{4.19}$$

അതുപോലെ $S_n^{n+1} = S_n$ (4.20)

$$S_n^{n+2} = S_n^2 \tag{4.21}$$

തുടങ്ങിയവയും ലഭിക്കും. പൊതുവേ പറഞ്ഞാൽ

n, m എന്നിവ ഇരട്ട സംഖ്യകളാണെങ്കിൽ

$$S_n^m = C_n^m \tag{4.22}$$

S_n എന്ന അംഗത്തിന്റെ സംക്രിയാ ശ്രേണിയിൽപ്പെട്ട ചിലതിനെ മറ്റു സംജ്ഞകളും കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയുമെന്നു് ഇതിൽ നിന്നു ഗ്രഹിക്കാം. ഉദാഹരണത്തിനു് S_6 എന്ന സിമട്രി അംഗത്തിന്റെ S_6 , S_6^2 , S_6^3 , S_6^4 , S_6^5 , S_6^6 എന്ന ഗണം പരിശോധിക്കാം. S_6 ($= S_6^1$) വേറൊരു തരത്തിലും എഴുതാൻ സാധിക്കുന്നില്ല. പക്ഷേ

$$S_6^2 = C_6^2 = C_3 \tag{4.23}$$

$$S_6^3 = S_2 = i \tag{4.24}$$

$$S_6^4 = C_3^2 \tag{4.25}$$

അതുകൊണ്ടു് S_6 ന്റെ സംക്രിയകളെ S_6 , C_3 , i, C_3^2 , S_6^5 , E എന്നെഴുതാം. C_3 , C_3^2 , E എന്ന സംക്രിയകൾ ഒരു C_3 അക്ഷത്തെയാണല്ലോ പ്രതിനിധീകരി

ക്കുന്നതു്. അതുകൊണ്ടു് ഒരു S_6 നിലനിൽക്കുമ്പോൾ ഒരു C_3 കൂടി നാം അറിയാതെ തന്നെ അതിന്റെ കൂടെയുണ്ടായിരിക്കും. സാമാന്യമായി ഒരു S_n നിലനിൽക്കുമ്പോൾ അതോടൊപ്പം ഒരു $C_{\frac{n}{2}}$ അക്ഷവും ഉണ്ടായേ തീരൂ.

അടുത്തതായി n ഒറ്റ സംഖ്യയാണെങ്കിൽ എന്തു സംഭവിക്കുമെന്നു പരിശോധിക്കാം. n ഒറ്റയാണെങ്കിൽ S_n ന്റെ നിലനിൽപ്പിനു് C_n, σ എന്നിവയുടെ പ്രത്യേകമായ നിലനിൽപ്പ് ആവശ്യമായിവരുമെന്നു നമുക്കു തെളിയിക്കാൻ കഴിയും. S_n ഉളവാക്കുന്ന സംക്രിയകളാണല്ലോ S_n, S_n^2, S_n^3 ....S_n^n തുടങ്ങിയവ. S_n^n എന്നതു് C_n^n സംക്രിയകൾക്കു ശേഷം n തവണ σ സംക്രിയ നടത്തുന്നതിനു തുല്യമാണല്ലോ. എന്നാൽ

$$C_n^n = E$$

$$\sigma^n = \sigma \text{ (n ഒറ്റ സംഖ്യയാകുമ്പോൾ)}$$

$$\therefore \quad S_n^n = \sigma \tag{4.26}$$

മറ്റു വിധത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ S_n എന്ന സിമട്ടി അംഗം σ എന്ന ഒരു സംക്രിയയെ പുതുതായി സൃഷ്ടിക്കുന്നു. ഈ പ്രതലം തന്മാത്രയുടെ ഒരു സിമട്ടി അംഗം ആയിരിക്കും. ഒരു തന്മാത്രയിൽ S_n സംക്രിയയുടെ σ നടത്തുമ്പോൾ തന്മാത്ര (a) എന്ന വിന്യാസത്തിൽ നിന്നു് (b) എന്ന വിന്യാസത്തിലേക്കു മാറുകയും, വീണ്ടും $\frac{2\pi}{n}$ കോണിലുള്ള തിരിയൽ കൊണ്ടു് (c) എന്ന വിന്യാസത്തിലെത്തിച്ചേരുന്നതായും കരുതുക. S_n ഒരു സിമട്ടി സംക്രിയയാണെങ്കിൽ (a) എന്ന വിന്യാസവും (c) എന്ന വിന്യാസവും തുല്യങ്ങളായിരിക്കണമല്ലോ. പക്ഷേ n ഒറ്റ സംഖ്യയാണെങ്കിൽ σ തന്നെ ഒരു സിമട്ടി സംക്രിയ ആകുന്നതിനാൽ (b), (c) എന്ന വിന്യാസങ്ങളും തുല്യങ്ങളാണെന്നു സിദ്ധിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ടു് σ, C_n എന്നിവ പ്രത്യേകമായി നിലനിൽക്കുമെന്നു് വ്യക്തമാണല്ലോ.

C_n എന്ന അംഗംകൊണ്ടു് n സംക്രിയകളും നടത്താമെന്നു നാം മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ടു്. S_n കൊണ്ടു് എത്ര സംക്രിയകൾ നടത്താൻ കഴിയുമെന്നു് ഇനി പരിശോധിക്കാം. ഉദാഹരണത്തിനു് S_5 എന്ന സിമട്ടി അംഗം തന്നെ എടുക്കാം. S_5, S_5^2, S_5^3, S_5^4, S_5^5, S_5^6, S_5^7 ..... എന്നിങ്ങനെ പോകുന്ന സംക്രിയകൾ. മുൻപു പറഞ്ഞ പ്രകാരം

$$S_5 = C_5 \text{ പിന്നീടു് } \sigma \text{ (നേരേ മറിച്ചും ആകാം.)} \tag{4.27}$$

$$S_5^2 = C_5^2 \tag{4.28}$$

$$S_5^3 = C_5^3 \text{ പിന്നീടു് } \sigma \text{ (നേരെ മറിച്ചും ആകാം.)} \tag{4.29}$$

$$S_5^4 = C_5^4 \tag{4.30}$$

$$S_5^5 = \sigma \quad (4.31)$$

$$S_5^6 = C_5 \quad (4.32)$$

$$S_5^7 = C_5^2 \text{ പിന്നീട് } \sigma \text{ (നേ. മ. ആ.)} \quad (4.33)$$

$$S_5^8 = C_5^3 \quad (4.34)$$

$$S_5^9 = C_5^4 \text{ പിന്നീട് } \sigma \text{ (നേ. മ. ആ.)} \quad (4.35)$$

$$S_5^{10} = E \quad (4.36)$$

S_5 ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ സർവസമമായ (E) അവസ്ഥയിലെത്തുവാൻ 10 സംക്രിയകൾ വേണ്ടിവരുന്നു. 10 എണ്ണം കഴിഞ്ഞാൽ ശ്രേണി പുനരാവർത്തിക്കപ്പെടും. എങ്ങനെയെന്നാൽ

$$S_5^{11} = C_5 \text{ പിന്നീട് } \sigma \text{ (നേ. മ. ആ)} = S_5 \quad (4.37)$$

$$S_5^{12} = C_5^2 = S_5^2 \quad (4.38)$$

.....എന്നിങ്ങനെ

n ഒറ്റ സംഖ്യയാണെങ്കിൽ 2n സംക്രിയകൾ S_n ഉപയോഗിച്ച് നടത്താമെന്നത് ഇതിൽ നിന്നും വ്യക്തമാകുന്നു.

4.7 ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തത്തിലെ ചില നിബന്ധനകൾ

ചില നിബന്ധനകൾക്ക് വിധേയമായ അംഗങ്ങളുടെ സമാഹാരമാണ് ഒരു ഗ്രൂപ്പ്. ഒരു പറ്റം അംഗങ്ങൾ ഒരു ഗണിത ഗ്രൂപ്പുണ്ടാക്കണമെങ്കിൽ അനുസരിക്കപ്പെടേണ്ട നിബന്ധനകളാണ് താഴെ പറയുന്നത്.

1. ഒരു ഗ്രൂപ്പിലെ ഏതെങ്കിലും രണ്ടംഗങ്ങളുടെ ഗുണനഫലമോ ഏതെങ്കിലും ഒന്നിന്റെ വർഗമോ ആ ഗ്രൂപ്പിലെ ഒരംഗമായിരിക്കണം.

2. മറ്റേതൊരു അംഗമായും ക്രമവിനിമേയ, ചെയ്യുമ്പോഴും, വ്യത്യാസമൊന്നും സംഭവിക്കാത്ത ഒരംഗം ഏതൊരു ഗ്രൂപ്പിലും ഉണ്ടായിരിക്കണം. ഈ അംഗത്തെ സർവസമിക (E) എന്നു വിളിക്കുന്നു. X ഒരു അംഗമാണെങ്കിൽ

$$EX = XE = X \quad (4.39)$$

3. ഗുണന ക്രിയയുടെ സാഹചര്യനിയമം ഏതൊരു ഗ്രൂപ്പിനും ബാധകമായിരിക്കും. A, B, C എന്നിവ ഒരു ഗ്രൂപ്പിലെ അംഗങ്ങളാണെങ്കിൽ

$$A\,(BC) = (AB)\,C \quad (4.40)$$

അതുപോലെ തന്നെ

$$(AB)\,(CD)\,(EF)\,(GH) = A\,(BC)\,(DE)\,(FG)\,H$$
$$= (AB)\,C\,(DE)\,(FG)\,H \quad (4.41)$$

4. ഓരോ അംഗത്തിനും അതിന്റേതായ ഒരു പ്രതിലോമന അംഗം ഉണ്ടായിരിക്കണം. പ്രതിലോമന അംഗവും ഗ്രൂപ്പിലെ ഒരംഗമായിരിക്കും. S എന്ന അംഗത്തിന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം R ആണെങ്കിൽ

$$RS = SR = E \tag{4.42}$$

R ന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം S ആണെങ്കിൽ S ന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം R ആയിരിക്കും. E യുടെ പ്രതിലോമന അംഗം E തന്നെയാണ്. ഇതിനു പുറമേ രണ്ടോ അതിൽക്കൂടുതലോ അംഗങ്ങളുടെ ഗുണനഫലത്തിന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം ലഭിക്കുവാൻ, അവയുടെ വ്യൽക്രമണ അംഗങ്ങളെ തിരിച്ചെഴുതിയാൽ മതിയാകും.

അതായത്

$$(A\,B\,C\,D)^{-1} = \bar{D}^{1}\,\bar{C}^{1}\,\bar{B}^{1}\,\bar{A}^{1} \tag{4.43}$$

1, −1, i, −i എന്ന നാലു് അംഗങ്ങൾ ഒരു ഗ്രൂപ്പിൽപെടുത്താമെന്നു് നമുക്കു് തെളിയിക്കാം. ($i = \sqrt{-1}$). ഈ നാലു് അംഗങ്ങളേയും ചേർത്തു് താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന മാതിരി ഒരു ഗുണനപ്പട്ടികയുണ്ടാക്കാം.

	1	−1	i	−i
1	1	−1	i	−i
−1	−1	1	−i	i
i	i	−i	−1	1
−i	−i	i	1	−1

നാലു് അംഗങ്ങളേയും ഓരോ ലംബകോളത്തിലും, സമാന്തരനിരയിലും എഴുതി അവയെ പരസ്പരം വജ്രഗുണനം ചെയ്താണു് ഗുണനപ്പട്ടികയുണ്ടാക്കുന്നതു്. മുൻപറഞ്ഞ നാലു നിബന്ധനകളും ഈ ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെട്ട അംഗങ്ങളും എങ്ങനെ അനുസരിക്കുമെന്നു നോക്കാം:

1. പട്ടിക നോക്കിയാൽ ഒന്നാമത്തെ നിയമം—രണ്ടംഗങ്ങളുടെ ഗുണനഫലം ഗ്രൂപ്പിലെ ഒരംഗം ആയിരിക്കും എന്നതു്—പാലിക്കപ്പെട്ടന്നതായിക്കാണാം. വജ്രഗുണനം ചെയ്യെഴുതിയിരിക്കുന്ന സംഖ്യകളെല്ലാം ഗ്രൂപ്പിലെ അംഗങ്ങളും തന്നെയാണു്.

2. സർവസമിക (E) ഈ ഗ്രൂപ്പിനെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം 1 ആണു്. ഗ്രൂപ്പിലെ മറ്റംഗങ്ങളെ ഇതുകൊണ്ടു ഗുണിക്കുമ്പോൾ

$$1 \times -1 = -1 \times 1 = -1 \tag{4.44}$$

$$1 \times i = i \times 1 = i \tag{4.45}$$

$$1 \times -i = -i \times 1 = -i \tag{4.46}$$

3. A (BC) = (AB) C എന്ന സാഹചര്യനിയമവും പാലിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി

$$-1\ (i \times -i) = (-1 \times i)\ (-i) \qquad (4.47)$$

4. പ്രതിലോമനനിയമവും പ്രസ്തുത അംഗങ്ങളും അനുസരിക്കുന്നു.

1 ന്റെ പ്രതിലോമനസംഖ്യ 1
-1 ന്റെ ,, -1
i യുടെ ,, $-i$
$-i$ യുടെ ,, i

കൂടാതെ

$$1 \times 1 = 1\ (= E) \qquad (4.48)$$

$$-1 \times -1 = 1\ (= E) \qquad (4.49)$$

$$i \times -i = 1\ (= E) \qquad (4.50)$$

$$-i \times i = 1\ (= E) \qquad (4.51)$$

അതുകൊണ്ട് 1, -1, i, $-i$ എന്ന നാലു സംഖ്യകളും ഒരു ഗ്രൂപ്പിലെ അംഗങ്ങളാണ്.

4.8 സിമട്രി സംക്രിയകളുടെ ഗുണനഫലം

ഒരു തന്മാത്രയിൽ X എന്ന സംക്രിയ ആദ്യവും Y എന്ന സംക്രിയ രണ്ടാമതും നടത്തുന്നുവെന്നു കരുതുക. ഇവയുടെ ഫലമായി തന്മാത്ര ഒരു നിശ്ചിത വിന്യാസം സ്വീകരിക്കുന്നു. ചിലപ്പോൾ ഒരൊറ്റ സംക്രിയ മാത്രം നടത്തി ഈ രണ്ടു സംക്രിയകളുടെയും ഫലം ഉണ്ടാക്കുവാൻ കഴിയും. അതിനെ Z എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$YX = Z \quad \text{എന്നെഴുതാം} \qquad (4.52)$$

(X–നു ശേഷം Y എന്നു കാണിക്കുവാൻ YX എന്നെഴുതണം)

ഏതൊരു സംക്രിയയാണോ, മറ്റു രണ്ടോ അതിലധികമോ സംക്രിയകളുടെ ഫലം തരുന്നത്, ആ സംക്രിയയെ ഗുണനഫല സംക്രിയ എന്നു വിളിക്കുന്നു.

(x_1, y_1, z_1) എന്ന ബിന്ദുവിനെ ഒരു സംക്രിയ കൊണ്ട് (x_2, y_2, z_2) എന്ന ബിന്ദുവിലേയ്ക്കും വേറൊരു സംക്രിയ കൊണ്ട് (x_3, y_3, z_3) എന്ന ബിന്ദുവിലേയ്ക്കും മാറ്റാമെന്നിരിക്കട്ടെ. ഒറ്റ സംക്രിയ കൊണ്ടുതന്നെ (x_1, y_1, z_1) നെ (x_3, y_3, z_3) യിൽ ആക്കാൻ സാധിച്ചാൽ ആ സംക്രിയയാണ് ഗുണനഫല സംക്രിയ.

ഒരു തന്മാത്രയ്ക്ക് പരസ്പരം ലംബങ്ങളായ രണ്ട് C_2 അക്ഷങ്ങളുണ്ടെങ്കിൽ മൂന്നാമതൊരെണ്ണം കൂടി ഉണ്ടാകുമെന്ന് നമുക്കു തെളിയിക്കാം. രണ്ട് C_2 അക്ഷങ്ങളും x, y ദിശകളിലായിരിക്കട്ടെ. അവയെ തിരിച്ചറിയുവാൻ C_2 (x), C_2 (y) എന്നു വിളിക്കാം. (x_1, y_1, z_1) എന്ന ഒരു ബിന്ദുവിൽ C_2 (x), C_2 (y) എന്ന സംക്രിയകളും ക്രമമായി നടത്തുമ്പോൾ

$$(x_1, y_1, z_1) \longrightarrow C_2(x) = (x_1, -y_1, -z_1) \qquad (4.53)$$

$$(x_1, -y_1, -z_1) \longrightarrow C_2(y) = (-x_1, -y_1, z_1) \qquad (4.54)$$

അതായത് രണ്ടു സംക്രിയകളുടേയും ഫലമായി (x_1, y_1, z_1) എന്ന ബിന്ദു $(-x_1, -y_1, z_1)$ ആകുന്നു. പക്ഷേ (x_1, y_1, z_1) എന്ന ബിന്ദു $C_2(z)$ എന്ന ഒരൊറ്റ സംക്രിയ മാത്രം നടത്തുമ്പോഴും

$$(x_1, y_1, z_1) \longrightarrow C_2(z) = (-x_1, -y_1, z_1) \tag{4.55}$$

ഇതിൽനിന്നും

$$C_2(y)\, C_2(x) = C_2(z) \tag{4.56}$$

എന്നു ലഭിക്കുന്നു. ഇവിടെ ഒരു കാര്യം വ്യക്തമാണ്. ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തമനുസരിച്ച് രണ്ടംഗങ്ങളുടെ ഗുണനഫലം അതേ ഗ്രൂപ്പിലെ ഒരംഗമായിരിക്കേണ്ടതിനാൽ, $C_2(x)$, $C_2(y)$ എന്നിവ രണ്ടംഗങ്ങളാണെങ്കിൽ അവയുടെ ഗുണനഫലം ആയ $C_2(z)$ കൂടി നിലനിൽക്കേണ്ടിവരും.

4.9 സിമട്രി പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പുകൾ

ഒരു തന്മാത്രയ്ക്ക് പലപ്പോഴും ഒന്നിലധികം സിമട്രി അംഗങ്ങളുണ്ടാകും. ഇവ ഏതെന്നറിഞ്ഞാൽ, ഓരോന്നും ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്ന സംക്രിയകളുടെ ഒരു ലിസ്റ്റ് തയ്യാറാക്കാൻ കഴിയും. തന്മാത്രയുടെ എല്ലാ സിമട്രി സംക്രിയകളും അറിഞ്ഞുകഴിഞ്ഞാൽ ഒരു ഗ്രൂപ്പിനു ബാധകമായിരിക്കുന്ന നിബന്ധനകളെല്ലാം ഇവിടേയും പാലിക്കപ്പെടുന്നുണ്ടോ എന്നു പരിശോധിക്കാം.

ഒരു തന്മാത്രയുടെ സംപൂർണ സംക്രിയകം എന്നാൽ എന്താണെന്ന് ആദ്യം വിവരിക്കാം. ഏതെങ്കിലും രണ്ടു സംക്രിയകളുടെ ഗുണനഫലം, ആ സംക്രിയകളുൾപ്പെടുന്ന സമുച്ചയത്തിലെ ഒരു സംക്രിയ തന്നെ ആയിരിക്കുമെന്നു നമുക്കറിയാം. സമപ്രതലീയമായ AB_3 തന്മാത്രയുടെ സംക്രിയാ സമുച്ചയം ഉദാഹരണമായിട്ടെടുക്കാം. $E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h$ എന്നീ പ്രതീകങ്ങളാൽ അതിന്റെ സംക്രിയകളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു (ചിത്രം 4.18 നോക്കുക).

4.18-ാം ചിത്രത്തിലെ (a) എന്ന വിന്യാസത്തിൽ C_3, σ_v എന്നീ സംക്രിയകളുടെ തുടർച്ചയായി നടത്തിക്കിട്ടുന്ന ഗുണനഫലമാണ് (c). (a) വിന്യാസത്തിൽ C_2' എന്ന സംക്രിയ നടത്തുമ്പോഴും (c) തന്നെ ലഭിക്കുന്നതിനാൽ

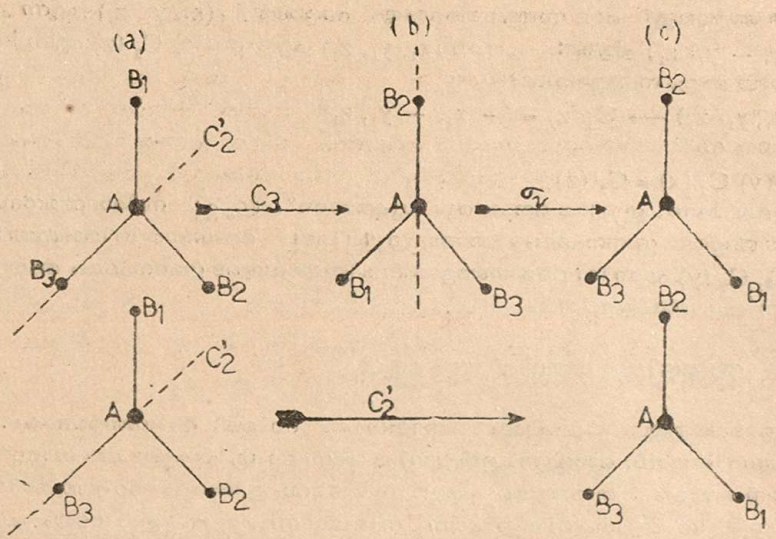
$$\sigma_v\, C_3 = C_2' \tag{4.57}$$

എന്നു കിട്ടുന്നു. ഇതുപോലെ തന്നെ മറ്റു ഏതെങ്കിലും രണ്ടു സംക്രിയകളുടെ നടത്തിയാലും അവയുടെ ഗുണനഫലം, സമുച്ചയത്തിലെ ഒരംഗത്തോട് സമമായിരിക്കുമെന്ന് ആലോചിച്ചാൽ മനസ്സിലാക്കാവുന്നതേയുള്ളൂ.

E, സമുച്ചയത്തിലെ ഒരംഗമാകുമെന്ന നിയമം ഇവിടെയും ബാധകമാണ്. മുൻ ഉദാഹരണത്തിലെ തന്നെ C_3, σ_v എന്നിവയുടെ പകരം σ_v, C_3 എന്ന ക്രമത്തിൽ സംക്രിയ നടത്തിയാലും ഫലത്തിൽ വ്യത്യാസം വരുന്നില്ല. ഗുണനഫലം സാഹചര്യനിയമവും അനുസരിക്കുമെന്ന് എളുപ്പം തെളിയിക്കാം.

ഓരോ അംഗത്തിനും അതിനേറ്റതായ പ്രതിലോമന അംഗം ഇവിടെയും കാണാം. σ യുടെ പ്രതിലോമന അംഗം σ തന്നെ ($\sigma \times \sigma = E$).

$$C_n^m \times C_n^{n-m} = C_n^n = E \tag{4.58}$$



ചിത്രം 4.18

ആകയാൽ C_n^m ന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം C_n^{n-m} ആയിരിക്കും.

S_n^m എന്ന വിഷമ-ഭ്രമണം ഒരു തന്മാത്രയ്ക്കുണ്ടെങ്കിൽ അതിന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം n, m എന്ന സംഖ്യകളും ഒറ്റയോ ഇരട്ടയോ എന്നതിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും.

n ഇരട്ടയെങ്കിൽ S_n^m – ന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം = S_n^{n-m}

(m ഒറ്റയോ ഇരട്ടയോ ആകാം).

n ഒറ്റയും m ഇരട്ടയും ആകുമ്പോൾ $S_n^m = C_n^m$ ആണെന്നുള്ളതുകൊണ്ട് S_n^m ന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം C_n^{n-m} തന്നെയായിരിക്കും.

n, m എന്നിവ രണ്ടും ഒറ്റ സംഖ്യയാകുമ്പോൾ $S_n^m = C_n^m \sigma$. അതുകൊണ്ട് S_n^mന്റെ പ്രതിലോമന അംഗം $C_n^{n-m} \sigma = C_n^{2n-m} \sigma = S_n^{2n-m}$ ആയിരിക്കും.

സംപൂർണ സിമട്രി സംക്രിയകളും ഒരു ഗ്രൂപ്പിനെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നതുകൊണ്ട്, തന്മാത്രകൾക്ക് ഘടനയിലുള്ള വ്യത്യാസം അടിസ്ഥാനമാക്കി വിവിധ ഗ്രൂപ്പുകളും ഉണ്ടാക്കുവാൻ സാധിക്കും. ഷോയൻഫ്ളെയ്സ് (Schoenflies) എന്ന

ഗണിത ശാസ്ത്രജ്ഞൻ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പേരുകളാണ് ഇന്ന് സാർവത്രികമായി അംഗീകരിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളത്.

തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം സിമട്രി ഗ്രൂപ്പുകളെ പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പുകൾ എന്നും വിളിക്കാറുണ്ട്. സിമട്രി സംക്രിയകൾ കൊണ്ട് സ്ഥാനാന്തരം സംഭവിക്കാത്ത ഒരു ബിന്ദുവിൽ എല്ലാ സിമട്രി അംഗങ്ങളും സന്ധിക്കുന്നതു കൊണ്ടാണ് ഈ പേരുണ്ടായത് (ക്രിസ്റ്റലുകളുടെ ഗ്രൂപ്പുകളിൽ രേഖാചലനങ്ങൾ അടങ്ങിയ സംക്രിയകൾകൂടി ഉൾപ്പെടുന്നതു കൊണ്ട് അവയെ സ്പേസ് ഗ്രൂപ്പുകൾ എന്നു വിളിക്കുന്നു).

E മാത്രം സിമട്രി അംഗമായി വരുന്ന തന്മാത്രകളുണ്ട്. അവയെ ഒന്നാം ഓർഡറിലുള്ള C_1 ഗ്രൂപ്പിൽ ആണ് ഷോയൻ ഫ്ളെയ്സ് ഉൾപ്പെടുത്തിയിട്ടുള്ളത്.

ഒരു പ്രതലം മാത്രം അംഗമായിട്ടുള്ള തന്മാത്രകൾക്ക് σ, σ^2 $(=E)$ എന്ന രണ്ട് സംക്രിയകൾ നടത്താം. അവയുടെ ഓർഡർ 2 ആയിരിക്കും. C_s എന്ന പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പിൽ അത്തരം തന്മാത്രകളെ ഉൾപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു.

പ്രതിലോമന കേന്ദ്രം മാത്രമാണ് ഒരു തന്മാത്രയുടെ സിമട്രി അംഗമെങ്കിൽ i, i^2 $(=E)$ എന്ന രണ്ട് സംക്രിയകൾ അവശ്യമുണ്ടാകും. C_i എന്ന പ്രസ്തുത ഗ്രൂപ്പിൻെറ ഓർഡറും 2 തന്നെ.

അടുത്തതായി C_n, C_n^2, C_n^3, ... C_n^n എന്നിപ്രകാരം n സംക്രിയകൾ ഉള്ള ഒരു തന്മാത്രയുടെ കാര്യം എടുക്കാം. ഒരു C_n അക്ഷമാണിതിൻെറ സിമട്രി അംഗം. C_n എന്ന ചാക്രിക (Cyclic) ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെടുന്ന അതിൻെറ ഓർഡർ n ആയിരിക്കും.

വിഷമ-അക്ഷമാണ് ഒരു തന്മാത്രയുടെ സിമട്രി അംഗമെങ്കിൽ (S_n), n-ൻെറ മൂല്യം ഒറ്റയോ ഇരട്ടയോ എന്നു കൂടി അറിയണം. ഇരട്ടയെങ്കിൽ E, S_n, $C_{\frac{n}{2}}$, S_n^3, ... S_n^{n-1} എന്നീ n സംക്രിയകൾ നടത്താൻ കഴിയുമല്ലോ. പ്രസ്തുത ഗ്രൂപ്പിനെ S_n എന്നു തന്നെ വിളിക്കുന്നു. $S_2 = i$ എന്ന് മുമ്പു തന്നെ നാം തെളിയിച്ചു കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. അതുകൊണ്ട് S_2 ഗ്രൂപ്പിനെ C_i എന്നും വിളിക്കാം. n ഒറ്റ സംഖ്യയാകുമ്പോൾ S_n എന്ന സിമട്രി അംഗം മുഖാന്തരം 2n സംക്രിയകൾ നടത്താം. σ_h, C_n എന്നിവയുടെ സഹായത്തോടെയാണിതു സാധിക്കുന്നത്. ഈ ഗ്രൂപ്പിനെ C_{nh} എന്നു പറയുന്നു. σ_h ഒരു തിരശ്ചീന പ്രതലത്തെയാണ് പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നത്.

ഒരു സിമട്രി അംഗം മാത്രമുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളെപ്പറ്റി മാത്രമാണ് ഇതുവരെ വിവരിച്ചത്. ഒന്നിൽക്കൂടുതൽ സിമട്രി അംഗങ്ങളുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളെ താഴെ വിവരിക്കുന്നു.

ഒരു C_n അക്ഷവും അതിനു ലംബമായ രണ്ട് C_2 അക്ഷങ്ങളും ഒരു തന്മാത്രയ്ക്കുണ്ടെങ്കിൽ അതിൽ n എണ്ണം C_2 അക്ഷങ്ങളും ആ തന്മാത്രകൾക്കുണ്ടായിരിക്കും. E, C_n, C_n^2, ... C_n^{n-1} എന്ന n സംക്രിയകളും n എണ്ണങ്ങളുള്ള C_2 സംക്രിയകളും ഒരു ഗ്രൂപ്പിലെ മുഴുവൻ അംഗങ്ങളേയും പ്രതിനിധീകരിച്ചാൽ പ്രസ്തുത ഗ്രൂപ്പിനെ D_n എന്നു പറയുന്നു.

ഒരു C_n അക്ഷത്തിനു ലംബമായ സിമട്രി പ്രതലത്തെ σ_h എന്നും, അക്ഷം ഉൾക്കൊള്ളുന്ന പ്രതലത്തെ σ_v എന്നും സൗകര്യത്തിനുവേണ്ടി നമുക്കു വിളിക്കാം (σ_v തന്നെ ദ്വിതല പ്രതലം ആണെങ്കിൽ σ_d എന്നും പറയാറുണ്ട്). C_n അക്ഷത്തോടു

ഒരു σ_h കൂടി ഉൾപ്പെടുത്തിയെന്നിരിക്കട്ടെ. ഇതുകൊണ്ട് C_n , C_n^2 , C_n^3 ..... C_n^{n-1} , E എന്ന n സംക്രിയകൾക്ക പുറമെ $\sigma_h C_n$, $\sigma_h C_n^2$, $\sigma_h C_n^3$,.... $\sigma_h C_n^{n-1}$, $\sigma_h E$ എന്ന n സംക്രിയകൂടി ഉൾക്കൊള്ളിക്കേണ്ടി വരുന്നു. ഇപ്രകാരം ലഭിക്കുന്ന 2n സംക്രിയകളുള്ള ഗ്രൂപ്പിനെ C_{nh} എന്നു വിളിക്കുന്നു. σ_v നു പകരം σ_v യാണ് C_n നോടു ചേർക്കുന്നതെങ്കിൽ C_{nv} എന്ന ഗ്രൂപ്പിനു പേർ കൊടുക്കാം.

ഒരു തിരശ്ചീന പ്രതലവും, n ലംബ പ്രതലങ്ങളും (σ_v) C_n നോടു ചേർത്താൽ കിട്ടുന്ന ഗ്രൂപ്പിന്റെ പേർ D_{nh} എന്നാണ്.

ഒരു C_n അക്ഷവും, n, C_2 അക്ഷങ്ങളുമുള്ള ഒരു തന്മാത്രയ്ക്ക് അടുത്തടുത്തുള്ള ഓരോ ജോടി C_2 അക്ഷങ്ങളും ഉൾക്കൊള്ളുന്ന കോണിനെ സമഭാഗം ചെയ്യുന്ന ഒരു സെറ്റ് σ_d പ്രതലങ്ങളും കൂടി ഉണ്ടായിരുന്നാൽ പ്രസ്തുത തന്മാത്ര D_{nd} എന്ന ഗ്രൂപ്പിൽ പെട്ടതായിരിക്കും. D_{nd} ഗ്രൂപ്പിനു് ആകെ 4 n സംക്രിയകൾ ഉണ്ടായിരിക്കും.

4.10 പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പുകൾ

ഇതുവരെ C_1 , C_s , C_i , C_n , S_n , D_n , C_{nh} , C_{nv} , D_{nh} , D_{nd} എന്നിങ്ങനെ 10 ഗ്രൂപ്പുകളെയാണ് നാം ക്രമമായി വിവരിച്ചത്. ചില തന്മാത്രകൾ ഇവയിലൊന്നും പെടുന്നില്ല. രേഖീയ തന്മാത്രകൾ ഉദാഹരണമാണ്. അക്ഷത്തിനു ലംബമായ സിമട്രി പ്രതലങ്ങളൊന്നുമില്ലാത്ത രേഖീയ തന്മാത്രകളെ $C_{\infty v}$ എന്നും, ലംബമായ സിമട്രി പ്രതലം ഉള്ളവയെ $D_{\infty h}$ എന്നും വിളിക്കപ്പെടുന്ന പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പുകളിൽ പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു.

മറ്റൊരു പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പാണ് ഘന–ഗ്രൂപ്പ്. അനേകജാതി ഘന–ഗ്രൂപ്പുകളുണ്ടാകാമെങ്കിലും നാം ഇവിടെ ടെട്രാഹെഡ്രൽ, ഒക്റ്റാഹെഡ്രൽ എന്നിവയുള്ള ഗ്രൂപ്പുകളും മാത്രമേ വിവരിക്കുന്നുള്ളൂ. ഈ രണ്ടു രൂപങ്ങളും ഒരു ഘനിക (Cube) യിൽ ഉൾക്കൊള്ളിക്കാൻ കഴിയും.

ഒരു ടെട്രാഹെഡ്രൽ തന്മാത്രയുള്ള സിമട്രി അംഗങ്ങൾ താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

1) x, y, z ദിശകളിലുള്ള മൂന്ന് S_4 അക്ഷങ്ങൾ. ഇവ ഓരോന്നും S_4 , S_4^2 ($= C_2$) S_4^3 എന്നീ സംക്രിയകളുണ്ടാക്കുന്നു.

2) x, y, z ദിശകളുമായി യോജിക്കുന്ന മൂന്ന് C_2 അക്ഷങ്ങൾ (ഇവ ഓരോന്നും ഉണ്ടാക്കുന്ന സംക്രിയകൾ തന്നെ S_4 – ഉം ഉണ്ടാക്കുന്നതാണ്).

3) ഒരു ശിഖരത്തിലും, അതിന്റെ എതിർവശത്തിന്റെ മധ്യത്തിൽ കൂടിയും പോകുന്ന നാല് C_3 അക്ഷങ്ങൾ (ഇവയോരോന്നും C_3 , C_3^2 എന്ന രണ്ടു സംക്രിയകളെ ജനിപ്പിക്കുന്നു).

4) ഓരോ പ്രതിഫലന സംക്രിയവീതം നടത്താവുന്ന ആറു സിമട്രി പ്രതലങ്ങൾ.

ആറ് S_4 , മൂന്ന് C_2 , എട്ട് C_3 , ആറ് σ, ഒരു സർവസമം (E) എന്നിങ്ങനെ ആകെ 24 സംക്രിയകൾ നടത്താൻ കഴിയുന്ന ടെട്രാഹെഡ്രൽ ഗ്രൂപ്പിനെ T_d എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഒരു ക്രമ ഒക്റ്റാഹെഡ്രൽ തന്മാത്രയ്ക്ക് മൂന്ന് S_4 അക്ഷങ്ങൾ, മൂന്ന് C_2 അക്ഷങ്ങൾ, മൂന്ന് C_4 അക്ഷങ്ങൾ, ആറ് C'_2 അക്ഷങ്ങൾ, നാല് S_6 അക്ഷങ്ങൾ,

നാലു് C_3 അക്ഷങ്ങളും, ഒരു പ്രതിലോമനകേന്ദ്രവും, നന്നാലു ശീഖരങ്ങളിലൂടെ കടന്നു പോകുന്ന മൂന്നു സിമട്രി പ്രതലങ്ങളും (σ), രണ്ടു വിപരീത എഡ്ജു (edge) കളെ സമഭാഗം ചെയ്യുന്നതും, രണ്ടു് ശീഖരങ്ങളിൽക്കൂടി കടന്നുപോകുന്നതുമായ ആറു് സിമട്രിപ്രതലങ്ങളും (σ'), ഒരു സർവസമ—അംഗം (E) എന്നിതുയും സിമട്രി അംഗങ്ങളും. അവയ്ക്കില്ലാത്തിനു കൂടി 48 സിമട്രി സംക്രിയകളുമുണ്ടായിരിക്കും. ഈ വിശേഷതകളുള്ള ഗ്രൂപ്പിനെ O_h എന്നു വിളിക്കുന്നു.

ഇവയ്ക്കു പുറമേ C_2, C_4, C_5, i, σ എന്നീ സിമട്രി അംഗങ്ങളുള്ളതും ആകെ 120 സിമട്രി സംക്രിയകളും നടത്താൻ കഴിയുന്നതുമായ ചുരുക്കം ചില തന്മാത്രകളുണ്ടു്. അവ I_h എന്ന പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പിൽ പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു.

4.1: സിമട്രിഗ്രൂപ്പുകൾ കണ്ടുപിടിക്കുന്ന രീതി

സാധാരണ തന്മാത്രകളെല്ലാം തന്നെ ഇതേവരെ നാം പറഞ്ഞ പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പുകളിൽ ഒന്നിൽ പെടുന്നവയായിരിക്കും. ഒരു തന്മാത്ര ഏതു പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പിൽ പെടുത്താണെന്നു് തിട്ടമായി പറയണമെങ്കിൽ അതിന്റെ സിമട്രി അംഗങ്ങളും അവകൊണ്ടുള്ള സംക്രിയകളുമെല്ലാം ശരിയായി പഠിച്ചിരിക്കണം. ഏതെങ്കിലും സിമട്രി അംഗങ്ങളും നമ്മുടെ ശ്രദ്ധയിൽപെടാതെ പോയാൽ കാര്യമെല്ലാം കുഴപ്പത്തിലാകുമെന്നതുകൊണ്ടു് സൂക്ഷ്മവും ശ്രദ്ധാപൂർവവുമായ വിചിന്തനം ഇക്കാര്യത്തിൽ കൂടിയേ കഴിയൂ. സാമാന്യമായി ചെയ്യുനോക്കാവുന്ന ചില മാർഗങ്ങളാണു് ഇവിടെ നിർദ്ദേശിക്കുന്നതു്.

1. ആദ്യമായി തന്മാത്ര T_d, O_h, I_h, $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ തുടങ്ങിയ പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പുകളിൽപ്പെടാൻ സാദ്ധ്യതയുണ്ടോ എന്നു നോക്കുക ($C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ എന്ന ഗ്രൂപ്പുകളും രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്കു മാത്രമേ ബാധകമാകൂ). സിമട്രി വളരെയധികമുള്ള ഏതാദ്യശ തന്മാത്രകളെ എളുപ്പം തിരിച്ചറിയുവാൻ കഴിയും.

2. പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പുകളിൽ ഉൾപ്പെട്ടുന്നില്ലെങ്കിൽ അടുത്തതായി ചെയ്യേണ്ടതു് ഏതെങ്കിലും സമ—അക്ഷങ്ങളും തന്മാത്രക്കുണ്ടോ എന്നു നോക്കുകയാണു്. ഒരു സിമട്രി പ്രതലം മാത്രമേ ആകെ കാണാൻ സാധിക്കുന്നുള്ളു എങ്കിൽ തന്മാത്ര C_s ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെട്ടതാവും. പ്രതിലോമനകേന്ദ്രം മാത്രമാണു് സിമട്രി അംഗമെങ്കിൽ ഗ്രൂപ്പു് C_i. ഒരു സിമട്രിയുമില്ലെങ്കിൽ തീർച്ചയായും C_1 ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെടുന്നു.

3. ഒന്നോ അതിലധികമോ സിമട്രി അക്ഷങ്ങളും കണ്ടുപിടിക്കാൻ നമുക്കു കഴിഞ്ഞാൽ അതിലേതാണു് ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓർഡറിലുള്ളതു് എന്നു് പരിശോധിക്കുക. C_n ആണു് നാം കണ്ട അക്ഷമെങ്കിൽ അതിനോടു ചേർന്നു് ഒരു S_{2n} കൂടിയുണ്ടോ എന്നു പരീക്ഷിക്കണം. S_{2n} കാണാൻ സാധിച്ചെന്നിരിക്കട്ടെ. i ഒഴികെ വേറേ സിമട്രി അംഗങ്ങളൊന്നുമില്ലെങ്കിൽ തന്മാത്ര S_n ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെടുന്നു.

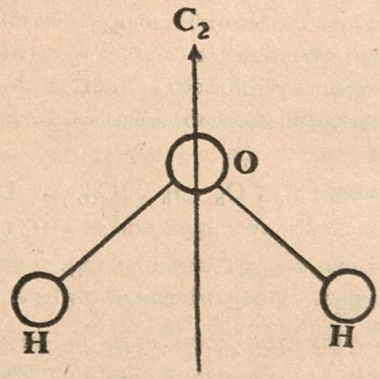
4. C_n അക്ഷവും അതിനു ലംബമായൊരു പ്രതലത്തിൽ n, C_2 അക്ഷങ്ങളുമാണുള്ളതെങ്കിൽ D_n*, D_{nh}, D_{nd} എന്നിവയിലൊന്നായിരിക്കും തന്മാത്രയുടെ ഗ്രൂപ്പു്. അങ്ങനെ കാണാൻ സാധിക്കാത്തപക്ഷം C_n, C_{nh}, C_{nv} എന്നീ ഗ്രൂപ്പുകളിൽപ്പെടുമോ എന്നു നോക്കേണ്ടി വരും.

5. D_n , D_{nh} D_{nd} എന്നിവയിലൊരു ഗ്രൂപ്പിൽ തന്മാത്ര പെടുമെന്നു തീർച്ചയായിക്കഴിഞ്ഞാൽ C_n അക്ഷത്തിനു ലംബമായി ഒരു σ_h കാണുമോ എന്നു തിരക്കുക. ഉണ്ടെങ്കിൽ ഗ്രൂപ്പ് D_{nh} ആണ്. σ_h ഇല്ലാത്ത പക്ഷം C_n അക്ഷത്തിലൂടെ പോകുന്നതും രണ്ടു C_2 അക്ഷങ്ങൾക്കിടയ്ക്കുള്ള കോണ് സമഭാഗം ചെയ്യുന്നതുമായ n, σ_d സ്ഥിതിചെയ്യുന്നുണ്ടോകാം. അങ്ങനെ വന്നാൽ D_{nd} ഗ്രൂപ്പായിരിക്കുമെന്നാപ്പിക്കാം.

6. C_n , C_{nh} , C_{nv} എന്നീ ഗ്രൂപ്പുകളിലൊന്നിൽ തന്മാത്ര പെടുമെന്നു കണ്ടുകഴിഞ്ഞാൽ ആദ്യമായി ഒരു σ_h ഉണ്ടോ എന്നു നോക്കുക. ഉണ്ടെങ്കിൽ ഗ്രൂപ്പ് C_{nh} തന്നെ. n ലംബ പ്രതലങ്ങളും സിമട്രി അംഗങ്ങളായിട്ടുണ്ടെങ്കിൽ C_{nv} ഗ്രൂപ്പിലും, രണ്ടുമില്ലെങ്കിൽ വെറും C_n ഗ്രൂപ്പിലുമായിരിക്കും തന്മാത്രയുടെ സ്ഥാനം.

പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പ് നിർണയത്തിനു സഹായകമാകുന്ന ചില മാതൃകകളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

ഉദാഹരണം 1. H_2O തന്മാത്ര



ചിത്രം 4.19

i) H_2O പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പുകളിലൊന്നും പെടുന്നില്ല. രേഖീയ തന്മാത്രയുമല്ല.

ii) അതിനു ഒരു C_2 അക്ഷമുണ്ട്.

iii) തന്മാത്രയിലെ ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓർഡറിലുള്ള അക്ഷവും C_2 തന്നെ.

iv) H_2O ഇൽ S_4 അക്ഷമില്ല.

v) മുൻപറഞ്ഞ C_2 അക്ഷത്തിനു ലംബമായി മറ്റു C_2 അക്ഷങ്ങളും ഇല്ലാത്തതുകൊണ്ട് C ജാതി പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പിലേ H_2O ഇനു സ്ഥാനമുണ്ടാകൂ.

vi) σ_h ഇല്ലാത്തതുകൊണ്ട് C_{2h} ആവാൻ നിവൃത്തിയില്ല. എന്നാൽ രണ്ടു σ_v ഉള്ളതുകൊണ്ട് പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പ് C_{2v} ആയിരിക്കും.

ഉദാഹരണം 2 NH_3

i) NH_3 തന്മാത്ര രേഖീയമോ പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെട്ടതോ അല്ല (ചിത്രം 4.9 നോക്കുക).

ii) ഏറ്റവും ഉയർന്ന ഓർഡറിലുള്ള അക്ഷം C_3 ആണ്.

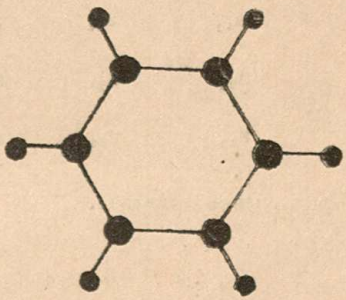
iii) S_6 അക്ഷമില്ല.

iv) C_3 അക്ഷം ലംബമായി C_2 ഇല്ല. അതുകൊണ്ട് NH_3 തന്മാത്ര C ഗ്രൂപ്പുകളിലൊന്നിൽ പെടുന്നു.

v) σ_h ഇല്ലാത്തതിനാൽ C_{3h} ആകാൻ വഴിയില്ല.

vi) പക്ഷേ മൂന്ന് σ_v ഉണ്ട്. അതുകൊണ്ട് ഗ്രൂപ്പ് C_{3v} ആയിരിക്കും.

ഉദാഹരണം 3 C_6H_6



ചിത്രം 4.20

i) C_6H_6 പ്രത്യേക ഗ്രൂപ്പുകളിൽ പെടുന്നില്ല.

ii) തന്മാത്രാ പ്രതലത്തിനു ലംബമായി C_6 അക്ഷമുണ്ട്.

iii) C_6 അക്ഷത്തോട് യോജിക്കുന്ന S_{12} ഇല്ല.

iv) വിപരീത C – C ബന്ധങ്ങളെ സമഭാഗം ചെയ്യുന്ന മൂന്ന് C_2' അക്ഷങ്ങളും വിപരീത H-C....C-H രേഖകളിലൂടെ പോകുന്ന മൂന്ന് C_2'' അക്ഷങ്ങളും ഉൾപ്പെടെ ആകെ ആറ് C_2 അക്ഷങ്ങളുള്ളതിനാൽ തന്മാത്ര D ഗ്രൂപ്പുകളിലൊന്നിൽ പെടുന്നു.

v) C_6 അക്ഷത്തിനു ലംബമായി ഒരു സിമട്രി പ്രതലമുണ്ട്. അതിനാൽ പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പ് D_{6h} ആണ്.

4.12 മട്രിക്സുകളും രൂപാന്തരണവും

സിമട്രി സംക്രിയകളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതു് പലപ്പോഴും മട്രിക്സുകളുടെ സഹായത്തോടെയാണെന്നതിനാൽ, മട്രിക്സുകളുടെ പ്രത്യേകതകളും മനസ്സിലാക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ദീർഘചതുരാകൃതിയിൽ ക്രോഡീകരിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന സംഖ്യകളുടെ സമൂഹത്തിനാണ് മട്രിക്സ് എന്നു പറയുന്നതു്. ഒരു മാതൃകാ മട്രിക്സ് താഴെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

$$\begin{bmatrix} 1 & 4 & 3 \\ 5 & 6 & 2 \\ 0 & 5 & 6 \\ 8 & 8 & 9 \end{bmatrix}$$

സംഖ്യകൾക്കു പകരം അക്ഷരങ്ങളും ചിലപ്പോൾ ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. എങ്ങനെയെന്നാൽ

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \end{bmatrix}$$

ഈ മടിക്കിനെ $[a_i]$ എന്ന ചുരുക്കിയെഴുതാം.

$[a_{i.}]$ എന്ന മടിക്കിൽ

a_{11}
a_{21}
a_{31}

തുടങ്ങിയ 4 കോളങ്ങളും

a_{11} a_{12} a_{13} a_{14}

തുടങ്ങിയ 4 സമാന്തര നിരകളും ഉണ്ട്. m സമാന്തര നിരകളും n കോളങ്ങളുമുള്ള മടിക്കിന്റെ ഒരു അംഗമാണ് $a_{mn.}$ $m = n$ ആകുമ്പോൾ ഒരു സമചതുര മടിക്ക് ലഭിക്കുന്നു. മടിക്സുകളുടെ സങ്കലനം, വ്യവകലനം, ഗുണനം, ഹരണം എന്നിവ മടിക്ക് ടെക്സ്റ്റ്ബുക്കുകൾ നോക്കി വിശദമായി പഠിക്കാൻ സാധിക്കുന്നതിനാൽ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നില്ല.

A എന്ന ഒരു മടിക്കിനെ B എന്ന വേറൊരു മടിക്സുകൊണ്ട് എല്ലായ്പോഴും ഗുണിക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല. A എന്ന ഒരു മടിക്കിനെ B എന്ന ഒരു മടിക്സുകൊണ്ട് ഗുണിക്കണമെങ്കിൽ A യുടെ കോളങ്ങളുടെ എണ്ണം B യുടെ സമാന്തരനിരകളോടൊപ്പമാകണം. അതായത് ഒരു $(m \times n)$ മടിക്സും, വേറൊരു $(n \times k)$ മടിക്സും തമ്മിൽ മാത്രമേ ഗുണിക്കാൻ സാധിക്കൂ. (k യുടെ മൂല്യം ഏതു മാകാം). A, B എന്ന മടിക്സുകളുടെ ഗുണനഫലം C എന്ന ഒരു മടിക്കാണെങ്കിൽ C യുടെ ഓരോ അംഗത്തേയും (i, l ഒരു അംഗത്തിന്റെ സ്ഥാനം സൂചിപ്പിക്കുന്നു.)

$$C_{il} = \sum_{p} a_{ip}\, b_{pl} \qquad (4.59)$$

എന്ന സമവാക്യമുപയോഗിച്ചു കണ്ടുപിടിക്കാം.

ബ്ലോക്ക് മടിക്സുകൾ

താഴെ P , Q എന്ന രണ്ട് മടിക്സുകൾ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$P = \left[\begin{array}{cc|cc|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 \end{array}\right]$$

$$Q = \left[\begin{array}{cc|cc|ccc} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{array}\right]$$

ഈ മടിക്സുകൾ പരിശോധിച്ചാൽ അവയുടെ കർണത്തോട് ചേർന്ന മുന്നു ചതുര മടിക്സ് ഖണ്ഡങ്ങളിൽ മാത്രമേ പൂജ്യത്തിൽ നിന്നു വിഭിന്നമായ സംഖ്യകൾ ഉള്ളൂ എന്നു മനസ്സിലാക്കാം. ഇത്തരം ബ്ലോക്ക് മടിക്സുകളെ ഗുണിക്കേണ്ടിവരുമ്പോൾ തുല്യസ്ഥാനങ്ങളിലുള്ള ബ്ലോക്കുകളെ പ്രത്യേകം പ്രത്യേകമായി ഗുണിച്ചെഴുതിയാൽ മതിയാകും.

4.13 മടിക്സുകളുടെ കാരക്ടർ

ഒരു സമചതുര മടിക്സിന്റെ കർണത്തിൽക്കിടക്കുന്ന സംഖ്യകളുടെ ആകെത്തുകയ്ക്ക് അതിന്റെ കാരക്ടർ എന്നു പറയുന്നു. A ഒരു സമചതുര മടിക്സും, a_{11} ,

a_{12} , ... a_{22} , ... തുടങ്ങിയവ A എന്ന സമചതുര മടിക്സിന്റെ അംഗങ്ങളും ആണെങ്കിൽ, അതിന്റെ കാരക്ടർ (χ)

$$\chi_A = \sum_j a_{jj} \qquad (4.60)$$

എന്നെഴുതാം. അനുബദ്ധ (conjugate) ങ്ങളായ മടിക്സുകളുടെ കാരക്ടറുകൾ എപ്പോഴും തുല്യങ്ങളായിരിക്കുമെന്നും നമുക്ക് തെളിയിക്കാം. R , P എന്നിവ രണ്ട് അനുബദ്ധ മടിക്സുകളാണെങ്കിൽ,

$R = Q^{-1} PQ$ എന്ന സമീകരണം

അനുസരിക്കത്തക്ക Q മടിക്സ് കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ സാധിക്കും (Q–വിന്റെ പ്രതിലോമ മടിക്സാണ് Q^{-1}. അതുകൊണ്ട് $QQ^{-1} = Q^{-1}Q = E$).

$$R = Q^{-1} P Q \text{ എങ്കിൽ} \qquad (4.61)$$

$$\chi_R = \chi(Q^{-1}PQ)$$

$$= \chi(Q^{-1}P)Q = \chi_Q(Q^{-1}P)$$

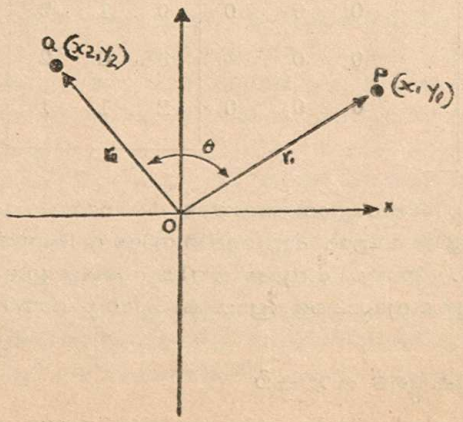
($\chi_{AB} = \chi_{BA}$ എന്ന മടിക്സ് നിബന്ധനയനുസരിച്ച്)

$$= \chi_{(QQ^{-1})P} \qquad (4.62)$$

$QQ^{-1} = E$ ആകയാൽ

$$\chi_R = \chi_P \qquad (4.63)$$

4.14 ജ്യാമിതീയ രൂപാന്തരണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന മടിക്സുകൾ



ചിത്രം 4.21

ജ്യാമിതീയ രൂപാന്തരണങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനു് മടിക്സുകം ഉപയോഗിക്കുന്നതു് വളരെ സൗകര്യപ്രദമായിരിക്കും. ഉദാഹരണത്തിനു് (x, y) പ്രതലത്തിൽ കിടക്കുന്ന P എന്ന ഒരു ബിന്ദു സങ്കൽപിക്കുക. അതിന്റെ നിർദേശാങ്കങ്ങൾ $(x_1\ y_1)$ ആയിരിക്കട്ടെ. ചിത്രം 4.21 നോക്കുക. P എന്ന ബിന്ദുവിലേയ്ക്കു് മൂലകേന്ദ്രത്തിൽ നിന്നുള്ള ദൂരം r_1 ആണു്. r_1 എന്ന വെക്ടറിനെ θ ഡിഗ്രി തിരിക്കുമ്പോൾ കിട്ടുന്ന വെക്ടർ r_2 ആയിരിക്കട്ടെ. തിരിക്കലിനു ശേഷം P എന്ന ബിന്ദു Q വിൽ എത്തുന്നു. Q വിന്റെ സ്ഥാനം $(x_1\ y_1)$, θ എന്നിവയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഈ ബന്ധം എന്താണെന്നു് നമുക്കു് അടുത്തതായി പരിശോധിക്കാം. r_1 ന്റെ x ഘടകമായ x_1, θ ഡിഗ്രി തിരിയുന്നതിന്റെ ഫലമായി x^1 എന്ന പുതിയൊരു വെക്ടർ സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നതായി സങ്കൽപിച്ചാൽ അതിന്റെ തന്നെ x, y ഘടകങ്ങൾ യഥാക്രമം $x_1 \cos\theta$, $x_1 \sin\theta$ ആയിരിക്കുമല്ലോ. അതുപോലെ തന്നെ r_1 ന്റെ y ഘടകമായ y_1 തിരിച്ചലിനു ശേഷം y^1 എന്ന പുതിയൊരു വെക്ടറാകും. അതിന്റെ x ഘടകം $-y_1 \sin\theta$ യും y ഘടകം $y_1 \cos\theta$ യും ആയിരിക്കും. വെക്ടർ ഗണനമനുസരിച്ചു് Q വിന്റെ സ്ഥാനം

$$x_2 = x_1 \cos\theta - y_1 \sin\theta \tag{4.64}$$

$$y_2 = x_1 \sin\theta + y_1 \cos\theta \tag{4.65}$$

എന്ന സമീകരണങ്ങൾ കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം. രൂപാന്തരണം സൂചിപ്പിക്കാൻ മടിക്സാണു് ഉപയോഗിക്കുന്നതെങ്കിൽ മുൻസമീകരണങ്ങളെ

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} \tag{4.66}$$

എന്നെഴുതാം. r_1 എന്ന വെക്ടറിനെ (x z) പ്രതലത്തിൽ പ്രതിഫലിപ്പിക്കുമ്പോൾ കിട്ടുന്ന നിർദേശാങ്കങ്ങൾ

$$x_3 = x_1 + 0 \times y_1 \tag{4.67}$$

$$y_3 = 0 \times x_1 - y_1 \tag{4.68}$$

അഥവാ

$$\begin{bmatrix} x_3 \\ y_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} \tag{4.69}$$

r_2 എന്ന വെക്ടറിനെ (xz) പ്രതലത്തിൽ പ്രതിഫലിപ്പിക്കുമ്പോൾ അതുപോലെ തന്നെ

$$x_4 = x_1 \cos\theta - y_1 \sin\theta \tag{4.70}$$

$$y_4 = x_1 \sin\theta - y_1 \cos\theta \tag{4.71}$$

മടിക്സ് രൂപത്തിലാക്കുമ്പോൾ

$$\begin{bmatrix} x_4 \\ y_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ -\sin\theta & -\cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} \tag{4.72}$$

r_1 എന്ന വെക്ടറിനെ θ ഡിഗ്രി തിരിച്ച ശേഷം (xz) പ്രതലത്തിൽ പ്രതിഫലനം നടത്തുമ്പോളുണ്ടാകുന്ന രൂപാന്തരണം സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനു്

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ -\sin\theta & -\cos\theta \end{bmatrix}$$

എന്ന മടിക്കു് ഉപയോഗിച്ചാൽ മതി

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}; \quad \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$$ ഇവ തമ്മിൽ ഗുണിക്കുമ്പോഴും

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ -\sin\theta & -\cos\theta \end{bmatrix}$$ തന്നെ ലഭിക്കുമെന്നു് ഓർക്കുക.

ഈ ഉദാഹരണങ്ങളിൽ നിന്നൊരു കാര്യം വ്യക്തമാകുന്നു. ഓരോ സംക്രിയയേയും സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനു് ഓരോ മടിക്കു് നമുക്കുപയോഗിക്കാം. ഇത്തരം മടിക്കു്സുകളും തമ്മിൽ ഗുണിച്ചു കിട്ടുന്ന ഫലം നാം നടത്തിയ രൂപാന്തരണങ്ങളുടെയെല്ലാം ആകത്തുകയെ സൂചിപ്പിക്കുക കൂടി ചെയ്യും.

4.15 ഗ്രൂപ്പിന്റെ ചിത്രണം

തന്മാത്രകളെ അവയുടെ സിമട്രി അടിസ്ഥാനമാക്കി പല ഗ്രൂപ്പുകളായി തിരിക്കാമെന്നു് നമുക്കറിയാം. ഒരു ഗ്രൂപ്പിനു തന്നെ അനേകം സംക്രിയകളും നടത്താനും സാധിക്കും. C_{2v} ഗ്രൂപ്പിൽത്തന്നെ E, C_2, σ_v, σ_v' എന്നിങ്ങനെ നാലുതരം സംക്രിയകളുണ്ടാകുമല്ലോ. ഓരോ സംക്രിയയും ചിത്രണം ചെയ്യാൻ ഓരോ മടിക്കിന്റെ സഹായം തേടേണ്ടി വരും. എല്ലാ സംക്രിയകൾക്കും മടിക്കുസുകളും തയാറായിക്കഴിഞ്ഞാൽ അവയെ ഗ്രൂപ്പിന്റെ ചിത്രണമടിക്കുസുകളെന്നു വിളിക്കുന്നു.

C_{2v} ഗ്രൂപ്പിനെത്തന്നെ എങ്ങനെ ചിത്രണം ചെയ്യാമെന്നു നോക്കാം. C_2 അക്ഷം z ദിശയിലാണെന്നും, σ_v, σ_v' എന്നിവ യഥാക്രമം (x z) , (y z) പ്രതലങ്ങളിലാണെന്നും വന്നാൽ ഏതെങ്കിലും ഒരു ബിന്ദുവിനു് സംക്രിയയുടെ ഫലമായി ഉണ്ടാകുന്ന രൂപാന്തരണം കാണിക്കുവാനുള്ള മടിക്കുസുകൾ താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

$$E \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$C_2 \longrightarrow \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v \longrightarrow \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v' \longrightarrow \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

C_{2v} ഗ്രൂപ്പിനെ ചിത്രണം ചെയ്യുവാൻവേണ്ടി ഏതെങ്കിലുമൊരു ബിന്ദുവിന്റെ രൂപാന്തരണം കണക്കിലെടുത്തുകൊണ്ട് സൃഷ്ടിക്കാവുന്ന കുറെ മടിക്സുകളാണ് ഇവിടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതെങ്കിലും, C_{2v} ഗ്രൂപ്പിനു് ഈ ഒരു ചിത്രണം മാത്രമേയുള്ള എന്നു ധരിക്കുന്നതു തെറ്റായിരിക്കും. H_2O തന്മാത്രയിൽത്തന്നെ ഓരോ അണുവിലും മൂന്നു് മാത്രാ വെക്ടറുകൾ (unit vectors) വീതം x, y, z ദിശകളിൽ സങ്കല്പിച്ചാൽ ഒരു സംക്രിയ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ ഒരു (9 × 9) വർഗമടിക്കു് ആവശ്യമായി വരുന്നു. അതുകൊണ്ടു് ആകെയുള്ള നാലു സംക്രിയകൾക്കും കൂടി നാലു് (9 × 9) വർഗമടിക്സുകളുണ്ടെങ്കിലേ ഗ്രൂപ്പിന്റെ പരിപൂർണ ചിത്രണം സൂചിപ്പിക്കാനാകൂ. പക്ഷേ ഇങ്ങനെയുണ്ടാക്കാവുന്ന ചിത്രണങ്ങളെല്ലാം നമുക്കാവശ്യമില്ല. സൗകര്യപൂർവം നമുക്കുപയോഗിക്കാവുന്ന ചിത്രണം ഏതാണെന്നും, അതിന്റെ പ്രത്യേകതകൾ എന്തൊക്കെയാണെന്നും ഇനി പരിശോധിക്കാം.

ഏതെങ്കിലുമൊരു ഗ്രൂപ്പിനെ ചിത്രണം ചെയ്യാൻ E, A, B, C ..... എന്ന മടിക്കു് സമുച്ചയം ഉപയോഗിക്കാമെന്നു സങ്കല്പിക്കുക. Q എന്ന വേറൊരു മടിക്സുകൊണ്ടു് ഇവയെല്ലാം ഒരേ സമരൂപതാരൂപാന്തരണം (similarity transformation) നടത്തിയാൽ കിട്ടുന്ന മടിക്സുകളും പ്രസ്തുത ഗ്രൂപ്പിന്റെ തന്നെ വേറൊരു ചിത്രണമായിരിക്കുമെന്നു തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും.

$$\bar{Q}^1 EQ = E' \tag{4.73}$$

$$\bar{Q}^1 AQ = A \tag{4.74}$$

$$\bar{Q}^1 BQ = B' \tag{4.75}$$

$$\bar{Q}^1 CQ = C' \tag{4.76}$$

.....

എന്നിരിക്കട്ടെ.

$AB = D$ ആണെങ്കിൽ

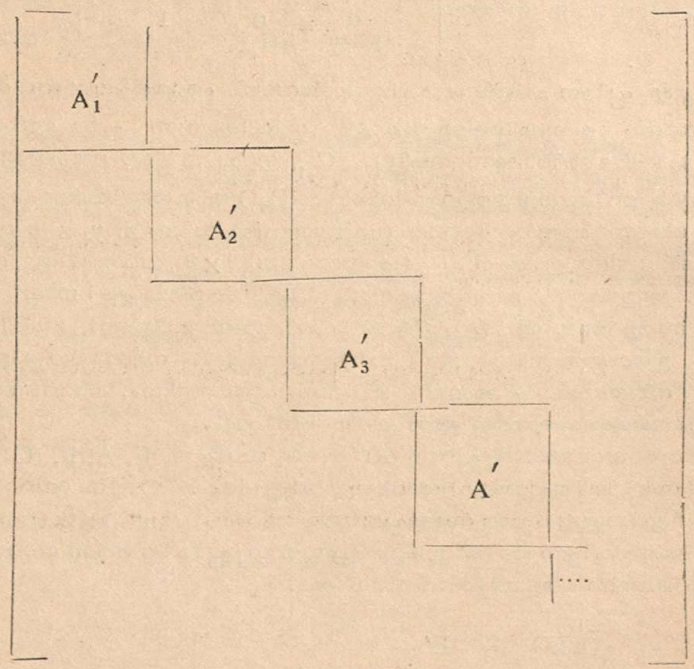
$$A' B' = (Q^{-1} AQ) \times (Q^{-1} BQ) = Q^{-1} (AB) Q \qquad (4.77)$$

അതായത്

$$A' B' = Q^{-1} (AB) Q = D' \qquad (4.78)$$

E', A', B' ..... തുടങ്ങിയവയും E, A, B ..... പോലെ വേറൊരു ചിത്രണത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുമെന്നു് ഇതിൽ നിന്നു് വ്യക്തമാകുന്നു. ചിലപ്പോൾ A എന്ന മട്രിക്സിനെ Q ഉപയോഗിച്ചു് രൂപാന്തരപ്പെടുത്തുമ്പോൾ A', ബ്ലോക്കുകളായി തിരിക്കാൻ കഴിയുന്നു. എങ്ങനെയെന്നാൽ

$A' = Q^{-1} AQ =$



എന്ന രീതിയിൽ. A' പോലെ തന്നെ B', C' .... തുടങ്ങിയവയും എല്ലാം ബ്ലോക്കു് മട്രിക്സുകളാണെങ്കിൽ ഓരോ ബ്ലോക്കിനേയും പ്രത്യേകമായി തിരിച്ചു് ഗുണിക്കുന്നതിനു സാധിക്കും. അതുകൊണ്ടു്

$$A'_1 B'_1 = D'_1 \qquad (4.79)$$

$$A'_2 B'_2 = D'_2 \qquad (4.80)$$

$$A'_3 B'_3 = D'_3 \qquad (4.81)$$

$$A_4' B_4' = D_4' \qquad (4.82)$$

.....

എന്നു പ്രത്യേകം പ്രത്യേകമായി ഗുണിച്ചെഴുതാം.

E_1', A_1', B_1', C_1', D_1'.....

E_2', A_2', B_2', C_2', D_2'.....

E_3', A_3', B_3', C_3', D_3'.....

തുടങ്ങിയ ഓരോ സമുച്ചയവും ഓരോ ചിത്രണമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് E, A, B, C ..... തുടങ്ങിയ മടിക്സുകൾ ഒരു ചിത്രണത്തെ കുറിക്കുന്നുവെങ്കിൽ Q മടിക്സുപയോഗിച്ച് അനേകം ചിത്രണങ്ങൾ വേറെ സൃഷ്ടിക്കുന്നതിനും കഴിയുന്നു. അതുകൊണ്ട് E, A, B, C ..... യുടെ ചിത്രണം ലഘൂകരണീയം ആണെന്നു വരുന്നു. സമരൂപതാ രൂപാന്തരണം കൊണ്ട് വീണ്ടും ലഘൂകരിക്കാൻ കഴിയാത്ത ചിത്രണങ്ങളാണ് നമുക്ക് ആവശ്യം. അത്തരം ചിത്രണത്തെ അലഘൂകരണീയ ചിത്രണം എന്നു പറയുന്നു.

4.13 ചിത്രണമടിസുകളുടെ പ്രത്യേകതകൾ

തന്മാത്രാ ഗ്രൂപ്പുകൾക്കു ബാധകമായിരിക്കുന്ന ചില പ്രത്യേകതകളാണ് ഈ വിഭാഗത്തിൽ വിവരിക്കുന്നത്.

തത്വം 1

ഒരു ഗ്രൂപ്പിൽ എത്ര ക്ലാസ്സുകളുണ്ടോ അത്രയും അലഘൂകരണീയ ചിത്രണങ്ങളും ആ ഗ്രൂപ്പിനുണ്ടായിരിക്കും.

തത്വം 2

ലഘൂകരണീയമോ അല്ലാത്തതോ ആയ ഒരു ചിത്രണത്തിൽ, ഒരേ ക്ലാസ്സിൽപ്പെട്ട വിവിധ സംക്രിയകൾക്കുപയോഗിക്കുന്ന മടിക്സുകളുടെ എല്ലാം കാരക്ടറുകളും തുല്യങ്ങളായിരിക്കും.

തത്വം 3

ഘടകങ്ങൾ രണ്ട് അലഘൂകരണീയ ചിത്രണങ്ങളുടെ കാരക്ടറായി വരുന്ന വെക്ടറുകൾ പരസ്പരം ലംബികങ്ങളായിരിക്കും.

തത്വം 4

i എന്ന അലഘൂകരണീയ ചിത്രണം സൂചിപ്പിക്കാനുപയോഗിക്കുന്ന വർഗമടിക്കിന്റെ ഓർഡർ l_i ആണെന്നിരിക്കട്ടെ. ആകെ n ക്ലാസുകളാണ് ആ ഗ്രൂപ്പിനുള്ളതെങ്കിൽ അത്രയും ചിത്രണങ്ങളും അതിനുണ്ടായിരിക്കും. ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഓർഡർ h എങ്കിൽ

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \ldots\ldots l_n^2 = h \qquad (4.83)$$

തത്വം 5

ഏതൊരു അലഘൂകരണീയ ചിത്രണത്തിന്റെയും കാരകൂറുകളുടെ വർഗത്തിന്റെ തുക ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഓർഡറിനു തുല്യമായിരിക്കും.

മേൽപറഞ്ഞ തത്വങ്ങൾ C_{2v} പോയിന്റ് ഗ്രൂപ്പിനു് എങ്ങനെ ബാധകമാകുമെന്നു് ഉദാഹരിക്കാം. $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ എന്നിങ്ങനെ 4 ക്ലാസ്സുകളായി പ്രസ്തുത ഗ്രൂപ്പിന്റെ സംക്രിയകളെ തരം തിരിക്കാം. തത്വം 1 പ്രകാരം നാലു് അലഘൂകരണീയ ചിത്രണങ്ങൾ C_{2v} ഗ്രൂപ്പിനുണ്ടായിരിക്കണം. l_1, l_2, l_3, l_4 എന്ന ധനസംഖ്യകൾ ഓരോ ചിത്രണ മടിക്കിന്റെയും വിമ സൂചിപ്പിക്കാനുപയോഗിച്ചാൽ 4-ാം തത്വമനുസരിച്ചു്

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$$

$$\therefore \quad l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$$

അതായതു് C_{2v} പോയന്റ് ഗ്രൂപ്പിനു് നാലു് (1×1) മടിക്കുകളാണു് അലഘൂകരണീയ ചിത്രണങ്ങളിൽ ഉണ്ടാകുന്നതു്. E സംക്രിയയുടെ ചിത്രണം Γ_1 എന്ന ചിഹ്നം കൊണ്ടു നമുക്കു സൂചിപ്പിക്കാം. തത്വം 5 അനുസരിച്ചു് എല്ലാ അലഘൂകരണീയ ചിത്രണങ്ങളുടെയും കാരകൂറുകളുടെ വർഗത്തിന്റെ തുക ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഓർഡറിനു തുല്യമായിരിക്കുമല്ലോ. അതുകൊണ്ടു് Γ_1 എന്ന ചിത്രണത്തിന്റെ വിവിധ മടിക്കുകളുടെ കാരകൂറുകൾ

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1

എന്ന രീതിയിൽ എഴുതാം. അതുപോലെ തന്നെ മറ്റു മൂന്നു ക്ലാസ്സുകളുടെ ചിത്രണങ്ങൾ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ ആണെങ്കിൽ അവയ്ക്കും കാരകൂറുകളുടെ വർഗത്തിന്റെ തുക 4 തന്നെ ആയേ തീരൂ. χ_i കാരകൂറിനെ കുറിച്ചാൽ

$$\sum \chi_i^2 = 4$$

ഇതിനു പുറമെ തത്വം 3 അനുസരിച്ചു് ചിത്രണങ്ങൾ പരസ്പരം ലംബികങ്ങളായിരിക്കുക കൂടി വേണം. ആകയാൽ + 1 രണ്ടു തവണയും − 1 രണ്ടു തവണയും ആയിട്ടുള്ള കാരകൂറുകൾ മാത്രമെ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ എന്നീ ചിത്രണങ്ങൾക്കുപയോഗിക്കാവൂ എന്നു വരുന്നു. അതു കൂടി കണക്കിലെടുത്തു് C_{2v} ഗ്രൂപ്പിന്റെ അലഘൂകരണീയ ചിത്രണങ്ങളുടെ കാരകൂറുകൾ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ എഴുതാം.

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	−1	1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1

ഇവിടെ

$$(\Gamma_1 \times \Gamma_2) \longrightarrow 1\times1 + 1\times-1 + 1\times-1 + 1\times1 = 0.$$
$$(\Gamma_1 \times \Gamma_3) \longrightarrow 1\times1 + 1\times-1 + 1\times1 + 1\times-1 = 0.$$
$$(\Gamma_2 \times \Gamma_3) \longrightarrow 1\times1 + -1\times-1 + -1\times1 + 1\times-1 = 0.$$

ഇതുപോലെ തന്നെ $(\Gamma_1 \times \Gamma_4)$, $(\Gamma_2 \times \Gamma_4)$, $(\Gamma_3 \times \Gamma_4)$ എന്നിവയും പരസ്പരം ലംബികങ്ങളായിരിക്കുമെന്നു കാണുക.

4.17 കാരക്ടർ പട്ടിക

ഒരു തന്മാത്രാഗ്രൂപ്പിന്റെ സ്വഭാവങ്ങളും പ്രത്യേകതകളും എല്ലാം ഉൾക്കൊള്ളിച്ചുണ്ടാക്കുന്ന ഒരു പട്ടികയാണു് കാരക്ടർ പട്ടിക. ഒരു ഗ്രൂപ്പിലെ അലഘൂകരണീയ ചിത്രണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന മടിക്സുകളുടെ കാരക്ടർ ഇതിൽ ഉൾപ്പെടുത്താവുള്ളതുകൊണ്ടാണു് പ്രസ്തുത പട്ടികയ്ക്കു് കാരക്ടർ പട്ടിക എന്നു പേർ കൊടുക്കുന്നതു്. കാരക്ടറിനു പുറമേ മറ്റു ചില വിവരങ്ങളും കൂടി അതിൽ ചേർക്കാറുണ്ടു്. നമുക്കു പരിചിതങ്ങളായ എല്ലാ ഗ്രൂപ്പുകളുടേയും കാരക്ടർ പട്ടികകളും ഈ പുസ്തകത്തിന്റെ അവസാനം അനുബന്ധമായി ചേർത്തിട്ടുണ്ടു് (അനുബന്ധം—6 നോക്കുക). ഇതിനു പുറമേ C_{3v} ഗ്രൂപ്പിന്റെ കാരക്ടർ പട്ടിക താഴെ ചേർത്തിട്ടുണ്ടു്. ഇതിലെ വിവിധ ചിഹ്നങ്ങളുടെ അർഥവും അവയുടെ ഉപയോഗവും മാത്രമേ തല്ക്കാലം വിശദീകരിക്കുന്നുള്ളൂ. മറ്റു പട്ടികകളുടെ പ്രത്യേകതകളെല്ലാം സ്വയം മനസ്സിലാക്കാൻ ശ്രമിച്ചുകൊള്ളേണ്ടതാണു്.

C_{3v} ഗ്രൂപ്പിന്റെ കാരക്ടർ പട്ടിക

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
Γ_1 (A_1)	1	1	1	T_z
Γ_2 (A_2)	1	1	—1	R_z
Γ_3 (E)	2	—1	0	(T_x, T_y) ; (R_x, R_y)
	മേഖല I	മേഖല II	മേഖല III	

സൗകര്യാർഥം കാരക്ടർ പട്ടികയെ 3 മേഖലകളായി തിരിച്ചിരിക്കുന്നു. മുകളിലത്തെ നിരയിൽ ഏറ്റവും ഇടത്തേ കോണിൽ ഗ്രൂപ്പിന്റെ പേർ (C_{3v}) എഴുതിയിട്ടുണ്ടു്. തന്മാത്രയുടെ സിമട്രിക്ലാസ്സുകളാണു് ക്രമമായി വലത്തോട്ടു കാണിച്ചിരിക്കു

ന്നതു്. C_{3v} പോയിന്റു് ഗ്രൂപ്പിനു് E, രണ്ടു് C_3, മൂന്നു് σ_v എന്നിങ്ങനെ 6 സംക്രിയകളുംക്കൊള്ളുന്ന മൂന്നു ക്ലാസ്സുകളാണുള്ളതു്. അതുകൊണ്ടു് പ്രസ്തുത ഗ്രൂപ്പിനു് മൂന്നു് അലഘൂകരണീയ ചിത്രണങ്ങളാണുണ്ടാവുക. ഈ ചിത്രണങ്ങളുടെ കാരക്ടറുകളാണു് രണ്ടാംമേഖലയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു്.

ചിത്രണങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ ┌ എന്ന പ്രതീകമാണല്ലോ നാം ഇതുവരെ ഉപയോഗിച്ചതു്. മുള്ളീക്കൻ (Mullikan) ആവിഷ്ക്കരിച്ചിട്ടുള്ള A, B, E തുടങ്ങിയ പ്രതീകങ്ങളാണു് ഇന്നു് സാർവത്രികമായി അംഗീകരിച്ചിട്ടുള്ളതു്. ഈ പ്രതീകങ്ങളും ഒന്നാംമേഖലയിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. സാധാരണ ഉപയോഗിക്കാറുള്ള മുള്ളീക്കൻ പ്രതീകങ്ങളും അവയുടെ അർഥവും താഴെ വിവരിക്കുന്നു.

1. ഏകവിമീയ ചിത്രണങ്ങളെ A, B എന്ന പ്രതീകങ്ങളുംകൊണ്ടും, ദ്വി–വിമീയം, ത്രി–വിമീയം എന്നീ ചിത്രണങ്ങളെ യഥാക്രമം E, F എന്ന പ്രതീകങ്ങളുംകൊണ്ടും സൂചിപ്പിക്കുന്നു.*

2. പ്രധാന അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി സമമിതങ്ങളായ കമ്പനങ്ങളെ A എന്നും, പ്രതിസമമിതമായവയെ B എന്നും ഉള്ള പ്രതീകങ്ങളും സൂചിപ്പിക്കുന്നു. പ്രധാന അക്ഷത്തെ കൂടാതെയുള്ള അക്ഷങ്ങളെ ആധാരമാക്കി സമമിതമോ പ്രതിസമമിതമോ ആയ കമ്പനങ്ങളെ വീണ്ടും A_1, A_2, B_1, B_2..... എന്നിങ്ങനെ തിരിക്കാം.

3. ഒരു സിമട്രി പ്രതലത്തെ ആധാരമാക്കി സമമിതമോ പ്രതിസമമിതമോ ആകുന്ന ചിത്രണങ്ങളെ A', A''..... തുടങ്ങിയ പ്രതീകങ്ങളുംകൊണ്ടു കുറിക്കുന്നു.

4. പ്രതിലോമന കേന്ദ്രത്തെ ആധാരമാക്കി സമമിതമോ പ്രതിസമമിതമോ ആയ ചിത്രണങ്ങളെ g, u എന്ന പാദാങ്കങ്ങളും ഉപയോഗിച്ചു കാണിക്കുന്നു. (A_u, A_g ..... മുതലായവ)

5. $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ തുടങ്ങിയ രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ ചിത്രണം കുറിക്കുന്നതിനും ഗ്രീക്കു് അക്ഷരങ്ങളാണുപയോഗിക്കുന്നതു് ($\overset{+}{\Sigma}$, $\bar{\Sigma}$ എന്നിങ്ങനെ), അപഭ്രഷ്ടകമ്പനങ്ങളെ π, Δ, ϕ തുടങ്ങിയ പ്രതീകങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ കുറിക്കാവുന്നതാണു്.

N അണുക്കളുള്ള ഒരു തന്മാത്രക്കു് 3N സ്വതന്ത്രതാ കോടികളും ഉണ്ടായിരിക്കും. കാർട്ടീഷ്യൻ നിർദേശാങ്കങ്ങളുംക്കുപകരം അവയുടെ ഏകഖാത സഞ്ചയങ്ങളായ നോർമൽ നിർദേശാങ്കങ്ങളും ആണു് കമ്പനങ്ങളെ കുറിക്കുന്നതിനു് അടിസ്ഥാനമാക്കാറുള്ളതു്. മൂന്നു നോർമൽ നിർദേശാങ്കങ്ങളും ഘൂർണനത്തേയും, മൂന്നെണ്ണം സ്ഥാനാന്തരണത്തേയും സൂചിപ്പിക്കുവാൻ ആവശ്യമാകയാൽ ശേഷിപ്പുള്ള (3N—6) മാത്രമാണു് കമ്പന നിർദേശാങ്കങ്ങളും. ഏതു ചിത്രണത്തിലാണു് സ്ഥാനാന്തരണവും ഘൂർണനവും പെടുന്നതെന്നറിയുവാൻ കാരക്ടർ പട്ടികയുടെ മൂന്നാംമേഖല നോക്കിയാൽ മതി. R_x, R_y, R_z ഘൂർണന നിർദേശാങ്കങ്ങളും. T_x, T_y, T_z സ്ഥാനാന്തരണ നിർദേശാങ്കങ്ങളുമാണു്. ഇവയെ നീക്കിനിറുത്തിയാൽ നമുക്കു് കമ്പനജാതികളും ഏതെല്ലാമാണെന്നു കണ്ടുപിടിക്കാം.

C_{3v} ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെട്ട NH_3 തന്മാത്ര അടുത്തതായി പരിശോധിക്കാം. ആകെ 4 പരമാണുക്കളാണിതിനുള്ളതു്. അതുകൊണ്ടു് $4 \times 3 = 12$ സ്വതന്ത്രതാ കോടികളും

---

* a, b, e, f എന്നിങ്ങനെ ചെറിയ അക്ഷരങ്ങളും ചിലർ ഉപയോഗിക്കാറുണ്ടു്.

NH_3 സ്റ്റഡ്ഡ്. വിവിധ ചിത്രണങ്ങൾക്ക് കാർട്ടീഷ്യൻ നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളെ അടിസ്ഥാനമാക്കിക്കിട്ടുന്ന മടിക്സുകളുടെ കാരക്ടറുകൾ ആയിരിക്കും

E	$C2_3$	$3\sigma_v$
12	0	2

സമരൂപതാരൂപാന്തരണം കൊണ്ട് ലഘൂകരിച്ചാൽ A_1 ജാതിയിൽ മൂന്നും, A_2 ജാതിയിൽ ഒന്നും, E ജാതിയിൽ നാലും വീതം ചിത്രണങ്ങളുണ്ടാകും. അതായത്

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 4E$$

ഇതിൽ മൂന്ന് ഘൂർണനങ്ങളും 3 സ്ഥാനാന്തരണങ്ങളും പെടുന്നു. C_{3v} ഗ്രൂപ്പിന്റെ കാരക്ടർ പട്ടിക നോക്കിയാൽ A_1 ജാതിയിൽ T_z, A_2 ജാതിയിൽ R_z, Eയിൽ T_x, T_y R_x, R_y എന്നീ രീതിയിൽ അവ ക്രോഡീകരിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതായി കാണാം. അതിനാൽ ശുദ്ധകമ്പനങ്ങളെ

$$\Gamma_{(3N-6)} = (3A_1 - 1A_1) + (A_2 - A_2) + (4E - 2E)$$
$$= 2A_1 + 2E$$

എന്നു കാണിക്കാൻ സാധിക്കും.

4.18 ഓരോ ജാതിയിലുമുള്ള കമ്പനങ്ങളുടെ എണ്ണം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗം

(3N — 6) നോർമൽ കമ്പനങ്ങളും പല ജാതികളിലായി സമാഹരിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതിനാൽ അവയിൽ എത്ര വീതമാണ് ഓരോന്നിലും അടങ്ങിയിരിക്കുന്നതെന്ന റിയേണ്ടതാവശ്യമാണ്. x എന്ന കമ്പന ജാതിയിൽ (x = A, B, E .... തുടങ്ങിയവയിൽ ഏതും ആകാം) ഉള്ള കമ്പനങ്ങളുടെ എണ്ണം N_x ആണെങ്കിൽ,

$$N_x = \frac{1}{N_g} \sum_R n_e \xi(R) \chi_x(R) * \qquad (4.84)$$

എന്ന സമീകരണം ഉപയോഗിച്ച് അവ കണ്ടുപിടിക്കാം. R ഒരു സംക്രിയയേയും, $\chi_x(R)$, x എന്ന കമ്പന ജാതിയിലെ R എന്ന സംക്രിയയ്ക്ക് അടിസ്ഥാനമായ മടിക്സിന്റെ കാരക്ടറും, N_g ഗ്രൂപ്പിലെ ആകെ സിമടി അംഗങ്ങളും, n_e ഓരോ ക്ലാസ്സിലുമുള്ള സിമടി അംഗങ്ങളുടെ എണ്ണവുമാണ്. R എന്ന സംക്രിയയുടെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന തിരിയൽ കോണ് ϕ ഡിഗ്രി ആണെങ്കിൽ

$$\xi(R) = (U_R - 2)(\pm 1 + 2\cos\phi) \qquad (4.85)$$

ആയിരിക്കും. R എന്ന സംക്രിയ കൊണ്ട് സ്ഥാനവ്യത്യാസം വരാത്ത പരമാണുക്കളുടെ എണ്ണമാണ് U_R. + 1 സമഭ്രമണത്തെയും, — 1 വിഷമഭ്രമണത്തെയും പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു.

---

* A. G. MEISTER, F. F. CLEVELAND and M. J. MURRARY Am. J. Phys. 11,23.9 (1943)

C_{3v} ഗ്രൂപ്പിൽത്തന്നെ പെടുന്ന ക്ലോറോഫോം തന്മാത്രയ്ക്ക് ഓരോ ജാതിയിലും എത്ര കമ്പനങ്ങളം വീതം ഉണ്ടാകുമെന്നു് പരിശോധിക്കാം. അതിനു സഹായകമായ ഒരു പരികലനപ്പട്ടിക താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

C_{3v} ഗ്രൂപ്പിന്റെ പരികലനപ്പട്ടിക

C_{3v}	E (1 അംഗം)	C_3 (2 അംഗങ്ങളം)	σ_v (3 അംഗങ്ങളം)
ϕ	0°	120°	0°
$2\cos\phi$	2	—1	2
$\pm 1 + 2\cos\phi$	3	0	1
U_R	5	2	3
ξ (R)	9	0	3

E, σ എന്നീ സംക്രിയകൾക്ക് $\phi = 0$

C_3 സംക്രിയയ്ക്ക് $\phi = 120°$

ക്ലോറോഫാം തന്മാത്രയ്ക്ക് ആകെ 5 പരമാണുക്കളം ഉള്ളതിനാൽ $3N - 6 = 9$ ആണ് കമ്പനനിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളം. ഇവ A_1, A_2, E എന്നീ ജാതികളിലായി കിടക്കുന്നു. 84—ാം സമവാക്യങ്ങളനുസരിച്ച് A_1 ചിത്രണത്തിലുള്ള കമ്പനങ്ങളുടെ എണ്ണം

$$N_{A_1} = \frac{1}{N_g} \sum_R n_c \, \xi(R) \, \chi_{A1}(R) \qquad (4.86)$$

ഇവിടെ

$$\xi(R) = (U_R - 2)(1 + 2\cos\phi). \qquad (4.87)$$

C_{3v} ഗ്രൂപ്പിൽ 6 സിമട്രി അംഗങ്ങളും 3 ക്ലാസ്സുകളുമാണല്ലോ ഉള്ളതു്. E, C_3, σ_v എന്നീ ക്ലാസ്സുകളിൽ യഥാക്രമം 1, 2, 3 എന്നീ ക്രമത്തിൽ അംഗങ്ങളുണ്ട്. ആകയാൽ

$N_g = 6$
$n_c(E) = 1$
$n_c(C_3) = 2$
$n_c(\sigma_v) = 3$

$\xi(E) = 9$
$\xi(C_3) = 0$
$\xi(\sigma_v) = 3$
$u_E = 5$

$$u_{C3} = 2$$

$$u_{\sigma_v} = 3$$

$$\therefore \quad N_{A_1} = \frac{1}{6} \sum_R n_c \; \xi(R) \; \chi_{A1}(R)$$

$$= \frac{1}{6} \left[1 \times 9 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 3 \times 1 \right]$$

$$= 3.$$

അതുപോലെ

$$N_{A_2} = \frac{1}{6} \left[1 \times 9 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 3 \times -1 \right] = 0$$

$$N_E = \frac{1}{6} \left[1 \times 9 \times 2 + 2 \times 0 \times -1 + 3 \times 3 \times 0 \right] = 3$$

അതായത് ക്ലോറോഫാം തന്മാത്രയുടെ നോർമൽ കമ്പനങ്ങളും

$$3A_1 + 3E$$

എന്നു് രണ്ടു ജാതികളായി പിരിച്ചെഴുതാം. E ജാതി ദ്വി–ഗ്രണ അപഭ്രഷ്ട കമ്പനങ്ങളെ ചിത്രീകരിക്കുന്നു. ഒരേ ആവൃത്തിയുള്ള രണ്ടു കമ്പനങ്ങളും ഉണ്ടാകുന്നതു കൊണ്ടാണു് ഇങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നതു്. അതുകൊണ്ടു് 3E കമ്പനങ്ങളും തുല്യ ആവൃത്തിയുള്ള ഈ രണ്ടു കമ്പനങ്ങളും ചേർന്ന മൂന്നു ജോടികളാണെന്നു് ധരിക്കണം.

4.19 ഇൻഫ്രാറെഡ്, രാമൻ–ക്രിയാശീലത

ഒരു തന്മാത്രയുടെ കമ്പന സ്പെക്ട്രം രാമനിലോ, ഇൻഫ്രാറെഡിലോ ചായാഗ്രഹണം ചെയ്യാവുന്നതാണെങ്കിലും എല്ലാ കമ്പനങ്ങളുടെയും സ്പെക്ട്രരേഖകളും ഇൻഫ്രാറെഡിലും രാമനിലും കിട്ടിയെന്നു വരികയില്ല. ചിലപ്പോൾ ഇൻഫ്രാറെഡിൽ കിട്ടുന്ന രേഖകളും രാമനിൽ കിട്ടുകയേ ഇല്ല. മറ്റു ചിലപ്പോൾ ചില ജാതികളും മാത്രം ഇൻഫ്രാറെഡിലും മറ്റു ചിലതു് രാമനിലും കിട്ടാറുണ്ടു്. രണ്ടിലും ക്രിയാശീലമില്ലാത്ത കമ്പന ജാതികളുള്ള തന്മാത്രകളും സുലഭമായിരിക്കും. ഏതെല്ലാം ജാതികളും ഇൻഫ്രാറെഡിലും രാമനിലും ക്രിയാശീലമുള്ളവയായിരിക്കുമെന്നു നിർണയിക്കുന്ന രീതി കൂടി മനസ്സിലാക്കിക്കൊണ്ടു് നമുക്കു് ഈ അദ്ധ്യായം അവസാനിപ്പിക്കാം.

a. ഇൻഫ്രാറെഡ്

ഒരു കമ്പനം ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ക്രിയാശീലമുള്ളതാകുവാൻ, ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ അവകലജം പൂജ്യമല്ലാതായിരിക്കണമെന്നു് നാം പഠിച്ചിട്ടുണ്ടു്. ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ കാരകർ $\chi_M(R)$ എല്ലായ്പോഴും കമ്പന ടൈപ്പുകളുടെ കാരകറിന്റെ ($\chi_x(R)$) ഏകഖാത സഞ്ചയമായിട്ടെഴുതുവാൻ കഴിയും. R എന്ന സംക്രിയയ്ക്കു് ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ കാരകർ കാണുവാൻ

$$\chi_M(R) = \pm 1 + 2 \cos \phi \qquad (4.88)$$

എന്ന സമവാക്യം ഉപയോഗിക്കാം.

(+1 സമമ്മിതത്തിനും −1 വിഷമമ്മിതത്തിനും). $\chi_M(R)$ ൽ $\chi_x(R)$, S പ്രാവശ്യം അടങ്ങുമെങ്കിൽ

$$S_x(M) = \frac{1}{N_g} \sum_R n_c \chi_M(R) \chi_i(R) \qquad (4.89)$$

എന്നു തെളിയിക്കാൻ കഴിയും. ഓരോ ജാതിയിലും ക്ലോറോഫാം തന്മാത്രയ്ക്ക് $S_x(M)$ നമുക്കു കണ്ടു നോക്കാം. 89-ാം സമവാക്യമനുസരിച്ച്

$$S_{A1}(M) = \frac{1}{6}\left[1 \times 3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1\right] = 1$$

$$S_{A2}(M) = \frac{1}{6}\left[1 \times 3 \times 1 + 2 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 + -1\right] = 0$$

$$S_E(M) = \frac{1}{6}\left[1 \times 3 \times 2 + 2 \times 0 \times -1 + 3 \times 1 \times 0\right] = 1$$

പക്ഷേ, $\chi_M(R)$ എന്നതു് $\chi_x(R)$ ന്റെ ഏകഖാതസഞ്ചയം ആയതുകൊണ്ടു്

$$\chi_M(R) = S_{A1}(M)\ \chi_{A1}(R) + S_{A2}(M)\ \chi_{A2}(R) + S_E(M)\ \chi_E(R) \qquad (4.90)$$

S_{A1}, S_{A2}, S_E എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ യഥാക്രമം 1, 0, 1 ആകയാൽ

$$\chi_M(R) = \chi_{A1}(R) + \chi_E(R) \qquad (4.91)$$

അതുകൊണ്ടു് 91-ാം സമവാക്യപ്രകാരം A_1, E എന്നീ ജാതികൾ മാത്രമേ $\chi_M(R)$ നു് സംഭാവന നൽകുന്നുള്ളൂ. അതിനാൽ ഈ രണ്ടിനങ്ങൾ ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ക്രിയാശീലമുള്ളവ ആയിരിക്കും.

രാമൻ സ്പെക്ട്രം

ദ്വി-ധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനു പകരം ധ്രുവണക്ഷമതയുടെ വ്യത്യാസമാണു് കമ്പനങ്ങൾക്കു രാമൻ-ക്രിയാശീലമുണ്ടാക്കുന്നതു്. ധ്രുവണക്ഷമത (α) യുടെ കാരകൂറായ $\chi_\alpha(R)$, $\chi_x(R)$-ന്റെ ഏകഖാത സഞ്ചയമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു് ക്ലോറോഫാം തന്മാത്രയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം

$$\chi_\alpha(R) = S_{A1}(\alpha)\ \chi_{A1}(R) + S_{A2}(\alpha)\ \chi_{A2}(R) + S_E(\alpha)\ \chi_E(R) \qquad (4.92)$$

R എന്ന സംക്രിയകൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന കോൺ ϕ ഡിഗ്രിയാണെങ്കിൽ

$$\chi_\alpha(R) = 2 \pm 2(\cos\phi + \cos 2\phi) \qquad (4.93)$$

(+ സമമ്മിതത്തിനും, − വിഷമമ്മിതത്തിനും)

$S_{A1}(\alpha)$, $S_{A2}(\alpha)$, $S_E(\alpha)$ എന്നിവയുടെ മൂല്യം മുൻപു കാണിച്ചതുപോലെ

$$S_x(\alpha) = \frac{1}{N_g} \sum_R n_c \chi_\alpha(R) \chi_x(R) \qquad (4.94)$$

എന്ന സമവാക്യം ഉപയോഗിച്ചു കണ്ടുപിടിക്കാം. ലഘൂകരണം ചെയ്താൽ ക്ലോറോഫാം തന്മാത്രയ്ക്ക്

$$S_{A1}(\alpha) = 2$$
$$S_{A2}(\alpha) = 0$$
$$S_{E}(\alpha) = 2$$

എന്നു കിട്ടും. അതുകൊണ്ട്

$$\chi_{\alpha}(R) = 2\chi_{A1}(R) + 2\chi_{E}(R)$$

അഥവാ A_1, E ജാതികളിലുള്ള കമ്പനങ്ങൾക്ക് രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൽ ക്രിയാശീലമുണ്ടായിരിക്കും

നോർമൽ കമ്പനങ്ങൾക്ക പുറമേ അവയുടെ അധിസ്വരങ്ങളും സംയുക്തസ്വരങ്ങളും എപ്പോഴെല്ലാം ക്രിയാശീലമുള്ളവയായിരിക്കുമെന്നു് ഗ്രൂപ്പ് സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ കണ്ടുപിടിക്കവാൻ കഴിയുന്നതാണു് എന്നു കൂടി ഓർത്തിരിക്കേണ്ടതാണു്.

റഫറൻസ്

1. Molecular Spectra Vol II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. G. Herzberg
   D. Van Nostrand Co. New York (1945)
2. Molecular Vibrations.
   E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross
   Mc. Graw-Hill. New York (1955)
3. Symmetry. H. Weyle.
   Princeton Univ. Press. Princeton (1942)
4. Chemical Applications of Group Theory.
   F. A. Cotton
   Inter Science Publishers. New York (1963)
5. Theory of Groups and its Applications to Physical Problems.
   Andhra Univ. Press, Waltair (1951)
6. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.
   K. Nakamoto
   Wiley, New York (1963)
7. The Determination of Molecular Structure.
   P. J. Wheatley
   Oxford Univ. Press. London (1959)

5

ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം

5.1 ഉപക്രമം

തന്മാത്രാ ചലനത്തെപ്പറ്റി മനസ്സിലാക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു മുഖ്യോപാധിയാണ് ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി. സൗരസ്പെക്ട്രത്തിലെ (solar spectrum) താപീയ വിതരണം പഠിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി 1800 ൽ വില്യം ഹെർഷൽ നടത്തിയ പരീക്ഷണമാണ് പിൽക്കാലത്തുള്ള ഈ ശാഖയുടെയും അനുസ്യൂതമായ പുരോഗതിയുടെ ഉറവിടം. സൗരസ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വിവിധ മേഖലകളിൽ തെർമോമീറ്ററുകൾ വച്ചു നോക്കിയപ്പോൾ രക്തകിരണ മേഖലയേക്കാളും കൂടിയ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള മേഖലകളിൽ തെർമോമീറ്ററുകൾ ഉയർന്ന താപനില കാണിക്കുമെന്ന വാസ്തവം അദ്ദേഹം 'ഫിലോസഫിക്കൽ മാഗസിൻ' എന്ന ശാസ്ത്രമാസികയിൽ പ്രസിദ്ധീകരിച്ചു. പിന്നീട് പ്രിസം സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിന്റെ സഹായത്തോടെ വിവിധ പദാർത്ഥങ്ങളുടെ ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്ത് കോബ്ലെൻറ്സ് (Coblentz) സ്വന്തം ഗവേഷണങ്ങളെല്ലാം ഉൾപ്പെടുത്തി 'Investigations of Infrared Spectra' എന്ന പേരിൽ ഒരു ലേഖന സമാഹാരം തയ്യാറാക്കി. ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകൾ പരിഷ്കരിക്കുന്നതിലും കോബ്ലെൻറ്സിന്റെ ശ്രദ്ധ പതിയാതിരുന്നില്ല. ബാൺസ് (Barnes), റൈറ്റ് (Wright), വില്യംസ് (Williams), സ്ട്രോംഗ് (Strong) തുടങ്ങിയ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ സ്വതന്ത്രമായ പ്രിസം സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുകൾ നിർമിക്കുവാൻ തുടങ്ങിയതോടെ ധാരാളമാളുകളുടെ ഗവേഷണങ്ങൾ അങ്ങോട്ടു തിരിഞ്ഞു, ഇതിനു പുറമേ രണ്ടാം ലോകമഹായുദ്ധകാലത്തുണ്ടായ ഗവേഷണങ്ങളും ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ഉർവശീശാപം ഉപകാരമെന്നു പറഞ്ഞതുപോലെ പരിണമിക്കുകയും ചെയ്തു.

ലക്ഷക്കണക്കിന് ഇലക്ട്രോൺ വോൾട്ട് ഊർജമുള്ള ഗാമാരശ്മികൾ മുതൽ ലക്ഷത്തിലൊരംശം ഇലക്ട്രോൺ വോൾട്ട് ഊർജമുള്ള റേഡിയോ തരംഗങ്ങൾ

വരെ അടങ്ങുന്ന ഒരു വിശാലകട്ടംബമാണല്ലൊ വിദ്യുത്-കാന്തിക സ്പെക്ട്രം. ഇതിൽ ഉദ്ദേശം 4000 Å മുതൽ 1000 μ വരെ ദൈർഘ്യമുള്ള തരംഗങ്ങളം മാത്രമാണു് തന്മാത്രാ ചലനങ്ങളം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന ഊർജത്തെ പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുന്നതു്. തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണത്തിനു വ്യത്യാസം വരുമ്പോളം ഉത്സർജിക്കപ്പെടുന്നതോ അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്നതോ ആയ ഊർജം ഏതാണും ഇലക്ട്രോൺ പോളംട്ട കംകളു തുല്യമായിരിക്കും. കമ്പനോർജമാകട്ടെ ഇതിന്റെ ദശാംശമേ ഉണ്ടാകൂ. തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണനം കൊണ്ടു് അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളം 25 μ വിൽ കൂടിയും, ഊർജം ഒരു ഇലക്ട്രോൺ പോളംട്ടിന്റെ ശതാംശത്തേക്കാളം കുറഞ്ഞുമിരിക്കും.

ഇലക്ട്രോണിക ഘടനയനുസരിച്ചു വ്യത്യാസപ്പെടാവുന്ന വാലൻസു് ബലങ്ങളാൽ ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന പരമാണുക്കളുടെ സമൂഹമാണു് ഒരു തന്മാത്ര. N പരമാണുക്കളുള്ള ഒരു തന്മാത്രയ്ക്കു് (3 N – 6) നോർമൽ കമ്പനമോഡുകളം ഉണ്ടാകുമെന്നു് നമുക്കറിയാം. (രേഖീയ തന്മാത്രകളംക്കു് (3 N – 5) മോഡുകളം ഉണ്ടാകും). ഈ കമ്പന മോഡുകളെ വിശദമായി പഠിക്കുന്നതിനാണു് ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി മുഖ്യമായും ഉപയോഗിക്കുന്നതു്.

5.2 പരീക്ഷണോപകരണങ്ങൾ

പരീക്ഷണോപാധികളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ഇൻഫ്രാറെഡ്ശാഖയെ നമുക്കു്

a. ഫോട്ടോ ഗ്രാഫിക ഇൻഫ്രാറെഡ്
b. പ്രിസം ഇൻഫ്രാറെഡ്
c. ഗ്രേറ്റിംഗ് ഇൻഫ്രാറെഡ് എന്നു് മൂന്നായി തിരിക്കാം.

ഫോട്ടോഗ്രാഫിക ഇൻഫ്രാറെഡ് 0.15 മുതൽ 2.3 μ വരെ ദൈർഘ്യമുള്ള തരംഗങ്ങളെ ഉളംക്കൊള്ളുന്നു. സാധാരണ ദൃശ്യസ്പെക്ട്രം എടുക്കുന്ന ഉപകരണങ്ങളം തന്നെ ഈ പരീക്ഷണങ്ങളംക്കും ഉപയോഗിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു. 1.8 μ–വിൽക്കുടിയ തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളംക്കു ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റ് വേണ്ടത്ര സൂഗ്രാഹി ആയിരിക്കുകയില്ല. പ്ലേറ്റിനു പകരം ലെഡ്സംഫൈഡ് സെല്ലുകളുപയോഗിച്ചാൽ 3μ വരെയുള്ള സ്പെക്ട്രമെടുക്കാൻ കഴിയുമെന്നു് തെളിഞ്ഞിട്ടുണ്ടു്.

പ്രാരംഭദിശയിൽ പരിക്ഷേപണമാധ്യമമായി പ്രിസം ഉപയോഗിച്ചുള്ള ഉപകരണങ്ങളായിരുന്നു കൂടുതൽ പ്രചാരത്തിലിരുന്നതു്. കമ്പന ബാൻഡുകളുടെ സൂക്ഷ്മഘടന വിശദമായി പഠിക്കുവാനും കൂടുതൽ വിഭേദനക്ഷമത ലഭിക്കുവാനും ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളാണു് എറെ നല്ലതെന്നു് പിന്നീടു് ബോധ്യമായി.

1940–നു മുമ്പുവരെ ഇന്നത്തേപ്പോലെ ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളം വിപണിയിൽ സുലഭങ്ങളായിരുന്നില്ല. ഉണ്ടായിരുന്നവതന്നെ യന്ത്രഭാഗങ്ങളം കൈകൊണ്ടു് പ്രവർത്തിപ്പിക്കേണ്ടിയിരുന്നവയായതിനാൽ അവയ്ക്കു് വിശ്വസനീയത തുലോം കമ്മിയായിരുന്നു. ഈർപ്പം, താപനിലയിലുള്ള വ്യത്യാസം തുടങ്ങിയവക്കെല്ലാം സൂഗ്രാഹിയായിരുന്നതിനാൽ, കിട്ടുന്ന സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വിശദാംശങ്ങളെല്ലാം പലപ്പോഴും തെറ്റുകളം വരുത്തുന്നതിനും വഴി തെളിക്കുകെ കൂടി ചെയ്തിട്ടുണ്ടു്. രണ്ടാം ലോകമഹായുദ്ധകാലത്തു് പര്യവേക്ഷണം, ദിശാസൂചന, വീട്ടാവശ്യങ്ങളം എന്നിവ

ക്കെല്ലാം ഇൻഫ്രാറെഡ് ടെക്നിക് സൗകര്യപ്രദമായി എങ്ങനെ ഉപയോഗിക്കാമെന്നറിയുന്നതിനുവേണ്ടി ധൃതഗതിയിലുള്ള പല ഗവേഷണങ്ങളും നടന്നു. കാലദൈർഘ്യം കൂടാതെ തന്നെ നല്ല സ്പെക്ട്രങ്ങൾ എടുക്കുന്നതിനുള്ള ഉപകരണങ്ങൾ കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടതോടെ പലതരം ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകൾ നിർമിക്കുന്നതിനു വിവിധ ഫാക്ടറിയുടമകൾ തയ്യാറായി. ഉപയോഗിക്കുന്ന ടെക്നിക്കുകൾ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുമെങ്കിലും ഏതുതരം ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിനും പൊതുവായ ചില പ്രത്യേക ഗുണങ്ങളുണ്ടായിരിക്കും. സന്തതസ്പെക്ട്രം തരുന്ന ഒരു ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്രോതസ്സ്, പരീക്ഷണമാധ്യമം, അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ടതിനു ശേഷം രശ്മികളെ സംസൂചനം ചെയ്യുന്നതിനുള്ള ഉപകരണം, സ്പെക്ട്രം രേഖപ്പെടുത്തുന്നതിനുള്ള ക്രമീകരണം എന്നിങ്ങനെ നാലു ഭാഗങ്ങൾ ഏതു സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിനും അത്യന്താപേക്ഷിതമാണ്. ഇവ ഓരോന്നും താഴെ വിവരിക്കുന്നു.

5.2.1. ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്രോതസ്സുകൾ

ഒരു പദാർഥത്തിലെ തന്മാത്രകൾ സദാ താപീയ വീക്ഷോഭത്തിനു വിധേയമായിരിക്കും. താപനില കൂടുന്തോറും ഇത്തരം ചലനങ്ങളുടെ ദോലനവിസ്തൃതിയും വർധിച്ചു വരുന്നു. താപീയവിക്ഷോഭംകൊണ്ട് ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന തന്മാത്രകൾ ബോൾട്സ്മാൻ വിതരണത്തെയാണനുകരിക്കുക. ചുരുക്കം തന്മാത്രകൾ ഉയർന്ന കമ്പനതലങ്ങളിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുമ്പോൾ അധികപങ്കും താഴ്ന്ന തലങ്ങളിൽത്തന്നെയായിരിക്കും നിലകൊള്ളുന്നത്. വൈദ്യുതാവേശമുള്ള അണുക്കൾ ചേർന്നാണ് തന്മാത്രകൾ ഉണ്ടാകുന്നതെന്നതിനാൽ അത്തരം കമ്പന—വൈദ്യുതകേന്ദ്രങ്ങൾ സന്തത വിദ്യുത് കാന്തിക തരംഗങ്ങളെ പ്രസ്രവിപ്പിക്കുവാൻ ആരംഭിക്കുന്നു.

ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികൾ ഒരു പദാർത്ഥത്തിൽ പതിക്കുമ്പോൾ ചൂടുണ്ടാകുന്നതുകൊണ്ട് അവയെ താപകിരണങ്ങൾ എന്നും വിളിക്കാറുണ്ട്. താപം ഒരു സ്ഥലത്തുനിന്ന് മറ്റൊരു സ്ഥലത്തേയ്ക്കു സംക്രമിപ്പിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗങ്ങളിൽ ഒന്നാണ് ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണവും. സംചാലനം, സംവഹനം എന്നീ മാർഗങ്ങൾ മുഖാന്തിരം താപം വിതരണം ചെയ്യപ്പെടണമെങ്കിൽ ഒരു മാധ്യമത്തിന്റെ സഹായം അത്യന്താപേക്ഷിതമാണ്. ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തിനാകട്ടെ പ്രത്യേകിച്ച് ഒരു മാധ്യമം ആവശ്യമില്ല.

വെളുത്ത പ്രകാശത്തോടെ ജ്വലിക്കുന്ന ഒരു വൈദ്യുത ബൾബ് സന്തത സ്പെക്ട്രമുണ്ടാക്കുമെങ്കിലും അതിന്റെ പ്രകാശത്തിൽ ഇൻഫ്രാറെഡിന്റെ അംശം താരതമ്യേന കുറവായിരിക്കും. അതിന്റെ താപനില കുറയുന്തോറും പ്രകാശത്തിനു കൂടുതൽ രക്തശോഭ കൈവരുന്നു. വീണ്ടും താപനില താഴുമ്പോൾ ചുകപ്പു നിറംപോലും മങ്ങുകയും ഇൻഫ്രാറെഡ് കിരണങ്ങൾ മാത്രം വികിരണം ചെയ്യാനിടയാവുകയും ചെയ്യും.

ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്രോതസിനെപ്പറ്റി പഠിക്കുന്നതിനു മുമ്പ് കൃഷ്ണികാ വികിരണി എന്ന പദത്തിന്റെ അർത്ഥം കൂടി നാം മനസിലാക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. പതിക്കുന്ന രശ്മികളെ അപ്പാടെ ആഗിരണം ചെയ്യുന്ന പദാർത്ഥമാണ് കൃഷ്ണികാ വികിരണി. ഏറ്റവും കൂടുതൽ അവശോഷണ ശേഷിയും ഉത്സർജന ശേഷിയുമുള്ള ഒരു കൃഷ്ണികാ

വികിരണിയേപ്പറ്റി സങ്കല്പിക്കാനേ നമുക്കു സാധിക്കൂ. വിളക്കുകരി പോലുള്ള പദാർത്ഥങ്ങളും ഏതാണ്ട് 96% വിശ്വാസ്യതയുള്ള കൃഷ്ണികാവികിരണികളാണ്.

ക്ലാസിക്കൽ ഊർജ്ജതന്ത്രത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ കൃഷ്ണികാ വികിരണിയുടെ സ്പെക്ട്രത്തിലെ ഊർജ്ജവിതരണക്രമം ആദ്യമായി പഠിച്ചതു് വീൻ (Wien) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനാണ്. വീൻ നിർമിച്ച സമവാക്യം അൾട്രാ വയലറ്റ്, ദൃശ്യം എന്നീ മേഖലകളിൽ മാത്രമേ ശരിയാകൂ. ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിൽ ശരിയായ വിതരണക്രമം പ്രവചിക്കുന്ന ഒരു സമവാക്യം റെയ്ലി (Rayleigh), ജീൻസ് (Jeans) എന്ന രണ്ടു ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ ആവിഷ്കരിച്ചു. എല്ലാ സ്പെക്ട്ര മേഖലകൾക്കും ബാധകമാക്കാവുന്ന ഒരു വിതരണക്രമം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു സാധിച്ചതു് കാണ്ടം സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ ഉപജ്ഞാതാവെന്നറിയപ്പെടുന്ന മാക്സ് പ്ലാങ്കിനു (Max Planck) മാത്രമാണ്. λ, $(\lambda + d\lambda)$ എന്നീ തരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങൾക്കിടയ്ക്കുള്ള വികിരണോർജത്തെ പ്ലാങ്ക് നിയമമനുസരിച്ചു്

$$E_\lambda \, d\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)} \, d\lambda \qquad (5.1)$$

എന്നെഴുതാം. ഇവിടെ,

$C_1 = 2\pi c^2 h = 3.74 \times 10^{-12}$ വാട്ട് (സെ മീ)^2

$C_2 = \frac{ch}{k} = 1.438$ (സെ മീ) °K

c = പ്രകാശപ്രവേഗം (2.998×10^{10} സെ മീ/സെ)

h = പ്ലാങ്ക് സ്ഥിരാങ്കം (6.624×10^{-34} വാട്ട് (സെ)^2)

k = ബോൾട്സ്മാൻ സ്ഥിരാങ്കം (1.380×10^{-23} വാട്ട്–സെ/°K

$E\lambda$ = യൂണിറ്റ് തരംഗ ദൈർഘ്യവർധനവിനു് യൂണിറ്റ് വിസ്തീർണത്തിൽ നിന്നു് ഉത്സർജിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന വികിരണോർജം. $d\lambda$ മൈക്രോണിലാണെങ്കിൽ $E\lambda \, d\lambda$ വാട്ട് / (സെ മീ)^2 / മൈക്രോൺ ആയിരിക്കും.

പ്ലാങ്ക് നിയമത്തിൽ നിന്നു് വീൻ വിതരണവും റാലേ ജീൻസ് വിതരണവും എങ്ങനെ ഉരുത്തിരിയുന്നുവെന്നു നോക്കുന്നതു് രസാവഹമായിരിക്കും.

C_2–വിനെ അപേക്ഷിച്ചു് λT വളരെ ചെറുതാണെങ്കിൽ

$$\left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right) \approx e^{\frac{C_2}{\lambda T}}$$

$$\therefore E\lambda \, d\lambda = C_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}} \, d\lambda \qquad (5.2)$$

$\lambda T >> C_2$ ആകുമ്പോൾ

$$e^{\frac{C_2}{\lambda T}} \approx 1 + \frac{C_2}{\lambda T}$$

$$\therefore E\lambda \, d\lambda = \left(\frac{C_1}{C_2}\right) \bar{\lambda}^{-5} (\lambda T) \, d\lambda$$

$$= 2\pi \, c k T \, \bar{\lambda}^{4} \, d\lambda \qquad (5.3)$$

5.2, 5.3 എന്നീ സമവാക്യങ്ങളും യഥാക്രമം വീൻ വിതരണത്തേയും, റെയ്ലീ–ജീൻസ് വിതരണത്തേയും സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ഒരു നിശ്ചിത താപനിലയിൽ ഏറ്റവും കൂടിയ ഊർജം ഏതു തരംഗദൈർഘ്യത്തിനാണുണ്ടാവുകയെന്നറിയുവാൻ E_λ യെ λ അടിസ്ഥാനമാക്കി അവകലനം ചെയ്ത് $\left(\frac{dE_\lambda}{d\lambda}\right) = 0$ എന്ന നിബന്ധന ഉപയോഗിച്ചാൽ മതി. ഈ തരംഗദൈർഘ്യത്തെ λ_m എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$\lambda_m = \frac{b}{T} \text{ എന്നു ലഭിക്കും.} \qquad (5.4)$$

ഇവിടെ b ഒരു സ്ഥിരസംഖ്യയാണ്. ($b = 2897 \, \mu \times {}^\circ K$).

ചിത്രം 5.1–ൽ 600°C, 800°C, 1000°C എന്നീ മൂന്ന് താപനിലകളിൽ ഒരു കൃഷ്ണികാ വികിരണിയുടെ ഊർജവിതരണക്രമം രേഖപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു.

ഏതെങ്കിലും തരംഗദൈർഘ്യത്തിനുള്ള ഊർജം ABCD തുടങ്ങിയ ചിഹ്നകളുടെ വിസ്തൃതിയിൽ നിന്നു കാണാൻ സാധിക്കും. ഏറ്റവും കൂടിയ ഊർജത്തിനു പേരുന്ന തരംഗദൈർഘ്യം (λ_m) താപനിലയുടെ വിപരീതാനുപാതികമായി മാറുന്നു. 1000°C അഥവാ 1273° K–യിലുള്ള ഒരു കൃഷ്ണികാ വികിരണിക്ക്

$$\lambda_m = \frac{2897}{1273} = 2.28 \, \mu \qquad (5.5)$$

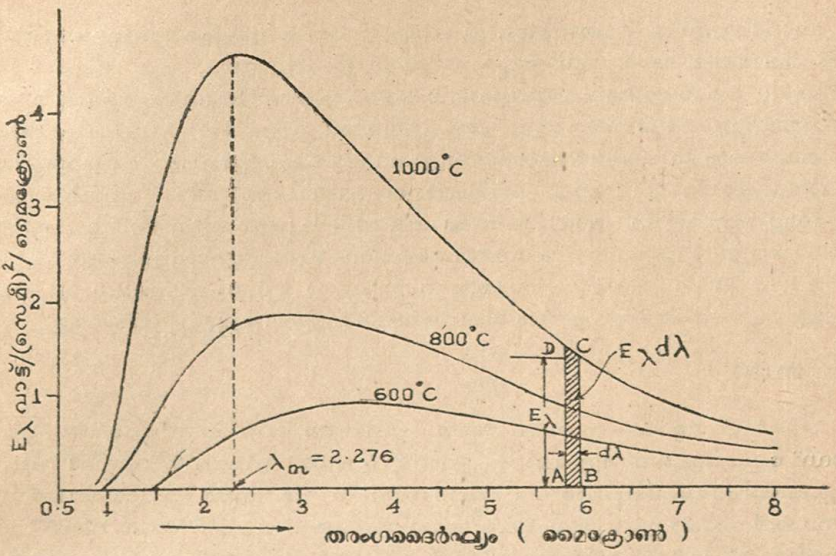
873° K–യിലാകട്ടെ

$$\lambda_m = \frac{2897}{873} = 3.32 \, \mu \qquad (5.6)$$

$E\lambda \, d\lambda$ യെ 0 മുതൽ ∞ വരെയുള്ള പരിധികളിൽ സമാകലനം ചെയ്താൽ

$$\int_0^\infty E\lambda \, d\lambda = \sigma T^4 \qquad (5.7)$$

എന്നു തെളിയിക്കാം. 5.7–ാം സമവാക്യത്തെ സ്റ്റീഫൻ നിയമം (Stefan's law) എന്നു പറയുന്നു. ഈ നിയമമനുസരിച്ച് ഒരു കൃഷ്ണികാവികിരണിയിൽ നിന്നു



ചിത്രം 5.1

മൂന്നു താപനിലകളിൽ കൃഷ്ണികാ വികിരണിയുടെ ഊർജ വിതരണക്രമം

കിട്ടുന്ന മൊത്തം ഊർജം T^4—നു സമാനുപാതികമായിരിക്കും. (σ —യെ സ്റ്റീഫൻ സ്ഥിരസംഖ്യയെന്നു വിളിക്കുന്നു). ഒരു സ്രോതസ്സിന്റെ വികിരണത്തിന്റെ അളവും അതേ താപനിലയിലുള്ള കൃഷ്ണികാവികിരണിയുടെ റേഡിയേഷന്റെ അളവും തമ്മിലുള്ള അനുപാതത്തെ പ്രസ്തുത സ്രോതസ്സിന്റെ ഉത്സർജകത എന്നാണു പറയുക. ഉത്സർജകതയെ ρ എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ ഒരു അപൂർണകൃഷ്ണികാവികിരണി സ്രോതസ്സായി ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ

$$\int_0^\infty E\lambda \, d\lambda = \rho \, \sigma \, T^4 \qquad (5.8)$$

തരംഗദൈർഘ്യം കൂടുന്തോറും ഊർജത്തിന്റെ ഔട്പുട്ട് (out put) അതിശീഘ്രം കുറഞ്ഞുവരുമെന്നു് ഒന്നാം ചിത്രം നോക്കിയാൽ വ്യക്തമാകും. വർധിച്ച ഊർജ—ഔട്പുട്ട് ഉള്ള ഒരു സന്തത സ്പെക്ട്രമേഖലയാണു് ഒരു നല്ല ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്രോതസ്സിനുണ്ടായിരിക്കേണ്ട മുഖ്യഗുണം. അന്യൂനമായ കൃഷ്ണികാവികിരണിയുടെതിനോടു കിടനിൽക്കത്തക്ക പലതരം സ്രോതസ്സുകളും വിവിധ ആവശ്യങ്ങൾക്കായി നിർമിക്കാറുണ്ടു്. ഇൻഫ്രാറെഡ് ഗവേഷണങ്ങൾക്കു് പ്രധാനമായും പ്രചാരത്തിലിരിക്കുന്ന ചില സ്രോതസ്സുകളെക്കുറിച്ചു് താഴെ പറയുന്നു.

1. നേൺസ്റ്റ് ഗ്ലോവർ

സിർക്കോണിയം, തോറിയം, യിട്രിയം തുടങ്ങിയ ദുർല്ലഭമൃത്തുക്കളുടെ ഓക്സൈഡുകളം കൊണ്ടുണ്ടാക്കുന്ന സ്രോതസ്സാണ് നേൺസ്റ്റ് ഗ്ലോവർ. ഏതാണ്ട് 2 സെമീ നീളവും 0.1 സെമീ വ്യാസവുമുള്ള ദണ്ഡിന്റെ രൂപമാണിതിനു്. വൈദ്യുത കണക്ഷനുവേണ്ടി ദണ്ഡിന്റെ രണ്ടറ്റത്തും പ്ലാറ്റിനം കമ്പികളം ഘടിപ്പിച്ചിരിക്കും, താണ താപനിലയിൽ നേൺസ്റ്റ് ഗ്ലോവർ ഒരു വൈദ്യുത വാഹിയല്ലാത്തതിനാൽ ഉപയോഗത്തിനു മുമ്പു് ഇതു് നല്ലപോലെ ചൂടാക്കേണ്ടി വരും. ഇതിനു പുറമേ നേൺസ്റ്റ് ഗ്ലോവറിനു് മറ്റു് അർധചാലകങ്ങളെപ്പോലെ ഋണരോധഗുണകാങ്കമുള്ളതിനാൽ സ്ഥിരീകരണത്തിനു വേണ്ടി ഒരു പറ്റം ബാലസ്റ്റ്ലാമ്പുകം കൂടി ശ്രേണിയായി ചേർക്കേണ്ടിവരും. സാധാരണഗതിയിൽ 1.5 μ–വിനും 2.0 μ–വിനും ഇടയ്ക്കായിരിക്കും തീവ്രത കൂടിയ റേഡിയേഷൻ ഇതു പുറപ്പെടുവിപ്പിക്കുന്നതു്.

ഗ്ലോബാർ

നേൺസ്റ്റ് ഗ്ലോവർ പോലെ തന്നെ പ്രചാരത്തിലിരിക്കുന്ന മറ്റൊരു ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്രോതസ്സാണ് ഗ്ലോബാർ. ഏതാണ്ട് 5 സെമീ നീളവും 0.8 സെമീ വ്യാസവുമുള്ള കാർബറണ്ടം ദണ്ഡാണ് ഗ്ലോബാറിന്റെ നിർമ്മാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നതു്. ദണ്ഡിന്റെ രണ്ടറ്റത്തും രജത ഇലക്ട്രോഡുകം ഘടിപ്പിച്ചിരിക്കും. 1200°C യിൽ 50 വോൾട്ട് 4–5 ആമ്പിയർ കറൻറിൽ ഗ്ലോബാർ പ്രവർത്തിപ്പിക്കാം. കൂടുതൽ ഉപയോഗിക്കുന്തോറും കാർബറണ്ടം ദണ്ഡിന്റെ രോധം വർധിച്ചു വരുന്നതിനാൽ കൂടെക്കൂടെ പരിവർത്തി ട്രാൻസ്ഫോർമറിന്റെ സഹായത്തോടെ വോൾട്ടേജ് വ്യത്യാസപ്പെടുത്തിക്കൊണ്ടിരിക്കണം.

10 μ വിനു താഴെ കുറഞ്ഞ പവറിലും എന്നാൽ നല്ല തീവ്രതയോടുംകൂടി നേൺസ്റ്റ് ഗ്ലോവർ പ്രവർത്തിക്കുന്നു. 10 μ വിൽ കൂടിയ തരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങളം ആവശ്യമായി വരുമ്പോളം ഗ്ലോബാർ ഉപയോഗിക്കുന്നതാണ് കൂടുതൽ ഉചിതം. തോറിയം ഓക്സൈഡ് ഗ്യാസ് മാൻറിലുകം, കാർട്ടസ് മെർക്കുറി ആർക്കുകം, ടങ്സ്റ്റൺ ഫിലമെൻറുകം, കാർബൺ ആർക്കുകം തുടങ്ങിയവയും ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്രോതസ്സുകളായി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്.

5.2.2 പരിക്ഷേപണ മാദ്ധ്യമങ്ങൾ

പ്രാരംഭ കാലത്തു് പ്രിസം–ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോ ഗ്രാഫുകളായിരുന്ന ഉപയോഗത്തിലിരുന്നതെങ്കിലും ഗ്രേറ്റിംഗുകം വളരെ ചെലവു കുറഞ്ഞ രീതിയിൽ നിർമിക്കാൻ സാധിക്കുമെന്നറിവായതോടെ ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകം പ്രിസം ഉപകരണങ്ങളുടെ സ്ഥാനം കൈയ്യടക്കി. പ്രിസം ഉപകരണങ്ങൾക്കുള്ള ഒരു പ്രധാന ദൂഷ്യം, ഒരു ഇടുങ്ങിയ തരംഗ ദൈർഘ്യമേഖല മാത്രമേ അതുകൊണ്ടു പഠിക്കാൻ സാധിക്കൂ എന്നുള്ളതാണ്. വിവിധ മേഖലകം ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യണമെങ്കിൽ ഓരോ മേഖലയ്ക്കും അനുയോജ്യമായ പ്രിസങ്ങം തെരഞ്ഞെടുക്കേണ്ടതാണ്. 5.1–ാം പട്ടികയിൽ പല ജാതി പ്രിസ മാദ്ധ്യമങ്ങളും അവയുടെ പ്രേഷണ പരിധികളും ഉൾക്കൊള്ളിച്ചിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1

പ്രിസമാദ്ധ്യമങ്ങളും അവയുടെ പ്രേഷണ പരിധിയും

മാദ്ധ്യമം	പ്രേഷണ പരിധി	
ഗ്ലാസ്സ്	3000	സെ മീ$^{-1}$
കാർട്ട്സ്	2500	''
മൈക്ക	2000	''
ലിത്തിയം ഫ്ളൂറൈഡ്	1500	''
കാത്സ്യം ഫ്ളൂറൈഡ്	1200	''
ബേറിയം ഫ്ളൂറൈഡ്	850	''
ഇർട്രാൻ–2	750	''
സോഡിയം ക്ലോറൈഡ്	600	''
പൊട്ടാസ്യം ബ്രോമൈഡ്	250	''
സിൽവർ ക്ലോറൈഡ്	350	''
KRS- 5	250	''
സീഷ്യം ബ്രോമൈഡ്	250	''
സീഷ്യം അയഡൈഡ്	200	''

ഇവയിൽ സോഡിയം ക്ലോറൈഡ്, പൊട്ടാസ്യം ബ്രോമൈഡ്, സീഷ്യം ബ്രോമൈഡ്, സീഷ്യം അയഡൈഡ് എന്നിവ ജലത്തിൽ അലിയുന്ന സ്വഭാവമുള്ളവയാണ്. കൊഡാക് (ഈസ്റ്റ്മാൻ) കമ്പനിയുണ്ടാക്കുന്ന ഇർട്രാൻ–2 എളുപ്പം പോളീഷ് ചെയ്യാവുന്നതും ഉയർന്ന താപനില താങ്ങുന്നതുമായ ഒരു സിന്തറിക് പദാർഥമാണ്. 42% താലിയം ബ്രോമൈഡും 58% താലിയം അയഡൈഡും ചേർത്തു നിർമിക്കുന്ന KRS-5 മറ്റൊരു സിന്തറിക് പദാർഥമാണ്.

ഗവേഷണത്തിനു തെരഞ്ഞെടുക്കുന്ന മേഖലയിൽ സുതാര്യമായിരിക്കണം ഉപയോഗിക്കുന്ന പ്രിസപദാർത്ഥങ്ങളും. ഇതിനു പുറമേ അവയുടെ പരിക്ഷേപണക്ഷമതയും ഏറ്റവും കൂടുതലായിരിക്കണം. ഒരു പ്രിസത്തിന്റെ കോണിക പരിക്ഷേപണം

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d\mu} \cdot \frac{d\mu}{d\lambda}$$

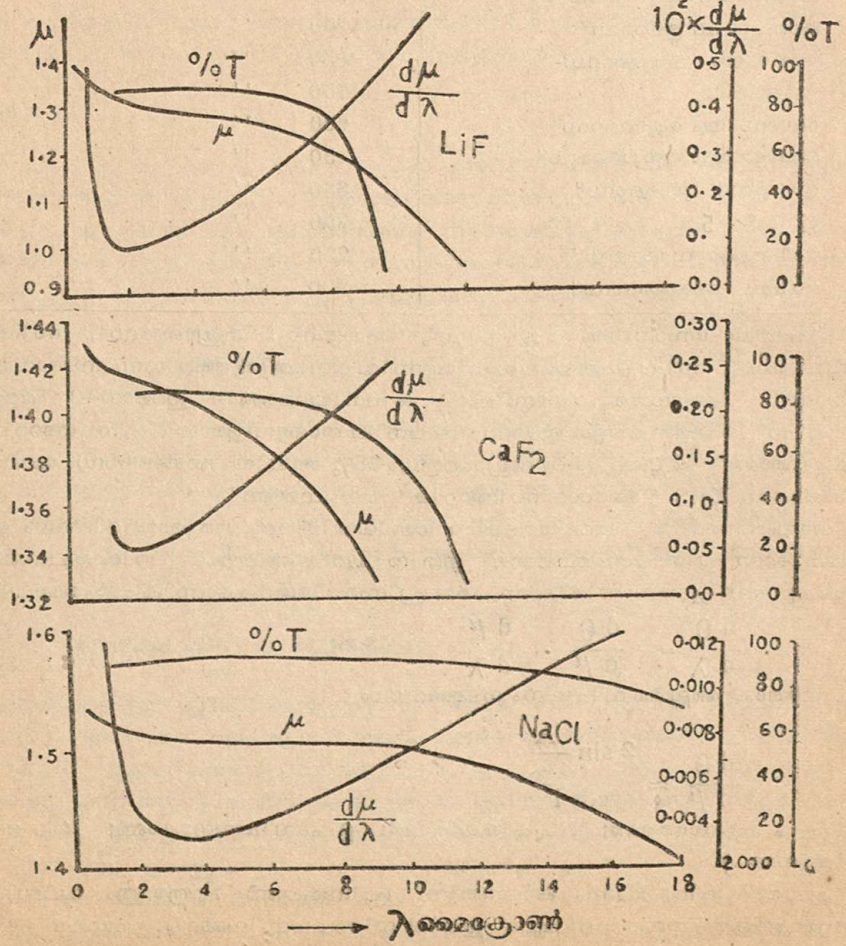
എന്നെഴുതാം. അല്പതമ വിചലനം നടക്കുമ്പോൾ

$$\frac{d\theta}{d\mu} \approx \frac{2 \sin \frac{A}{2}}{\cos i}$$

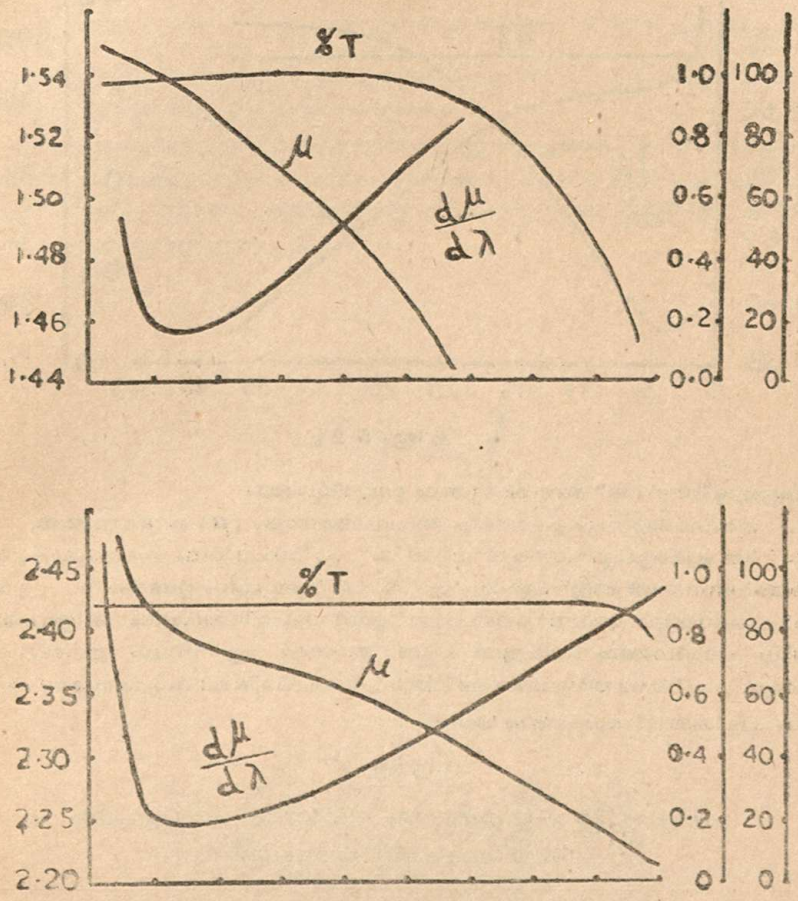
(A = പ്രിസകോൺ; i = പതനകോൺ: θ = വിചലനകോൺ; μ = അപവർത്തനാങ്കം).

കൂടിയ പരിക്ഷേപണം കിട്ടുന്നതിന് പ്രിസകോൺ എത്രമാത്രം വർദ്ധിപ്പിക്കാമോ അത്രയും നല്ലതാണ് എന്ന് ഇതിൽ നിന്നു മനസ്സിലാക്കാം. പക്ഷേ പ്രിസകോൺ വർദ്ധിക്കുന്തോറും പ്രിസപദാർഥത്തിന്റെ അളവും, പ്രതിഫലന നഷ്ടവും

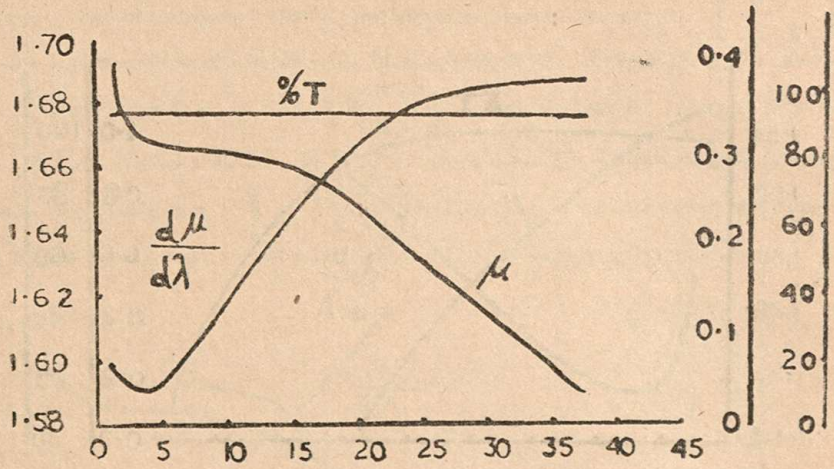
കൂടിവരും. സാധാരണമായി 60° പ്രിസങ്ങളാണുപയോഗിക്കുന്നതു്. $\left(\frac{d\mu}{d\lambda}\right)$ എന്ന ടേം പ്രിസപദാർത്ഥത്തിന്റെ സവിശേഷതയെ മാത്രം അവലംബിച്ചിരിക്കുന്നു. (μ, λ) എന്നിവയുടെ ലേഖ വരച്ചു് $\left(\frac{d\mu}{d\lambda}\right)$ കണ്ടുപിടിക്കാം. ചിത്രം 5.2–ൽ LiF, CaF_2, NaCl, KBr, KRS–5, CsBr എന്നീ പദാർത്ഥങ്ങളുടെ (μ, λ) ലേഖകം വരച്ചിരിക്കുന്നു. $\left[\lambda, \frac{d\mu}{d\lambda}\right]$ വക്രവും, ഓരോ തരംഗദൈർഘ്യത്തിനുമുള്ള പ്രേഷണശതമാനവും കൂടി ചിത്രം 5.2 a b c–ൽ കാണിച്ചിട്ടുണ്ടു്.



ചിത്രം 5.2 a


%T
μ
dμ/dλ
1·54
1·52
1·50
1·48
1·46
1·44
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0·0
100
80
60
40
20
0
2·45
2·40
2·35
2·30
2·25
2·20
%T
μ
dμ/dλ
1·0
0·8
0·6
0·4
0·2
0
100
80
60
40
20
0

ചിത്രം 5.2 b



ചിത്രം 5.2 c

ഈ വക്രങ്ങളിൽ നിന്ന് രണ്ടു കാര്യങ്ങളും മനസിലാക്കാം.

1. തരംഗദൈർഘ്യം കൂടുന്തോറും അപവർത്തനാങ്കം (μ) കുറഞ്ഞുവരുന്നു.

2. ഒരു പ്രത്യേക തരംഗദൈർഘ്യത്തിനു പ്രിസപദാർഥം അതാര്യമാകാൻ തുടങ്ങുന്ന അവസ്ഥയിൽ അതു ഏറ്റവും കൂടിയ പരിക്ഷേപണം ഉണ്ടാക്കുന്നു. ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിൽ മുഴുവൻ ഒരുപോലെ ഉയർന്ന പരിക്ഷേപണം കിട്ടണമെങ്കിൽ വിവിധ പദാർഥങ്ങളും കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ അനേകം പ്രിസങ്ങളും ഉപയോഗിച്ചേ മതിയാകൂ. ചില പദാർത്ഥങ്ങൾക്ക് അനുകൂലതമ പരിക്ഷേപണമുണ്ടാകുന്ന മേഖല 5.2–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

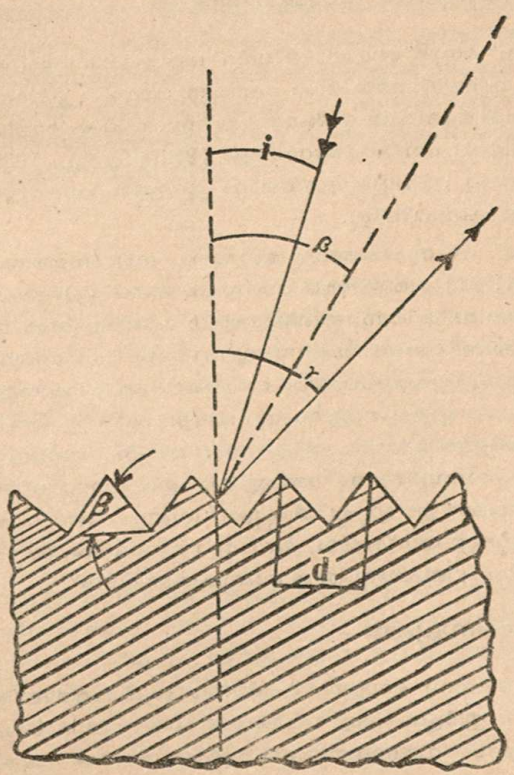
പട്ടിക 2

ചില പ്രിസപദാർഥങ്ങളും അവയുടെ അനുകൂലതമ പരിക്ഷേപണ മേഖലയും

പദാർഥം	തരംഗദൈർഘ്യ മേഖല (മൈക്രോൺ)	തരംഗ സംഖ്യ (cm^{-1})
ലിത്തിയം ഫ്ളൂറൈഡ്	2.0 — 5.3	5000 — 1885
കാത്സ്യം ഫ്ളൂറൈഡ്	5.3 — 8.5	1885 — 1175
സോഡിയം ക്ലോറൈഡ്	8.5 — 15.4	1175 — 650
പൊട്ടാസ്യം ബ്രോമൈഡ്	15.4 — 25	650 — 400
KRS—5	20 — 35	500 — 285
സീഷ്യം ബ്രോമൈഡ്	25 — 40	400 — 250

$d\lambda$ തരംഗ ദൈർഘ്യ വ്യത്യാസമുള്ള രണ്ടു സ്പെക്ട്ര രേഖകളെ പ്രത്യേകം തിരിച്ചു കാണിക്കുവാനുള്ള കഴിവിനെ വിഭേദനക്ഷമത എന്നാണു് പറയുന്നതു്. $\left(\frac{\lambda}{d\lambda}\right)$ ആയിട്ടാണു് വിഭേദന ക്ഷമത അളക്കുന്നതു്. ഒന്നിൽ കൂടുതൽ പ്രിസങ്ങളെ പയോഗിച്ചു് വിഭേദനക്ഷമത വർധിപ്പിക്കാൻ കഴിയും. ലിഡോ മാതൃകയിൽ പ്രിസങ്ങം ഘടിപ്പിക്കുന്നതും വളരെ സൗകര്യമാണു്.

പ്രിസത്തെ അപേക്ഷിച്ചു് ഗ്രേറ്റിംഗിനുള്ള മെച്ചങ്ങളം ഒന്നാം അധ്യായത്തിൽ നാം കണ്ടു കഴിഞ്ഞു. ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ വിഭേദന ക്ഷമത അതിലുള്ള വൂളിംഗ്രകളുടെ എണ്ണമനുസരിച്ചു മാറുന്നു. ഒരു സമതല വിഭേദന ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ ഛിന്നതലം 5.3–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 5.3

സമതല ഗ്രേറ്റിംഗിന്റെ ഛിന്നതലം

ഗ്രേറ്റിംഗ് നിയമമനുസരിച്ച്

$$n \lambda = d (\sin i + \sin r)$$

(n = ഓർഡർ, d = ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പേസ്, i = പതന കോണ്, r = ഡിഫ്രാക്ഷൻ കോണ്.)

ഓരോ സെൻറീമീറ്ററിലുമുള്ള ഗ്രൂവുകളുടെ (Groove) എണ്ണം വർദ്ധിപ്പിച്ച് ഗ്രേറ്റിംഗിൻെറ വിഭേദന ക്ഷമത കൂട്ടാൻ സാധിക്കും. പക്ഷേ പാരഗമന ഗ്രേറ്റിംഗുകളിലുള്ള ഗ്രൂവുകളുടെ ഇടയകലം ഒരു പരിധിവരെ മാത്രമേ കുറയ്ക്കുവാൻ സാധിക്കൂ. ഗ്രൂവുകളുടെ ഇടയകലം റേഡിയേഷൻെറ തരംഗ ദൈർഘ്യത്തേക്കാൾ കുറവായിരുന്നാൽ പ്രകാശം ഓർഡറുകളിലായി ക്രമീകരിക്കുന്നതിനു പകരം പൂജ്യ ഓർഡറിൽ തന്നെ വന്നുകൂടുവാൻ ഇടയാകുന്നു.

5.2.3 ഇൻഫ്രാറെഡ് സംസൂചകങ്ങൾ

ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിൻെറ ഒരു പ്രധാന ഭാഗമാണ് സംസൂചകം. ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തിൻെറ താപസ്വഭാവം ഉപയോഗപ്പെടുത്തിയാണ് 1840 ൽ ഹെർഷൽ ആദ്യത്തെ ഇൻഫ്രാറെഡ് സംസൂചകം ഉണ്ടാക്കിയത്. 1880 ൽ ലാങ്ലി (Langley) ബോളോമീറ്ററുകളും (Bolometer), 1930 ൽ കാർട്ട്റൈറ്റ് (Cartwright) താപ വൈദ്യുതയുഗ്മങ്ങളും ഇൻഫ്രാറെഡ് സംസൂചകങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കാമെന്ന് കണ്ടുപിടിച്ചു.

ഇൻഫ്രാറെഡ് സംസൂചകങ്ങളെ അവയുടെ സ്വഭാവമനുസരിച്ച് രണ്ടു ഗ്രൂപ്പുകളായി തിരിക്കാം. (1) വരണാത്മക സംസൂചകങ്ങൾ. (2) അചയനാത്മക സംസൂചകങ്ങൾ പതിക്കുന്ന വികിരണത്തിൻെറ തരംഗ ദൈർഘ്യമനുസരിച്ചുമാത്രം പ്രതികരണമുണ്ടാക്കുന്നവയാണ് വരണാത്മക സംസൂചകങ്ങൾ. ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റുകൾ, ഫോട്ടോ സെല്ലുകൾ, പ്രകാശ ചാലക സെല്ലുകൾ എന്നിവയെല്ലാം ഈ ഗ്രൂപ്പിൽപെടുന്നു. രണ്ടാമത്തെ ഗ്രൂപ്പിലുള്ള സംസൂചകങ്ങൾക്കാകട്ടെ പതിക്കുന്ന ഊർജത്തിനു ആനുപാതികമായിട്ടായിരിക്കും പ്രതികരണം. തരംഗ ദൈർഘ്യവും പ്രതികരണവും തമ്മിൽ പ്രത്യേക ബന്ധമൊന്നും അവശ്യമില്ല. ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക ആവശ്യങ്ങൾക്കു ഈ ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെടുന്ന സംസൂചകങ്ങളാണ് കൂടുതൽ യോജിച്ചതു്. താപ വൈദ്യുത യുഗ്മങ്ങളും, ബോളോമീറ്ററുകളും, ഗോലെ (Golay) സംസൂചകങ്ങളും തുടങ്ങിയവ അചയനാത്മക സംസൂചകങ്ങളാണ്.

പ്രകാശ ചാലകസെല്ലുകൾ

ലെഡ് സംഫൈഡ് സെല്ലാണ് ഏറ്റവും പ്രചാരത്തിലിരിക്കുന്ന പ്രകാശചാലകസംസൂചകം. ഇൻഫ്രാറെഡ് പ്രകാശത്തിൻെറ സമ്പർക്കത്തിൽ സംചാലനശക്തിക്ക് വ്യത്യാസം വരുന്നവയാണ് പ്രകാശ ചാലക പദാർഥങ്ങൾ. പ്രകാശസുഗ്രാഹിയായ പദാർഥം ഒരു മിനുസമുള്ള സ്ഫടികപ്രതലത്തിൽ ഡപ്പോസിറ്റു ചെയ്തിച്ച് രണ്ടറ്റങ്ങളിലും സ്വർണ ഇലക്ട്രോഡുകൾ ഘടിപ്പിക്കുന്നു. ഈ ഇലക്ട്രോഡുകളിലേക്ക് ലീഡുകൾ വിളക്കി പിടിപ്പിച്ച ശേഷം പ്ലാസ്റ്റിക് ഉപയോഗിച്ച് പൊതിഞ്ഞു സൂക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്. 0.7μ മുതൽ 3.0μ വരെയുള്ള തരംഗദൈർഘ്യ

ങ്ങളും ലെഡ് സംഫൈഡ് സെല്ലുകൊണ്ട് സംസൂചനം ചെയ്യാൻ സാധിക്കും. ദ്രാവക നൈട്രജന്റെ താപനിലവരെ തണുപ്പിച്ച സെല്ലുകളും ഉപയോഗിച്ചാൽ കൂടുതൽ തരംഗ ദൈർഘ്യമേഖലകളിലേക്കുകൂടി ഈ സെല്ലുപയോഗിക്കാം. ഇതിന്റെ പ്രതികരണ സമയം വളരെ കുറവായതിനാൽ വേഗത്തിൽ സ്പെക്ട്രം പഠിക്കുന്നതിനും സുഗമമായി എ. സി. പ്രവർധനം നടത്തുന്നതിനും സാധിക്കും.

താപ വൈദ്യുത യുഗ്മം

വ്യത്യസ്തലോഹങ്ങളും കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ രണ്ടുകമ്പികളുടെ സന്ധി ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തെ ആഗിരണം ചെയ്യുന്നതിനുവേണ്ടി കറുപ്പു നിറമാക്കുന്നു. ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികളും അവശോഷണം ചെയ്യുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഊഷ്മവർദ്ധനവുകൊണ്ട് സംവാഹക സന്ധിയിൽ ഒരു വൈദ്യുത ചാലകബലം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നു. ഈ വോൾട്ടേജ് അളന്ന് ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തെ സംസൂചനം ചെയ്യാൻ കഴിയും. ബിസ്മത്, ആൻറിമണി, അർധചാലക സങ്കരങ്ങളും തുടങ്ങിയ പദാർഥങ്ങളും താപ വൈദ്യുത യുഗ്മങ്ങളുണ്ടാക്കാൻ ധാരാളമായി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. വായുശൂന്യമാക്കിയ ട്യൂബുകളിലാണ് ഇതു് സൂക്ഷിക്കുക. സന്ധിയിലേക്ക് ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികളും പതിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി Na Cl കൊണ്ടോ K Br കൊണ്ടോ ഉള്ള കവാടം ട്യൂബുകളിൽ ഘടിപ്പിക്കാൻ സാധിക്കും.

ബോളോ മീറ്റർ

ഒരു വൈദ്യുതവാഹിയുടെ രോധം താപനിലയനുസരിച്ച് മാറുന്നതാണല്ലോ. ഈ തത്വമാണ് ബോളോമീറ്ററുകളുടെ നിർമാണത്തിനു് അടിസ്ഥാനം. ഉയർന്ന പ്രതികരണം കിട്ടുന്നതിനുവേണ്ടി താപധാരകത്വം കുറഞ്ഞ പദാർഥങ്ങളാണ് ബോളോമീറ്റർ നിർമാണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നതു്. ഒരു വീസ്റ്റൺ ബ്രിഡ്ജിന്റെ ഒരു ഭുജത്തിൽ ബോളോമീറ്റർ ഘടിപ്പിച്ച് ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണം പതിക്കുമ്പോഴുള്ള രോധമളന്നാണ് സംസൂചനം നിർവഹിക്കുന്നതു്. അർധചാലക പദാർഥങ്ങളുകൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ ബോളോമീറ്ററുകളും ചിലപ്പോൾ നിർമിക്കാറുണ്ട്.

ഗോലെ സംസൂചകം

ഗോലെ എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ കണ്ടുപിടിച്ച ഈ സംസൂചകം വാതക വികാസത്തെ ആധാരമാക്കി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. നേരിയ കവാടം കൊണ്ടടച്ചിട്ടുള്ള ഒരു സിലിണ്ടറിൽ ക്സെനോൺ വാതകം നിറക്കുന്നു. ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണം ആഗിരണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ സിലിണ്ടറിൽ സൂക്ഷിച്ചിരിക്കുന്ന വാതകം വികസിക്കുന്നു. സിലിണ്ടറിന്റെ വിപരീത അറ്റം നേരിയൊരു ദർപ്പണംകൊണ്ടാണടച്ചിരിക്കുന്നതു്. വാതകത്തിന്റെ വികാസം മൂലം ദർപ്പണത്തിന്റെ ആകൃതിക്കു് വ്യത്യാസം വരുന്നു. ദർപ്പണത്തിലേക്ക് ഒരു പ്രകാശധാര പതിപ്പിച്ച് പ്രതിഫലിപ്പിച്ചുകൊണ്ടിരുന്നാൽ ദർപ്പണത്തിന്റെ ആകൃതി മാറുന്നതനുസരിച്ച് പ്രതിഫലന രശ്മികളുടെ തീവ്രതയും വ്യത്യാസപ്പെട്ടുകൊണ്ടിരിക്കും. ഈ വ്യത്യാസം ഫോട്ടോസെല്ലുകളുപയോഗിച്ച് നിരീക്ഷിക്കാം.

സിഗ്നൽ പ്രവർധകങ്ങൾ

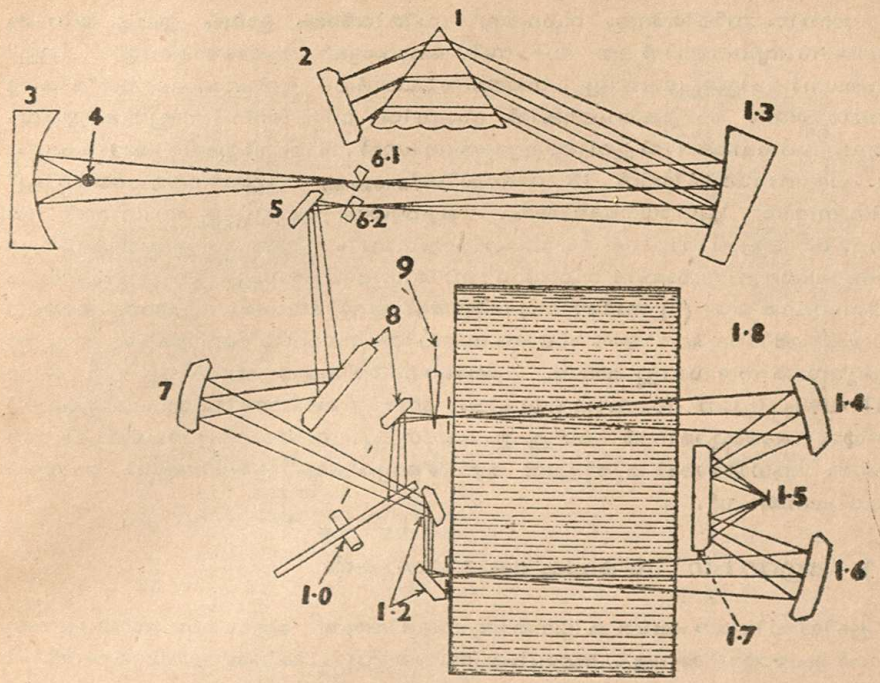
ഒരു താപ വൈദ്യുത യുഗ്മമോ ബോളോമീറ്ററോ ഉപയോഗിച്ച് ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തെ വൈദ്യുതതോർജമാക്കി മാറ്റിയാണ് നാം സംസൂചനം നടത്തുന്നത്. ഇവയുടെ വൈദ്യുത രോധം വളരെ കുറവായതിനാൽ പ്രവർധന പ്രക്രിയ പ്രയാസമേറിയൊരു കാര്യമാണ്. ഉയർന്ന ലാഭം തരുന്ന എ. സി. പ്രവർധകങ്ങളാണ് ഇൻഫ്രാറെഡ് ഉപകരണങ്ങളിൽ സാധാരണയായി ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഇതിനു വേണ്ടി സ്രോതസ്സിൽ നിന്നു വരുന്ന ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തെ ഒരു തിരിയും സെക്ടർ (rotating sector) ഉപയോഗിച്ച് സെക്കൻറിൽ പത്തോ പതിനഞ്ചോ തവണ വീതം ഖണ്ഡിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ചെയ്യുന്നതുകൊണ്ട് ഒരു സ്പന്ദമാന ഔട്പുട്ട് ആണ് ലഭിക്കുക. ഇതിനെ എ. സി. പ്രവർധകമുപയോഗിച്ച് വർധിപ്പിക്കാം. നിരന്തരമായി പതിക്കുന്ന ഏതെങ്കിലും ഊർജം സ്ഥിരമായ സ്പന്ദം മാത്രമേ ഉണ്ടാക്കുകയുള്ളൂ. അതുകൊണ്ട് അതിനു എ. സി. പ്രവർധനം നടത്താൻ സാധിക്കുകയില്ല. സ്ടേറേഡിയേഷൻ കൊണ്ടുള്ള പിശകുകളും തന്മൂലം തന്നെ ഒഴിഞ്ഞുപോകുന്നു.

5.3 ചില പ്രായോഗിക ഉപകരണങ്ങൾ

ബെക്മാൻ (Beckman), പെർകിൻ–എൽമർ (Perkin–Elmer), ഗ്രബ്–പാർസൺസ് (Grubb–Parsons), ബെയാർഡ്–ആറ്റോമിക് (Baird Atomic, Inc) തുടങ്ങിയ കമ്പനികളും മേത്തരം ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുകളും ഉണ്ടാക്കിവരുന്നുണ്ട്. ഗവേഷണഫലമായി ഉപകരണങ്ങളുടെ ഡിസൈൻ നിരന്തരം വ്യത്യാസപ്പെട്ടുത്തിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നതിനാൽ ചുരുക്കം ചില മോഡലുകളെപ്പറ്റി മാത്രമേ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നുള്ളൂ.

ആദ്യകാലഘട്ടത്തിൽ സിംഗിൾ ബീം ഉപകരണങ്ങളാണ് വിപണിയിലുണ്ടായിരുന്നത്. ഈർപ്പം, കാർബൺ ഡയോക്സൈഡ് തുടങ്ങിയവയുടെ ബാൻഡുകൾ സ്പെക്ട്രത്തിൽ കടന്നു കൂടാൻ ഇടയുണ്ടായിരുന്നതു കൊണ്ട് സിംഗിൾ ബീം ഉപകരണങ്ങൾ കുറമറ്റതായിരുന്നില്ല. 1947 ൽ ആദ്യത്തെ ഡബിൾ ബീം ഉപകരണം ബെയാർഡ് കമ്പനി വിപണിയിലിറക്കി. പെർകിൻ–എൽമർ കമ്പനിയുടെ മോഡൽ–137 ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോ മീറ്ററിന്റെ ഒരു മാതൃകാ ചിത്രം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. (ചിത്രം 5.4 നോക്കുക).

1.7 എന്ന സമതല ദർപ്പണത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ സ്രോതസ്സിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന പ്രകാശത്തെ സാമ്പിൾ ബീം, റഫറൻസ് ബീം എന്നു രണ്ടായി തിരിക്കുന്നു. 1.6 എന്ന ദർപ്പണം സാമ്പിളിൽ കൂടി കടക്കുന്ന പ്രകാശത്തെ ഒരു സ്ലിറ്റിലേക്കു കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നു. അതേപോലെ തന്നെ വേറൊരു സ്ലിറ്റിലേയ്ക്ക് റഫറൻസ് ബീമിനെ കേന്ദ്രീകരിക്കുന്ന ദർപ്പണമാണ് 1.4. പഠന വിധേയമായ സാമ്പിൾ പദാർഥം ഒന്നാമത്തെ സ്ലിറ്റിനു വളരെ അടുത്തായി സാമ്പിളിംഗ് പ്രദേശത്തു വച്ചിരിക്കുന്നു. സാമ്പിളിംഗ് പ്രദേശത്തു കൂടി കടന്ന ശേഷം റഫറൻസ് ബീമിനേയും സാമ്പിളിംഗ് ബീമിനേയും സെക്കൻറിൽ 13 തവണ വീതം തിരിയുന്നതും അർധ വൃത്താകൃതിയുള്ളതുമായ സെക്ടർ ദർപ്പണത്തിന്റെ (1.0) സഹായത്തോടെ ഒരു



ചിത്രം 5.4

പെർകിൻ എൽമർ മോഡൽ ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോ മീറർ

മിച്ചു ചേർക്കുന്നു. മൂന്നു സമതല ദർപ്പണങ്ങളെ ആധാരമാക്കി ഉറപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന സെക്ടർ ദർപ്പണം ഇടവിട്ട മാത്രമെ റഫറൻസ് ബീമിനെ അപ്പർച്ചർ സ്റ്റോപ്പിൽ കൂടി കടത്തിവിടുകയുള്ളു. ഇതിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്ന റഫറൻസ്, സാമ്പിളം ബീമുകളുടെ ഇടവിട്ടുള്ള സ്പന്ദങ്ങളെ 7 എന്ന ദർപ്പണം കൊണ്ടു കേന്ദ്രീകരിക്കാൻ കഴിയും. 5, 8 എന്ന രണ്ടു സമതല ദർപ്പണങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ 7–ൽ നിന്നു വരുന്ന സംപ്രജിത ബീം 6.2 എന്ന സ്ലിറ്റിലാണ് ഫോക്കസീകരിക്കപ്പെടുന്നതു്. 6.2 ൽ കൂടി കടന്ന ശേഷം വിപ്രജിക്കുന്ന രശ്മികളെ ലിടോ പ്രിസത്തിലേയ്ക്കു സമാന്തരീകരിക്കുവാൻ ഒരു പാരബോളോയിഡ് ദർപ്പണം 1.3 കൂടിവച്ചിട്ടുണ്ടു്. പ്രിസത്തിൽ കൂടി കടക്കുമ്പോഴം പരിക്ഷേപണം സംഭവിക്കുന്ന രശ്മികളെ ലിടോ പ്രിസം (1) വന്ന വഴിയേ തിരിച്ചുവിടുകയും, അവ ഒരു തവണ കൂടി പരിക്ഷേപണ വിധേയമാവുകയും ചെയ്യുന്നു. തിരികെ വരുന്ന രശ്മികളെ 6.1 എന്ന സ്ലിറ്റിൽ വീണ്ടും ഫോക്കസീകരിക്കുന്നു. സ്ലിറ്റിൽ കൂടി ബഹിർഗമിക്കുന്ന പ്രത്യേക തരംഗ ദൈർഘ്യമുള്ള രശ്മികം ഒരു എലിപ്പോയിഡൽ ദർപ്പണത്തിൽ തട്ടുകയും പിന്നീടു് അവ സംസൂചകമായി വച്ചിട്ടുള്ള താപ വൈദ്യുതയുഗ്മത്തിൽ (4) കേന്ദ്രീകരിക്കുകയും ചെയ്യും.

സാമ്പിം ബീമിനേറയും റഫറൻസ് ബീമിനേറയും ഊർജം തുല്യമായിരിക്കുമ്പോം സംസൂചകത്തിൽ ഒരു ഡി. സി. വോംട്ടേജ് ആണ്ടാക്കുന്നു. ഇതു് പ്രവർധനം ചെയ്യപ്പെടുകയില്ല. സാമ്പിം പദാർഥം ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികളെ അവശോഷണം ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ സാമ്പിം ബീമിന്റെ തീവ്രത കുറയുകയും തന്മൂലം സംസൂചകത്തിൽ തുല്യങ്ങളല്ലാത്ത സിഗ്നൽ ലഭിക്കാൻ ഇടവരികയും ചെയ്യും. ഈ പരിതഃസ്ഥിതിയിൽ 13 സൈക്കിം/സെക്കന്റ് പ്രവർധകമുപയോഗിച്ച് സിഗ്നലിനു് പ്രവർധനമുണ്ടാക്കാം. പ്രവർധനം ചെയ്യപ്പെട്ട സിഗ്നൽ ഒരു സെർവോ മോട്ടാർ തിരിക്കാനുപയോഗിക്കാം. ബീം തീവ്രതകും തുല്യമാകുന്നതിനു വേണ്ടി സെർവോ മോട്ടോർ റഫറൻസ് ബീമിനു മുമ്പിൽ വച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാശിക ക്ഷീണനകാരിയെ (3) ബീമിനു പുറത്തോട്ടോ ഉള്ളിലേക്കോ നീക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ചെയ്യാൽ ക്ഷീണനകാരിയുടെ സ്ഥാനം സാമ്പിം—റഫറൻസ് ബീമുകളുടെ തീവ്രതാ വ്യത്യാസത്തിനനുസരിച്ചു മാറുന്നു. ക്ഷീണനകാരിയോടു ബന്ധിച്ച് ഒരു പേന കൂടി ഘടിപ്പിച്ചാൽ സാമ്പിം സ്പെക്ട്രം നേരിട്ട് കടലാസിലേയ്ക്കു പകർത്തുവാൻ കഴിയും. മൈക്രോമീറ്റർ സ്ക്രൂ ഉപയോഗിച്ച് ലിവോർപ്പണം ഒരു ലംബാക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി തിരിച്ചാൽ മുഴുവൻ സ്പെക്ട്രവും ക്രമവീക്ഷണം ചെയ്യാൻ സാധിക്കുന്നതാണു്.

5.4 ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുകൾ

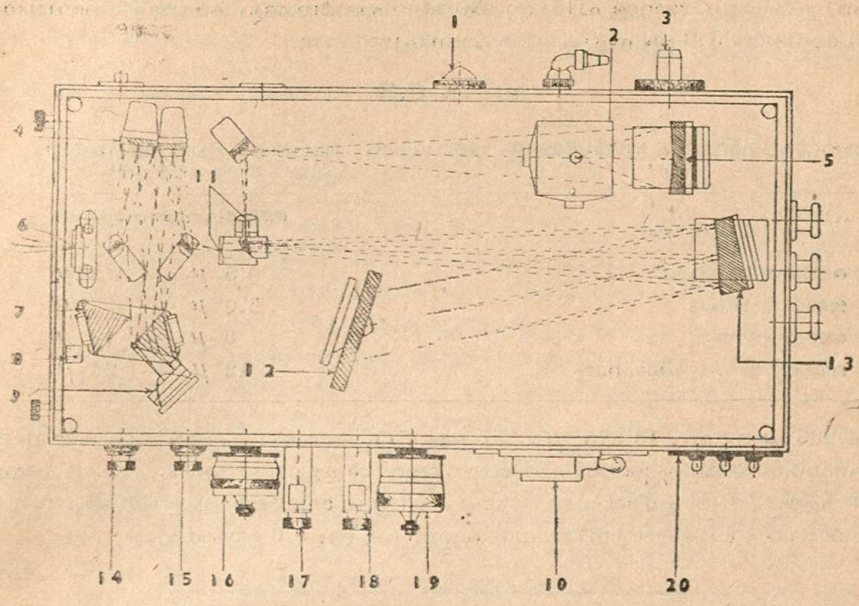
കൂടിയ വിഭേദന ക്ഷമത കിട്ടുന്നതിനു വേണ്ടിയാണു് ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോമീറ്റർ ഉപയോഗിക്കുന്നതു്. ഗ്രേറ്റിംഗിൽ അതിവ്യാപികളായ ഓർഡറുകളെ നീക്കികളയുന്നതിനു വേണ്ടി ഒരു പ്രിസം ഏകവർണ്ണിത്രം കൂടി ഉംപ്പെടുത്തുന്നതു നന്നായിരിക്കും. 2 μ മുതൽ, 15 μ വരെയുള്ള മേഖലയിൽ സ്പെക്ട്രമെടുക്കാൻ കഴിയുന്ന ഒരു ഗ്രേറ്റിംഗ് ഉപകരണമാണു് 5.5—ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു്.

ഒരിഞ്ചിൽ 2400 രേഖകളുള്ളതും ഒന്നാം ഓർഡറിൽ 9 μ തരംഗദൈർഘ്യത്തിനു കൂടിയ ഊർജം ലഭിക്കത്തക്കവണ്ണം ബ്ലെയ്സ് ചെയ്തതുമായ ഗ്രേറ്റിംഗാണു് ഗ്രബ്പാർസൻസ് കമ്പനി ഉപയോഗിച്ചിരിക്കുന്നതു്. 2—15 μ മേഖല നാലു് ഓർഡറുകളിലായി താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന വിധത്തിൽ ലഭിക്കാൻ സാധിക്കും.

5 — 15	μ	— ഒന്നാം ഓർഡർ
3.5 — 5	μ	— രണ്ടാം ''
2.5 — 3.75	μ	— മൂന്നാം ''
2 — 2.5	μ	— നാലാം ''

ഒന്നാം ഓർഡറിൽ K Br കൊണ്ടുള്ള പ്രിസവും മറ്റുള്ളവയിൽ $Ca F_2$ പ്രിസവും ഗ്രേറ്റിംഗിനു പുറമെ ക്രമീകരിക്കപ്പെട്ടത്താൻ സാധിക്കുന്നു.

പ്രവേശന സ്ലിറ്റിൽകൂടി വരുന്ന പ്രകാശത്തെ ഒരു ദർപ്പണത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ 4 എന്ന വക്രതല ദർപ്പണത്തിലേയ്ക്കു പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്നു. ദർപ്പണം 4 ഈ രശ്മികളെ സമാന്തരീകരിച്ച് പ്രിസത്തിലേക്കു കടത്തുന്നു. പ്രിസത്തിൽ വച്ച് ബീമിനു് രണ്ടു പ്രാവശ്യം അപവർത്തനം സംഭവിക്കും. ലിവോ ദർപ്പണം (9) തിരിച്ച് ആവശ്യമുള്ള തരംഗ ദൈർഘ്യമേഖല നിർദ്ധാരണം ചെയ്യാം.



ചിത്രം 5.5
ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ടോമീറ്റർ

പ്രിസത്തിൽ നിന്നു ബഹിർഗമിക്കുന്ന പ്രകാശത്തെ വേറൊരു വക്രതല ദർപ്പണമുപയോഗിച്ച് ഒരു സമതല ദർപ്പണത്തിലേയ്ക്കു പ്രതിഫലിപ്പിക്കുകയും അതിനു ശേഷം ചെറിയ സ്ലിറ്റുകളിലൂടെ കടത്തിവിട്ട് ഒരു പാരബോളിക ദർപ്പണം (1.3) ഉപയോഗിച്ച് സമാന്തരീകരിക്കയും ചെയ്യുന്നു. ഈ ബീമിനെ പിന്നീട് ഗ്രേറ്റിംഗിലേയ്ക്കു പതിക്കുന്നു. വൻതോതിൽ പരിക്ഷേപണം സംഭവിച്ച രശ്മികളും ഗ്രേറ്റിംഗിൽ നിന്നു പ്രതിഫലിച്ച് ബഹിർഗമന സ്ലിറ്റിൽ കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നു. 5 എന്ന എലിപ്സോയിഡൽ ദർപ്പണത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ ബീമിനെ സംസൂചകത്തിലേക്കു നയിക്കുന്നു. (സ്രോതസ്സും ചോപ്പറും ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിട്ടില്ല).

5.5 സ്പെക്ടോമീറ്റർ അങ്കനപ്പെടുത്തൽ

അവശോഷണ തരംഗ ദൈർഘ്യങ്ങളും മുൻകൂട്ടി അറിയാവുന്ന പദാർഥങ്ങളുപയോഗിച്ച് സ്പെക്ടോമീറ്റർ അങ്കനപ്പെടുത്താൻ സാധിക്കും. ഓരോ തരംഗ ദൈർഘ്യം അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോഴും ലിറ്റോ ദർപ്പണം തിരിക്കുന്ന മൈക്രോമീറ്റർ സ്ക്രൂവിന്റെ സ്ഥാനംനോക്കി, തരംഗ ദൈർഘ്യവും മൈക്രോമീറ്റർ സ്ക്രൂവിന്റെ സ്ഥാനവും ചേർത്തു ഒരു ലേഖ വരക്കുകയാണു സാധാരണ ചെയ്യാറുള്ളതു. വിവിധ മേഖലകളിൽ അവശോഷണമുണ്ടാക്കുന്ന പല തരം സ്റ്റാൻഡാർഡ് പദാർഥങ്ങളുപയോഗിക്കുകയാണെങ്കിൽ സ്പെക്ടോമീറ്റർ ഉപയോഗപ്പെടുത്താവുന്ന തരംഗ

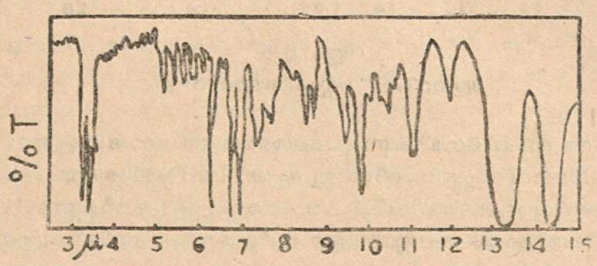
ദൈർഘ്യ മേഖല മുഴുവൻ ഇങ്ങനെ അങ്കനപ്പെടുത്താൻ കഴിയും. അങ്കനപ്പെടുത്തലിനു വേണ്ടി ഉപയോഗിക്കാവുള്ള ചില സ്റ്റാൻഡാർഡ് പദാർഥങ്ങളും അവയുടെ അവശോഷണ മേഖലയും 5.3–ാം പട്ടികയിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 5.3

സ്റ്റാൻഡാർഡ് പദാർഥങ്ങളും അവയുടെ അവശോഷണ മേഖലയും

പദാർഥം	അവശോഷണ മേഖല
മെർക്കറി ആർക്ക്	0.5 μ — 1.5 μ
ജലബാഷ്പം	5.0 μ — 7 μ
അമോണിയ	8 μ — 14 μ
മീതയിൽ ആൽക്കഹോൾ	12 μ — 24 μ

4.235 μ വിലും, 13.875 μവിലും ഉള്ള CO_2 തന്മാത്രയുടെ രണ്ട് അവശോഷണ ബാൻഡുകളും അങ്കനപ്പെടുത്തൽ പരിശോധിക്കുവാൻ ഉപയോഗിക്കാം. പോളിസ്റ്റൈറീൻ എളുപ്പം തിരിച്ചറിയാവുന്ന അനേകം തീവ്ര ബാൻഡുകളും ഉള്ളതിനാൽ ഇവയും അങ്കനാവശ്യങ്ങൾക്കുപയോഗിക്കാവുന്നതാണ് (ചിത്രം 5.6 നോക്കുക).



ചിത്രം 5.6
പോളിസ്റ്റൈറീന്റെ ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളും

5.6 സ്പെക്ട്രോഗ്രാമുകൾ

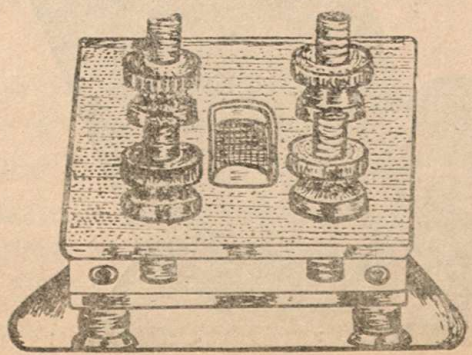
അവശോഷണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഒരു പരിമാണം Y അക്ഷത്തിലും തരംഗസംഖ്യയോ തരംഗ ദൈർഘ്യമോ X അക്ഷത്തിലുമായി സ്വയം രചിക്കപ്പെടുന്ന ലേഖയാണ് ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാം. I_0 പതിക്കുന്ന ഊർജവും I ബഹിർഗമിക്കുന്ന വികിരണത്തിന്റെ ഊർജവുമാണെങ്കിൽ $\left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100$ ബഹിർഗമിച്ച ഊർജത്തിന്റെ അളവും $\frac{(I_0 - I)}{I} \times 100$ അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെട്ട ഊർജ

ത്തിന്റെ അളവുമാണ് (ശതമാനക്കണക്കിൽ). ഇതിലേതെങ്കിലുമൊന്നാണ് Y അക്ഷത്തിൽ കുറിക്കുന്നത്. പിലപ്പോഴും പ്രകാശിക ഘനത്വമായ (optical density) $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ –യും Y അക്ഷത്തിലെടുക്കാറുണ്ട്.

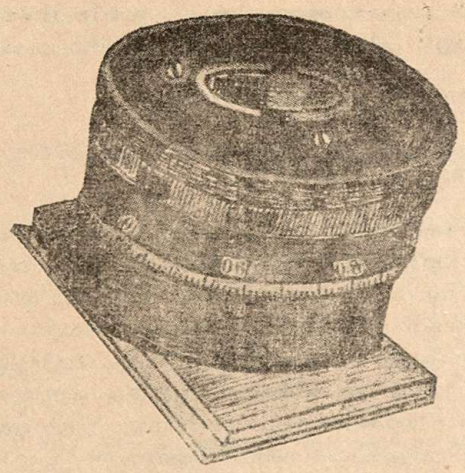
5.7 സാമ്പിൾ തയ്യാറാക്കുന്ന രീതി

ഖരം, ദ്രവം, വാതകം എന്നീ മൂന്നവസ്ഥകളിലുമുള്ള തന്മാത്രകളെ ഇൻഫ്രാറെഡ് രീതികൊണ്ട് പഠിക്കാൻ സാധിക്കുമെങ്കിലും ഓരോ അവസ്ഥക്കും അനുയോജ്യമായ രീതിയിലുള്ള സാമ്പിളും അതിനുപറ്റിയ സംഭരണിയും (container) തിരഞ്ഞെടുക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്ന കൂടി നാം മനസ്സിലാക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ബാഷ്പമർദം കുറഞ്ഞ വസ്തുക്കളെ ദ്രാവകരൂപത്തിലോ ക്രിസ്റ്റലീയ രൂപത്തിലോ പരിശോധിക്കാം. അത്തരം വസ്തുക്കളെ ലായനി ആക്കിയോ ഏതെങ്കിലും ഖനിജ തൈലവുമായി കൂട്ടിക്കുഴച്ച് പശയുടെ മാതിരിയാക്കിയോ പരിശോധനയ്ക്കു വിധേയമാക്കുന്നതും സാധാരണമാണ്. പേസ്റ്റ് പോലുള്ള പദാർഥങ്ങളും വയ്ക്കുന്നതിനു പറ്റിയ ഒരു സെല്ലാണ് ചിത്രം 5.7 (a)–യിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്. മിക്ക ഖരങ്ങളുടേയും ദ്രവങ്ങളുടേയും ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളും സാമാന്യേന തീവ്രങ്ങളായതുകൊണ്ട് വളരെ നേരിയ ഒരു ഫിലിം മാത്രം ഉപയോഗിച്ചാൽ മതിയാകും. അധിസ്വരബാൻഡു (overtone band) കളേയും മറ്റും നിരീക്ഷിക്കണമെങ്കിൽ സെല്ലിന്റെ കട്ടി കൂട്ടേണ്ടി വരും. കനം സൂക്ഷ്മമായി വ്യത്യാസപ്പെടുത്താവുന്ന ഒരു ദ്രാവകസെൽ ചിത്രം 5.7 (b)–യിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

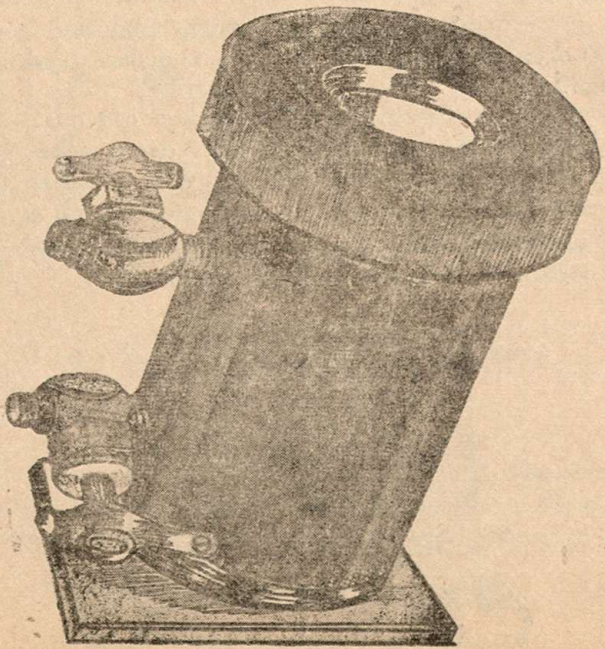
മർദം വ്യത്യാസപ്പെടുത്തി വാതകങ്ങളുടെ ഘനത്വം മാറ്റാൻ സാധിക്കുന്നതിനാൽ അവയുടെ ഇൻഫ്രാറെഡ് പഠനം കൂടുതലെളുപ്പമാണ്. ഒന്നോ രണ്ടോ സെ മീ മുതൽ അനേകം മീറ്റർ വരെ നീളമുള്ള വാതക സെല്ലുകളും വിപണിയിൽ സുലഭമാണ്. സാധാരണ ഉപയോഗിക്കാറുള്ള ഒരു ഗ്യാസ് സെൽ ചിത്രം 5 7 (c) യിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. നീളം കൂടിയ ഒരു ഗ്യാസ് സെല്ലാണ് ചിത്രം 5.7 (d). സെല്ലുകളുടെ കൃത്യമായ നീളം ഇൻറർഫെറോ മീറ്ററുകളുപയോഗിച്ചു കണക്കാക്കാം.



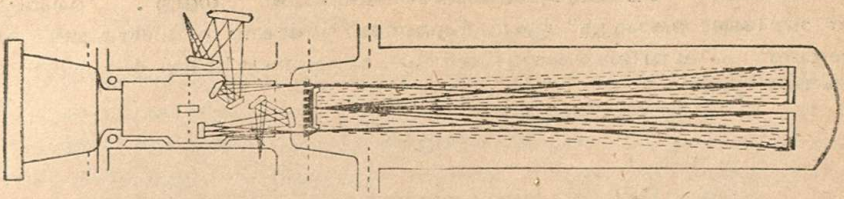
ചിത്രം 5.7 (a)



ചിത്രം 5.7 (b)



ചിത്രം 5.7 (c)



ചിത്രം 5.7 (d)

ആൽക്കലി ഹാലൈഡ് കൊണ്ടുള്ള കവാടങ്ങളാണ് സെല്ലിൽ ഘടിപ്പിക്കേണ്ടതായി വരുമ്പോഴും അവയ്ക്ക് ഈർപ്പത്തിന്റെ സമ്പർക്കമുണ്ടാകാതിരിക്കാൻ പ്രത്യേകം ശ്രദ്ധിക്കേണ്ടതാണ്. ഇടയ്ക്കിടയ്ക്ക് അവ പോളീഷ് ചെയ്യുന്നതും നല്ലതാണ്.

ഖരവസ്തുക്കളുടെ പഠനം

a) മുറം–രീതി

ഇൻഫ്രാറെഡിൽ അവശോഷണ ബാൻഡുകളും തീരെക്കുറഞ്ഞ ഏതെങ്കിലും ദ്രാവക മുപയോഗിച്ച് സാമ്പിളും കഴയ്ക്കുന്നു. നുജോൾ (Nujol) തുടങ്ങിയ ഖനിജ തൈലങ്ങളാണ് സാധാരണ ഉപയോഗിക്കാറുള്ളത്. രണ്ട് Na Cl പ്ലേറ്റുകൾക്കിടയ്ക്ക് പ്രസ്തുത കഴമ്പ് വയ്ക്കുന്നു. നുജോളിന് 3 μ, 6.9, 7.3 μ കളിൽ അവശോഷണമുണ്ടാകുന്നതായി കണ്ടിട്ടുണ്ട്. ഫ്ളൂറോ കാർബൺ ഉപയോഗിച്ചാൽ ഈ ന്യൂനത നീങ്ങിക്കിട്ടും.

b) ബാഷ്പീകരണ രീതി

ഖരവസ്തു ഒരു ദ്രാവകത്തിൽ ലയിപ്പിച്ച് ഒരു ലായനിയുണ്ടാക്കി സിൽവർ ക്ലോറൈഡ് പ്ലേറ്റിലൊഴിച്ച് ദ്രാവകത്തെ ബാഷ്പീകരിച്ചു കളഞ്ഞാൽ ഖരവസ്തുവിന്റെ നേരിയൊരു ഫിലിം പ്ലേറ്റിലവശേഷിക്കും. ഈ പ്ലേറ്റ് പഠന വിധേയമാക്കാം. ജലം ഉപയോഗിക്കാതിരുന്നാൽ NaCl പ്ലേറ്റുകളായിരിക്കും കൂടുതൽ മെച്ചം.

c) ഉരുക്കൽ

രണ്ട് NaCl പ്ലേറ്റുകൾക്കിടയ്ക്കുവച്ച് ഉരുക്കിയെടുത്ത ഖരപദാർഥം ഉപയോഗിക്കുന്നതിനാണ് ഉരുക്കൽ എന്നു പറയുന്നത്.

d) മർദിത–ഡിസ്ക് രീതി

സ്പെക്ട്രമെടുക്കേണ്ട പദാർഥം KBr പൗഡറിന്റെ കൂടെയിട്ട് ശൂന്യതയിൽ വച്ച് മർദിച്ച് സുതാര്യമായൊരു ഡിസ്കിന്റെ രൂപത്തിലാക്കി ഉപയോഗിച്ചാൽ സ്പുടമായ ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളും ലഭിക്കുന്നതാണ്.

വിലായകം തിരഞ്ഞെടുക്കേണ്ട മാർഗം

ലായനിയാക്കിയ വസ്തുക്കളുടെ സ്പെക്ട്രമെടുക്കുമ്പോഴും പല സംഗതികളും ശ്രദ്ധിക്കേണ്ടതുണ്ട്. ഉപയോഗിക്കുന്ന വിലായകത്തിനു പഠന വിധേയമായ മേഖലയിൽ

അവശോഷണ ബാൻഡുകളുണ്ടാകാതിരിക്കുന്നതാണ് നല്ലത്. ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടിങ്ങോ കോംപ്ലക്സ് രൂപവൽക്കരണമോ ഉണ്ടാകുന്ന വിലായകങ്ങളും വർജ്യങ്ങളാണ്. ചില വിലായകങ്ങളും അവയുടെ പ്രേഷണപരിധിയും 4–ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്.

പട്ടിക 4

ചില വിലായകങ്ങളും അവയുടെ പ്രേഷണ പരിധിയും

വിലായകം	പ്രേഷണ പരിധി (സെ മീ)$^{-1}$
കാർബൺ ഡൈ സൾഫൈഡ്	500 — 800
	900 — 1400
	1600 — 2000
	2400 — 3200
കാർബൺ ടെട്രാക്ലോറൈഡ്	500 — 700
	1000 — 1200
	1300 — 1500
	1600 — 3200
സൈക്ലോഹെക്സേൻ	500 — 800
	1500 — 2000

5.8 ബഹ്വണുക തന്മാത്രകളുടെ ശ്രുദ്ധഘ്വർണന സ്പെക്ട്രം

ജഡത്വ ആഘൂർണം കുറഞ്ഞ NH_3, H_2O തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളുടെ ശ്രുദ്ധഘ്വർണന സ്പെക്ട്രം 100 μ– ക്കാൾ കുറഞ്ഞ തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള മേഖലയിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. സൗകര്യത്തിനു വേണ്ടി ബഹ്വണുക തന്മാത്രകളെ രേഖീയം, സ്പൊറിക്കൽ ടോപ്പ്, സിമട്രിക് ടോപ്പ് അസിമട്രിക് ടോപ്പ് എന്നിങ്ങനെ 4 ജാതികളായി തിരിക്കാമെന്നു നാം മനസിലാക്കിയിട്ടുണ്ട്.

5.8. 1. രേഖീയ തന്മാത്രകൾ

ദ്വിഅണുക തന്മാത്രകൾക്കുള്ളതുപോലെ തന്നെ ബഹ്വണുക രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്കും ഒരു ജഡത്വ ആഘൂർണം പൂജ്യവും മറ്റു രണ്ടെണ്ണം തുല്യവുമാണ്. രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ ഇൻഫ്രാറെഡിലെ ശുദ്ധഘൂർണനത്തെപ്പറ്റി കുറച്ചു ഗവേഷണങ്ങൾ മാത്രമേ നടന്നിട്ടുള്ളൂ. വിദൂരഇൻഫ്രാറെഡിലോ മൈക്രോ തരംഗ മേഖലയിലോ ആയിരിക്കും ഘൂർണന സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുന്നത് എന്നതാണിതിനു കാരണം. ഉദാഹരണമായി HCN തന്മാത്രയുടെ കാര്യം തന്നെ പരിശോധിച്ചാൽ മതി. HCN തന്മാത്രയുടെ കമ്പന-ഘൂർണന ബാൻഡുകളെ അപഗ്രഥിച്ചു ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ (B) മൂല്യം $1.48\ cm^{-1}$ ആണെന്നു കണ്ടു പിടിച്ചിട്ടുണ്ട്. അതുകൊണ്ട് ഈ മൂല്യമുപയോഗിച്ചാൽ ഒന്നാമത്തെ ശുദ്ധഘൂർണന രേഖയുടെ തരംഗസംഖ്യ

$\nu_{1 \leftarrow 0} = 2B(J+1) = 1.48 \times 2 = 2.96$ സെമീ$^{-1}$ എന്നു ലഭിക്കുന്നു. ഇതു 3378 μ തരംഗദൈർഘ്യത്തോടു തുല്യമായിരിക്കും. അതുപോലെ ഇരുപത്തിരണ്ടാമത്തെ ഘൂർണന രേഖയുടെ തരംഗസംഖ്യ

$\nu_{22 \leftarrow 21} = 1.48 \times 2 \times 22 = 65.11$ സെമീ$^{-1}$.

ഇതു 153.6 μ വിനോടു തുല്യമായിരിക്കും. ഇതിൽ നിന്നു HCN തന്മാത്രയുടെ പ്രധാന ഘൂർണന രേഖകളെല്ലാം തന്നെ മൈക്രോ തരംഗമേഖലയിലോ വിദൂര ഇൻഫ്രാറെഡിലോ ആയിരിക്കുമെന്നു തെളിയുന്നു.

5.8. 2. സ്ഫെറിക്കൽ ടോപ്പുകൾ

I_A, I_B, I_C മൂന്നു ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളും തുല്യങ്ങളായ തന്മാത്രകളാണു സ്ഫെറിക്കൽ ടോപ്പുകൾ. CCl_4, SF_6 എന്നിവ ഉദാഹരണങ്ങളാണു. സ്ഥിര ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം പൂജ്യമാകയാൽ ഇവയ്ക്കു ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ശുദ്ധഘൂർണന സ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാകുകയില്ല.

5.8. 3. സിമട്രിക് ടോപ്പുകൾ

NH_3, PCl_3 തുടങ്ങിയ പിരമിഡൽ തന്മാത്രകളും CH_3Cl, CH_2Cl_2 തുടങ്ങിയ ടെട്രാ ഹെഡ്രൽ തന്മാത്രകളും സിമട്രിക് ടോപ്പുകളുടെ വർഗത്തിൽ പെടുന്നു. I_A പ്രധാന സിമട്രി അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയെടുക്കുകയാണെങ്കിൽ ഇവയ്ക്കെല്ലാം

$$I_B = I_C \neq I_A$$

എന്നു കാണാം. CH_3Cl തന്മാത്രയുടെ പ്രധാന വൈദ്യുത ദ്വി-ധ്രുവമായ C–Cl, z അക്ഷത്തിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതായും x, y അക്ഷങ്ങൾ അതിനു ലംബങ്ങളായി ദ്രവ്യമാന കേന്ദ്രത്തിൽ കൂടി കടന്നു പോകുന്നതായും സങ്കൽപ്പിച്ചാൽ C_z അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയെടുക്കുന്ന ജഡത്വ ആഘൂർണ (I_A) മായിരിക്കും ഏറ്റവും ചെറുതു്. അതായതു് CH_3Cl ഒരു ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പാണു്. അതേസമയം സമപ്രതലീയമായ BCl_3, തന്മാത്രയ്ക്കു C_z അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി ലഭിക്കുന്ന ജഡത്വ ആഘൂർണം ഏറ്റവും ചെറുതല്ല. അതിനാൽ BCl_3 ഒരു ലഘു-അക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പായിരിക്കും.

സിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾക്കെല്ലാം സ്ഥിര ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണമുള്ളതുകൊണ്ട് അവയുടെ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രം ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ദൃശ്യമായിരിക്കും. അവയുടെ ഊർജസ്തരങ്ങളും താഴെ പറയുന്ന സമവാക്യങ്ങളും കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കാം.

ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പുകൾക്ക്

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) + \frac{h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) K^2 + \ldots. \quad (5.6)$$

ലഘു അക്ഷസിമട്രിക് ടോപ്പുകൾക്ക്

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) + \frac{h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_B}\right) K^2 + \ldots. \quad (5.7)$$

കോണീയ സംവേഗത്തിന്റെ സിമട്രി അക്ഷത്തിന്മേലുള്ള ഘടകത്തെ കാണിക്കുന്ന കപാണ്ടംസംഖ്യയാണ് K. K യുടെ മൂല്യം ഒരു കാരണവശാലും J യുടേതിനേക്കാൾ കൂടുകയില്ല. J, K എന്നിവയുടെ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ

$$\Delta J = 0, \pm 1$$
$$\Delta K = 0$$

എന്നാണ്. ഘൂർണന തന്മാത്ര ദൃഢം (rigid) അല്ലെങ്കിൽ അപകേന്ദ്രബലം കൂടി കണക്കിലെടുക്കേണ്ടതാണ്. സ്ലാസ്കി (Slawsky), ഡെന്നിസൺ (Dennison) എന്നിവർ അദൃഢഘൂർണനകാരിയുടെ ഊർജം

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) + \frac{h^2}{8^2\pi}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) K^2$$
$$- hc\, D_J\, J^2 (J+1)^2 - hc\, D_{JK}\, J(J+1) K^2$$
$$- hc\, D_K\, K^4 \quad (5.8)$$

എന്ന തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്. D_J, D_K, D_{JK} എന്നിവ അപകേന്ദ്രബലം കൊണ്ട് തന്മാത്രയ്ക്കുണ്ടാകുന്ന വിരൂപണ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്.

ഒരു അവശോഷണ രേഖയ്ക്ക്

$$\Delta J = +1$$
$$\Delta K = 0$$

ആകയാൽ 5.8–ാം സമവാക്യമനുസരിച്ച് രേഖയുടെ തരംഗസംഖ്യ

$$\nu = 2B(J''+1) - 2D_{JK}(J''+1)K^2 - 4D_J(J''+1)^2 \quad (5.9)$$

J''–യ്ക്ക് പകരം J എന്നെഴുതിയാൽ

$$\nu = 2B(J+1) - 2D_{JK}(J+1)K^2 - 4D_J(J+1)^3 \quad (5.10)$$

റൈറ്റ് (Wright), റാൻഡൽ (Randal) എന്നിവർ NH_3 തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ച്, രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ

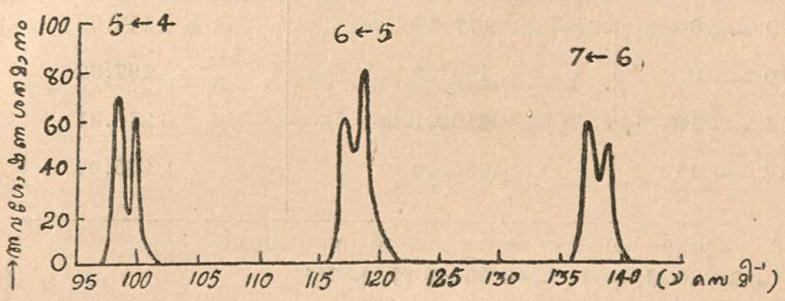
$$\nu = 19.88(J+1) - 0.00176(J+1)^3 \quad (5.11)$$

എന്ന് ഏകദേശമായി സൂചിപ്പിക്കാമെന്നു കണ്ടു. ഫോളി (Foley), റാൻഡൽ എന്നിവർ

$$\nu = 19.89(J+1) + 0.00279(J+1)K^2 - 0.00294(J+1)^3 \quad (5.12)$$

എന്ന് 5.11–ാം സമവാക്യത്തെ ഭേദപ്പെടുത്തി.

ചിത്രം 5.8 പരിശോധിച്ചാൽ അമോണിയ തന്മാത്രയുടെ ഓരോ ഘൂർണന രേഖയും രണ്ടായി വിജ്യോച്ചിരിക്കുന്നതു കാണാം $\left(\Delta\nu = 1.33\ \text{cm}^{-1}\right)$



ചിത്രം 5.8

അമോണിയാ തന്മാത്രയുടെ വ്യൽക്രമണ (inversion) സ്വഭാവം കൊണ്ടാണിങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നതു്. (കൂടുതൽ വിവരങ്ങൾക്കു് 10–ാം അധ്യായം നോക്കുക.) 5–ാം പട്ടികയിൽ NH_3 തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന രേഖകളുടെ വീക്ഷിച്ചതും ഗണിച്ചെടുത്തതുമായ തരംഗ സംഖ്യകൾ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ഇവയുടെ സഹായത്തോടെ സിമട്രി അക്ഷത്തിനു ലംബമായ ജഡത്വ ആഘൂർണം (I_B) 2.815×10^{-40} ഗ്രാം. $(\text{സെ മീ})^2$ ആണെന്നു കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയുന്നതാണു്.

ബാൺസ് (Barnes) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ ND_3 തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചു് അതിന്റെ ജഡത്വ ആഘൂർണത്തിന്റെ മൂല്യം $(I_B) = 5.457$ ഗ്രാം–$(\text{സെ മീ})^2$ ആണെന്നു് കണ്ടുപിടിച്ചു. ND_3 തന്മാത്രയുടെ $J = 8$ മുതൽ 18 വരെ ഉള്ള അവശോഷണ സ്പെക്ട്രം 5.9–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 5

NH_3 തന്മാത്രയുടെ ശുദ്ധഘൂർണന രേഖകൾ

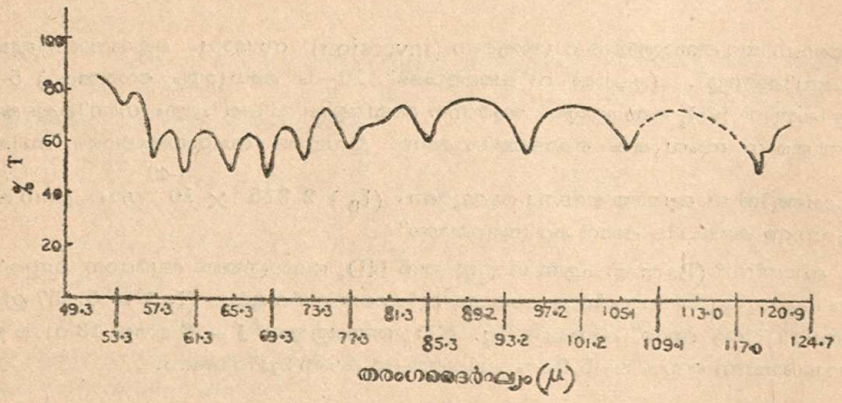
$J' \longrightarrow J''$	വീക്ഷിച്ച തരംഗ സംഖ്യ $(\text{cm})^{-1}$	ഗണിച്ചെടുത്ത തരംഗ സംഖ്യ $(\text{cm})^{-1}$
3 ← 2	59.36	59.59
4 ← 3	79.32	79.40
5 ← 4	99.20	99.17
6 ← 5	118.92	118.89

7 ← 6	138.50	138.54
8 ← 7	158.33	158.12
9 ← 8	177.69	177.62
10 ← 9	196.93	197.02
11 ← 10	216.61	216.31
12 ← 11	235.40	235.48

ND_3 തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന രേഖകളുടെ തരംഗ സംഖ്യകൾ

$$\nu = 10.26\,(J+1) - 0.00045\,(J+1)^3 \qquad (5.13)$$

എന്ന സമവാക്യം കൊണ്ട് ഏകദേശമായി സൂചിപ്പിക്കാം.



ചിത്രം 5.9

ND_3 തന്മാത്രയുടെ ശുദ്ധ ഘൂർണനസ്പെക്ട്രം

5.8.4 അസിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ

മൂന്ന് ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളും വ്യത്യസ്തങ്ങളായിട്ടുള്ള തന്മാത്രകളാണല്ലൊ അസിമട്രിക് ടോപ്പുകൾ. ഭൂരിപക്ഷം തന്മാത്രകളും ഈ ഗ്രൂപ്പിൽ പെടുന്നവയാണെങ്കിലും H_2O, D_2O തുടങ്ങിയ ചില ലഘു തന്മാത്രകളെക്കുറിച്ചു മാത്രമെ വിശദമായ പഠനം നടന്നിട്ടുള്ളൂ.

5.9 തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനം

ഇൻഫ്രാറെഡിൽ കമ്പനരേഖകൾ കിട്ടുന്നതിനുള്ള പരിലക്ഷണം

വൈദ്യുത ധ്രുവത്വ കേന്ദ്രത്തിന് താൽക്കാലികമായൊരു സ്ഥാനമാറ്റമുണ്ടാക്കുന്ന കമ്പനങ്ങൾ മാത്രമേ ഇൻഫ്രാറെഡിൽ അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുകയുള്ളൂ. X—X

രൂപത്തിലുള്ള തന്മാത്രകൾക്ക് വൈദ്യുത സമമിതി ഉള്ളതിനാൽ അവയ്ക്ക് സ്ഥായീയായ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം ഒരിക്കലും ഉണ്ടാവുകയില്ല.

CO_2 പോലെ മൂന്നു പരമാണുക്കളുള്ള രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്ക് $3N-5 = 4$ കമ്പനങ്ങൾ ഉണ്ടാകും. അവ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം രേഖപ്പെടുത്താം.

a. $\leftarrow O - C - O \rightarrow$ സമമിത ദൃഢകമ്പനം (ν_1)
(Symmetric, stretching vibration)

b. $O - \overset{\uparrow}{C} - O$ (↓ ↓)

c. $\overset{+}{O} - \bar{C} - \overset{+}{O}$

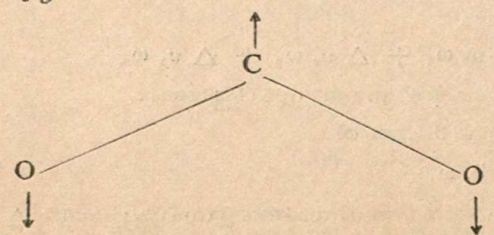
} ദ്വി–ഗുണ അപഭ്രംശിത വക്രകമ്പനം (ν_2)
(doubly degenerate bending vibration)

d. $\leftarrow O - C \rightarrow \leftarrow O$ അസമമിതദൃഢ കമ്പനം (ν_3)
(asymmetric stretching vibration)

ഇവയിൽ (b), (c) രീതിയിലുള്ള കമ്പനങ്ങൾ ദ്വി ഗുണ അപഭ്രംശിതങ്ങളാണ് (doubly degenerate). ഈ നാലുകമ്പനങ്ങളിൽ ഏതിനെല്ലാം ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ക്രിയാശീലമുണ്ടാകുമെന്നു പരിശോധിക്കാം.

(a) സമമിത ദൃഢകമ്പനത്തിന്റെ ഫലമായി ബന്ധ–ആഘൂർണത്തിന്റെ വെക്ടറുകൾ (vectors) എല്ലായ്പോഴും വിപരീത ദിശകളിലായിരിക്കുന്നതിനാൽ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം ഉണ്ടാകുന്നതേയില്ല. അതുകൊണ്ട് ν_1 ഇൻഫ്രാറെഡ് ക്രിയാശീലമുള്ളതല്ല.

(b)ം (c) പ്രാരംഭ ദിശയിൽ CO_2 തന്മാത്ര (b) രീതിയിലുള്ള കമ്പനം നടത്തുമ്പോൾ അതിന്റെ ആകൃതി



എന്ന വിധത്തിലാകുന്നു. C–O ബന്ധത്തിന്റെ ആഘൂർണം μ_{CO} എന്നു സങ്കല്പിച്ചാൽ പ്രസ്തുത രൂപത്തിന്റെ ആകെ ദ്വി ധ്രുവ ആഘൂർണം $2\mu_{CO} \cos \theta/2$ ആയി

രിക്കും. θ—യുടെ മൂല്യം വ്യത്യാസപ്പെടുന്നതനുസരിച്ച് ദ്വി ധ്രുവ ആഘൂർണവും മാറിക്കൊണ്ടിരിക്കും. ഇതേ പരിഗണന തന്നെ (c) രീതിയിലുള്ള കമ്പനത്തിനും ബാധകമാകയാൽ ν_3 ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ദൃശ്യമാകുന്നതാണ്.

d. (d) രീതിയിലുള്ള കമ്പനം കൊണ്ട് കാർബൺ പരമാണുവിന്റെ ഇരുവശങ്ങളിലും തുല്യങ്ങളല്ലാത്ത ചാർജ്ജ് വ്യത്യാസമാണുണ്ടാകുന്നത്. അതുകൊണ്ട് ν_3 ബ്ലൂ ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ക്രിയാശീലമുണ്ടാകും.

മേൽ പറഞ്ഞവയെല്ലാം CO_2 തന്മാത്രയുടെ അടിസ്ഥാന കമ്പനങ്ങളാണ്. ഇവയ്ക്കു പുറമെ അധിസ്വരങ്ങളും സംയുക്തസ്വരങ്ങളും (Combinations) കൂടി സ്പെക്ട്രത്തിൽ സ്ഥലം പിടിക്കാറുണ്ട്. $2\nu_1$, $3\nu_1$, $4\nu_1$ തുടങ്ങിയ ബാൻഡുകളും അധിസ്വരങ്ങളും, $(\nu_1 + \nu_2)$, $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_1)$ തുടങ്ങിയവ സംയുക്ത സ്വരങ്ങളുമാണ്. അടിസ്ഥാന കമ്പനങ്ങളേതിനേക്കാളും വളരെ കുറവായിരിക്കും അവയുടെ തീവ്രത.

സരളാവർത്ത കമ്പനത്തിനു വിധേയമായ ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ ഊർജം $E_v = (v + \frac{1}{2})$ hc ω എന്നെഴുതാമെന്നു നമുക്കറിയാം. മൂന്ന് അണുക്കളുള്ള തന്മാത്രയ്ക്കാകട്ടെ

$$E_v = (v_1 + \tfrac{1}{2})\, hc\, \omega_1 + (v_2 + \tfrac{1}{2})\, hc\, \omega_2 + (v_3 + \tfrac{1}{2})\, hc\omega_3 \qquad (5.14)$$

എന്നെഴുതേണ്ടതാണ്. ഇതിനു പുറമെ സരളാവർത്ത കമ്പനങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം

$$v_1' - v_1'' = \triangle v_1 = 1$$
$$v_2' - v_2'' = \triangle v_2 = 1$$
$$v_3' - v_3'' = \triangle v_3 = 1$$

സാധാരണ കമ്പനങ്ങളും കൃത്യമായും സരളാവർത്തങ്ങളും അല്ലാത്തതിനാൽ $\triangle v = 2, 3, \ldots\ldots$ തുടങ്ങിയവയും അനുവദനീയങ്ങളാണ്. അങ്ങനെ സംവേചിച്ചാൽ

$$\omega_1 + \omega_2$$
$$\omega_1 + \omega_3$$
$$\omega_2 + \omega_3$$
$$\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$$

തുടങ്ങിയ സംയുക്തസ്വരങ്ങളും ഉണ്ടാകുവാനുള്ള സാധ്യത വന്നുചേരുന്നു. അവയുടെ ആവൃത്തികളും

$$\nu = \triangle v_1\, \omega_1 + \triangle v_2\, \omega_2 + \triangle v_3\, \omega_3 \qquad (5.15)$$

എന്ന സമീകരണംകൊണ്ട് നമുക്ക് സൂചിപ്പിക്കാം.

$\triangle v_2 = \triangle v_3 = 0$ ആകുകിൽ

$$\nu = \triangle v_1\, \omega_1 \qquad (5.16)$$

ഈ സമീകരണം ω_1—ന്റെ അധിസ്വരങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. $\triangle v_1$—നു 2, 3 എന്നിങ്ങനെ മൂല്യം കല്പിച്ചാൽ യഥാക്രമം ഒന്നാം അധിസ്വരവും രണ്ടാം അധിസ്വരവും ലഭിക്കുന്നു. തന്മാത്രയുടെ സിമട്രിയെ അടിസ്ഥാനപ്പെടുത്തിയാണ് അധിസ്വരങ്ങളുടെ ക്രിയാശീലത്വം നിർണയിക്കുന്നത്. പ്രതിലോമന കേന്ദ്രമുള്ള CO_2 തന്മാത്ര

യുടെ പ്രതിസമമിത കമ്പനത്തിന്റെ വിഷമ അധിസ്വരങ്ങൾ (odd overtones) ഇൻഫ്രാറെഡിൽ സ്പെക്ട്രമുണ്ടാക്കുന്നില്ല.

H_2O തുടങ്ങിയ അരേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന ടേം മൂല്യം

$$\frac{E_{v'}}{hc} = X_0 + X_1 \nu_1 + X_2 \nu_2 + X_3 \nu_3 + X_{11} \nu_1^2 + X_{22} \nu_2^2 + X_{33} \nu_3^2 + X_{12} \nu_1 \nu_2 + X_{13} \nu_1 \nu_3 + X_{23} \nu_2 \nu_3 \quad (5.17)$$

എഴുന്നെഴുതാം. $X_1, X_2, X_3, X_{11}, X_{22}, X_{33}, X_{12}, X_{13}, X_{23}$ എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ അവശോഷണ ബാൻഡുകളുടെ സ്ഥാനം നോക്കി നിർണയിക്കാൻ കഴിയും.

H_2O പോലുള്ള ചെറിയ തന്മാത്രകൾക്കു പോലും അനേകം അധിസ്വരങ്ങളും സംയുക്തസ്വരങ്ങളും ലഭിക്കാറുണ്ട് (6-ാം പട്ടിക നോക്കുക).

പട്ടിക 6

H_2O തന്മാത്രയുടെ ചില കമ്പന-ഘൂർണന ബാൻഡുകൾ

	υ — മൂല്യങ്ങൾ ($\upsilon'' = 0$) υ_1	υ_2	υ_3	ν cm^{-1}	റിമാർക്സ്
(a)	1	0	0	3652	അടിസ്ഥാന കമ്പനം
(b)	0	1	0	1595	,,
(c)	0	2	0	3151	അധിസ്വരം
(d)	0	0	1	3756	അടിസ്ഥാന കമ്പനം
(e)	0	0	3	11032	അധിസ്വരം
(f)	1	1	1	8808	സംയുക്ത സ്വരം
(g)	0	1	1	5332	സംയുക്ത സ്വരം
(h)	2	1	1	12151	സംയുക്ത സ്വരം
(i)	3	1	1	15348	സംയുക്ത സ്വരം

കമ്പന ഘൂർണന ഊർജങ്ങൾ തമ്മിൽ കൂട്ടിയാൽ ഒരു ദ്വി-അണുക തന്മാത്രയുടെ ഊർജം

$$E_{vr} = (\upsilon + \tfrac{1}{2})\ hc\ \omega_e - (\upsilon + \tfrac{1}{2})^2\ hc\ \omega_e + \cdots\cdots + B_v\ hc\ J\ (J+1) - D_v\ hc\ J^2\ (J+1)^2 + \cdots\cdots \quad (5.18)$$

$v' \longleftarrow v''$ എന്ന കമ്പനവും $J' \longleftarrow J''$ എന്ന ഘൂർണനവും ഒന്നിച്ചു സംഭവിക്കുമ്പോൾ കമ്പന–ഘൂർണന ബാൻഡിന്റെ തരംഗ നമ്പർ (ν)

$$\nu = \nu_0 + [B_{v'} J'(J'+1) - D_{v'} J'^2 (J'+1)^2 - B_{v''} J''(J''+1) + D_{v''} J''^2 (J''+1)^2] \quad (5.19)$$

ഇലക്ട്രോണിക കോണീയ സംവേഗം (electronic angular momentum) ഇല്ലാത്ത ദ്വി–അണുക തന്മാത്രകൾക്ക് $\Delta J = \pm 1$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമം മാത്രമേ ബാധകമാകുകയുള്ളൂ. അതുകൊണ്ട് P, R എന്നീ രണ്ടു ഘൂർണന–ശാഖകൾ മാത്രം ലഭിക്കുന്നു. $\Lambda \neq 0$ എങ്കിൽ ν_0 –യുടെ സ്ഥാനത്ത് ഒരു Q–ശാഖകൂടി സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നു.

5.10 ബഹുഅണുക തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന–ഘൂർണന സ്പെക്ട്രം

ഓരോ കമ്പനത്തോടനുബന്ധിച്ചും അനേകം ഘൂർണന സംക്രമണങ്ങൾ നടക്കുന്നതുകൊണ്ട് ഓരോ കമ്പന ബാൻഡിനും ഘൂർണന സൂക്ഷ്മഘടന ഉണ്ടാകുന്നതാണ്. വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളുപയോഗിച്ച് ഈ ഘൂർണന രേഖകളെ പ്രത്യേകമായി വിഭേദിച്ചു കാണിക്കാൻ കഴിയും. ഘൂർണന രേഖകളുടെ ആകൃതിയും തീവ്രതയും താഴെ പറയുന്ന മൂന്നു സംഗതികളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും.

1. കമ്പനവേളയിലുണ്ടാകുന്ന ദ്വി– ധ്രുവ ആഘൂർണ വ്യത്യാസത്തിന്റെ അളവ്

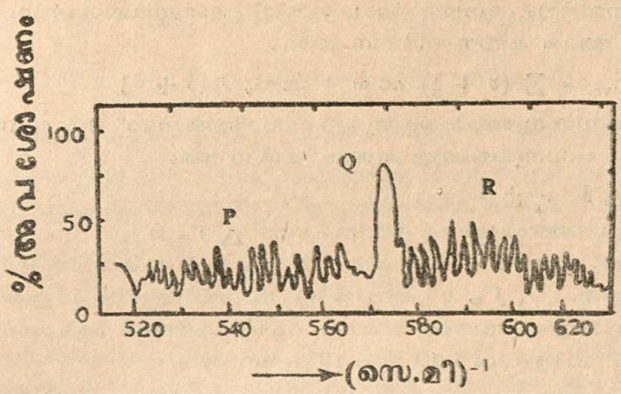
2. ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണ വ്യത്യാസം ഒരു സിമട്രി അക്ഷത്തിനു സമാന്തരമായോ ലംബമായോ സംഭവിക്കുന്നത്.

3. മൂന്നു ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളുടേയും താരതമ്യ മൂല്യങ്ങൾ

സിമട്രി അക്ഷത്തിനു സമാന്തരമായി ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനു വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്ന കമ്പനങ്ങളെ സമാന്തര കമ്പനങ്ങളെന്നും, ലംബമായ വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നവയെ ലംബകമ്പനങ്ങളെന്നും വിളിക്കുന്നു. $\parallel$, π എന്നീ ചിഹ്നങ്ങൾ സമാന്തര കമ്പനങ്ങളേയും, $\perp$, σ എന്നീ ചിഹ്നങ്ങൾ ലംബ കമ്പനങ്ങളേയും സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനുപയോഗിക്കാറുണ്ട്. എല്ലാ അടിസ്ഥാന കമ്പനങ്ങളേയും, അധിസ്വരങ്ങളേയും, സംയുക്തസ്വരങ്ങളേയും ഈ രണ്ടു ജാതികളിലൊന്നിൽ ഉൾപ്പെടുത്താം. 5.10–ാം ചിത്രത്തിൽ DCN തന്മാത്രയുടെ ലംബകമ്പനത്തിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടനയും 5.11–ാം ചിത്രത്തിൽ CO_2 തന്മാത്രയുടെ അസമമിത സമാന്തര കമ്പനത്തിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടനയും കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

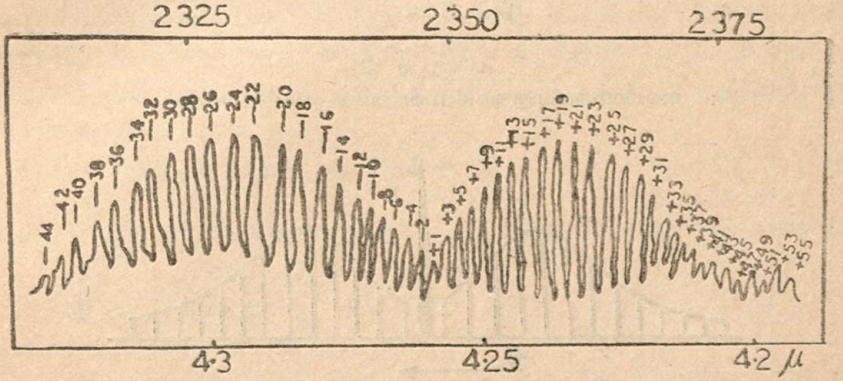
CO_2 തന്മാത്രയുടെ സമാന്തര കമ്പനം പരിശോധിച്ചാൽ അതിനു Q–ശാഖയില്ലെന്നു കാണാം. എന്നാൽ DCN തന്മാത്രയുടെ ലംബകമ്പനത്തിനാകട്ടെ തീക്ഷ്ണതയേറിയ ഒരു Q– ശാഖ കൂടിയുണ്ടായിരിക്കും.

അടുത്തതായി വിവിധ തരത്തിലുള്ള ബഹു അണുക തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന രേഖകൾക്കുള്ള സൂക്ഷ്മഘടനയിൽ നിന്നു അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിക്കുന്ന രീതി ചുരുക്കി വിവരിക്കാം.



ചിത്രം 5.10

DCN തന്മാത്രയുടെ ലംബകമ്പനത്തിന്റെ (1.75 μ) സൂക്ഷ്മഘടന



ചിത്രം 5.11

CO_2 തന്മാത്രയുടെ അസമമിത കമ്പനത്തിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടന

5.10.1. രേഖീയ തന്മാത്രകൾ

ഒരേ രേഖയിൽ പരമാണുക്കൾ സംഘടിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള ഒരു ദ്വിധ്രുവീണനകാരിയുടെ ഊർജം

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hc\, B_v\, J(J+1) \qquad (5.20)$$

സരളാവർത്തിത കമ്പനങ്ങൾ നടക്കുമ്പോഴുള്ള ആകെ കമ്പനോർജം

$$E_v = \sum (v + \tfrac{1}{2})\, hc\, \omega \qquad (5.21)$$

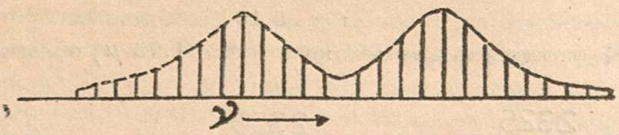
ഘൂർണനോർജവും, കമ്പനോർജവും തമ്മിൽ കൂട്ടാവുന്നവയാണെന്നു സങ്കല്പിച്ചാൽ തന്മാത്രയുടെ ആകെ കമ്പന ഘൂർണന ഊർജം

$$E_{vr} = \sum (v + \tfrac{1}{2}) hc\omega + hc B_v J (J + 1) \qquad (5.22)$$

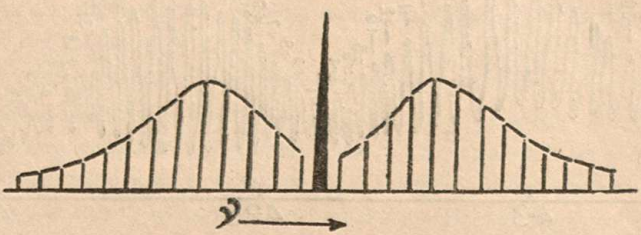
v എന്ന കമ്പന സ്ഥായിയിലെ ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കമാണു് B_v. രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ സമാന്തര കമ്പനങ്ങൾക്കുള്ള സെലക്ഷൻ നിയമം

$$\Delta J = \pm 1$$

ലംബ കമ്പനങ്ങൾക്കാകട്ടെ ഇതിനു പുറമേ $\Delta J = 0$ കൂടി അനുവദനീയമാണു്. $\Delta J = -1$ ആകുമ്പോൾ P ശാഖയിലും $\Delta J = +1$ ആകുമ്പോൾ R ശാഖയിലുമുള്ള രേഖകൾ കിട്ടുന്നു. $\Delta J = 0$ എങ്കിൽ Q ശാഖയിലുള്ള രേഖകളായിരിക്കും കിട്ടുന്നതു്. ഒരു സമാന്തര കമ്പനത്തിന്റെയും സൂക്ഷ്മഘടനയുടെ ഏകദേശ രൂപം മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു് ചിത്രങ്ങൾ 5.12 ഉം 5.13 ഉം നോക്കുക.



ചിത്രം 5.12
രേഖീയ തന്മാത്രയുടെ സമാന്തര കമ്പന ബാൻഡ്



ചിത്രം 5.13
രേഖീയ തന്മാത്രയുടെ ലംബ കമ്പന ബാൻഡ്

ലംബ കമ്പന ബാൻഡിൽ തീവ്രത കൂടിയ Q ശാഖകൂടി ഉൾപ്പെട്ടുമെന്നുള്ളതാണൊരു പ്രത്യേകത. ഈ ചിത്രങ്ങളിൽ ഓരോ രേഖയുടേയും തീവ്രത അതിന്റെ ലംബ ഉയരത്തിന്റെ അളവു നോക്കി മനസ്സിലാക്കാം. രേഖകളുടെ മുകൾ ഭാഗത്തെ സ്പർശിച്ചുകൊണ്ടു വരച്ചിരിക്കുന്ന ഇടവിട്ടുള്ള വക്രരേഖ ബാൻഡിന്റെ രൂപരേഖ ഏതു വിധമായിരിക്കുമെന്നു് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. മുൻ അധ്യായത്തിൽ ദ്വി അണുക തന്മാത്രകളുടെ മൂന്നു ശാഖകളേയും സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനുപയോഗിച്ചിട്ടുള്ള വാക്യങ്ങൾ തന്നെ രേഖീയ ബഹു അണുക തന്മാത്രകൾക്കും ഉപയോഗിക്കാം. അതായതു്,

$$\nu_R = R(J) = \nu_0 + 2B_{v'} + (3B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2. \qquad (5.23)$$

$$\nu_P = P(J) = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2. \quad (5.24)$$

$$\nu_Q = Q(J) = \nu_0 + (B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2. \quad (5.25)$$

$B_{v'}$ ഉത്തേജിതാവസ്ഥയിലും $B_{v''}$ ഉത്തേജിതമല്ലാത്ത അവസ്ഥയിലും ഉള്ള ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്. രണ്ട് കമ്പനാവസ്ഥകളിലുമുള്ള അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം തുല്യമല്ലാത്തതുകൊണ്ട് $B_{v'}$, $B_{v''}$ എന്നിവയും സ്വല്പം വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കും. P, R–ശാഖകളെ

$$\nu = \nu_0 + (B_{v'} + B_{v''})m + (B_{v'} - B_{v''})m^2 \quad (5.26)$$

എന്ന് ഒറ്റ സമീകരണം മാത്രമുപയോഗിച്ചും സൂചിപ്പിക്കാം. സമാന്തര കമ്പനങ്ങളിൽ P–ശാഖയേയും R–ശാഖയേയും വേർതിരിക്കുന്ന സ്ഥാനം ശൂന്യമായിരിക്കും. ലംബ കമ്പനങ്ങൾക്കാകട്ടെ, ഇവ വേർതിരിയുന്നിടത്തു Q–ശാഖ ഉൽഭവിക്കുന്നു. Q–ശാഖയിൽ അനേകം രേഖകളുണ്ടാകുമെങ്കിലും $(B_{v'} - B_{v''})$ – ന്റെ മൂല്യം വളരെ ചെറുതാകയാൽ പ്രസ്തുത രേഖകളെല്ലാം ഒന്നിച്ചു ചേർന്ന് തീവ്രതകൂടിയ ഒരൊറ്റ രേഖപോലെ മാത്രമേ തോന്നിക്കുകയുള്ളൂ. രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്ക് 5.26–ാം സമീകരണത്തിൽ P, R ശാഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ ഉപയോഗപ്പെടുത്തി $B_{v'}$, $B_{v''}$ എന്നിവ കണ്ടുപിടിക്കാൻ സാധിക്കും. അപകേന്ദ്രവിരൂപണം കൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ ഘൂർണന ടേം മൂല്യം

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 \quad (5.27)$$

ഇവിടെ v എന്ന കമ്പനസ്ഥിതിയിലുള്ള അപകേന്ദ്ര വിരൂപണസ്ഥിരാങ്കം ആണ് D_v

R — ശാഖയ്ക്ക് $\Delta J = +1$

P — ശാഖയ്ക്ക് $\Delta J = -1$

ആകയാൽ

$$R(J) - P(J) = F_{v'}(J+1) - F_{v'}(J-1) \quad (5.28)$$

അതുപോലെ

$$R(J-1) - P(J+1) = F_{v''}(J+1) - F_{v''}(J-1) \quad (5.29)$$

$F_{v'}(J+1)$, $F_{v'}(J-1)$ എന്നിവയുടെ വ്യത്യാസത്തെ

$\Delta_2 F'(J)$ എന്നും, $F_{v''}(J+1)$, $F_{v''}(J-1)$ എന്നിവയുടെ വ്യത്യാസത്തെ $\Delta_2 F''(J)$ എന്നും ചുരുക്കിയെഴുതിയാൽ

$$R(J) - P(J) = \Delta_2 F'(J) \quad (5.30)$$

$$R(J-1) - P(J+1) = \Delta_2 F''(J) \quad (5.31)$$

സമീകരണം 5.27 ന്റെ സഹായത്തോടെ

$$\Delta_2 F'(J) = (^4B_{v'} - 6D_{v'})(J+\tfrac{1}{2}) - 8D_{v'}(J+\tfrac{1}{2})^3 \qquad (5.32)$$

$$\Delta_2 F'(J) = (^4B_{v''} - 6D_{v''})(J+\tfrac{1}{2}) - 8D_{v''}(J+\tfrac{1}{2})^3 \qquad (5.33)$$

(5.32), (5.33) എന്നീ സമീകരണങ്ങളുപയോഗിച്ച് $B_{v'}$, $D_{v'}$, $B_{v''}$, $D_{v''}$ എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ കഴിയും. $\frac{\Delta_2 F'(J)}{(J+\frac{1}{2})}$, $(J+\frac{1}{2})^2$ എന്നിവയുടെ ഒരു ലേഖ വരച്ചാൽ അതിന്റെ ചെരിവ് (Slope) — $8D_{v'}$—ഉം അക്ഷഖണ്ഡം (intercept) $(^4B_{v'} - 6D_{v'})$—ഉം ആയിരിക്കും. അതുപോലെ തന്നെ $\frac{\Delta_2 F''(J)}{(J+\frac{1}{2})}$ $(J+\frac{1}{2})^2$ ലേഖയിൽ നിന്ന് $B_{v''}$, $D_{v''}$ എന്നിവയും നിർണയിക്കാം.

N_2O എന്ന രേഖീയ തന്മാത്ര ഉദാഹരണമായെടുത്ത് രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ ബാൻഡുകൾ അപഗ്രഥനം ചെയ്യുന്നതെങ്ങനെ എന്നു പരിശോധിക്കാം. തോംപ്സൺ (Thompson), വില്യംസ് (Williams) എന്നിവർ വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുപയോഗിച്ച് N_2O തന്മാത്രയുടെ 7 കമ്പന–ഘൂർണന ബാൻഡുകൾ നിരീക്ഷിച്ചു. (അടിസ്ഥാന കമ്പനങ്ങളും, അധിസ്വരങ്ങളും സംയുക്ത സ്വരങ്ങളും.) N_2O യുടെ അടിസ്ഥാന കമ്പനങ്ങൾ താഴെ ചേർക്കുന്നു.

1. സമാന്തര കമ്പനം (∥) ←N — N — O→ 1285 cm^{-1} (ν_1)

2. ലംബകമ്പനം (⊥) N — N — O ↑ ↓ ↓ 589 cm^{-1} (ν_2) (ദ്വിഗുണ അപഭ്രഷ്ടം)

3. സമാന്തര കമ്പനം (∥) ←N — N→ ←O 2224 cm^{-1} (ν_3)

തോംപ്സണും, വില്യംസും പരിശോധിച്ച ബാൻഡുകളുടെ തരംഗ സംഖ്യകൾ 7–ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7

N_2O തന്മാത്രയുടെ ചില കല്പന–ഘൂർണന ബാൻഡുകൾ

വീക്ഷിച്ച തരംഗ സംഖ്യ (cm^{-1})	ബാൻഡ് ടൈപ്പ്	v–മൂല്യങ്ങൾ v_1'	v_2'	v_3'	v_1''	v_2''	v_3''	ബാൻഡ് വർഗീകരണം
2223.75	∥	0	0	1	0	0	0	ν_3
2209.53	⊥	0	1	1	0	1	0	$(\nu_3 + \nu_2 - \nu_2)$
2461.97	∥	1	2	0	0	0	0	$(\nu_1 + 2\nu_2)$
2456.76	⊥	1	3	0	0	1	0	$(\nu_1 + 3\nu_2 - \nu_2)$
2563.39	∥	2	0	0	0	0	0	$2\nu_1$
2577.13	⊥	2	1	0	0	1	0	$(2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2)$
2798.30	⊥	0	1	1	0	0	0	$(\nu_2 + \nu_3)$

ഈ പട്ടികയിലെ ν_3, $(\nu_1 + 2\nu_2)$, $2\nu_1$ എന്നിവ സമാന്തര ബാൻഡുകളായതിനാൽ അവയ്ക്ക് P, R ശാഖകളും മാത്രമേ ഉണ്ടാകൂ. മറ്റു നാലു ബാൻഡുകൾക്കും Q ശാഖ കൂടിയുണ്ടാകും. $(\nu_3 + \nu_2 - \nu_2)$, $(\nu_1 + 3\nu_2 - \nu_2)$, $(2\nu_1 + \nu_2 - \nu_2)$ എന്നീ ലംബ ബാൻഡുകൾ ν_2–വിന്റെ ഒന്നാം ഉത്തേജിത കമ്പനാവസ്ഥയിൽനിന്നുള്ള സംക്രമണം കൊണ്ടു സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നവയാണ്. അവയെ ഉഷ്ണബാൻഡുകൾ (hot bands) എന്നു പറയുന്നു.

N_2O തന്മാത്രയുടെ ν_3 ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന ഘടന 5.14–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. (രേഖകളുടെ മുകളിൽ കൊടുത്തിട്ടുള്ള സംഖ്യകൾ അതതിന്റെ J മൂല്യങ്ങളാണ്). 8–ാം പട്ടികയിൽ ν_3 ബാൻഡിനു 2224 cm^{-1}–നും 2185 cm^{-1}–നും ഇടയ്ക്കുള്ള ഘൂർണന രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകളും അവയുടെ J മൂല്യങ്ങളും കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു നോക്കുക. $(\nu_3 + \nu_2 - \nu_2)$ എന്ന ഉഷ്ണ ബാൻഡിന്റെ ഒരു ഭാഗവും ഇതേ മേഖലയിൽത്തന്നെയാണ് സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതു്. 9–ാം പട്ടികയിൽ പ്രസ്തുത ബാൻഡിന്റെ ചില ഘൂർണനരേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ ചേർത്തിരിക്കുന്നു. ഇതിനുപുറമേ നൈട്രജന്റെ സമസ്ഥാനീയങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യംകൊണ്ടു് സ്പെക്ട്രം കലുഷമായി തീർന്നിട്ടുള്ളതിനാൽ രേഖകളെ തരംതിരിച്ചു് എടുക്കുന്ന പ്രവൃത്തി തുലോം വിഷമകരമാണ്. $N^{15}N^{14}O^{16}$ എന്ന സമസ്ഥാനീയത്തിന്റെ സാന്നിധ്യംകൊണ്ടു് 2168.30, 2169.24, 2170.36, 2171.35, 2172.40, 2173.46, 2174.41, 2175.38 (cm^{-1}) എന്നീ തരംഗസംഖ്യകളുള്ള അശുദ്ധരേഖകൾ (impure lines) കൂടി സ്പെക്ട്രത്തിൽ സ്ഥലം പിടിക്കുന്നു.

പട്ടിക 8

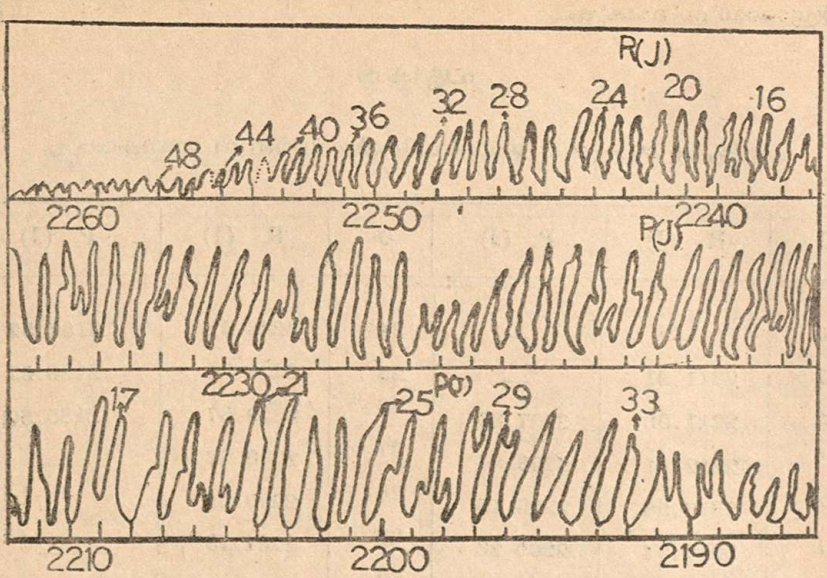
N_2O തന്മാത്രയുടെ ν_3 ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന രേഖകൾ

J	R (J)	P (J)	J	R (J)	P (J)
0	2224.59	—	17	2237.64	2208.59
1	2225.48	2222.90	18	2238.37	2207.63
2	2226.24	2222.03	19	2239.06	2206.66
3	2227.03	21.22	20	2239.73	2205.70
4	2227.82	2220.38	21	2240.44	2204.73
5	2228.64	2219.49	22	2241.12	2203.74
6	2229.46	2218.63	23	2241.77	2202.74
7	2230.22	2217.71	24	2242.44	2201.76
8	2231.01	2216.82	25	2243.10	2200.79
9	2231.76	2215.93	26	2243.74	2199.78
10	2232.53	2215.08	27	2244.39	2198.75
11	2233.26	2214.14	28	2245.03	2197.73
12	2234.04	2213.23	29	2245.64	2196.69
13	2234.77	2212.30	30	2246.28	2195.66
14	2235.52	2211.40	31	2246.89	2194.59
15	2236.23	2210.44	32	2247.52	2193.50
16	2236.93	2209.51	33	2248.00	2192.45
			34	2248.68	2191.44
			35	2249.29	2190.38
			36	2249.84	2189.32
			37	2250.44	2188.18
			38	2251.00	2187.11
			39	2251.59	2186.01
			40	2252.10	—
			41	2252.65	—
			42	2253.20	—

പട്ടിക 9

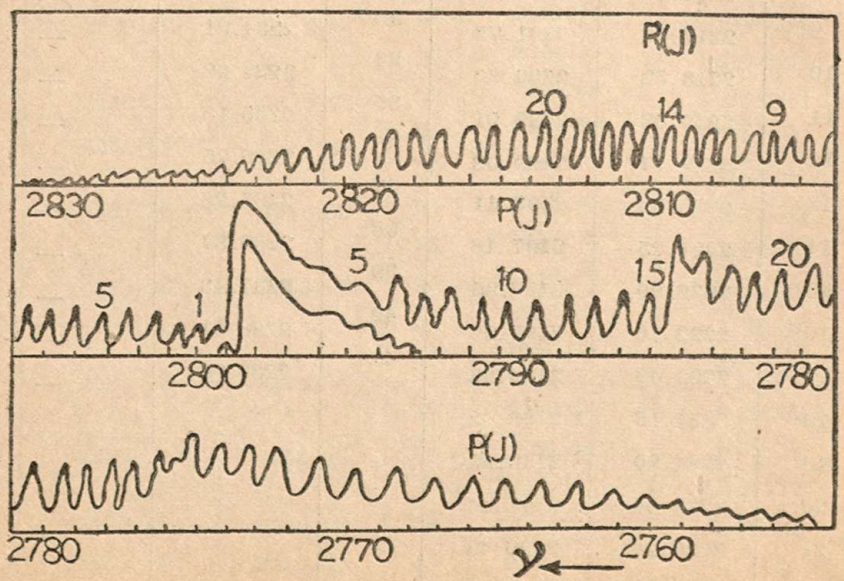
$(\nu_3 + \nu_3 - \nu_2)$ ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന രേഖകൾ

J	R (J)	P (J)	J	R (J)	P (J)
0	—	—	24	2228.31	2187.52
1	2211.21	—	25	2228.94	2186.52
2	2211.98	2207.80	26	2229.57	2185.50
3	2212.81	2206.94	27	2230.22	—
4	2213.56	2206.15	28	2230.92	—
5	2214.34	2205.28	29	2231.15	—
6	2215.16	2204.43	30	2232.15	—
7	2215.93	2203.53	31	2232.74	—
8	2216.77	2202 62	32	2233.35	—
9	2217.56	2201.72	33	2234.01	—
10	2218.32	2200.80	34	2234.62	—
11	2219.03	2199.91	35	2235.18	—
12	2219.77	2199.02	36	2235.75	—
13	2220.50	2198.11	37	2236.28	—
14	2221.25	2197.16	38	2236.87	—
15	2222.00	2196.25	39	2237.48	—
16	2222.76	2195.32	40	2238.01	—
17	2223.46	2194.38	41	2238.56	—
18	2224.18	2193.42			
19	2224.90	2192.43			
20	2225.54	2191.44			
21	2226.24	2190.43			
22	2226.97	2189.45			
23	2227.64	2188.51			



ചിത്രം 5.14

N_2O തന്മാത്രയുടെ ν_3 ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന ഘടന



ചിത്രം 5.15

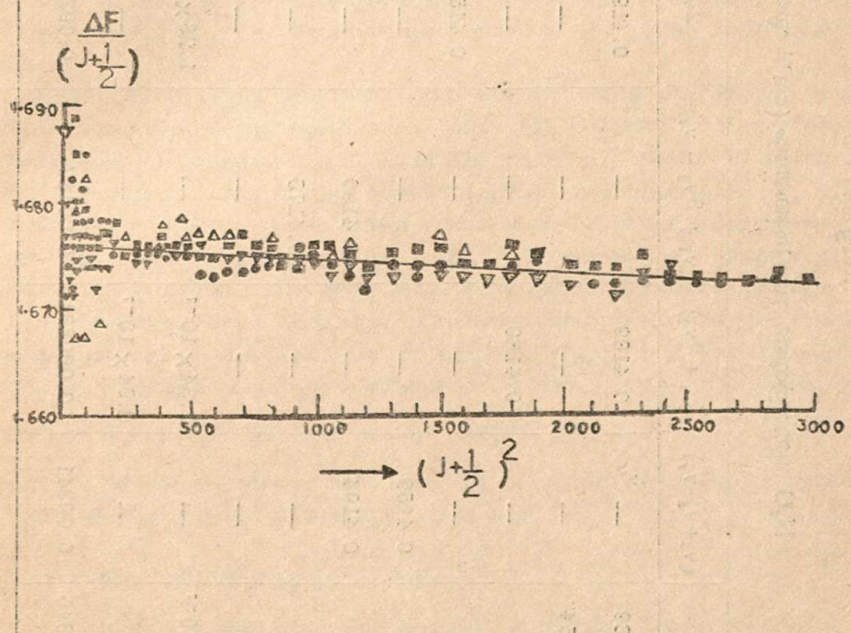
N_2O തന്മാത്രയുടെ $(\nu_2 + \nu_3)$ ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന ഘടന

ചിത്രം 5.15–ൽ ചേർത്തിട്ടുള്ള $(\nu_2 + \nu_3)$ ബാൻഡിനു് ഇത്തരം സങ്കീർണതകളൊന്നുമില്ലെന്നു് കാണാം. അതിന്റെ വിഭേദിക്കപ്പെടാത്ത Q–ശാഖയുടെ മാക്സിമം 2798.15 cm^{-1} ആണു്.

(5.32), (5.33) എന്നീ സമീകരണങ്ങൾക്കു പുറമേ

$$B_{v_1 v_2 v_3} = B_e - \alpha_1 (v_1 + \tfrac{1}{2}) - \alpha_2 (v_2 + 1) - \alpha_3 (v_3 + \tfrac{1}{2}) \quad (5.34)$$

എന്ന ബന്ധം കൂടി ഉപയോഗപ്പെടുത്തിയാൽ വിവിധ കമ്പന സ്തരങ്ങളുടെ B. D, α മൂല്യങ്ങളും ഗണിച്ചെടുക്കുന്നതിനു സാധിക്കും. N_2O തന്മാത്രയുടെ $\frac{\Delta_2 F(J)}{(J+\frac{1}{2})}$, $(J+\frac{1}{2})^2$ ലേഖകളും (ν_3, $2\nu_1$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2$ എന്നീ ബാൻഡുകളുടെ) 5.16–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിട്ടുണ്ടു്. ബാൻഡുകളുടെ അപഗ്രഥിച്ചു കിട്ടിയ B, D, α എന്നീ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും 10–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.



മുകളിലെ ചിഹ്നങ്ങൾ യഥാക്രമം ν_3, $2\nu_1$, $\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 2\nu_2$ എന്നിവയെ കുറിക്കുന്നു.

ചിത്രം 5.16

$\left[\frac{\Delta F}{J+\frac{1}{2}}, (J+\frac{1}{2})^2\right]$ ലേഖ

പട്ടിക 10

N_2O തന്മാത്രയുടെ സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ (cm^{-1} യൂണിറ്റിൽ)

ബാൻഡ്	ν_3	$(\nu_3+\nu_2-\nu_2)$	$(\nu_1+2\nu_2)$	$(\nu_1+3\nu_2-\nu_2)$	$2\nu_1$	$(2\nu_1+\nu_2-\nu_2)$	$(\nu_2+\nu_3)$
B_{000}	0.4189	—	0.4189	—	0.4191	—	0.4192
B_{001}	0.4154	—	—	—	—	—	—
B_{120}	—	—	0.4180	—	—	—	—
B_{200}	—	—	—	—	0.4157	—	—
B_{011}	—	0.4159	—	—	—	—	0.4160
B_{010}	—	0.4194	—	0.4190	—	0.4203	—
B_{130}	—	—	—	0.4175	—	—	—
B_{210}	—	—	—	—	—	0.4173	—
D_v''	1.9×10^{-7}	—	2.34×10^{-7}	—	1.26×10^{-7}	—	1.85×10^{-7}
D_v'	—	—	2.94×10^{-7}	—	—	—	—
α	0.00345	0.00341	0.000831	0.00147	0.00335	0.00300	0.00319

തോംപ്സണും വില്യംസിനും ലഭിച്ച B_{000} യുടെ ഭാരിത ശരാശരി മൂല്യം (weighted mean value) മൈക്രോതരംഗ പഠനത്തിൽ നിന്നു കിട്ടിയിട്ടുള്ള മൂല്യവുമായി വളരെ യോജിപ്പുള്ളതാണെന്ന വസ്തുത പ്രത്യേകം പ്രസ്താവ്യമാണ്.

ബഹു അണുക തന്മാത്രകൾക്ക് ഒന്നിൽ കൂടുതൽ കമ്പനങ്ങളുള്ളതിനാൽ

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right) \tag{5.35}$$

[d_i കമ്പനത്തിന്റെ അപഭ്രഷ്ടത (degeneracy) യെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു]. ഉദാഹരണമായി HCN തന്മാത്രക്ക്

$$B_v = 1.4878 - 0.0093\,(v_1 + \tfrac{1}{2}) + 0.0007\,(v_2 + 1) - 0.0108\,(v_3 + \tfrac{1}{2})\ \text{cm}^{-1} \tag{5.36}$$

ആണ് എന്നു കണ്ടിട്ടുണ്ട്. ഇവിടെ v_1, v_3 എന്നിവ ν (C ≡ N), ν (C – H) എന്നിവയുടെ കമ്പന ക്വാണ്ടം സംഖ്യകളും, v_2 ദ്വിഗുണ അപഭ്രംശമുള്ള വക്രകമ്പനത്തിന്റെ ($d_i = 2$) ക്വാണ്ടം സംഖ്യയും ആകുന്നു സാധാരണമായി α യുടെ മൂല്യം $10^{-3}\,B_e$ സ്സും $10^{-3}\,B_e$ സ്സും ഇടക്കായിരിക്കും. സമാന്തര കമ്പനങ്ങൾക്ക് α അധിക സംഖ്യയാണ്. അപഭ്രഷ്ട കമ്പനങ്ങൾക്ക് അധിക സംഖ്യയോ ന്യൂനസംഖ്യയോ ആകാം.

ശുദ്ധ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ പഠനം കൊണ്ട് നമുക്കു ലഭിക്കുന്നതു നിമ്നതമ കമ്പനാവസ്ഥയിലുള്ള ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കം (B_0) ആയതിനാൽ ഉയർന്ന അവസ്ഥകളിലുള്ള B മൂല്യങ്ങളും കൂടി കണ്ടുപിടിച്ചെങ്കിൽ മാത്രമെ B_e കാണുവാനും തദ്വാരാ സമതുലനാവസ്ഥയിലുള്ള അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിന്റെ (r_e) മൂല്യം കാണുവാനും കഴിയൂ. മൈക്രോ തരംഗ പഠനത്തെ അപേക്ഷിച്ച് ഇൻഫ്രാറെഡ് പഠനത്തിനുള്ള ഒരു മെച്ചമായിട്ടു വേണം ഇതു കണക്കാക്കുവാൻ. അളവുകളിലുള്ള യാഥാർഥ്യം ഇൻഫ്രാറെഡിൽ അല്പം കുറവായിരിക്കുമെന്നതു ഒരു ന്യൂനതയാണ്.

നിമ്നതമ കമ്പനാവസ്ഥയിലുള്ള വിവിധ ഘൂർണന സ്തരങ്ങളിലായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന തന്മാത്രകളുടെ താപീയ സമഷ്ടി (thermal population) യെ ആശ്രയിച്ചായിരിക്കും ഘൂർണന രേഖകളുടെ തീവ്രതാ വിതരണം (intensity distribution). രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ താപീയ സമഷ്ടി (N_J), $(2J + 1)\,e^{-\frac{h\,c\,B\,J\,(J+1)}{kT}}$ എന്ന ടേമിനു ആനുപാതികമായിരിക്കും. (T = കേവല താപനില; k = ബോൾട്സ്മാൻ സംഖ്യ; h പ്ലാങ്ക് സംഖ്യ). അതായതു,

$$N_J \propto (2J + 1)\, e^{\frac{-hc\,BJ\,(J+1)}{kT}} \tag{5.37}$$

$\frac{dN_J}{dJ} = 0$ ആകുമ്പോഴുള്ള J മൂല്യം J_m എന്നു സങ്കല്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$-\frac{hc\,BJ\,(J_m + 1)}{kT}\, e \left[\frac{2 - B\,(2J_m + 1)^2\,hc}{kT}\right] = 0. \tag{5.38}$$

അഥവാ

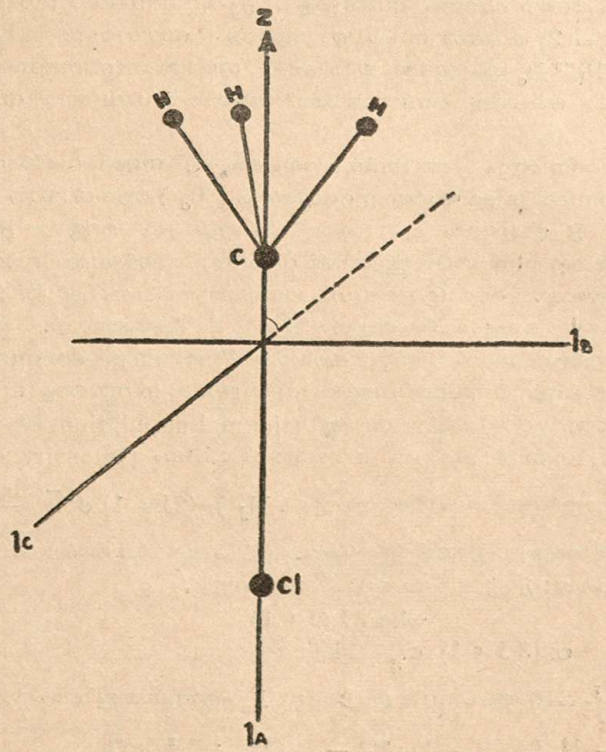
$$J_m + \tfrac{1}{2} = \sqrt{\frac{kT}{2Bhc}} \tag{5.39}$$

ഇതനുസരിച്ച് ഒരു കമ്പന ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന രേഖകളെല്ലാം പ്രത്യേകം പ്രത്യേകമായി വിഭേദിച്ചിട്ടില്ലെങ്കിൽ കൂടി, P ശാഖയുടെയും R ശാഖയുടെയും തീവ്രതാ മാക്സിമങ്ങളുടെ ഇടയകലം ($\Delta\nu$) കണ്ടുപിടിച്ച് ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കം ഏകദേശമായി കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയും. P, R ശാഖകളുടെ ഇടയകലം $\Delta\nu$ cm^{-1} ആണെങ്കിൽ

$$B \approx \frac{hc\,(\Delta\nu)^2}{8\,kT} \qquad (5.40)$$

എന്നു തെളിയിക്കാം.

5.10 സമമിതിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന ഘൂർണന ബാൻഡുകൾ



$$I_A < I_B = I_C \quad (A) > B = C)$$

ചിത്രം 5.17

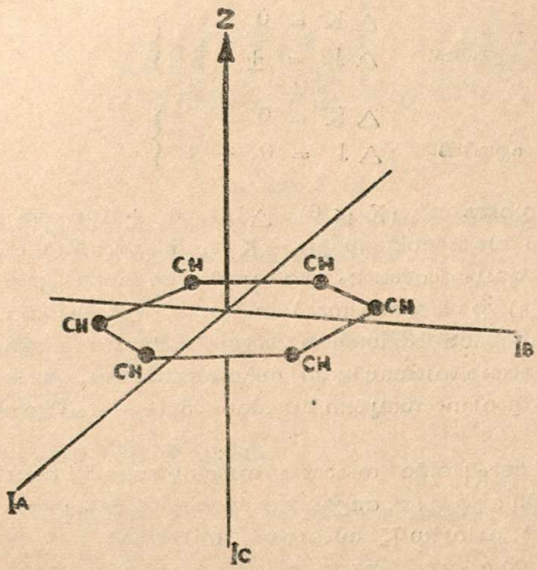
മീതൈൽ ക്ലോറൈഡ് തന്മാത്രയുടെ ജഡത്വാഘൂർണ അക്ഷങ്ങൾ

മൂന്ന ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളിൽ രണ്ടെണ്ണം തുല്യങ്ങളും മൂന്നാമത്തേത് അവയിൽ നിന്ന വ്യത്യസ്തവുമായ തന്മാത്രകളാണല്ലോ സിമട്രിക് ടോപ്പുകൾ. തുല്യമല്ലാത്ത ജഡത്വ ആഘൂർണം തുല്യങ്ങളായവയുടെ മൂല്യത്തേക്കാൾ കുറവോ കൂടുതലോ എന്ന നോക്കി സിമട്രിക് ടോപ്പുകളെ യഥാക്രമം ദീർഘാക്ഷം, ലഘു-അക്ഷം എന്ന രണ്ടായി തിരിക്കാമെന്നും മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ട്. മീതയിൽ ക്ലോറൈഡ്, ബെൻസീൻ എന്നിവയുടെ ചിത്രങ്ങൾ ഉദാഹരണത്തിന നോക്കുക (ചിത്രങ്ങൾ 5.17, 5.18).

സിമട്രിക് ടോപ്പുകളുടെ കമ്പന-ഘൂർണന ഊർജത്തിന്റെ ടേംമൂല്യങ്ങൾ ഇങ്ങനെ എഴുതാം.

ദീർഘാക്ഷം:

$$T_{vr} = \frac{E_{vr}}{hc} = G(v_1, v_2, v_3 \ldots\ldots) + B_v J(J+1) + (A_v - B_v) K^2 \qquad (5.41)$$



ലഘു അക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പ്
$I_A = I_B < I_C \quad (A = B > C)$

ചിത്രം 5.18
ബെൻസീൻ തന്മാത്രയുടെ ജഡത്വാഘൂർണ അക്ഷങ്ങൾ

ലഘു അക്ഷം :

$$T_{vr} = \frac{E_{vr}}{hc} = G(v_1, v_2, v_3 \ldots) + B_v J(J+1) + (C_v - B_v) K^2 \quad (5.42)$$

കമ്പാണ്ടം സംഖ്യകം $J \geq K$ എന്ന നിബന്ധന അനുസരിക്കുന്നവയാകകൊണ്ട്

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

$K > O$ ആയിട്ടുള്ള ഘൂർണന സ്തരങ്ങളെല്ലാം ഡിഗ്രണ അപഭ്രഷ്ടങ്ങളായിരിക്കും. എളുപ്പത്തിനു വേണ്ടി ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പുകളുടെ കമ്പന ബാൻഡുകൾക്കുള്ള ഘൂർണന ഘടനയുടെ പ്രത്യേകതകൾ മാത്രമേ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നുള്ളൂ. ഇതേപോലെ തന്നെ ലഘു–അക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പുകളുടെ ഘടനയും എളുപ്പത്തിൽ മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിക്കും. ഓരോ കമ്പനാവസ്ഥക്കും A_v, B_v, C_v എന്നീ ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾക്ക് അല്പാല്പം മാറ്റമുണ്ടാകുമെന്നുകൂടി ഓർക്കേണ്ടതുണ്ട്.

സമാന്തര അടിസ്ഥാന ബാൻഡുകൾ

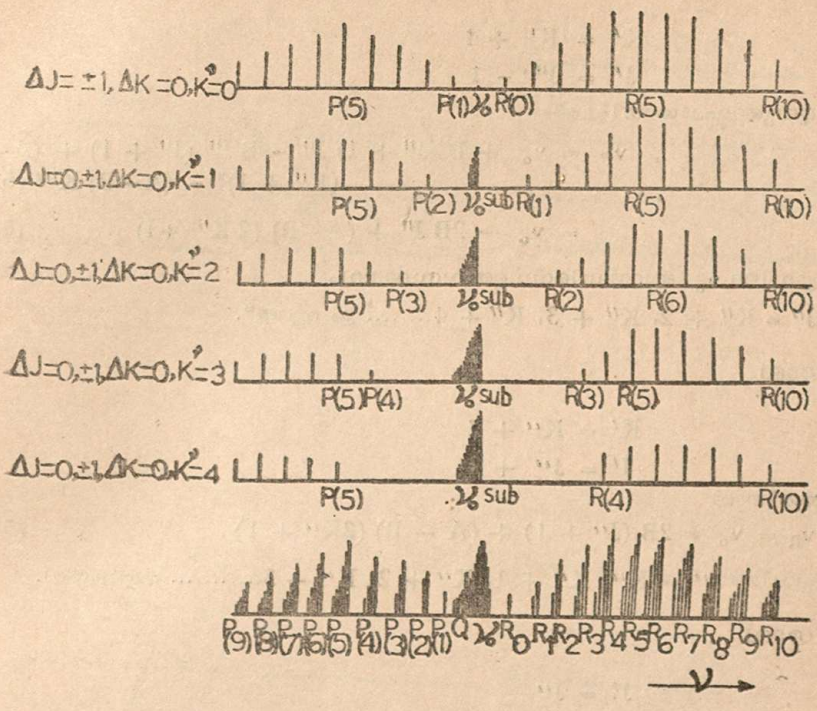
സമാന്തര ടൈപ്പിൽപെടുന്ന അടിസ്ഥാന കമ്പനങ്ങളെല്ലാം തന്നെ താഴെ പറയുന്ന ഘൂർണന സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളനുസരിക്കുന്നവ ആയിരിക്കും.

$K = 0$ എങ്കിൽ $\quad \Delta K = 0, \quad \Delta J = \pm 1$

$K \neq 0$ എങ്കിൽ $\quad \Delta K = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1$

ഒരു നിശ്ചിത K സ്തരത്തിനു ($K \neq 0$) $\Delta J = 0, \pm 1$ ആകുമ്പോൾ P, Q, R എന്ന മൂന്നു ശാഖകൾ ലഭിക്കുന്നതാണല്ലോ. $K = 0$ എങ്കിൽ Q–ശാഖ അപ്രത്യക്ഷമാകുന്നു. K–യുടെ മൂല്യം മാറുന്തോറും ഒരേ ബാൻഡിനു തന്നെ പ്രത്യേകം സഹബാൻഡുകൾ (sub-bands) ഉണ്ടാകുന്നതിനാൽ സിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ ഒരു സമാന്തര ബാൻഡ് ഇത്തരം സഹബാൻഡുകളുടെ എല്ലാം അധ്യാരോപണം ആയി കണക്കാക്കാം. ഒരു സമാന്തര ബാൻഡിന്റെ സഹബാൻഡുകളും, അവയുടെ അധ്യാരോപണം കൊണ്ടു കിട്ടാവുന്ന സമ്പൂർണ ബാൻഡും 5.19–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഒരു സിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ സമാന്തര ബാൻഡുകൾക്ക് രേഖീയ തന്മാത്രയുടെ ലംബബാൻഡിന്റെ ആകൃതിയാണുള്ളതെന്നു സാമാന്യമായിപ്പറയാം. ഒരു വ്യത്യാസമുള്ളതെന്തെന്നാൽ, വിവിധ K സംഖ്യകൾ സിമട്രിക് ടോപ്പിനനുവദനീയമാകയാൽ ഓരോ ഘൂർണനരേഖയും അടുത്തടുത്തായി സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന അനേകം രേഖകളുടെ സമാഹാരമായിരിക്കും. Q–ശാഖയും P, R ശാഖകളും തമ്മിലുള്ള ആപേക്ഷിക തീവ്രത $\left(\frac{I_A}{I_B}\right)$–യുടെ മൂല്യമനുസരിച്ച് വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. $\left(\frac{I_A}{I_B}\right)$ വളരെക്കൂടുതലാണെങ്കിൽ Q–ശാഖയുടെ തീവ്രത P, R ശാഖകളുടേതിനെ അപേക്ഷിച്ച് വളരെ



ചിത്രം 5.19

ഒരു സമാന്തര ബാൻഡിന്റെ സഹബാൻഡുകളും അവയുടെ അധ്യാരോപണം കൊണ്ടു കിട്ടുന്ന സമ്പൂർണബാൻഡും.

യധികമായിരിക്കും. $\frac{I_A}{I_B}$ യുടെ മൂല്യം പൂജ്യത്തോടടുക്കും തോറും Q ശാഖ അപ്രത്യക്ഷമാകാൻ തുടങ്ങുന്നു.

അടിസ്ഥാന ലംബ–ബാൻഡുകൾ

ലംബ കമ്പന ബാൻഡുകളുടെ ഘൂർണന സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$
$$\Delta K = \pm 1$$

ആണ്. K–യുടേയും ΔK–യുടേയും ഓരോ മൂല്യത്തിനും P, Q, R ശാഖകളുള്ള ഓരോ സഹബാൻഡു വീതം ലഭിക്കുന്നു. $\Delta K = +1$ ആകുമ്പോഴുള്ള P, Q, R ശാഖകളെപ്പറ്റി താഴെ വിവരിക്കുന്നു.

P—ശാഖ

$$K' = K' + 1$$
$$J' = J'' - 1$$

ഈ മൂല്യങ്ങളുപയോഗിച്ചാൽ

$$\nu_P = \nu_0 + B(J''+1)J'' - BJ''(J''+1) + (A-B)(K''+1)^2 - (A-B)K''^2 \quad (5.43)$$

$$= \nu_0 - 2BJ'' + (A-B)(2K'' + I) \quad (5.44)$$

ഇവിടെ ν_0 ബാൻഡിന്റെ ഉത്ഭവസ്ഥാനവും

$J'' = K'' + 2, K'' + 3, K'' + 4$..... ഉം ആണ്.

R ശാഖ

$$K' = K'' + 1$$
$$J' = J'' + 1$$

ആയതിനാൽ

$$\nu_R = \nu_0 + 2B(J''+1) + (A-B)(2K''+1) \quad (5.45)$$

ഇവിടെ $J'' = K'', K''+1, K''+2, K''+3$.....മുതലായവ.

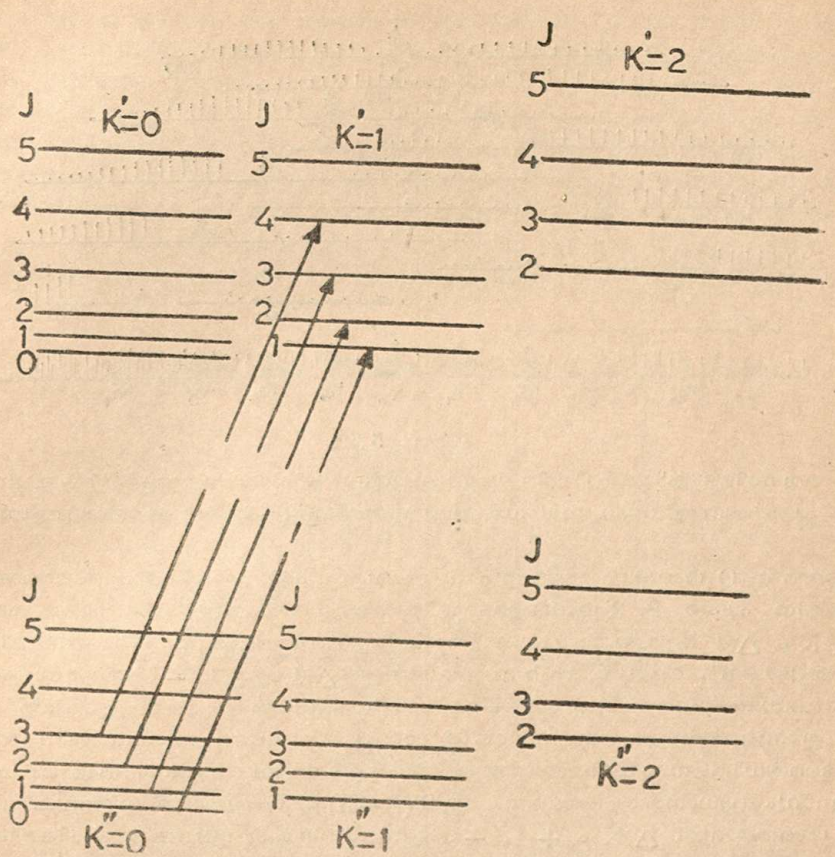
Q ശാഖ

$$J' = J''$$
$$K' = K'' + 1$$
$$\therefore \nu_Q = \nu_0 + (A-B)(2K''+1) \quad (5.46)$$

Q ശാഖയുടെ തരംഗ സംഖ്യകൾ K'' മൂല്യത്തെ മാത്രമേ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നുള്ളൂ. ν_P, ν_Q, ν_R എന്നിവയുടെ സമീകരണങ്ങളിലെല്ലാം തന്നെ K'' ന് ഒരു നിശ്ചിത മൂല്യമാണ് കല്പിച്ചിരിക്കുന്നതു്. J'' ന്റെ മൂല്യം മാറ്റി ഓരോ ശാഖയിലുമുള്ള രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ കണ്ടുപിടിക്കാം. K'' ന്റെ ഓരോ മൂല്യവും ഓരോ P, Q, R ശാഖയെ സൃഷ്ടിക്കുന്നു. ഒരു ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ ഊർജസ്തരങ്ങളാണ് 5.20—ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു്. $K'' = 0$ ആയുള്ള ചില മാതൃകാ സംക്രമണങ്ങൾ അതിൽ നോക്കി മനസ്സിലാക്കാം.

$\Delta K = +1$ ആകുമ്പോൾ ലഭിക്കുന്ന ബാൻഡുകളെ ധനാത്മക ബാൻഡുകൾ (positive bands) എന്നും, $\Delta K = -1$ ആകുമ്പോഴുള്ള ബാൻഡുകളെ ഋണാത്മക ബാൻഡുകൾ (negative bands) എന്നും വിളിക്കുന്നു. എല്ലാ സഹബാൻഡുകളുടേയും ഉത്ഭവസ്ഥാനം $\overset{sub}{\nu_0}$ എന്ന സംജ്ഞ കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$\overset{sub}{\nu_0} = \nu_0 + (A-B) \pm 2(A-B)K'' \quad (5.47)$$

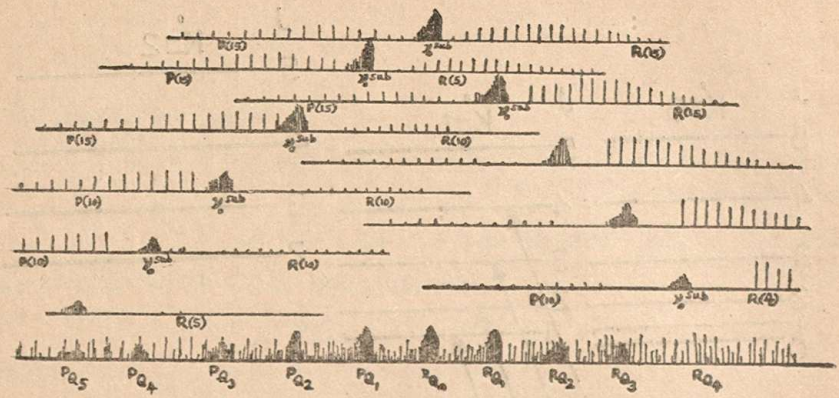


ചിത്രം 5.20

ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ ഊർജസ്തരങ്ങളും $K'' = 0$ ആയ ചില മാതൃകാ സംക്രമണങ്ങളും കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

എന്നെഴുതാൻ സാധിക്കും. (ഇവിടെ ν_0 അടിസ്ഥാന കമ്പനത്തിന്റെ തരംഗസംഖ്യയാണ്). 5.47–ാം സമീകരണത്തിലെ + ചിഹ്നം ധനാത്മക സഹബാൻഡുകളേയും (positive sub-bands), — ചിഹ്നം ഋണാത്മക സഹബാൻഡുകളേയും കുറിക്കുന്നു.

ν_0^{sub} വിവിധ സഹബാൻഡുകളുടെ ഉത്ഭവസ്ഥാനത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതാകയാൽ, അവ 2 (A – B) ഇടവേളയുള്ള ഒരു Q – ശാഖാ സമൂഹത്തെയാണ് പ്രതിനിധീകരിക്കുക. ഇത്തരമൊരു ബാൻഡിന്റെ ഘടന ചിത്രം 5.21 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. സഹബാൻഡുകളും എല്ലാം കൂടിച്ചേർന്നു കിട്ടുന്ന സമ്പൂർണ ലംബ ബാൻഡുകൂടി ഇതിൽ കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. $K \leq J$ എന്ന നിബന്ധന പാലിക്കപ്പെടേണ്ടതുകൊണ്ട് K മൂല്യം



ചിത്രം 5.21

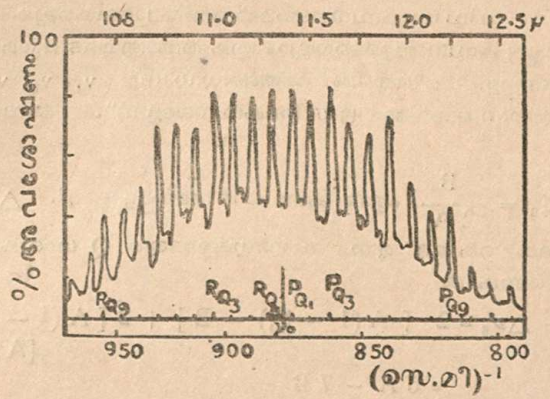
ഒരു സിമടിക് ടോപ്പിന്റെ ലംബ ബാൻഡിന്റെ ഘടന. അടിയിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു് സഹ ബാൻഡുകളെല്ലാം ചേർന്ന സംപൂർണ ബാൻഡ് ആണു്.

കൂടുന്തോറും Q ശാഖകൾക്കടുത്തുള്ള ചില രേഖകൾ പൂർണമായും അപ്രത്യക്ഷമാകുന്നു. അതിനു പുറമേ P, R ശാഖകളുടെ തീവ്രതയും ഒരുപോലെ ആയിരിക്കുകയില്ല. $\Delta K = \Delta J$ ആകുന്ന രേഖകൾക്കു് താരതമ്യേന തീവ്രത കൂടിയിരിക്കുമെന്നു വീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടു്. വ്യത്യസ്ത സഹ ബാൻഡുകളിൽ $\Delta J = +1, -1$ എന്നീ സംക്രമണ നിബന്ധനകൾക്കു വിധേയങ്ങളാകുന്ന വിവിധ രേഖകൾ വല്ലാതെ കൂടിക്കലർന്നും, ഇടകലർന്നും വരുന്നതുകൊണ്ടു് സിമടിക് ടോപ്പിന്റെ ലംബ ബാൻഡിന്റെ ഘടന വളരെയധികം സങ്കീർണമാണെന്നു കാണാം. ഒരു ലംബ ബാൻഡ് നിരീക്ഷിച്ചാൽ ഏറ്റവും പ്രധാനമായിക്കാണുന്ന കാര്യം 2 (A—B) ഇടയകലത്തിൽ നിരന്നു കിടക്കുന്ന Q ശാഖകളാണു്. $\Delta K = +1, -1$ എന്നിങ്ങനെ രണ്ടു മൂല്യങ്ങൾ സ്വീകരിക്കുന്നതിനാൽ, ഓരോന്നിനും കിട്ടുന്ന Q ശാഖകൾക്കു് യഥാക്രമം $^{R}Q_{K''}$, $^{P}Q_{K'}$ എന്ന സംജ്ഞകൾ നൽകാവുന്നതാണു്. ഇതനുസരിച്ചു് ധനാത്മക സഹബാൻഡിലെ ഒന്നാമത്തെ രേഖയെ $^{R}Q_0$ എന്നും രണ്ടാമത്തേതിനെ $^{R}Q_1$ എന്നും വിളിക്കാം. ഋണാത്മക സഹ ബാൻഡിലെ രേഖകളെ അതുപോലെ തന്നെ $^{P}Q_1$, $^{P}Q_2$ ..... എന്നും നാമകരണം ചെയ്യാം. ദീർഘാക്ഷ സിമടിക് ടോപ്പുകൾക്കു് ^{R}Q ശ്രേണി, ബാൻഡ് കേന്ദ്രത്തിൽ നിന്നു് ഉയർന്ന ആവൃത്തിയുള്ള മേഖലയിലേക്കു് നീണ്ടുപോകുന്നു.

5.10.3 കൊറിയോളിസ് ബലങ്ങൾ

Q-ശാഖയിലെ രേഖകളുടെ ഇടയകലം 2 (A — B) ആയിരിക്കുമെന്നു് നാം പറഞ്ഞു. പലപ്പോഴും P, R-ശാഖകളുടെ പശ്ചാത്തലം Q ശാഖകളെ വല്ലാതെ കട

ന്നാക്രമിക്കുന്നതു കൊണ്ട് ഈ ഇടയകലം കൃത്യമായി കണക്കാക്കുന്നതിനു വിഷമമാണു്. ഇതിനു പുറമെ ഒരേ തന്മാത്രയുടെ വിവിധ ലംബബാൻഡുകളിലെ Q ശാഖകളുടെ ഇടയകലം തുല്യങ്ങളല്ലാതെയും കാണാറുണ്ടു്. ചിത്രം 5.22 ൽ മീതയിൽ അയഡയഡിനുള്ള CH_3 റോക്കിംഗ് (CH_3 rocking) കമ്പനത്തിന്റെ (ν_6) സൂക്ഷ്മഘടന കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ഒരു നിര Q ശാഖകം ഇതിൽ വ്യക്തമായി കാണാം. അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ടു് Q രേഖകളുടെ ഇടയകലം $7.7cm^{-1}$ ആണു്. പക്ഷേ, മീതയിൽ അയഡയഡിന്റെ വേറെ രണ്ടു് ലംബകമ്പനങ്ങളായ ν_4, ν_5 ഇവയുടെ Q ശാഖകളുടെ ഇടയകലം യഥാക്രമം 11.7, 9.0 cm^{-1} ആണെന്നു കണ്ടിട്ടുണ്ടു് എല്ലാ ലംബകമ്പനങ്ങൾക്കും പ്രമാണ പ്രകാരം ഘൂർണന രേഖകളുടെ ഇടയകലം 2 (A—B) ആയി



ചിത്രം 5.22

മീതൈൽ അയഡൈഡിന്റെ ν_6 ബാൻഡിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടന

രിക്കണം. എന്നാൽ മീതയിൽ അയഡയഡിൽ ഇപ്രകാരം സംഭവിക്കാത്തിനു കാരണം കമ്പനങ്ങളും ഘൂർണനങ്ങളും തമ്മിലുണ്ടാകുന്ന കൊറിയോളിസ് ബലങ്ങളുടെ പ്രവർത്തനമാണു്. തന്മാത്രകം കമ്പനവും ഘൂർണനവും ഒരേ സമയം തന്നെ നടത്തിക്കൊണ്ടിരിക്കുമ്പോഴാണു് കൊറിയോളിസ് ബലങ്ങം ഉണ്ടാകുന്നതു്. ഇവ പരമാണുക്കളുടെ ചലന ദിശയ്ക്കും ഘൂർണന അക്ഷത്തിനും ലംബമായ ദിശയിൽ പ്രവർത്തിക്കുന്നവയാണു്. മീതയിൽ അയഡയഡിന്റെ ദ്വിമുഖ അപഭ്രംശിതങ്ങളായ ν_6 ൽ ഒരു ഘടകം ഉത്തേജിക്കപ്പെടുമ്പോം കൊറിയോളിസ് ബലങ്ങം രണ്ടാമത്തെ ഘടകത്തിന്റെ വിസ്ഥാപന വെക്ടറുകളുടെ (displacement vectors) ദിശയിൽ പ്രവർത്തിക്കും. ν_6 ന്റെ രണ്ടു ഘടകങ്ങൾക്കും ആവൃത്തി തുല്യങ്ങളാകയാൽ ഘൂർണനം നടത്തിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന തന്മാത്രയിൽ ഒരു ഘടകം മാത്രമെ ഉത്തേജിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളുവെങ്കിലും, ഒരു മോഡിൽ നിന്നു് മറെറ മോഡിലേക്കു് ദ്രുതഗതിയിൽ സംക്രമണമുണ്ടാകും. ഇതിന്റെ ഫലമായി കമ്പന വേളയിൽ പരമാണുക്കം ഋജുരേഖയിൽ സഞ്ചരിക്കേണ്ടതിനു പകരം, ദീർഘവൃത്തപഥങ്ങളിൽ സഞ്ചരിക്കാനിടയാകുന്നു.

കൊറിയോളിസ് പ്രവർത്തനം കൊണ്ട് അപഭ്രംശിത മോഡുകളിലുള്ള പരമാണുക്കൾക്ക് പുതിയൊരു കമ്പനകോണീയസംവേഗം കൂടിയുണ്ടാകുന്നു. $\zeta \frac{h}{2\pi}$ ആയിരിക്കും ഇതിന്റെ മൂല്യം. കൊറിയോളിസ് യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കം (Coriolis coupling constant) എന്നറിയപ്പെടുന്ന ζ യുടെ മൂല്യം -1 നും $+1$ നും ഇടക്കായിരിക്കും.

കൊറിയോളിസ് ബലം പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ കമ്പന–ഘൂർണന ടേം മൂല്യം

$$T_{vr} = G(v_1, v_2, v_3, \cdots) + B_v J(J+1) + (A_v - B_v)K^2 \mp 2A_v \zeta_i K \quad (5.48)$$

ആയിരിക്കും. $\mp 2A_v \zeta_i K$ എന്ന ഘടകം കൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ അടുത്തടുത്തുള്ള Q ശാഖകളുടെ ഇടയകലം $2[A(1-\zeta_i) - B]$ ആണെന്നു തെളിയിക്കാം.

ζ_i –യുടെ മൂല്യം വിവിധ കമ്പനങ്ങൾക്ക് ഒന്നുപോലെയല്ലെങ്കിലും, ഒരേ ജാതി (species) യിൽപ്പെട്ട കമ്പനങ്ങളുടെയെല്ലാം തുക തന്മാത്രയുടെ ജ്യാമിതിയെ മാത്രമേ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നുള്ളൂ. മീതയിൽ അയഡൈഡിന് ν_4, ν_5, ν_6 എന്നിങ്ങനെ ഒരേ ജാതിയിൽത്തന്നെ മൂന്ന് അപഭ്രംശിത കമ്പനങ്ങളുണ്ട്. അവയുടെ ζ മൂല്യങ്ങളുടെ ആകെത്തുക

$$\zeta_4 + \zeta_5 + \zeta_6 = \frac{B}{2A}$$ എന്നു കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. $\Delta\nu_4$, $\Delta\nu_5$, $\Delta\nu_6$ എന്നീ ചിഹ്നങ്ങൾ കൊണ്ട് മൂന്നു ബാൻഡുകളുടേയും Q ശാഖകളുടെ ഇടയകലം സൂചിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$\Delta\nu_4 + \Delta\nu_5 + \Delta\nu_6 = 2[A(1-\zeta_4) - B] + 2[A(1-\zeta_5) - B] + 2[A(1-\zeta_6) - B]$$
$$= 6A - 7B \quad (5.49)$$

മീതയിൽ ഐഡയഡിന്റെ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്ന്

$$\Delta\nu_4 = 9.0 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\nu_5 = 11.7 \text{ cm}^{-1}$$
$$\Delta\nu_6 = 7.7 \text{ cm}^{-1}$$
$$\therefore \Delta\nu_4 + \Delta\nu_5 + \Delta\nu_6 = 28.4 \text{ cm}^{-1}$$

സമാന്തര കമ്പനങ്ങളുടെ ബാൻഡുകളുടെ അപഗ്രഥനം നടത്തി B യുടെ മൂല്യം 0.28 cm^{-1} ആണെന്നും അറിയാൻ കഴിയുന്നതിനാൽ 49–ാം സമവാക്യപ്രകാരം

$A = 5.06 \text{ cm}^{-1}$ എന്നും,
$\zeta_4 = 0.058$,
$\zeta_5 = -0.216$,
$\zeta_6 = 0.187$ എന്നും ലഭിക്കുന്നു.

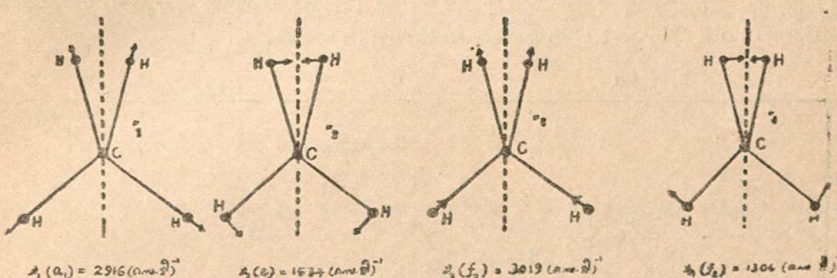
സിമട്രിക് ടോപ്പല്ലാത്ത ചില തന്മാത്രകൾക്ക് അപൂർവമായി രണ്ടു ജഡത്വ–ആഘൂർണനങ്ങളും തുല്യങ്ങളായി വന്നേക്കാം. മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ചപ്പോലെ ശക്തിയേറിയ കൊറിയോളിസ് ബലങ്ങളും അവയുടെ ലംബകമ്പനങ്ങളെ ബാധിക്കുകയില്ല.

5.10.4 ഗോളീയ ടോപ്പ തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന–ഘൂർണന ബാൻഡുകൾ

മൂന്നു ജഡത്വ–ആഘൂർണങ്ങളും തുല്യങ്ങളായ തന്മാത്രകളാണ് ($I_A = I_B = I_C$) ഗോളീയ (സ്ഫെറിക്കൽ) ടോപ്പുകളും. T_d സിമട്രി ഗ്രൂപ്പിൽപ്പെട്ട മീതേൻ തന്മാത്ര ഗോളീയ ടോപ്പിനൊരുദാഹരണമാണ്. മീതേനു് അഞ്ചു് പരമാണുക്കളുള്ളതിനാൽ താത്വികമായി $3N - 6 = 9$ കമ്പന മോഡുകളാണിതിനുണ്ടാകേണ്ടതു്. ഇവയെ ത്രിഗുണ അപഭ്രംശിതമായ രണ്ടു് (f_2) കമ്പനങ്ങളും, ത്രിഗുണ അപഭ്രംശിതമായ ഒരു കമ്പനം (e), അപഭ്രംശമില്ലാത്ത ഒരു a_1 കമ്പനം എന്നിങ്ങനെ മൂന്നു ജാതി (species) കളായി തിരിക്കാം. അതായതു്

$$\Gamma_{3N-6} = 1a_1 + 1e + 2f_2$$

5.23–ാം ചിത്രത്തിൽ മീതേനിന്റെ നോർമൽ മോഡുകളും (normal modes) കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 5.23
മീതേനിന്റെ നോർമൽ മോഡുകളും

f_2 ജാതിയിലുള്ള രണ്ടു കമ്പനങ്ങളും മാത്രമേ മീതേനു് ഇൻഫ്രാറെഡ് ക്രിയാശീലമായിട്ടുള്ളൂ. ഓരോ കമ്പനത്തിന്റെയും അപഭ്രംശിത ഘടകങ്ങളും തമ്മിൽ ശക്തിയായ കൊറിയോളിസ് പ്രവർത്തനം ഇവിടെയും പ്രതീക്ഷിക്കാം. ഇതിന്റെ ഫലമായി ഓരോ ഘൂർണനസ്ഥരവും മുമ്മൂന്നു് സഹസ്ഥരങ്ങളായി വിഭജിക്കപ്പെടുന്നു. ($F^{(+)}$, $F^{(0)}$, $F^{(-1)}$ എന്ന പേരാണു് ഈ സഹസ്ഥരങ്ങൾക്കു കൊടുക്കാറുള്ളതു്). ഗോളീയ ടോപ്പുകളുടെ ഘൂർണന കമ്പന ഊർജം രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്കെഴുതിയപോലുള്ള സമീകരണം കൊണ്ടുതന്നെ നിർദേശിക്കാൻ കഴിയും.

സെലക്ഷൻ നിയമം,

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ ആണു്.}$$

കൊറിയോളിസ് പ്രവർത്തനം കൂടി കണക്കിലെടുത്തു് R, Q, P ശാഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന സമീകരണങ്ങൾ കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം.

$$R(J) = \nu_0 + 2B(1 - \zeta_i) + 2B(1 - \zeta_i)J \quad (J = 0, 1, 2, 3....) \quad (5.50)$$

$$Q(J) = \nu_0 \qquad (5.51)$$

$$P(J) = \nu_0 - 2B(1 - \zeta_i)J \qquad (J = 1, 2, 3....) \quad (5.52)$$

ഈ മൂന്ന ശ്രേഖകളും, രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ ലംബ ബാൻഡുകളുടെ തന്നെ ആകൃതിയുള്ളവയായിരിക്കും. രേഖകളുടെ ഇടയകലം $2B(1 - \zeta_i)$ ആണെന്നും ഓർത്തിരിക്കണം.

മീതേൻ തന്മാത്രയുടെ ν_3, ν_4 എന്ന ത്രിഗുണ അപഭ്രംശിത കമ്പന ബാൻഡുകളുടെ കൊറിയോളിസ് യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾക്ക് യഥാക്രമം ζ_3, ζ_4 എന്ന സംജ്ഞകൾ നൽകിയാൽ

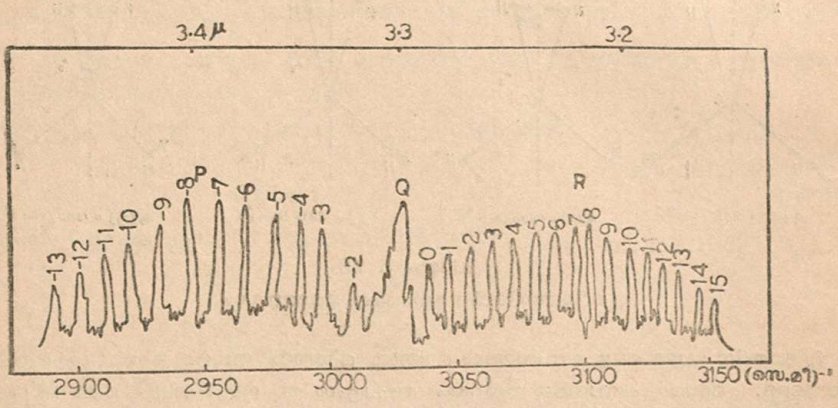
$\zeta_3 + \zeta_4 = \frac{1}{2}$ എന്ന തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കും.

ν_3 ബാൻഡിന്റെ അന്തരണം (spacing) $\Delta\nu_3 = 2B(1 - \zeta_3) = 2B(\frac{1}{2} + \zeta_4)$

ν_4 ബാൻഡിന്റെ അന്തരണം $\Delta\nu_4 = 2B(1 - \zeta_4)$

$$\therefore \quad \Delta\nu_3 + \Delta\zeta_4 = 3B$$

ബാൻഡ് അപഗ്രഥനത്തിൽ നിന്ന് $\Delta\nu_3 = 9.9$, $\Delta\nu_4 = 5.7\ cm^{-1}$ എന്ന ലഭിക്കുന്നതിനാൽ $B = 5.2\ cm^{-1}$ എന്ന കിട്ടുന്നു. ഇതിൽ നിന്ന് I_B യും തദ്വാരാ C—H ദൈർഘ്യവും കണക്കാക്കുവാൻ സാധിക്കും. CH_4 തന്മാത്രയുടെ ν_3 ബാൻഡിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടന 5.24—ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 5.24

CH_4 തന്മാത്രയുടെ ν_3 ബാൻഡിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടന

5.10.5 അസിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകളുടെ സ്പെക്ട്രം

വ്യത്യസ്ത മൂല്യങ്ങളുള്ള ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളുള്ള തന്മാത്രകളാണ് അസിമട്രിക് ടോപ്പുകൾ. സാധാരണമായ ശാസ്ത്രരീതിയനുസരിച്ച്,

$$I_A < I_B < I_C \quad \text{അഥവാ}$$

$$A > B > C$$

എന്നാണെഴുതാറുള്ളത്. വ്യക്തമായി വിവേചിക്കപ്പെട്ട രേഖകൾ ലഭിച്ചാൽ പോലും അസിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകളുടെ പാത വളരെയധികം സങ്കീർണമായിരിക്കും.

H_2O, H_2S തുടങ്ങിയ ചെറിയ തന്മാത്രകൾക്കു മാത്രമേ ഇതേവരെ ഇൻഫ്രാറെഡ് പഠനം ഏതാണ്ടു് സമ്പൂർണമായി നടന്നിട്ടുള്ളൂ. ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനു് ഏതു ക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയാണോ വ്യത്യാസം ഉണ്ടാകുന്നതു്, അതനുസരിച്ചു്, അസിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ ബാൻഡുകളെ പൊതുവേ A, B, C എന്നു മൂന്നായി തിരിക്കാറുണ്ടു്. (ചിലപ്പോൾ ഇവയുടെ സങ്കര ബാൻഡുകളും ലഭിക്കാം.) ജഡത്വ ആഘൂർണത്തിന്റെ ആപേക്ഷികമായ മൂല്യം മനസ്സിലാക്കിയാൽ ബാൻഡുകളുടെ പഠനം കൂടുതൽ എളുപ്പമായിത്തീരും. സൗകര്യത്തിനുവേണ്ടി,

$$\frac{I_A}{I_B} = \rho \text{ എന്നു തിരിക്കട്ടെ.}$$

സമപ്രതലീയ തന്മാത്രകൾക്കു്

$I_A + I_B = I$ എന്നൊരു ബന്ധവാക്യം കൂടി കണ്ടുപിടിക്കാൻ നമുക്കു കഴിയും. അത്തരമൊരു തന്മാത്രയ്ക്കു്

$\rho \approx 1$ എങ്കിൽ

$I_A \approx I_B < I_C$ എന്നു കിട്ടുന്നു.

ഇതൊരു ലഘുഅക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പിനെ ഏകദേശമായി പ്രതിനിധീകരിക്കും.

$\rho \approx 0$ എങ്കിൽ

$I_A \approx 0$;

പക്ഷേ,

$I_A + I_B = I_C$ ആകയാൽ

$I_B \approx I_C$

ഇതു് രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ നിബന്ധനയാണു്. ρ യുടെ മൂല്യം വളരെ ചെറുതാണെങ്കിൽ ($\rho \approx .1$)

$I_B \approx I_C$

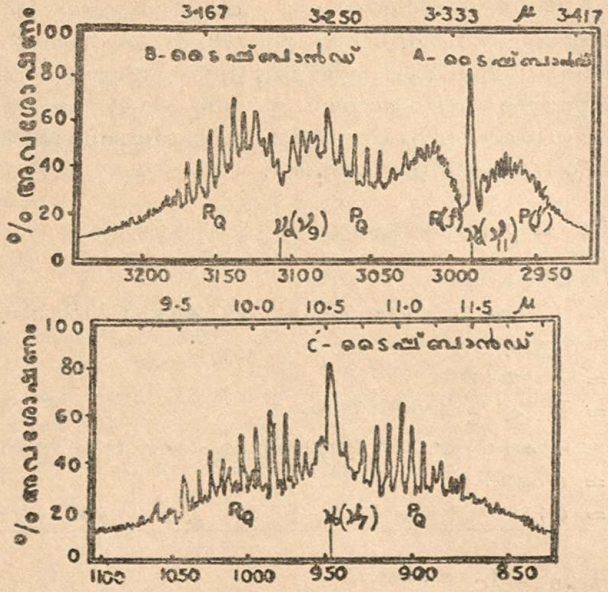
അതുകൊണ്ടു്

$I_A << I_B \approx I_C$

ഈയവസ്ഥയിൽ അസിമട്രിക് തന്മാത്ര ഒരു ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പിനെപ്പോലെ പെരുമാറും. അതുകൊണ്ടു് ഒരു അസിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രയുടെ ബാൻഡുകളുടെ ഘടന നോക്കി, അതിനു് മുൻപറഞ്ഞവകളിൽ ഏതിനോടാണു് കൂടുതൽ അടുപ്പമെന്നു് മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിക്കും. എഥിലീൻ തന്മാത്രയുടെ ν_7, ν_9, ν_1 എന്നീ മൂന്നു ബാൻഡുകളും യഥാക്രമം C, B, A ബാൻഡുകളും ആയിരിക്കും (ചിത്രം 5.25 നോക്കുക).

സമപ്രതലീയമല്ലാത്തതും വളരെയധികം പരമാണുക്കളില്ലാത്തതുമായ അസിമട്രിക് ടോപ്പു തന്മാത്രകളുടെ ബാൻഡുകളേയും A, B, C എന്നു മൂന്നു തരങ്ങളാക്കി തരം തിരിക്കാം.

$$\rho = \frac{A - C}{B}, \quad S = \frac{2B - A - C}{A - C}$$ എന്നു രണ്ടു പരാമീറ്ററുകളുടെ സഹായത്തോടെ അവയുടെ ബാൻഡ്രൂപങ്ങളും ഏതു വിധത്തിലായിരിക്കുമെന്നു് ബാഡ്ജർ (Badger), സംവാൾട്ട് (Zumwalt) എന്നു രണ്ടു ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ പ്രവചിച്ചിട്ടുണ്ടു്. A, C ടൈപ്പുകളിലുള്ള ബാൻഡുകൾക്കു് വ്യക്തമായ കേന്ദ്രീയ Q ശാഖയുണ്ടാ



ചിത്രം 5.25

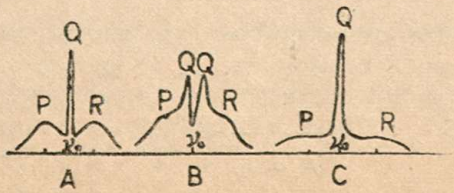
എതിലീൻ തന്മാത്രയുടെ ν_9, ν_{11}, ν_7 എന്നീ ബാൻഡുകളും

ν_{11} — A ടൈപ്പ്

ν_9 — B ടൈപ്പ്

ν_7 — C ടൈപ്പ്

യിരിക്കും. C ടൈപ്പ് ബാൻഡിന്റെ P, R ശാഖകളേക്കാളും കൂടുതൽ തീവ്രത A ടൈപ്പ് ബാൻഡിന്റെ P, R ശാഖകൾക്കുള്ളതിനാൽ ഈ രണ്ടു വിഭാഗത്തിൽപ്പെട്ട ബാൻഡുകളെയും എളുപ്പം തിരിച്ചറിയുവാനും കഴിയുന്നു. B ടൈപ്പ് ബാൻഡിന്റെ Q ശാഖയാകട്ടെ താരതമ്യേന തീവ്രത കുറഞ്ഞതും രണ്ടായി പിളർന്നതുമായിരിക്കും. (5.26–ാം ചിത്രം നോക്കുക).



ചിത്രം 5.26

ABC ടൈപ്പ് ബാൻഡുകളുടെ രൂപരേഖ

5.11 പദാർഥങ്ങളുടെ അവസ്ഥാന്തരങ്ങളും ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രവും

ഇൻഫ്രാറെഡ് മുഖാന്തരം തന്മാത്രാഘടന പഠിക്കുന്നതിനു് വാതക രൂപത്തിലുള്ള പദാർഥങ്ങളാണു് ഏറ്റവും യോജിച്ചവ. മർദം വളരെ കുറവാണെങ്കിൽ തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം വളരെ കുറവായിരിക്കും. തന്മൂലം ഘൂർണന രേഖകൾ വളരെ വ്യക്തങ്ങളായിരിക്കും. വാതക മർദം കൂട്ടുന്തോറും ഘൂർണന രേഖകളുടെ സൂക്ഷ്മത നഷ്ടപ്പെടുകയും, ക്രമേണ അവ പരസ്പരം അപ്രത്യക്ഷമാകയും ചെയ്യുന്നതാണു്. ദ്രവരൂപത്തിലുള്ള പദാർഥങ്ങൾക്കാകട്ടെ താരതമ്യേന ഒറ്റ മാക്സിമം മാത്രമുള്ള ലഘുവായ കമ്പന ബാൻഡുകളാണു് ലഭിക്കുന്നതു്. 5 മുതൽ 15 cm^{-1} വരെ അർധ വിസ്തൃതിയുള്ളതും ലോറൻസ് ആകൃതിയുള്ളതുമായ ബാൻഡുകളാണു് ദ്രാവകങ്ങൾക്കുള്ളതു്. ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള പദാർഥങ്ങളിൽ ചലനത്തിനുള്ള സ്വാതന്ത്ര്യ കോടികൾ തീരെയില്ലാതാകുന്നതിനാൽ ബാൻഡുകൾ കൂടുതൽ ഇടുങ്ങിയവയായിത്തീരുന്നു. പക്ഷേ, ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടിങ്ങിനു സാധ്യതയുള്ള പദാർഥങ്ങളിൽ ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള പദാർഥങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിനു് വലിയ വ്യത്യാസങ്ങളുണ്ടാകാറുണ്ടു്. മോണോമറിനു (monomer) പുറമെ ഡൈമറുകളും (dimer) മൾട്ടിമറുകളും (multimer) സൃഷ്ടിക്കപ്പെടാനിടയുള്ളതുകൊണ്ടാണു് ഏതാദൃശങ്ങളായ വ്യത്യാസങ്ങളുണ്ടാകുന്നതു്.

വാതക രൂപത്തിലുള്ള പദാർഥങ്ങൾക്കു പകരം ദ്രവമോ ഖരമോ ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ കമ്പന ബാൻഡുകൾക്കു് പലപ്പോഴും ചെറിയ തോതിൽ സ്ഥാനഭ്രംശമുണ്ടാകാറുണ്ടു്. 5.11–ാം പട്ടിക നോക്കിയാൽ സാമാന്യമായും,

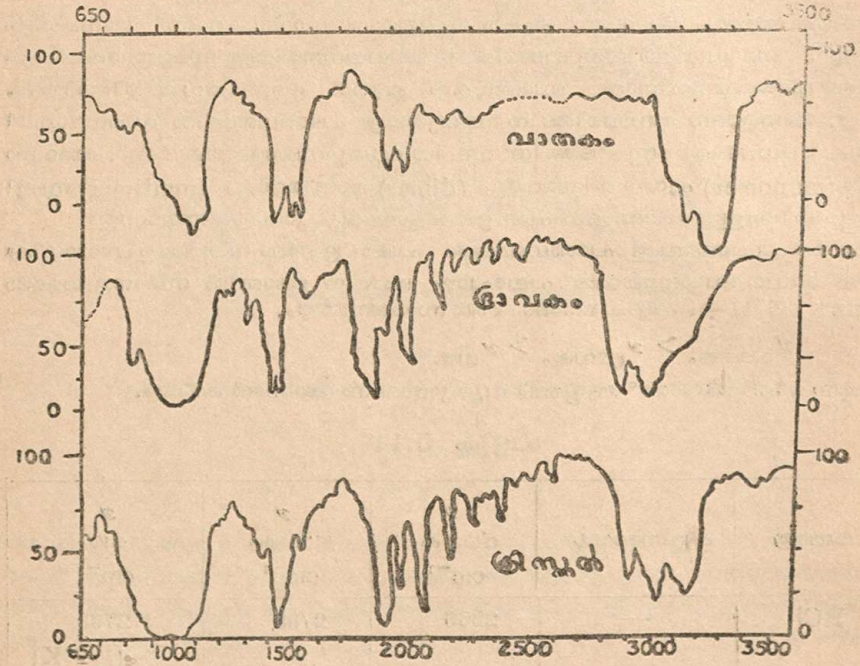
$$\nu_{\text{വാതകം}} > \nu_{\text{ദ്രാവകം}} > \nu_{\text{ഖരം}}$$

എന്ന രീതിയിലാണു് ആവൃത്തി വ്യത്യാസമെന്നു കാണാൻ കഴിയും.

പട്ടിക 5.11

തന്മാത്ര	കമ്പനമോഡു്	ν വാതകം cm^{-1}	ν ദ്രാവകം cm^{-1}	ν ഖരം cm^{-1}
HCl	—	2886	2785	2768 (100°K)
CO_2	ν_1 (σ_g)	1388.3	1387.5	1388 (87°K)
	ν_2 (Π_u)	667.3	—	656
	ν_3 (σ_u)	2349.3	—	2288
$CHCl_3$	ν_1 (a_1)	3033	3018.9	—
	ν_2 (a_1)	672	668.3	—
	ν_3 (a_1)	363	365.9	—
	ν_6 (e)	262	262	—

അവസ്ഥ മാറുന്നോറും ബാൻഡുകൾക്ക് ആവൃത്തി വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നതിനു പുറമേ സാധാരണഗതിയിൽ ക്രിയാശീലമില്ലാത്ത പല കമ്പനങ്ങളും ആക്റ്റീവായിത്തീരുന്നതായും നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. ഖരപദാർഥങ്ങൾക്ക് ഒറ്റപ്പെട്ട തന്മാത്രകൾക്കുള്ള സിമട്രിക്കു പുറമേ യൂണിറ്റ് സെല്ലുകളുടെ ഘടന കൂടി കണക്കിലെടുത്തതിനു ശേഷമേ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളുണ്ടാക്കുവാൻ സാധിക്കുകയുള്ളൂ. യൂണിറ്റ് സെല്ലിന്റെ സിമട്രിയും, ഓരോ സെല്ലിലുമടങ്ങിയിട്ടുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണവും കൂടി വരുമ്പോൾ, ആകൃവല്ലാത്ത കമ്പനങ്ങൾ കൂടി ഇൻഫ്രാറെഡിൽ അവശോഷിക്കപ്പെടാനിടയാകും. മുന്നവസ്ഥകളിലുമുള്ള എഥിലീന്റെ സ്പെക്ട്രം 5.27—ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു നോക്കുക.



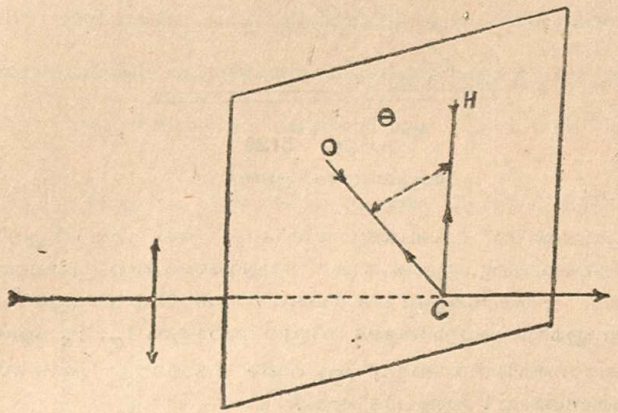
ചിത്രം 5.27

എഥിലീൻ തന്മാത്രയുടെ ഖര, ദ്രവ. വാതക അവസ്ഥകളിലെ ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം

5.12 ധ്രുവീകരിക്കപ്പെട്ട ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികൾ

ക്രിസ്റ്റലീയ പദാർഥങ്ങളുടെ ഘടന പരിശോധിക്കുന്നതിനാണ് പ്രധാനമായും ധ്രുവീകൃത ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണമുപയോഗിക്കുന്നത്. ഒരു കമ്പനത്തിന്റെ ധ്രുവണ വെക്ടറും (Polarization vector) ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തിന്റെ ഇല

ക്ട്രിക് വെക്ടറും സമാന്തരമായി വരുമ്പോഴാണ് പ്രസ്തുത കമ്പനത്തിന്റെ സ്പെക്ട്രരേഖയ്ക്ക് ഏറ്റവും കൂടിയ തീവ്രതയുണ്ടാകുന്നത്. എളുപ്പത്തിനുവേണ്ടി നമുക്ക് ഒരു CHO ഗ്രൂപ്പിന്റെ ഘടന ധ്രുവീകൃത ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികൊണ്ട് എങ്ങനെ മനസ്സിലാക്കാമെന്നു നോക്കാം. CHO ഗ്രൂപ്പിന്റെ പ്രതലം ആപതിക്കുന്ന ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികളുടെ ദിശക്കു ലംബമാണെന്നു സങ്കല്പിക്കുക (ചിത്രം 5.28 നോക്കുക).

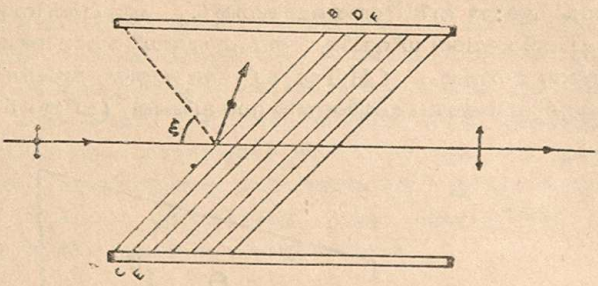


ചിത്രം 5.28

CH കമ്പനത്തിന്റെ ദിശ ഇൻഫ്രാറെഡിന്റെ ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറിനു സമാന്തരമാകുമ്പോൾ CH കമ്പന ബാൻഡിന്റെ തീവ്രത കൂടിയും, C = O കമ്പനബാൻഡിന്റെ തീവ്രത കുറഞ്ഞുമിരിക്കും. അടുത്തതായി CHO ഗ്രൂപ്പ് തിരിക്കുകയാണെങ്കിൽ CH കമ്പന ബാൻഡിന്റെ തീവ്രത കുറഞ്ഞു തുടങ്ങുകയും C = O കമ്പന ബാൻഡിനേറ്റ് ക്രമമായി വർധിച്ചു തുടങ്ങുകയും ചെയ്യും. C = O യുടെ തീവ്രത മാക്സിമത്തിലെത്തുമ്പോഴേയ്ക്കും അതിന്റെ ദിശ റേഡിയേഷന്റെ ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറിനു സമാന്തരമായി കഴിഞ്ഞിരിക്കും. ഇപ്രകാരം രണ്ടു ബാൻഡുകളുടേയും മാക്സിമം തീവ്രതയുടെ സ്ഥാനമറിഞ്ഞാൽ രണ്ടുകൂട്ടർക്കുമിടയ്ക്കുള്ള കോൺ (θ) കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയും.

ഒരു പ്രേഷണ പോളറൈസർ ഉപയോഗിച്ച് ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികളെ ധ്രുവീകരണമുണ്ടാക്കാൻ സാധിക്കും. ലഘുവായൊരു പ്രേഷണ പോളറൈസറിന്റെ രൂപമാണ് 5.29–ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നത്.

AB, CD, EF..... തുടങ്ങിയവ ഇൻഫ്രാറെഡ് വികിരണത്തിനു സുതാര്യമായതും μ അപവർത്തനാങ്കമുള്ളതുമായ ഏതെങ്കിലും ഡൈഇലക്ട്രിക് പദാർഥം കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ നേരിയ തകിടുകളാണ്. ധ്രുവീകൃതമല്ലാത്ത രശ്മികളെ ഈ തകിടുകളിൽ ബ്രൂസ്റ്റർ കോണിൽ (β) പതിക്കത്തക്കവിധത്തിലാണ് ക്രമീകരിച്ചിട്ടുള്ളത് ($\beta = \tan^{-1} \mu$; μ = തകിടുകളുടെ അപവർത്തനാങ്കം). ഈ പരിതഃസ്ഥിതിയിൽ പ്രതിഫലിക്കപ്പെടുന്ന രശ്മികളുടെ ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറു



ചിത്രം 5.29
പ്രേഷണ പോളറൈസർ

കം പതന പ്രതലത്തിന് ലംബങ്ങളായിരിക്കും. തകിടുകളിൽ കൂടി പുറത്തേക്കു വരുന്ന രശ്മികംക്കാകട്ടെ, ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറുകം പതന പ്രതലത്തിനു സമാന്തരങ്ങളായിരിക്കും. x തകിടുകളുള്ള ഒരു പോളറൈസറിൽ നിന്നു പ്രതിഫലിക്കുന്നതും നിഷ്ക്രമിക്കുന്നതുമായ രശ്മികളുടെ തീവ്രത യഥാക്രമം I_σ, I_π എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ ധ്രുവീകരണത്തിന്റെ അളവ് (p) താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണമുപയോഗിച്ച് ഏകദേശമായി കണ്ടുപിടിക്കാം.

$$p = \frac{I_\pi - I_\sigma}{I_\pi + I_\sigma} = \frac{1 - \left(\frac{2\mu^2}{1+\mu^4}\right)^x}{1 + \left(\frac{2\mu^2}{1+\mu^4}\right)^x} \qquad (5.53)$$

അഞ്ചോ ആറോ സെലിനിയം തകിടുകളുപയോഗിച്ച് ഏതാണ്ട് 99% ധ്രുവീകൃതമായ രശ്മികം നിർമിക്കാൻ കഴിയുന്നതാണ്.

5.13 ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളുടെ തീവ്രത

നമ്മുടെ വിരലടയാളത്തിനുള്ള പ്രാധാന്യമാണ് ഇൻഫ്രാ റെഡ് ബാൻഡുകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം അവയുടെ തീവ്രതയുള്ളതു്. I_0 തീവ്രതയുള്ള ഇൻഫ്രാറെഡ് രശ്മികംക്ക് അവശോഷണാനന്തരമുള്ള തീവ്രത

$$I = I_0 e^{-k_\nu cl} \qquad (5.54)$$

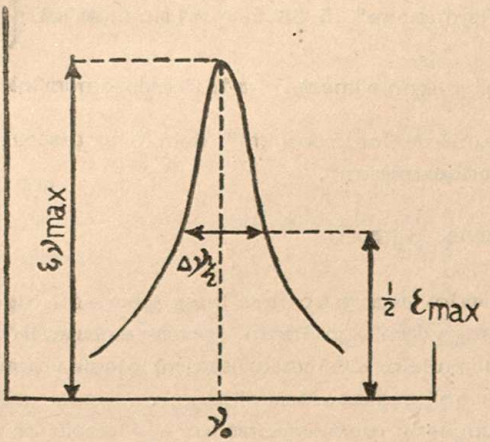
എന്ന സമീകരണം കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയും (ഇവിടെ l അവശോഷണമാധ്യമത്തിന്റെ ദൈർഘ്യവും c ഒരു ലിറ്ററിലുള്ള ഗ്രാം മോളും, k_ν എന്നതു് അവശോഷണഗുണകാങ്കവുമാണ്.

$$k_\nu = \frac{1}{cl} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad (5.55)$$

ചിലപ്പോഴും അവശോഷണ ഗുണകാങ്കത്തിനു പുറമേ തന്മാത്രീയ വിലോപഗുണകാങ്കം (molecular extinction coefficient) എന്നൊരു പദം കൂടി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. ξ_ν എന്നു് അതിനെ സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$k_\nu = 2.303\ \xi_\nu \qquad (5.56)$$

ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളെ $(\nu,\ \xi_\nu)$ലേഖയായിട്ടായിരിക്കും സാധാരണ രേഖപ്പെടുത്തുന്നതു്. ബാൻഡിന്റെ അവശോഷണ മാക്സിമത്തിലുള്ള ξ_ν മൂല്യത്തെ $\xi_{\nu_{max}}$ എന്നും ξ_νന്റെ നേർപകുതിയിൽ ബാൻഡിനുള്ള വിസ്തൃതിയെ അർധ ബാൻഡ് വീതി ($\triangle\nu_{\frac{1}{2}}$) എന്നും നാമകരണം ചെയ്യാം (ചിത്രം 5.30 നോക്കുക).



ചിത്രം 5.30
ബാൻഡിന്റെ അർധ തീവ്രതാവീതി

ഒരു ബാൻഡിന്റെ സമാകലിത തീവ്രത (integrated intensity) A

$$A = \int k_\nu\, d\nu = 2.303 \int \xi_\nu\, d\nu \qquad (5.57)$$

എന്ന സമീകരണം മുഖാന്തരം നിർവചിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

$\int \xi_\nu\, d\nu$ എന്നതു് ബാൻഡിന്റെ ആകെ വിസ്താരത്തെയാണു് സൂചിപ്പിക്കുന്നതു്.

5.14 തീവ്രതാ പഠനംകൊണ്ടുള്ള പ്രയോജനങ്ങൾ

ഒരു ബാൻഡിന്റെ സമാകലിത തീവ്രത, ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനു കമ്പന വേളയിൽ എത്രമാത്രം വ്യത്യാസമുണ്ടാകുമെന്നതിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. തീവ്രതയും ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ അവകലജവും തമ്മിൽ

$$A = 2.303 \int \xi_\nu \, d\nu = \frac{N\pi}{3c^2} \left(\frac{d\mu}{dQ}\right)^2 \qquad (5.58)$$

എന്ന സമീകരണം കൊണ്ടു ബന്ധപ്പെടുത്താൻ കഴിയും. (ഇവിടെ N = ഒരു cc പദാർഥത്തിലുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം; c = പ്രകാശപ്രവേഗം; Q = നോർമൽ കോ ഓർഡിനേറ്റ്) നോർമൽ കോ ഓർഡിനേറ്റുകളും (Q) ബലാങ്കങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയുന്നതിനാൽ $\left(\frac{d\mu}{dQ}\right)$ വിൽ നിന്നും ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണ വ്യത്യാസം $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)$ ഗണിക്കുവാൻ കഴിയുന്നതാണു്. 5.58–ാം സമീകരണത്തിൽ $\left(\frac{d\mu}{dQ}\right)$ വിന്റെ വർഗമാണു് ഉള്ളതു് എന്നതിനാൽ തീവ്രതാപഠനത്തിൽ നിന്നു് $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)$ന്റെ ചിഹ്നം +, — എന്നിവയിലേതാണെന്നു് അസന്ദിഗ്ധമായി പറയുവാൻ സാധിക്കുകയില്ലെന്നു് ഓർക്കേണ്ടതുണ്ടു്.

5.15 വിലായക പ്രഭാവം

വാതകാവസ്ഥയിൽ തന്മാത്രകളും തമ്മിലുള്ള ഇടയകലം വളരെ കൂടുതലാകയാൽ തന്മാത്രകളും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം തുലോം കുറവായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു് ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളും പരിശോധിക്കുവാൻ വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള പദാർഥം ഉപയോഗിക്കുന്നതാണു് മാതൃകാപരമായിട്ടുള്ളതു്. പക്ഷേ ബാഷ്പശീലത (volatility) കുറവായ വസ്തുക്കളും വാതകരൂപത്തിൽ പരിശോധിക്കുവാൻ വിഷമമായതിനാൽ ഒരു വിലായകത്തിൽ ലയിപ്പിക്കേണ്ടതായി വന്നുകൂടുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി കമ്പന ബാൻഡുകൾക്കു് പ്രധാനമായും മൂന്നു രീതിയിലുള്ള വ്യത്യാസങ്ങളുണ്ടാകും.

1. ഘൂർണനഘടന ഭാഗികമായോ പൂർണമായോ അപ്രത്യക്ഷമാകുന്നു.
2. ബാൻഡുകളുടെ കമ്പന ആവൃത്തിയ്ക്കു് ചെറിയ തോതിൽ നീക്കമുണ്ടാകുന്നു.
3. ബാൻഡുകളുടെ അർധവീതിയും (half width), തീവ്രതയും വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു.

ഇവയിൽ വിലായകത്തിന്റെ സാന്നിധ്യം കൊണ്ടു് ആവൃത്തിയ്ക്കുണ്ടാകുന്ന നീക്കം (shift) കണ്ടുപിടിയ്ക്കുന്നതിനു വേണ്ടിയാണു് ഏറ്റവുമധികം ഗവേഷണങ്ങളും നടന്നിട്ടുള്ളതു്. വിവിധ സ്പെക്ട്ര മേഖലകളിലുണ്ടാകുന്ന ആവൃത്തി നീക്കങ്ങളും താരതമ്യം

ചെയ്യേണ്ടിവരുമ്പോൾ, വീക്ഷിയ്ക്കപ്പെടുന്ന ആവൃത്തി നീക്കം ($\Delta\nu$), വാതക ത്തിന്റെ ആവൃത്തിയെ അടിസ്ഥാനപ്പെടുത്തി നിർവചിക്കുന്നതു് സൗകര്യപ്രദമാകും. അതായതു്

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{\text{വാതകം}} - \nu_{\text{ലായനി}}}{\nu_{\text{വാതകം}}} \qquad (5.59)$$

N–മീതൈൽ യൂറിത്തേൻ (N–methyl urethane) തന്മാത്രയുടെ (N–H) കമ്പന തരംഗ സംഖ്യ വിവിധ വിലായകങ്ങളിൽ എങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു എന്നു് 12–ാം പട്ടിക നോക്കിയാൽ മനസ്സിലാക്കാം.

പട്ടിക 12

N–മീതൈൽ യൂറിത്തേൻ തന്മാത്രയുടെ ν (N–H) നുള്ള ആവൃത്തി നീക്കം

വിലായകം	ν (N–H) cm^{-1}	$10^3 \frac{\Delta\nu}{\nu}$
വാതകം	3478	—
n–ഹെക്സേൻ (n-hexane)	3478	0
കാർബൺ ടെട്രാക്ലോറൈഡ് (carbon tetrachloride)	3474	1.2
ക്ലോറോഫാം (chloroform)	3464	4.0
ബൻസീൻ (Benzene)	3448	8.6
അസറോ നൈട്രിൽ (acetonitrile)	3410	19.6
ഡൈഈതയിൽ ഈതർ (diethyl ether)	3357	34.8
ട്രൈഈതയിൽ അമീൻ (Triethylamine)	3215	75.6

വിലായക പ്രഭാവത്തിന്റെ പ്രാധാന്യം

ഐസോടോപ്പുകളുടെ സഹായം കൂടാതെ തന്നെ ഒരു തന്മാത്രയുടെ കമ്പന ആവൃത്തികളെ സൗകര്യ പ്രദമായ മേഖലയിലേയ്ക്കു മാറ്റുന്നതിനു് വിലായക പ്രഭാവം കൊണ്ടു സാധിക്കുന്നതാണു്. വിവിധ തരത്തിലുള്ള ബന്ധങ്ങൾക്കു് (bonds) വ്യത്യസ്ത തോതിലുള്ള ആവൃത്തി നീക്കമാണു് ഉണ്ടാകുന്നതു് എന്നതുകൊണ്ടു്, ആവൃത്തി നീക്കത്തിന്റെ അളവു നോക്കി കമ്പന ബാൻഡുകളുടെ നാമകരണ ത്തിൽ (assignment) പിശകുകൾ പറ്റിയിട്ടുണ്ടോ എന്നു് അന്വേഷിയ്ക്കുവാൻ കഴിയും. ഇതിനു പുറമേ ബന്ധങ്ങളുടെ ധ്രുവതയെപ്പറ്റി (polarity) മനസ്സിലാക്കുന്നതിനും വിലായക പ്രഭാവം സഹായകമാകാറുണ്ടു്.

റഫറൻസ്

1. Chemical Applications of Spectroscopy.
   W. West (Ed). Interscience Publishers, Inc. New York (1956)
2. Spectroscopy Vol. II. S. Walker & H. Straw
   Chapman and Hall Ltd. (1962)
3. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy
   N. B. Colthup, L. H. Daly & S. E. Wiberly
   Academic Press, New York (1964)
4. Molecular Spectra–Spectra of Diatomic Molecules
   G. Herzberg. D. Van Nostrand Co. New York (1950)
5. Molecular Spectra–Infrared and Raman Spectra of
   Polyatomic molecules.
   G. Herzberg. D. Van Nostrand Co. New York (1945)
6. Infrared Spectra of Complex Molecules.
   L. J. Bellamy. Mathuen. London (1954)
7. Introduction to Practical Spectroscopy.
   by Cross A. D.
   Butter worths (London) (1960)
8. Advances in Spectroscopy. (Vol I)
   H. W. Thompson. Interscience. New York. (1959)
9. Theory and Practice of Infrared Spectroscopy.
   H. A. Szymanski. Plenum Press. New York (1964)
10. Progress in Infrared Spectroscopy. (Vol I)
    H. A. Szymanski (ed). Plenum Press. New York (1962)
11. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.
    R. Nakamoto
    Wiley, New York (1963)

6

പ്രകീർണനവും രാമൻപ്രഭാവവും

ഉപക്രമം

രണ്ടു മാധ്യമങ്ങളെ വേർതിരിക്കുന്ന അതിർത്തിയിൽ പ്രകാശം പതിക്കുന്നു എങ്കിൽ മാത്രമേ പ്രതിഫലനമോ അപവർത്തനമോ നടക്കുകയുള്ളൂ എന്നു് വളരെക്കാലം മുമ്പുതന്നെ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ മനസ്സിലാക്കിയിരുന്നു. സന്തതവും ഏകാത്മകവുമായ ഒരു മാധ്യമത്തിൽക്കൂടി രശ്മികം സഞ്ചരിക്കുമ്പോഴും മേൽപ്പറഞ്ഞ പ്രതിഭാസങ്ങളും ഉണ്ടാകാൻ വഴിയില്ല. പക്ഷേ പൂർണമായും ഏകാത്മകമായ പദാർഥങ്ങളും ഇല്ലതന്നെ. താപചലന (thermal motion) ങ്ങളും മറ്റും പ്രവർത്തിക്കുമ്പോഴും പദാർഥങ്ങളുടെ ഏകാത്മകതയും നഷ്ടപ്പെടുകയും പ്രകാശത്തിനു് വശങ്ങളിലേയ്ക്കു് ചിതറലുണ്ടാവുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇത്തരം അനിയത പ്രതിഫലനത്തെ പ്രകീർണനം (scattering) എന്നു പറയുന്നു. ഖരം, ദ്രവം, വാതകം എന്നീ മൂന്നവസ്ഥകളിലുള്ള വസ്തുക്കളിലും പ്രകീർണനം നടക്കാറുണ്ടു്. പൊടിപടലങ്ങളും നീക്കിയെടുത്ത ബൻസീൻ ദ്രാവകം ഒരു ഗ്ലാസ്സു് പാത്രത്തിലെടുത്തു് അതിന്റെ മധ്യത്തിൽ പ്രകാശം കേന്ദ്രീകരിച്ചശേഷം, പ്രകാശദിശയ്ക്കു ലംബമായ വശത്തുനിന്നുനോക്കിയാൽ നീലനിറത്തിലുള്ള പ്രകീർണ പ്രകാശം കാണാൻ സാധിക്കുന്നതാണു്. എരിഞ്ഞുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന സിഗരറ്റിൽ നിന്നു പുറപ്പെടുന്ന പുകച്ചുരുളിനു് പകൽവെളിച്ചത്തിൽ നീലനിറം കാണുന്നതും പ്രകാശ പ്രകീർണനം കൊണ്ടുതന്നെ.

6.1 ആകാശത്തിന്റെ നീലവർണം

പണ്ടുകാലം മുതൽക്കു തന്നെ കവികളുടേയും തത്വചിന്തകരുടേയും ശ്രദ്ധ ആകർഷിച്ചിരുന്നു ആകാശത്തിന്റെ നീലിമ. പ്രകൃതിയുടെ ഈ അത്ഭുതപ്രതിഭാസം അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള പൊടിപടലം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്നതാണെന്നു് ആദ്യമായി അഭിപ്രായപ്പെട്ടതു് ലിയോനാർഡോ ഡാവിഞ്ചി (Leonardo davinci) ആയിരുന്നു. 1890–ൽ ടിൻഡാം (Tyndall) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ പ്രയോഗശാലയിൽ കൃത്രിമ മേഘങ്ങളു

ണ്ടാക്കി പ്രകീർണനത്തെക്കുറിച്ചു പഠനം ആരംഭിച്ചു. കൃത്രിമമേഘങ്ങളിലുള്ള പ്രകീർണ രശ്മികംകൂ ആകാശത്തിന്റെ നീലനിറവുമായി പലപ്പോഴും സാമ്യമുണ്ടായിരുന്നതുകൊണ്ട്, അന്തരീക്ഷത്തിൽ തങ്ങിനിൽക്കുന്ന ധൂളം, ജലബാഷ്പം, പൊടി എന്നിവയാണു് ആകാശത്തിനും നീലനിറമുണ്ടാക്കുന്നതെന്നു് ടിൻഡാൾ ബലമായി വിശ്വസിച്ചു. ഈ വിശ്വാസം തെറ്റാണെന്നു് റെയ്ലി പ്രഭു (Lord Rayleigh) അഭിപ്രായപ്പെട്ടു. 1899—ൽ അദ്ദേഹം ഗവേഷണ പ്രബന്ധങ്ങം വഴി തന്റെ അഭിപ്രായത്തിനു് ഉപോൽബലകങ്ങളായ കാരണങ്ങം നിരത്തിവച്ചു. മഴ പെയ്തു് അന്തരീക്ഷം കൂടുതൽ ശുദ്ധമായിരിക്കുമ്പോം ആകാശത്തിന്റെ നീലിമ കൂടുതൽ വ്യക്തമാകുമെന്നും അതുകൊണ്ടു് അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള പൊടിപടലത്തിലുള്ള പ്രകീർണനമാണു് പ്രസ്തുത വർണത്തിനു നിദാനമെന്നു പറയുന്നതു് യുക്തിഹീനമാണെന്നും അദ്ദേഹം അഭിപ്രായപ്പെട്ടു. ഇതിനു പുറമേ ഉയർന്ന കൊടുമുടികളിലോ മറ്റോ നിന്നു നോക്കിയാൽ ആകാശത്തിന്റെ നീലഛവി കൂടുതൽ തെളിഞ്ഞു കാണാൻ കഴിയും. ഉയർന്ന പ്രദേശങ്ങളിൽ പൊടിപടലത്തിന്റെ അനുപാതം താരതമ്യേന കുറവായിരിക്കാനേ വഴിയുള്ളു. അതുകൊണ്ടു് ടിൻഡാളിന്റെ നിഗമനങ്ങം മുഖവിലയ്ക്കെടുക്കുന്നതിലർത്ഥമില്ലെന്നു വരുന്നു. ടിൻഡാളിന്റെ കൃത്രിമ മേഘങ്ങളിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന പ്രകീർണ രശ്മികം പൂർണമായും ധ്രുവിതമായിരിയ്ക്കുമെങ്കിലും (Polarized) നീലാകാശത്തിനു് ഭാഗികമായ ധ്രുവണമേ ഉണ്ടാകുന്നുള്ളൂ എന്നതും ശ്രദ്ധേയമായ ഒരു സംഗതിയാണു്. ഇതിൽ നിന്നെല്ലാം അന്തരീക്ഷത്തിലുള്ള പൊടിപടലങ്ങളല്ല നേരെ മറിച്ചു് വായുകണികകളാണു് പ്രകീർണന കേന്ദ്രങ്ങളായി പ്രവർത്തിക്കുന്നതെന്നു് റെയ്ലി പ്രഭു അനുമാനിച്ചു.

ആഴമേറിയ കടൽപ്പരപ്പിനും നീല വർണമാണു കാണാറുള്ളതു്. ഇതിനു് പല കാരണങ്ങളും പറയാറുണ്ടു്. 1. നീലനിറമുള്ള ആകാശത്തിനു് ജലത്തിലുള്ള പ്രതിഫലനം 2. ജലത്തിൽ ലവണങ്ങളും അലിഞ്ഞു ചേരുമ്പോം അവശോഷണഫലമായി ലഭിക്കുന്ന നീലനിറം. പ്രയോഗശാലയിൽ വച്ചും നടക്കടലിൽവച്ചും അനേകം പരീക്ഷണങ്ങളും സി. വി. രാമൻ നടത്തുകയുണ്ടായി. പ്രകാശം ജലതന്മാത്രകളിൽത്തട്ടി പ്രകീർണനം നടത്തുന്നതുകൊണ്ടാണു് പ്രധാനമായും കടലിനു നീലനിറമുണ്ടാകുന്നതെന്ന അനുമാനത്തിലദ്ദേഹമെത്തിച്ചേർന്നു.

6.2 പ്രകീർണന നിയമം

$\bar{\nu}$ എന്ന ആവൃത്തിയിൽ കമ്പനം ചെയ്യുന്നതും E വൈദ്യുത വൈഭവമുള്ളതുമായ ഒരു പ്രകാശതരംഗം ഒരു തന്മാത്രയിൽ വീഴുന്നതായി സങ്കല്പിക്കുക. ഇതിന്റെ ഫലമായി, അതേ ആവൃത്തിയോടെ തന്നെ തന്മാത്രയിലുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളും കമ്പനം നടത്തുന്നു. പ്രകാശതരംഗത്തിന്റെ വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തെ,

$$E = E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t \qquad (6.1)$$

എന്ന സമീകരണം കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം.

[E_0 = ആയാമം (amplitude), t = സമയം]

പ്രകാശം പതിക്കുന്നതിന്റെ ഫലമായി ഒരു ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നു. ഇപ്രകാരം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്ന പ്രേരിത ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം (induced dipole

moment) P, വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ ശക്തിയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നതുകൊണ്ട്

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \qquad (6.2)$$

എന്നെഴുതാം. സ്ഥിര സംഖ്യയായ α—യെ ധ്രുവണ ക്ഷമത (polarizability) എന്നു പറയുന്നു.

വിദ്യുത് കാന്തിക സിദ്ധാന്തമനുസരിച്ച്, കമ്പനം ചെയ്യുന്ന ഒരു ദ്വിധ്രുവം നാനാദിക്കുകളിലേക്കും പ്രകാശം പരത്തിക്കൊണ്ടിരിക്കും. ഈ പ്രകാശമാണ് പ്രകീർണ രശ്മികളായി നമുക്കു ലഭിക്കുന്നതു്. ഇപ്രകാരം ലഭിക്കുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ ശരാശരി തീവ്രത. *

$$I = \frac{16 \pi^4 \nu^4 P_0^2}{3 c^3} \qquad (6.3)$$

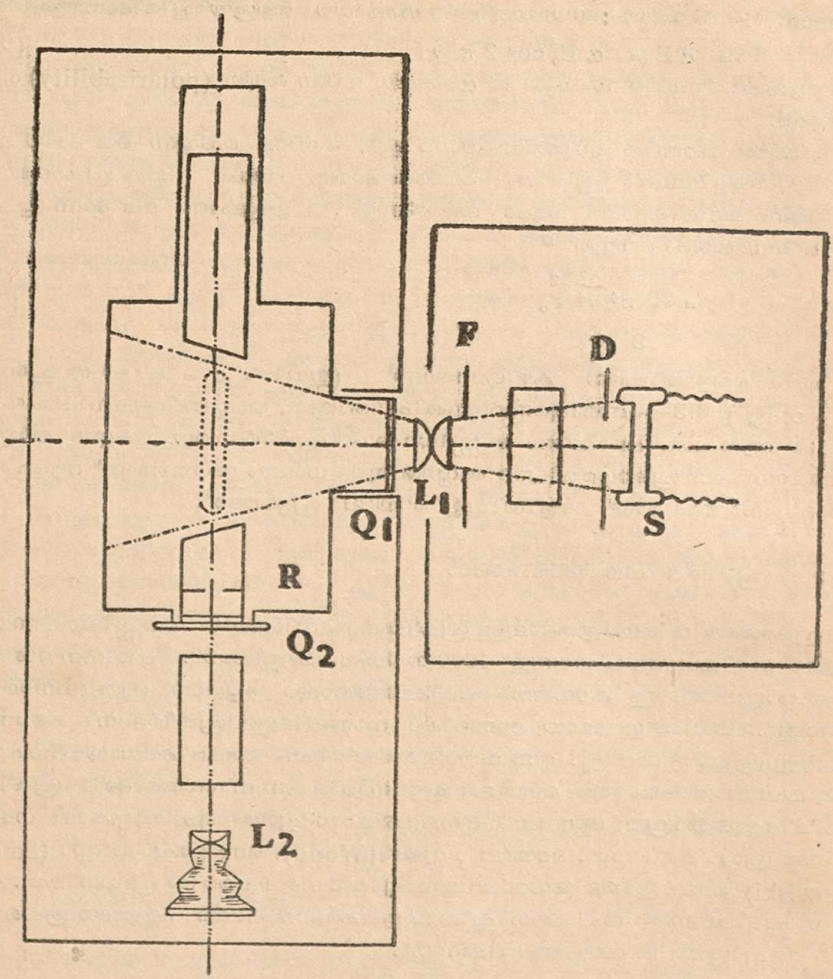
എന്നു തെളിയിക്കാൻ കഴിയുന്നതാണ് (ഇവിടെ c = പ്രകാശ പ്രവേഗം $P_0 = \alpha E_0$). 6.3—ാം സമീകരണമനുസരിച്ച് തീവ്രത, ആവൃത്തിയുടെ നാലാം ഘാതത്തിനു് ആനുപാതികമാണെന്നു മനസ്സിലാക്കാം. പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ തീവ്രത, ഉപയോഗിക്കുന്ന പ്രകാശത്തിന്റെ ആവൃത്തിയുടെ നാലാം ഘാതത്തിനു് ആനുപാതികമാണെന്നു് ആദ്യമായി തെളിയിച്ചതു് റെയ്ലി പ്രഭുവാണു്.

6.3 പ്രാരംഭ പരീക്ഷണങ്ങൾ

പ്രകാശത്തിന്റെ തന്മാത്രകളിലുള്ള പ്രകീർണനം വിശദമായി മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു മുൻപുതൽ പരീക്ഷണങ്ങളും നടന്നതു് 1900 നു ശേഷം മാത്രമാണു്. പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ തീവ്രതയിലുള്ള കുറവാണു് പരീക്ഷണങ്ങൾക്കു് പ്രധാന പ്രതിബന്ധമായി നിന്നതു്. 1915 ൽ ശുദ്ധമായ അന്തരീക്ഷ വായുവിലുള്ള പ്രകീർണനം കബനസ് (Cabannes) നിരീക്ഷിച്ചു. മൂന്നു വർഷങ്ങൾക്കു ശേഷം അന്തരീക്ഷവായുവിനു പുറമേ മറ്റു പല വാതകങ്ങളേയും റെയ്ലി പ്രഭു നിരീക്ഷണ വിധേയമാക്കി. പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ തീവ്രത, ധ്രുവണം എന്നിവയെക്കുറിച്ചായിരുന്നു ആദ്യകാല ഗവേഷണങ്ങളെല്ലാം. കബനസ്, റെയ്ലി, വുഡ് (Wood), സ്മൊളൂച്ചോവ്സ്കി (Smoluchowiski) രാമൻ തുടങ്ങിയവരായിരുന്നു പ്രാരംഭ ഗവേഷകരിൽ പ്രധാനികൾ. കബനസ് പരീക്ഷണത്തിനുപയോഗിച്ചിരുന്ന ഉപകരണത്തിന്റെ ഏകദേശ രൂപമാണു് 6.1—ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു്.

ചിത്രത്തിൽ S എന്നു കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു ശക്തിയേറിയ പ്രകാശം പരത്തുന്ന ഒരു മെർക്കുറി ദീപമാണു്. പ്രകാശം സഞ്ചയിക്കുന്നതിനുള്ള ലെൻസ് സംയുക്തത്തിൽ നിന്നു് (f = 10 സെ മീ) 20 സെ മീ അകലെയാണു് മെർക്കുറി ദീപം വച്ചിരിക്കുന്നതു്. വാതകം സംഭരിക്കുന്ന അറയാണു് R. F, D എന്നിവ രണ്ടു് അപ്പർച്ചറുകളും, Q_1, Q_2 രണ്ടു കാർഡ്സ് കവാടങ്ങളുമാണു്. Q_1ൽ കൂടി പ്രകാശം അകത്തു പ്രവേശിക്കുന്നു. Q_2 വിനു് നേരെ നിന്നു നോക്കിയാൽ പ്രകീർണ പ്രകാശം ദൃശ്യമാകും. പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ ധ്രുവീകരണത്തിനു വേണ്ടി ഘടിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള ലെൻസാണു് L_2. Q_2 വിനും L_2 വിനും ഇടക്കു് ഒരു ദ്വി—പ്രതിബിംബ പ്രിസം (double image

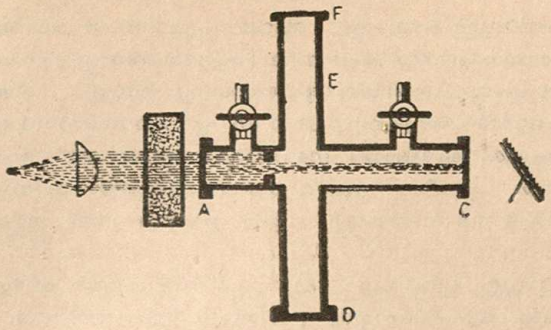
* അനുബന്ധം 5 നോക്കുക.



ചിത്രം 6.1

കബനസ്സിന്റെ പരീക്ഷണോപകരണം

prism) വച്ചിട്ടുള്ളതിനാൽ പ്രകീർണ രശ്മികളെ തിരശ്ചീന ഘടകം, ലംബഘടകം എന്ന രണ്ടായി തിരിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നു. മെർക്കറി ദീപവും വാതക അറയും പ്രത്യേകമായി അടച്ചു സൂക്ഷിക്കുന്നു. ഉദ്ദേശം 4 സെ മീ വ്യാസമുള്ളതും ഉയരം കുറച്ചിച്ചതും കുറിശ്ശ രൂപത്തിലുള്ളതുമായ കഴലുകളാണ് റെയ്ലി പ്രഭ പ്രകീർണന പരീക്ഷണങ്ങൾക്കുപയോഗിച്ചത് (ചിത്രം 6.2). ശക്തിയേറിയ പ്രകാശം പരത്തുന്ന ഒരു കാർബൺ ആർക്കിൽ നിന്ന് രശ്മികൾ AC എന്ന ദിശയിൽ സഞ്ചരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 6.2

റെയ്ലിയുടെ പരീക്ഷണോപകരണം

പ്രകീർണ രശ്മികളെ D യിൽ നിന്നു നോക്കി നിരീക്ഷിക്കാം. പ്രകീർണരശ്മികളും ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യുന്നതിനു മുൻപ് തിരശ്ചീന ഘടകവും ലംബഘടകവുമായി തിരിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി ഒരു ദ്വി പ്രതിബിംബ പ്രിസത്തിലൂടെ കടത്തി വിടുന്നു. കറുത്ത ചായം തേച്ച ഒരു പിച്ചളത്തകിടുകൊണ്ട് (F), E എന്ന കഴൽ മൂടിവച്ചാൽ പ്രകീർണ രശ്മികളും ഇരുണ്ട പശ്ചാത്തലത്തിൽ കൂടുതൽ വ്യക്തമായിത്തീരും.

6.4 പ്രകീർണന പരീക്ഷണങ്ങൾക്കു വേണ്ട ഉപകരണങ്ങൾ

പ്രകാശം പരത്തുന്ന ഒരു സ്രോതസ്സ്, വാതകം നിറക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു സംഭരണി (container), രശ്മികളും ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യുന്നതിനൊരു ക്യാമറ—ഇത്രയും ഉപകരണങ്ങളാണ് പ്രകീർണന പരീക്ഷണങ്ങൾക്കു വേണ്ടത്.

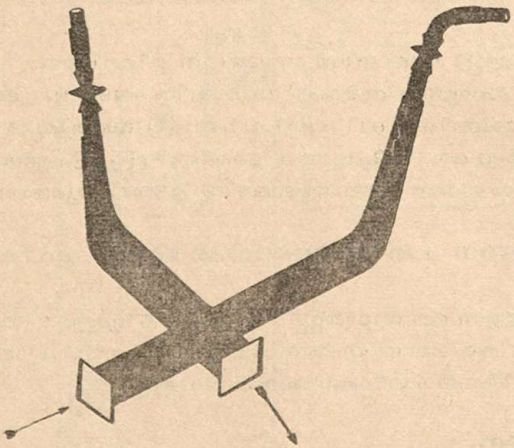
പ്രകാശ സ്രോതസ്സ്

സൂര്യപ്രകാശവും കൃത്രിമസ്രോതസ്സുകളും പ്രകാശത്തിന്റെ പ്രഭവങ്ങളായി ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. സൂര്യപ്രകാശത്തിന് തീവ്രത വളരെ കൂടുതലുണ്ടെങ്കിലും പകൽസമയം മാത്രമേ അതു ലഭ്യമാകൂ എന്നൊരു ന്യൂനതയുണ്ട്. കബനസ്സും, രാമനും പ്രാരംഭ പരീക്ഷണങ്ങൾക്ക് സൂര്യപ്രകാശമാണുപയോഗിച്ചിരുന്നത്.

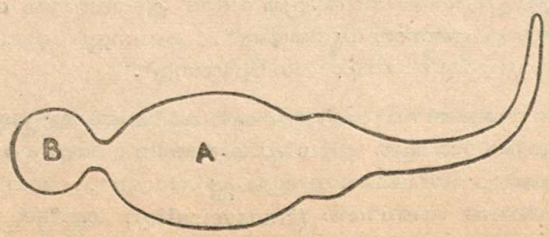
കൃത്രിമ സ്രോതസ്സുകളിൽ മെർക്കുറി ആർക്കും, കാർബൺ ആർക്കുമാണ് മുൻപന്തിയിൽ. പ്രകാശത്തിന്റെ തീവ്രത വർധിപ്പിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി പലപ്പോഴും ലെൻസുകളുടെ സഹായത്തോടെ രശ്മികളെ സംപ്രജിപ്പിക്കാറുണ്ട്. ഇതിന്റെ ഫലമായി പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ ലംബീയത (transversality) നഷ്ടപ്പെടാൻ ഇടയുള്ളതുകൊണ്ട് വിധ്രുവണാങ്കവും മറ്റും കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടി വരുമ്പോൾ ചില സംശോധന പദ്ധതികൂടി ഉൾപ്പെടുത്തേണ്ടി വരും.

വാതക സംഭരണി

കുറിശ്ശ രൂപത്തിലുള്ള കുഴലുകളും, ബൾബുകളുമാണ് സാധാരണയായി സംഭരണികളായി ഉപയോഗിയ്ക്കുന്നത്. റെയ്ലി പ്രഭുവിന്റെ ഉപകരണത്തിൽ പിച്ചള കൊണ്ടുണ്ടാക്കിയ കുഴലുകളായിരുന്നു ഉപയോഗിച്ചിരുന്നത്. ഉയർന്ന മർദത്തിൽ വാതകം നിറച്ച സ്റ്റീൽ കുഴലുകളും ഉപയോഗിച്ച് കാർബൺ ഡയോക്സൈഡിലുള്ള പ്രകീർണനത്തെപ്പറ്റി ആദ്യമായി ഗവേഷണം നടത്തിയത് രാമൻ, രാമനാഥൻ എന്നിവരായിരുന്നു. പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ തീവ്രതയും വിധ്രുവണവും കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു വേണ്ടി വളരെ ഉയർന്ന മർദം താങ്ങാൻ ശക്തിയുള്ള ലോഹക്കുഴലുകൾ ഇവർ ഉപയോഗിച്ചിരുന്നു. ലോഹങ്ങളുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്ന വാതകങ്ങളിലുള്ള പ്രകീർണനം പഠിക്കുന്നതിനുവേണ്ടി കുറിശ്ശ രൂപത്തിലുള്ള ഗ്ലാസ് കുഴലുകളും ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട് (ചിത്രം 6.3). രാമനാഥൻ, ശ്രീനിവാസൻ, രാമകൃഷ്ണറാവു തുടങ്ങിയവർ ഉപയോഗിച്ചിരുന്ന ഗ്ലാസ് ബൾബിന്റെ ഒരു മാതൃക 6.4–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 6.3 കുറിശ്ശ കുഴൽ



ചിത്രം 6.4 ഗ്ലാസ് ബൾബ്

പരാദ പ്രകാശത്തിന്റെ നിർമാർജനം

കഴലുകളുടെ മിനുസമേറിയ വശങ്ങളിൽ തട്ടി വരുന്ന പ്രകാശം പലപ്പോഴും പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ കൂടെയുണ്ടായിരിക്കും. ഇത്തരം പരാദ പ്രകാശത്തെ നീക്കിക്കളയുന്നതിനുവേണ്ടി, പ്രകീർണന മാധ്യമവുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കാത്ത കറുത്ത ചായം തേയ്ക്കുന്നതു നന്നായിരിക്കും. നിരീക്ഷണ കവാടത്തിന്റെ എതിർവശത്തുള്ള കഴൽ കറുത്ത തകിടുകൊണ്ടടച്ച് അടയ്ക്കുകയോ, കൊമ്പുപോലെ വളച്ചുവയ്ക്കുകയോ ചെയ്യുന്നതും അഭിലഷണീയമാണ്.

ഛായാഗ്രാഹികം

പ്രകീർണ പ്രകാശം നഗ്നനേത്രങ്ങളാൽ കൊണ്ടോ, ഫോട്ടോ എടുത്തോ നിരീക്ഷിക്കാൻ കഴിയും. വിഡ്വർണങ്ങൾ അളക്കുന്നതിനുവേണ്ടി റെയ്ലി പ്രഭൃതി ഫോട്ടോഗ്രാഫിക മാർഗമാണവലംബമാക്കിയതു്. പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ പാതയിൽ ഒരു ദ്വിചായാ പ്രിസം വയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ തിരശ്ചീന ഘടകത്തേയും, ലംബ ഘടകത്തേയും പ്രത്യേകമായി തിരിക്കുവാൻ സാധിക്കും. ഫോട്ടോഗ്രാഫിക പ്ലേറ്റിനു മുമ്പിലായി ഒരു അപാരദർശിത സ്ലെയ്ൽ (opacity scale) ഘടിപ്പിച്ചാണ് റെയ്ലി പ്രഭൃതി വിഡ്വർണങ്ങൾ നിർണയിച്ചിരുന്നതു് (തീവ്രത കൂടിയ ഘടകം അപാര്യത (opacity) കൂടിയ ഭാഗത്തിലൂടെ കടക്കുമെങ്കിലും, തീവ്രത കുറഞ്ഞ ഘടകം ആ ഭാഗത്തിനു് അതാര്യമായി വർത്തിക്കും. അപാരദർശിത സ്ലെയിൽ നീക്കിക്കൊണ്ടു് പല പ്രാവശ്യം ഉദ്ഭാസനം (exposure) നടത്തി രണ്ടു ഘടകങ്ങളേയും തീവ്രത തുല്യങ്ങളാക്കിയാണു് വിഡ്വർണങ്ങൾ കണ്ടുപിടിക്കുക). കാബനസ് അപാരദർശിത സ്ലെയിലിനു പകരം നിക്കോൾ പ്രിസമാണുപയോഗിച്ചിരുന്നതു്. ലംബ ഘടകത്തിന്റേയും തിരശ്ചീന ഘടകത്തിന്റേയും തീവ്രതയളന്നു് വിഡ്വർണങ്ങൾ നിർണയിക്കാം.

6.5 രാമൻപ്രഭാവം

ഇതേവരെ നാം പറഞ്ഞുവന്നതു് റെയ്ലി പ്രകീർണനത്തെപ്പറ്റിയായിരുന്നു. റെയ്ലി പ്രകീർണനം നടക്കുമ്പോൾ, പ്രകീർണരശ്മികൾക്കു് തരംഗദൈർഘ്യത്തിൽ വ്യത്യാസം വരുന്നില്ല. 1923 ൽ പരിക്ഷേപണത്തിന്റെ മൗലിക സ്വഭാവങ്ങളെക്കുറിച്ചു വിവരിക്കുന്ന കൂട്ടത്തിൽ, പ്രകീർണനം കൊണ്ടു് തരംഗദൈർഘ്യം വ്യത്യാസപ്പെടാമെന്നു സ്മെക്കൽ എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ പ്രവചിക്കുകയുണ്ടായി. രണ്ടു കൊല്ലത്തിനു ശേഷം ക്രാമേഴ്സ് (Kramers), ഹൈസൻബർഗ് (Heisenberg) എന്നിവർ ആവിഷ്കരിച്ച പുതിയ പരിക്ഷേപണ സിദ്ധാന്തവും സ്മെക്കലിന്റെ പ്രവചനം ശരിയായിരിക്കാൻ സാധ്യതയുണ്ടെന്നു തെളിയിച്ചു. എങ്കിലും 1928 ൽ സി. വി. രാമനാണു് പരീക്ഷണം മുഖാന്തരം തരംഗദൈർഘ്യം വ്യത്യാസപ്പെട്ട രശ്മികളെ പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ കൂട്ടത്തിൽ കണ്ടെത്തിയതു്. രാമന്റെ ഈ കണ്ടുപിടുത്തമാണു് രാമൻ പ്രഭാവമെന്ന പേരിൽ പിന്നീടു പ്രഖ്യാതമായിത്തീർന്നതു്.

കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ സാധുത്വം ബോദ്ധ്യം ചെയ്യുന്നവർക്കു് ശക്തമായൊരു മറുപടിയായിരുന്നു രാമൻപ്രഭാവം. 1920 മുതൽ രാമന്റെയും അദ്ദേഹത്തിന്റെ

അനേകം ഗവേഷക ശിഷ്യന്മാരുടെയും നിരന്തരമായ പരീക്ഷണങ്ങളുടെ ഫലമായാണ് ഈ പ്രഭാവം കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടത്. രാമന്റെ കണ്ടുപിടുത്തം കഴിഞ്ഞ് ഏതാണ്ട് രണ്ടാഴ്ചയ്ക്കുള്ളിൽ തന്നെ ഇതേ പ്രഭാവം ലാൻഡ്സ്ബർഗ് (Landsberg) മാൻഡൽസ്റ്റം (Mandelstam) എന്ന രണ്ടു റഷ്യൻ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാരും നിരീക്ഷിച്ചു.

കൽക്കത്താ സ്കൂളിലെ പ്രാരംഭ പരീക്ഷണങ്ങൾ

പ്രകീർണ രശ്മികളിൽ അവ്യക്തങ്ങളായതും തരംഗദൈർഘ്യ വ്യത്യാസമുള്ളതുമായ ചില ദ്വിതീയ വികിരണങ്ങളും 1923–ൽ രാമനാഥൻ നിരീക്ഷിച്ചു. പ്രകീർണനത്തിനുപയോഗിച്ച ദ്രാവകങ്ങളിലുള്ള മാലിന്യം (impurity) കൊണ്ടാണ് ഇപ്രകാരം സംഭവിക്കുന്നതെന്നായിരുന്നു രാമനാഥൻ വിശ്വസിച്ചത്. 1925–ൽ കൃഷ്ണനും 1927–ൽ രാമനും ഇത്തരം ദ്വിതീയ വികിരണങ്ങളും ദർശിക്കുകയുണ്ടായി. ഗ്ലിസറിൻ ഉപയോഗിച്ച് പ്രകീർണന പരീക്ഷണം നടത്തിയപ്പോഴും വെങ്കടേശ്വരനും ഈ വസ്തുത സ്ഥിരീകരിച്ചു. താനും, ശിഷ്യന്മാരുടേയും ഗവേഷണങ്ങളിൽ നിന്നും ഈ പ്രതിഭാസം, പദാർഥങ്ങളുടെ ഘടനയുമായി ബന്ധപ്പെട്ടതാവുന്ന ഒരു പ്രധാന സ്വഭാവത്തെ ഉൾക്കൊള്ളുന്നതാണെന്ന രാമന് വ്യക്തമായി. കൂടുതൽ ശ്രദ്ധയോടെ ഇതു പഠിക്കുന്നതിലേയ്ക്കുവേണ്ടി ശക്തികൂടിയ സൂര്യപ്രകാശവും വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫും രാമൻ ഉപയോഗിക്കുന്നതിനൊരുങ്ങി. ഏകവർണ കിരണങ്ങളാണ് ദ്വിതീയ വികിരണത്തെ നിരീക്ഷിക്കുന്നതിന് കൂടുതലനുയോജ്യമെന്ന ബോധ്യമായതോടെ മെർക്കുറി ദീപത്തിൽ നിന്നും കിട്ടുന്ന 4358 പ്രകാശം രാമന്റെ ശ്രദ്ധയിൽ പെട്ടു. മെർക്കുറി പ്രകാശമുപയോഗിച്ച് അനേകം ദ്രാവകങ്ങളുടേയും ഖരവസ്തുക്കളുടേയും പ്രകീർണന സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചു നോക്കിയപ്പോഴും റെയ്ലി രേഖയ്ക്കു പുറമേ, മെർക്കുറി പ്രകാശം ഉൾക്കൊള്ളാത്ത അനേകം പുതിയ സ്പെക്ട്രരേഖകളും കൂടി കാണപ്പെട്ടു.

രാമന്റെ പ്രധാന നിരീക്ഷണങ്ങളും ഇങ്ങനെ സംഗ്രഹിക്കാം:

പരീക്ഷണവിധേയമാക്കിയ ദ്രാവകങ്ങളെല്ലാം തന്നെ (80 ൽ പരം ദ്രാവകങ്ങളും) സംശയലേശമെന്യേ തരംഗദൈർഘ്യവ്യത്യാസമുള്ള രശ്മികളെ ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്നു. CO_2, N_2O തുടങ്ങിയ വാതകങ്ങളും ഹിമക്കട്ടകളും പ്രകീർണനംമൂലം ദ്വിതീയ വികിരണങ്ങളും പുറപ്പെടുവിപ്പിക്കുന്നതായും നിരീക്ഷിക്കാൻ സാധിക്കും. തുല്യങ്ങളായ രാസഗ്രൂപ്പുകളുള്ള പദാർഥങ്ങളിൽ ദ്വിതീയ വികിരണങ്ങൾക്കും സാദൃശ്യമുണ്ടായിരിക്കും.

ഈ കണ്ടുപിടിത്തത്തോടെ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിൽ ഒരു പുതിയ അധ്യായം എഴുതപ്പെട്ടതായി കണക്കാക്കാം. ഇന്ത്യയ്ക്കകത്തും പുറത്തുമുള്ള ആയിരക്കണക്കിനാളുകളും രാമൻ പ്രഭാവത്തെക്കുറിച്ച് കൂടുതൽ ഗവേഷണങ്ങളിൽ വ്യാപൃതരായി.

രാമൻപ്രഭാവത്തിന്റെ സ്വഭാവം

റെയ്ലി പ്രകീർണനം കൊണ്ട് രശ്മികളുടെ തരംഗദൈർഘ്യത്തിനു വ്യത്യാസമുണ്ടാകയില്ലെന്നു നാം മനസ്സിലാക്കി. എന്നാൽ രാമൻ പ്രകീർണനത്തിലാകട്ടെ, റെയ്ലി പ്രകീർണനത്തിലെ തരംഗദൈർഘ്യത്തിനു പുറമെ, തരംഗദൈർഘ്യം

കൂടിയതും കുറഞ്ഞതുമായ വികിരണങ്ങളും കൂടിയുണ്ടാകുന്നതാണ്. പ്രകീർണനം നടക്കുമ്പോൾ തന്മാത്രകളുടെ ഊർജനിലകളും വ്യത്യാസപ്പെടുന്നതു കൊണ്ടാണ് തരംഗദൈർഘ്യവ്യത്യാസമുള്ള രാമൻ രേഖകളും ഉണ്ടാകുന്നതു്.*

6.3 ാം സമീകരണമനുസരിച്ച് ദ്വിധ്രുവന്മാത്രകളിലുള്ള പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ തരംഗദൈർഘ്യം ആപതനരശ്മികളുടേതിനോടൊപ്പമാണെന്നു കാണാം. $\bar{\nu}_K$ എന്ന ആവൃത്തിയും Q_K എന്ന നോർമൽ നിർദേശാങ്കവും ആയി ഒരു ദ്വിഅണുകതന്മാത്ര കമ്പനം ചെയ്യുന്നതായി സങ്കല്പിക്കുക. കമ്പന ഫലമായി ധ്രുവണക്ഷമതയുടെ മൂല്യത്തിനു വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നു. ഈ വ്യത്യാസം താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന വിധത്തിൽ ഏകദേശമായി സൂചിപ്പിക്കാം.

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{d\alpha}{dQ_K}\right) Q_K \qquad (6.4)$$

$\left(\frac{d\alpha}{dQ_K}\right)$ എന്നതു് Q_K ആധാരമാക്കിയുള്ള α യുടെ അവകലജമാണ്. α_o സമതുലനാവസ്ഥയിലുള്ള ധ്രുവണക്ഷമതയാണ്, കമ്പന വേളയിൽ Q_K യും കമ്പനാവൃത്തിക്കനുസരിച്ച് മാറി വരുന്നതിനാൽ,

$$Q_K = \overset{\circ}{Q}_K \cos\left(2\pi \bar{\nu}_K t\right) \qquad (6.5)$$

ഈ മൂല്യം 6.4–ാം സമവാക്യത്തിൽ ചേർക്കുമ്പോൾ

$$\alpha = \alpha_o \triangle \left(\frac{d\alpha}{dQ_K}\right) \overset{\circ}{Q}_K \cos\left(2\pi \bar{\nu}_K t\right) \qquad (6.6)$$

6.2–ാം സമീകരണ പ്രകാരം പ്രേരിത ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം

$$P = \alpha E$$

അതായതു്

$$P = \left[\alpha_o + \frac{d\alpha}{dQ_k} \overset{\circ}{Q}_k \cos 2\pi \bar{\nu} t\right] E_o \cos 2\pi \bar{\nu} t \qquad (6.7)$$

$$= \alpha_o E_o \cos 2\pi \bar{\nu} t + \left(\frac{d\alpha}{dQ_k}\right) \overset{\circ}{Q}_k E_o \cos 2\pi \bar{\nu}_k t \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} t \qquad (6.8)$$

$$= \alpha_o E_o \cos 2\pi \bar{\nu} t + \tfrac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{dQ_k}\right) \overset{\circ}{Q}_k E_o \left[\cos 2\pi (\bar{\nu} + \bar{\nu}) t + \cos 2\pi \left(\bar{\nu} - \bar{\nu}_k\right) t\right] \qquad (6.9)$$

---

* ആപതന രശ്മിയുടെ ആവൃത്തിയുള്ള പ്രകീർണന സ്പെക്ടരേഖയെ റെയ്ലി രേഖയെന്നും, റെയ്ലി രേഖയെക്കാൾ ആവൃത്തി കുറഞ്ഞും കൂടിയതുമായ രാമൻ രേഖകളെ യഥാക്രമം സ്റ്റോക്സ് രേഖയെന്നും ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖയെന്നും പറയുന്നു. സ്റ്റോക്സ്, ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖകളെ മൊത്തത്തിൽ രാമൻ രേഖകളെന്നും പറയാറുണ്ട്. പ്രതിദീപ്തി (fluorescence) സ്പെക്ടത്തിൽ ആപതന രശ്മികളുടേതിനെക്കാൾ തരംഗദൈർഘ്യം കൂടിയ സ്റ്റോക്സ് രേഖകൾ മാത്രമെ കിട്ടുകയുള്ളൂ എന്നു് ഓർത്തിരിക്കുക.

$$= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t + \tfrac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{dQ_k}\right) \dot{Q}_k E_0 \cos 2\pi(\bar{\nu} + \bar{\nu}_k) t$$

$$+ \tfrac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dQ_k}\right) \dot{Q}_k E_0 \cos 2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_k) t \qquad (6.10)$$

6.10–ാം സമീകരണത്തിലെ ഒന്നാമത്തെ ടേം റെയ്ലി പ്രകീർണനത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. തീവ്രത ആയാമത്തിന്റെ വർഗത്തിനാനുപാതികമാകയാൽ റെയ്ലി വികീർണനം പ്രധാനമായും α_0^2 ന്റെ മൂല്യത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. രണ്ടാമത്തെയും മൂന്നാമത്തെയും ടേമുകൾ യഥാക്രമം ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖയേയും സ്റ്റോക്സ് രേഖയേയുമാണ് കുറിക്കുന്നത്. രശ്മികളുടെ തീവ്രത (I) ആവൃത്തിയുടെ നാലാം ഘാതത്തിനാനുപാതികമാകയാൽ

$$I_S \propto \left(\bar{\nu} - \bar{\nu}_K\right)^4$$

$$I_{A.S} \propto \left(\bar{\nu} + \bar{\nu}_K\right)^4$$

(ഇവിടെ I_S , I_{AS} സ്റ്റോക്സ് രേഖയുടെയും ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖയുടെയും തീവ്രതയാണ്)

$$\therefore \frac{I_S}{I_{AS}} \propto \frac{\left(\bar{\nu} - \bar{\nu}_K\right)^4}{\left(\bar{\nu} + \bar{\nu}_K\right)^4}$$

കമ്പന ആവൃത്തി $\bar{\nu}_K$ കൂടുന്തോറും ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖയുടെ തീവ്രത സ്റ്റോക്സ് രേഖയുടേതിനേക്കാൾ കൂടുതലാകേണ്ടതാണ്, പക്ഷേ ഇതിനു നേരെ വിപരീതമായിട്ടാണ് പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നു കിട്ടുന്നത്. സ്റ്റോക്സ് രേഖ എല്ലായ്പ്പോഴും ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖയെക്കാൾ കൂടുതൽ തീവ്രങ്ങളായിട്ടാണ് കാണാറുള്ളത്. $\bar{\nu}_K$ യുടെ മൂല്യം കൂടുമ്പോൾ ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖ വളരെ മങ്ങുകയോ അഥവാ പൂർണമായും അപ്രത്യക്ഷമാകയോ ചെയ്യുന്നതാണ്. അതുകൊണ്ട് നാം വിവരിച്ച ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തം രാമൻരേഖകളുടെ ഉത്ഭവത്തെ വിശദമാക്കുമെങ്കിലും, അവയുടെ തീവ്രതയുടെ കാര്യത്തിൽ തൃപ്തികരമായൊരു വിശദീകരണം നൽകുന്നില്ല.

6.6 രാമൻപ്രഭാവവും ക്വാണ്ടം സിദ്ധാന്തവും

പ്രകീർണനം നടക്കുമ്പോൾ, തന്മാത്രകൾ തമ്മിൽ ഇലാസ്തികവും അനിലാസ്തിക വുമായ സംഘട്ടനങ്ങൾ നടക്കുവാൻ സാധ്യതയുണ്ടെന്ന് ആദ്യമായി അഭിപ്രായപ്പെട്ടത് സ്മെക്കൽ എന്ന ജർമൻ ശാസ്ത്രജ്ഞനാണ്. ഇലാസ്തിക സംഘട്ടനം കൊണ്ട് ഫോട്ടോണിന്റെ ദിശയ്ക്കു വ്യത്യാസം വരുമെങ്കിലും ഊർജത്തിനു വ്യത്യാസം വരുന്നില്ല. റെയ്ലി പ്രകീർണനമുണ്ടാകുന്നത് ഇലാസ്തിക സംഘട്ടനം കൊണ്ടാണ്

പക്ഷേ അനിലാസ്റ്റിക സംഘട്ടനങ്ങളും നടക്കുമ്പോഴും ദിശയും ഊർജവും മാറുന്നതുകൊണ്ട് അത്തരം സംഘട്ടനങ്ങളും രാമൻ പ്രകീർണനമുണ്ടാക്കുന്നു. അനിലാസ്റ്റിക സംഘട്ടനങ്ങളും രണ്ടുവിധത്തിൽ സംഭവിക്കാം.

$$\text{(a)}\quad h\bar{\nu} + \text{തന്മാത്ര} \longrightarrow h\bar{\nu}' + \text{തന്മാത്ര}^* \quad \left(h\bar{\nu} > h\bar{\nu}' \right)$$

$$\text{(b)}\quad h\bar{\nu} + \text{തന്മാത്ര}^* \longrightarrow h\bar{\nu}' + \text{തന്മാത്ര} \quad \left(h\bar{\nu} < h\bar{\nu}' \right)$$

(* എന്ന ചിഹ്നം തന്മാത്രയുടെ ഉത്തേജിതാവസ്ഥയേയും, $h\bar{\nu}$ ആപതന ഫോട്ടോണിന്റെ ഊർജത്തേയും കുറിക്കുന്നു).

(a) രീതിയിലുള്ള അനിലാസ്റ്റിക സംഘട്ടനം കൊണ്ട് നിമ്നതമ സ്റ്റേറ്റിലുള്ള തന്മാത്ര ഉത്തേജിത സ്റ്റേറ്റിലേയ്ക്ക് മാറുന്നു.

(b) രീതിയിലുള്ള സംഘട്ടനം നടക്കുമ്പോഴും ഉത്തേജിത സ്റ്റേറ്റിലുള്ള തന്മാത്ര ആപതന ഫോട്ടോണിനു കുറെ ഊർജം ദാനം ചെയ്യുകയാണുണ്ടാവുക. തന്മൂലം പ്രകീർണനം കൊണ്ട് ഫോട്ടോണിന്റെ ഊർജവും തദ്വാരാ ആവൃത്തിയും വർധിക്കുന്നു.

സ്വതന്ത്ര തന്മാത്രകളിൽ പ്രകീർണനം നടക്കുമ്പോഴും പ്രധാനമായും ഇലക്ട്രോണികം,* കമ്പനം, ഘൂർണനം എന്നിങ്ങനെ മൂന്നു രീതിയിലും രാമൻ പ്രഭാവമുണ്ടാകും. കമ്പന രേഖകൾക്ക് പലപ്പോഴും ഇൻഫ്രാറെഡിലേതുപോലെ ഘൂർണന സൂക്ഷ്മഘടന നിരീക്ഷിക്കാം.

6.7 പ്ലാസക് സിദ്ധാന്തം

സ്റ്റോക്സ് രേഖകളുടേയും, ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖകളുടേയും തീവ്രതയിലുള്ള പ്രകടമായ വ്യത്യാസത്തിനു തൃപ്തികരമായ ഒരുത്തരം തരുവാൻ ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തത്തിനു കഴിയുകയില്ലെന്നു നാം കണ്ടുകഴിഞ്ഞു. ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്ത പ്രകാരം കമ്പനം ചെയ്യുകൊണ്ടിരിക്കുന്നതോ, ഘൂർണനം ചെയ്യുകൊണ്ടിരിക്കുന്നതോ ആയ തന്മാത്രകൾ മാത്രമേ രാമൻ രേഖകളുണ്ടാക്കുകയുള്ളൂ. പക്ഷേ ബോൾട്സ്മാൻ വിതരണ ക്രമമനുസരിച്ച് കുറഞ്ഞ താപനിലയിൽ അധിക തന്മാത്രകളും നിമ്നതമ സ്റ്റേറ്റിലായിരിക്കും സ്ഥിതി ചെയ്യുക. കമ്പന ആവൃത്തി വളരെ കൂടുതലാണെങ്കിൽ, ആ ആവൃത്തിയിൽ കമ്പനം ചെയ്യുന്ന തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം വളരെ കുറവായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് രാമൻ രേഖകളുണ്ടാക്കുന്നതിനു അവയൊന്നും കാര്യമായി സംഭാവന

---

* 1929 ൽ NO തന്മാത്രയിൽ റാസെറ്റി ഇലക്ട്രോണിക ഉത്തേജനമുള്ള രാമൻ രേഖ വീക്ഷിക്കുകയുണ്ടായി. NO തന്മാത്രയുടെ നിമ്നതമ സ്റ്റേറ്റ് 121 (സെ മീ^{-1}) ഇടയകലം വരത്തക്കവിധം ദ്വിഹ്രണ അപഭ്രഷ്ടമാണ്. ഒരു സഹസ്രാരത്തിലേക്ക് സംക്രമണം നടത്തുമ്പോഴാണ് ഇത്തരം ഇലക്ട്രോണിക രാമൻ പ്രഭാവമുണ്ടാകുന്നത്. $2P\frac{1}{2}$, $2P\frac{3}{2}$ എന്ന സംജ്ഞകൾ കൊണ്ട് മേൽ പറഞ്ഞ രണ്ടു സ്റ്റേറ്റുകളെ സൂചിപ്പിച്ചാൽ $NO\,(2P\frac{1}{2}) + h\nu \rightleftarrows NO\,(2P\frac{3}{2}) + h\nu'$ ഇവിടെ $\nu - \nu' = 121$ (സെ മീ^{-1}) ആയിരിക്കും. ഇലക്ട്രോണിക രാമൻ പ്രഭാവം വളരെ അപൂർവമായി മാത്രമേ നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളൂ എന്നതുകൊണ്ട് ഈ അദ്ധ്യായത്തിൽ കമ്പനരാമൻ രേഖകൾക്കും, ഘൂർണന രാമൻ രേഖകൾക്കുമുള്ള പ്രാധാന്യം മാത്രമേ വിശദീകരിച്ചിട്ടുള്ളൂ.

ചെയ്യുന്നില്ല. പക്ഷേ, ഉയർന്ന തരംഗ സംഖ്യയുള്ള സ്റ്റോക്സ് രാമൻ രേഖകളും കൂടി വ്യക്തമായി നിരീക്ഷിക്കപ്പെടാൻ കഴിയുന്നതിനാൽ ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തത്തിനു പോരായ്മകളുണ്ടെന്നു വ്യക്തമാകുന്നു. ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തപ്രകാരം ഘൂർണനോർജം കാണ്ടീകൃതമല്ലാത്തതിനാൽ ഒരു സന്തത സ്പെക്ട്രമാണു ഘൂർണന രാമൻ പ്രഭാവമായി കാണേണ്ടതു്. പക്ഷേ, HCl തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകൾക്കു വ്യക്തങ്ങളായ ഘൂർണന രാമൻ രേഖകളും വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളുടെ സഹായത്തോടെ ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യാൻ കഴിയും ഇതിൽ നിന്നു ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ പോരായ്മകളും പരിഹരിക്കുന്നതിനു കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തത്തെ തന്നെ ശരണം പ്രാപിക്കുകയേ നിവൃത്തിയുള്ളൂ എന്നു വന്നു കൂടുന്നു.

ക്രാമർ–ഹൈസൻബർഗ് പരിക്ഷേപണസൂത്രത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ 1934 ൽ പ്ലാസക് (Placzek) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ രാമൻ പ്രഭാവത്തിനു തൃപ്തികരമായ വിശദീകരണം നൽകി. പ്ലാസക് സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ പ്രധാന നിഗമനങ്ങളും മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു മുമ്പു തന്മാത്രകളുടെ ധ്രുവണക്ഷമതയെപ്പറ്റി അല്പം കൂടി ചർച്ച ചെയ്യേണ്ടതാവശ്യമാണു്.

ധ്രുവണ ക്ഷമത

x, y, z എന്ന സമകോണീയ അക്ഷങ്ങളും ഒരു തന്മാത്രയിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്നതായി സങ്കല്പിക്കുക. E എന്ന ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറുള്ളതും ഒരു പ്രതലത്തിൽ ധ്രുവീതവുമായ വികിരണം തന്മാത്രയിൽ പതിക്കുമ്പോൾ, ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറിനെ E_x , E_y , E_z എന്ന മൂന്നു ഘടകങ്ങളായി പരിഗണിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു. പ്രേരിതദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമായ P ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറിനു സമാന്തരമല്ലാതിരുന്നാൽ അതിനെയും P_x , P_y , P_z എന്ന മൂന്നായി പരിച്ഛേദിക്കുവാൻ സാധിക്കും. P_x , P_y , P_z എന്നിവ ഓരോന്നും E യുടെ ഘടകങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ,

$$P_x = \alpha_{xz} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \qquad (6.11)$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yx} E_z \qquad (6.12)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \qquad (6.13)$$

എന്നിങ്ങനെ മൂന്നു സമവാക്യങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ മാത്രമെ അവയെ സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയൂ. മടിക്സ് രൂപത്തിലെഴുതുകയാണെങ്കിൽ,

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zx} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_y \\ E_x \\ E_z \end{bmatrix} \qquad (6.14)$$

അതായതു്

$$[P] = [\alpha] [E] \qquad (6.15)$$

ഇവിടെ $[\alpha]$ മടിക്സിനെ ധ്രുവണ ക്ഷമതാ ടെൻസർ (polarizabilty tensor) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതു് ഒരു സിമടിക് ടെൻസറാണെന്നു തെളിയിക്കുവാൻ സാധിക്കും. അതുകൊണ്ടു്

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} \tag{6.16}$$

$$\alpha_{yz} = \alpha_{zy} \tag{6.17}$$

പൊതുവായി

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho} \quad (\sigma, \rho = x, y \text{ അഥവാ } z)$$

പ്രേരിത ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറിന്റെ ദിശയ്ക്കു സമാന്തരമായിരുന്നാൽ $[\alpha]$ മടിക്സിന്റെ കർണത്തിലില്ലാത്ത ഘടകങ്ങളെല്ലാം പൂജ്യമായിരിക്കും. x, y, z അക്ഷങ്ങളെ വേണ്ട രീതിയിൽ തിരഞ്ഞെടുത്താൽ, പ്രേരിത ദ്വിധ്രുവണ ആഘൂർണത്തിന്റെ ഘടകങ്ങളും, ആ മുന്നക്ഷങ്ങളിലുള്ള ഇലക്ട്രിക് വെക്ടറിന്റെ ഘടകങ്ങളുമായി സമാന്തരമാക്കുവാൻ സാധിക്കും. ഈ മൂന്നു ദിശകളെ മുഖ്യ അക്ഷങ്ങളെന്ന പേരിൽ വിളിക്കാം.

പ്രധാന അക്ഷങ്ങളിൽ

$$P_x = \alpha_{xx} E_x \tag{6.18}$$

$$P_y = \alpha_{yy} E_y \tag{6.19}$$

$$P_z = \alpha_{zz} E_z \tag{6.20}$$

പ്രധാന അക്ഷങ്ങളുടെ മൂലബിന്ദുവിൽ നിന്നു് ഓരോ ദിശയിലേയ്ക്കും $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ വീതം അടയാളപ്പെടുത്തി കിട്ടുന്ന രൂപത്തെ ധ്രുവണ ക്ഷമതാ ദീർഘവൃത്തജം എന്നു പറയുന്നു. സിമടിക്കൽ തന്മാത്രകളുടെ പ്രധാന അക്ഷങ്ങളെ എളുപ്പം കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ കഴിയും. ഉദാഹരണമായി C_{3v} സിമടിയുള്ള ഒരു തന്മാത്രയുടെ പ്രധാന അക്ഷങ്ങളിലൊന്നു് C_{3v} അക്ഷം തന്നെതാണു്. ഇതിനു ലംബങ്ങളായിട്ടായിരിക്കും മറ്റു രണ്ടക്ഷങ്ങളും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതു്.

ധ്രുവണക്ഷമതയെ സൗകര്യത്തിനുവേണ്ടി ഐസോടോപ്പിക്, അനൈസോടോപ്പിക് എന്നു രണ്ടു വിഭാഗങ്ങളായി പിരിക്കുന്നതു് സൗകര്യമായിരിക്കും. ഐസോടോപ്പിക് വിഭാഗത്തെ α^s എന്നും അനൈസോടോപ്പിക് വിഭാഗത്തെ α^a എന്നും വിളിക്കുകയാണെങ്കിൽ,

$$\alpha = \overset{s}{\alpha} + \overset{a}{\alpha} \tag{6.21}$$

ഇവിടെ

$$\overset{s}{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \text{ എന്നും,}$$

$$\left[\overset{a}{\alpha}\right]^2 = \frac{1}{2}\left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)\right]$$

എന്നും നിർവചിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

α^s, $\left[\alpha^a\right]^2$ എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ പ്രധാന അക്ഷങ്ങളുടെ വിന്യാസത്തെ ബാധിക്കാത്തതിനാൽ, ഇവയെ ധ്രുവണ ക്ഷമതാ ടെൻസറിന്റെ നിശ്ചരങ്ങൾ (invariants of the polarizability tensor) എന്ന പറയുന്നു.

കമ്പന രാമൻ സ്പെക്ട്ര രേഖകൾ ഉണ്ടാകുന്നതിന് ധ്രുവണ ക്ഷമതയുടെ അവകലജം പൂജ്യമല്ലാതിരിക്കേണ്ടതാണെന്ന് നാം കണ്ടു കഴിഞ്ഞു. ധ്രുവണ ക്ഷമതയുടെ അവകലജങ്ങൾ ഒരു ടെൻസറായിരിക്കും. ഈ ടെൻസറിനെ അവകലിത ധ്രുവണ ക്ഷമതാ ടെൻസർ എന്ന പറയുന്നു. അതിന്റെ ഘടകങ്ങളെ $\left(\frac{d\alpha_{\rho\sigma}}{dQ_K}\right)$ എന്ന സംജ്ഞ കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം.

(ρ , σ = x, y, അഥവാ z)

ഈ അവകലജങ്ങൾ എല്ലായ്പോഴും അധിക സംഖ്യകളായിരിക്കണമെന്ന നിർബന്ധമില്ലാത്തതിനാൽ അവകലിത ധ്രുവണ ക്ഷമതാ ദീർഘവൃത്തജം ഉണ്ടാക്കുവാൻ എല്ലായ്പോഴും കഴിഞ്ഞെന്നു വരില്ല.

ഒരു തന്മാത്രയുടെ സ്ഥിര ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണം $\int \Psi_n \, M \, \Psi_m^* \, d\tau$ തുടങ്ങിയ മടിക്കു് അംഗങ്ങൾ കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കുന്നതുപോലെ തന്നെ പ്രേരിത ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണവും

$[P]_{nm} = \int \Psi_n \, P \, \Psi_m^* \, d\tau$ എന്ന അംഗങ്ങൾ കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം. ഇവിടെ Ψ_n എന്ന തരംഗഫലനത്തിനും അതിന്റെ സമ്മിശ്ര സംയുഗ്മിയായ (complex conjugate) Ψ_n^* നും രണ്ടു ഭാഗങ്ങൾ വീതമുണ്ടായിരിക്കും. അതായതു്

$$\Psi_n = \psi_n \, e^{\frac{2\pi i E_n t}{h}} \tag{6.22}$$

$$\Psi_n^* = \psi_n^* \, e^{\frac{-2\pi i E_n t}{h}} \tag{6.23}$$

$[P]_{nm}$ ന്റെ സമയ സ്വതന്ത്ര (time independent) ഭാഗത്തെ P°_{nm} എന്നെഴുതിയാൽ

$$P^\circ_{nm} = \int \psi_o \, P^\circ \psi_m^* \, d\tau \tag{6.24}$$

(P യുടെ ആയാമമാണു് P°)

P°_{nm} നെ തന്നെ $[P^\circ_x]_{nm}$, $[P^\circ_y]_{nm}$, $[P^\circ_z]_{nm}$ എന്ന മൂന്നു ഘടകങ്ങളാക്കാൻ കഴിയും. α , E എന്നിവയുടെ സഹായത്തോടെ P°_{nm} നെ

$$P^\circ_{nm} = E^\circ \int \psi_n \, \alpha \, \psi_m^* \, d\tau \tag{6.25}$$

എന്നെഴുതാം.

$$\left.\begin{array}{l} \int \psi_n \ \alpha_{xx} \ \psi_m^* \ d\tau \\ \int \psi_n \ \alpha_{yy} \ \psi_m^* \ d\tau \\ \int \psi_n \ \alpha_{zz} \ \psi_m^* \ d\tau \\ \int \psi_n \ \alpha_{xy} \ \psi_m^* \ d\tau \\ \int \psi_n \ \alpha_{yz} \ \psi_m^* \ d\tau \\ \int \psi_n \ \alpha_{zx} \ \psi_m^* \ d\tau \end{array}\right] \qquad (6.26)$$

MUNAVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11.
ERNAKULAM

എന്നീ 6 മട്രിക്സ് അംഗങ്ങളിൽ ഒരെണ്ണമെങ്കിലും പൂജ്യമല്ലാതിരുന്നാൽ മാത്രമേ $n \longrightarrow m$ എന്ന സംക്രമണം ഒരു കമ്പന രാമൻ രേഖയെ സൃഷ്ടിക്കുകയുള്ളൂ. തന്മാത്ര കമ്പനം നടത്തുമ്പോഴും ധ്രുവണക്ഷമതയ്ക്ക് വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നതിനാൽ

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ_k}\right) Q_k + \cdots\cdots \qquad (6.27)$$

എന്ന ശ്രേണി ഉപയോഗിച്ച് α യുടെ മൂല്യം കാണിക്കാൻ സാധിക്കും. ഈ മൂല്യം 6.25-ാം സമീകരണത്തിൽ ഉൾക്കൊള്ളിച്ച് കമ്പന സെലക്ഷൻ നിയമം കണ്ടുപിടിക്കാം. അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ട് കമ്പന സ്തരങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള സംക്രമണം മാത്രമേ ഇൻഫ്രാറെഡിലേതു പോലെ തന്നെ രാമനിലും അനുവദനീയമായിട്ടുള്ളൂ. അതായത്

$$\triangle v = \pm 1$$

എന്നാൽ ഘൂർണന സെലക്ഷൻ നിയമം ഇൻഫ്രാറെഡിനേതിൽ നിന്നു വ്യത്യസ്തമാണ് രാമൻ പ്രഭാവത്തിൽ.

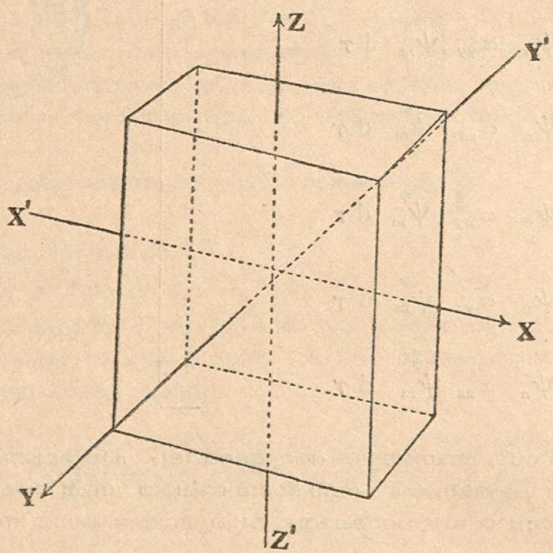
$$\triangle J = 0, \pm 1, \pm 2$$

എന്ന് രാമൻ പ്രഭാവത്തിലെ ഘൂർണന സെലക്ഷൻ നിയമം സൂചിപ്പിക്കാം. ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയാകട്ടെ $\triangle J = 0, \pm 2$ എന്നീ J മാറ്റങ്ങൾ മാത്രമേ അനുവദനീയങ്ങളായിട്ടുള്ളൂ.

6.8 രാമൻ രേഖകളുടെ ധ്രുവണം

റെയ്ലി പ്രകീർണനത്തിലെന്നതുപോലെ രാമൻ രേഖകളും പലപ്പോഴും ഭാഗിക ധ്രുവണമുള്ളവയായിരിക്കും. തന്മാത്രകളുടെ ഘടന നിർണയിക്കുന്നതിന് അവയുടെ ധ്രുവണക്ഷമത വളരെ സഹായകമാണ്. ഒരു രാമൻ രേഖയുടെ ധ്രുവണം അതിന്റെ

അസമദിശക (anisotropic) സ്വഭാവത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ഒരു രേഖ എത്രമാത്രം ധ്രുവിതമാണെന്നറിയുന്നതിന് അതിന്റെ വിധ്രുവണാങ്കം അളന്നു കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടതാണ്.



ചിത്രം 6.5

6.5–ാം ചിത്രത്തിൽ X, Y, Z എന്നു മൂന്നു ലംബ അക്ഷങ്ങളും കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ധ്രുവിതമല്ലാത്ത ആപതന രശ്മികളുടെ ദിശ O X′ എന്നിരിക്കട്ടെ. രാമൻ രേഖകളെ Z Y′ Z′ പ്രതലത്തിൽക്കൂടി നോക്കുന്നുവെന്നു സങ്കൽപ്പിക്കുക. ആപതന രശ്മികളും ധ്രുവിതമല്ലെങ്കിലും, അവ തന്മാത്രയുമായി അന്യോന്യക്രിയനടത്തി പ്രകീർണരശ്മികളായി പുറത്തു വരുമ്പോൾ വ്യത്യസ്ത അളവിൽ ധ്രുവിതങ്ങളായിത്തീരുന്നു. X′ Y X Y′ പ്രതലത്തിനു ലംബമായി ധ്രുവിതമായ വികിരണത്തിന്റെ തീവ്രത i എന്നും, ഇതേ പ്രതലത്തിനു സമാന്തരമായി ധ്രുവിതമായ വികിരണത്തിന്റെ തീവ്രത I എന്നും സൂചിപ്പിക്കുന്നതായാൽ $\left(\frac{i}{I}\right)$ എന്ന അനുപാത സംഖ്യയെ വിധ്രുവണാങ്കം എന്നു പറയുന്നു. ρ എന്ന പ്രതീകം കൊണ്ടാണ് വിധ്രുവണാങ്കം സൂചിപ്പിക്കാറുള്ളത്. ധ്രുവിതമല്ലാത്ത ആപതന രശ്മികളും ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ റെയ്ലി രേഖയുടെ വിധ്രുവണാങ്കം

$$\rho = \frac{6\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)^2}{45\left(\alpha^s\right)^2 + 7\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)^2} \qquad (6.28)$$

എന്നും രാമൻ രേഖയുടേതു

$$\rho = \frac{6\left(\frac{\partial\alpha'}{\partial q}\right)^2}{45\left(\alpha^{s'}\right)^2 + 7\left(\frac{\partial\alpha'}{\partial q}\right)^2} \qquad (6.29)$$

എന്നും തെളിയിക്കാൻ കഴിയും. (ഇവിടെ ' എന്ന ചിഹ്നം അവകലജത്തെ കുറിക്കുന്നു.)

ഇതിൽനിന്നു് ഗോളീയ സിമടിയുള്ളപ്പോൾ ($\alpha^{s'} = 0$) റെയ്ലി രേഖയുടെ വിധ്രുവണാങ്കം പൂജ്യമാണെന്നു് കിട്ടുന്നു. അതായതു് റെയ്ലിരേഖ പൂർണമായും ധ്രുവിതമായിരിക്കും. ρ–യുടെ ഏറ്റവും ഉയർന്ന മൂല്യം $\frac{6}{7}$ (= 0.857) ആയിരിക്കും. രാമൻ പ്രകീർണനത്തിൽ $\alpha^{a'} = 0$ വും $\alpha^{s'}$ ധനസംഖ്യയുമാകയാൽ $\rho = 0$ ആണു്. $\alpha^{s'} = 0$ വും, $\alpha^{a'}$ ധനസംഖ്യയുമാകുമ്പോൾ $\rho = \frac{6}{7}$. അതായതു് പ്രസ്ഥത രേഖ പൂർണമായും വിധ്രുവിതമാണു്. ρ–യുടെ മൂല്യം പൂജ്യത്തിനും $\frac{6}{7}$ നും ഇടയിൽ വരുന്ന രേഖകളെല്ലാം ഭാഗിക ധ്രുവിതങ്ങളാണു്.

6.9 ഇൻഫ്രാറെഡ് അവശോഷണവും രാമൻ പ്രഭാവവും

ഒരു തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന രാമൻരേഖകൾക്കും കമ്പന രാമൻരേഖകൾക്കും അതിന്റെ വിദൂര, സമീപ ഇൻഫ്രാറെഡ് അവശോഷണ സ്പെക്ട്രങ്ങളുമായി ചില സാമ്യങ്ങളും വ്യത്യാസങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും. തന്മാത്ര ഒരു ഘൂർണന സ്തരത്തിൽനിന്നോ കമ്പന സ്തരത്തിൽനിന്നോ വേറൊന്നിലേക്കു് മാറുന്നതിനാവശ്യമായ ഊർജം അവശോഷണം ചെയ്യുമ്പോഴാണു് ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുന്നതു്. ഇപ്രകാരം സംഭവിക്കുന്നതിനു് സന്തതസ്വഭാവമുള്ള വികിരണം തന്നെ ഉപയോഗിക്കേണ്ടി വരും. എന്നാൽ രാമൻ രേഖകളും ലഭിക്കുന്നതിനു് ഏകവർണ പ്രകാശം കൂടിയേ കഴിയൂ. താത്വികമായി ഏതാവൃത്തിയുള്ള പ്രകാശവും രാമൻസ്പെക്ട്രമുണ്ടാക്കുന്നതാണു്. ഇതിനപവാദമേ രണ്ടു പ്രാഥമികങ്ങൾക്കും പ്രത്യേകം സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളാണുള്ളതു്. സ്ഥിര ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമുള്ള തന്മാത്രകൾക്കു മാത്രമേ ഘൂർണന ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രമുണ്ടാകൂ. പക്ഷേ, ധ്രുവണക്ഷമതയുടെ വ്യത്യാസംകൊണ്ടാണു് രാമൻ പ്രഭാവമുണ്ടാകുന്നതു്. അസമദിശക തന്മാത്രകൾക്കെല്ലാം ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രമുണ്ടാകും. H_2, O_2, N_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകൾക്കു സ്ഥിര ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമില്ലാത്തതിനാൽ അവയൊന്നും തന്നെ ഘൂർണന ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രമുണ്ടാക്കുന്നില്ലെങ്കിലും, അവയുടെ പ്രകാശകീയ അസമദിശകത (optical anisotropy) മുഖാന്തരം രാമൻ രേഖകളെ തരുന്നതാണു്. ഇതിനപവാദമേ CO_2, CS_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളുടെ സിമടികം കമ്പനങ്ങൾകൊണ്ടു് ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനു വ്യത്യാസമുണ്ടാകാത്തതിനാൽ പ്രസ്തുത കമ്പനങ്ങൾക്കു് ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ക്രിയാശീലമില്ല. പക്ഷേ ഇവ ധ്രുവണ ക്ഷമതയ്ക്കു് വ്യത്യാസമുണ്ടാക്കുന്നതു കൊണ്ടു് രാമൻ ക്രിയാശീലമുള്ളവ ആയിരിക്കും. പലപ്പോഴും ഇൻഫ്രാറെഡും രാമനും അനുപൂരക സ്വഭാവങ്ങളും (complementary features) പ്രദർശിപ്പിക്കുന്നതായി കാണാം.

6.10 ശുദ്ധഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം

വാതകങ്ങളിൽ നിന്നുള്ള പ്രകീർണ രശ്മികളും വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളുടെ സഹായത്തോടെ പരിശോധിച്ചാൽ, റെയ്ലിരേഖയുടെ ഇരുവശങ്ങളിലുമായി അതിനോടൊട്ടിച്ചേർന്ന അനേകം ഘൂർണന രാമൻ രേഖകളും നിരീക്ഷിക്കാൻ

കഴിയും. സാധാരണ ഗതിയിൽ റെയ്ലി രേഖ വളരെ തീവ്രവും പൃഥുല (broad) വും ആയിരിക്കുന്നതുകൊണ്ട് ഘൂർണന രാമൻരേഖകൾ അതിന്റെ പശ്ചാത്തല ത്തിൽ വളരെ അവ്യക്തമായിപ്പോകാനിടയുണ്ട്. അതുകൊണ്ട് ഏതെങ്കിലും വിധ ത്തിൽ റെയ്ലി രേഖയുടെ തീവ്രത കുറച്ചാൽ മാത്രമേ ഘൂർണന രേഖകളെപ്പറ്റി പഠിക്കാൻ കഴിയൂ. പ്രകാശം തടഞ്ഞു നിർത്തുന്ന ഫിൽട്ടറുകൾ (filters) ഉപയോഗി ക്കുകയാണ് ഇതിനു ഫലപ്രദമായൊരു പോംവഴി. മെർക്കറി ആർക്കിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന 2537 Å തരംഗ ദൈർഘ്യമുള്ള അനുനാദവികിരണം (resonance radiation) പ്രകീർണനത്തിനുപയോഗിച്ച ശേഷം, പ്രകീർണരശ്മികളുടെ പാതയിൽ രസബാഷ്പം വച്ചിരുന്നാൽ, രസബാഷ്പം 2537 Å രേഖയെ പൂർണമായി അവശോഷണം ചെയ്യും. ഇതിന്റെ ഫലമായി സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിലേക്ക് കടക്കുന്ന പ്രകീർണ പ്രകാ ശത്തിൽ നിന്നു റെയ്ലി രേഖ പാടേ അപ്രത്യക്ഷമാകുന്നു. അതേസമയം 2537 Å രേഖ യുടെ ഇരുവശത്തുമായി കിടക്കുന്ന ഘൂർണന രാമൻരേഖകളെ രസബാഷ്പം അവശോ ഷണം ചെയ്യാത്തതിനാൽ ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിൽ ഘൂർണന രാമൻ രേഖകൾ വ്യക്തമായി പതിയുന്നു.

ഒരു തന്മാത്ര ഘൂർണനം ചെയ്യുമ്പോൾ ഏതെങ്കിലും രീതിയിൽ ധ്രുവണക്ഷമതക്ക വ്യത്യാസം ഉണ്ടാകുന്നെങ്കിൽ മാത്രമേ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുകയുള്ളൂ. ഘൂർണന ഫലമായുണ്ടാകുന്ന ധ്രുവണ ക്ഷമതയുടെ വ്യത്യാസം $\triangle \alpha_R$ എന്നു സൂചി പ്പിച്ചാൽ

$$\triangle \alpha_R = \triangle \overset{s}{\alpha}_R + \triangle \overset{a}{\alpha}_R \qquad (6.30)$$

ഇവിടെ $\overset{s}{\alpha}$, $\overset{a}{\alpha}$ എന്നിവ ധ്രുവണ ടെൻസറിന്റെ സമമിതവും, പ്രതിസമമിതവു മായ ഭാഗങ്ങളാണ്.

$$\overset{s}{\alpha} = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right)$$

എന്നും നമുക്കറിയാം. x, y, z എന്ന പ്രധാന അക്ഷങ്ങളിലുള്ള ധ്രുവണക്ഷമതയുടെ ഘടകങ്ങളുടെ തുക നിശ്ചര (invariant) മായതിനാൽ ഘൂർണനം കൊണ്ട് $\overset{s}{\alpha}$ ന വ്യ ത്യാസമുണ്ടാവുകയില്ല. അതായതു്

$$\triangle \overset{s}{\alpha}_R = 0.$$

$\triangle \overset{a}{\alpha}_R$ യുടെ മൂല്യം പൂജ്യമല്ലാതിരിക്കുന്നെങ്കിൽ മാത്രമേ ഘൂർണ രാമൻ സ്പെക്ട്രം പ്രതീക്ഷിക്കേണ്ടതുള്ളൂ എന്നു ഇതിൽ നിന്നു ഊഹിക്കാം. അതുകൊണ്ട് അസമദിശക (anisotropic) തന്മാത്രകൾക്കു മാത്രമേ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാകൂ. CH_4, CCl_4, SF_6 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകൾക്ക് ഗോളീയ സിമടി ഉള്ളതിനാൽ അവക്കൊന്നും ഘൂർണന രാമൻ രേഖകൾ കിട്ടുന്നതല്ല. നേരേമറിച്ച് രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്കാകട്ടെ.

$\triangle \overset{a}{\alpha}_R$ – യുടെ മൂല്യം താരതമ്യേന കൂടുതലായിരിക്കുന്നതുകൊണ്ട് വ്യക്തമായ ഘൂർണന രാമൻ രേഖകൾ പ്രതീക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്.

ഘൂർണന സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളും $\triangle J = 0, \pm 1, \pm 2$ ആണെന്നു നാം പറഞ്ഞു കഴിഞ്ഞു. രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്ക് $\triangle J = 0, \pm 2$ എന്നീ മാറ്റങ്ങളും മാത്രമേ അനുവദനീയമായിട്ടുള്ളൂ. അവയിൽ $\triangle J = 0$ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നതു് റെയ്ലി രേഖയേത്തന്നെയാണു്. ഒരു ദ്വഘൂർണനകാരിയുടെ ടേംമൂല്യം

$$F(J) = BJ(J+1) \tag{6.31}$$

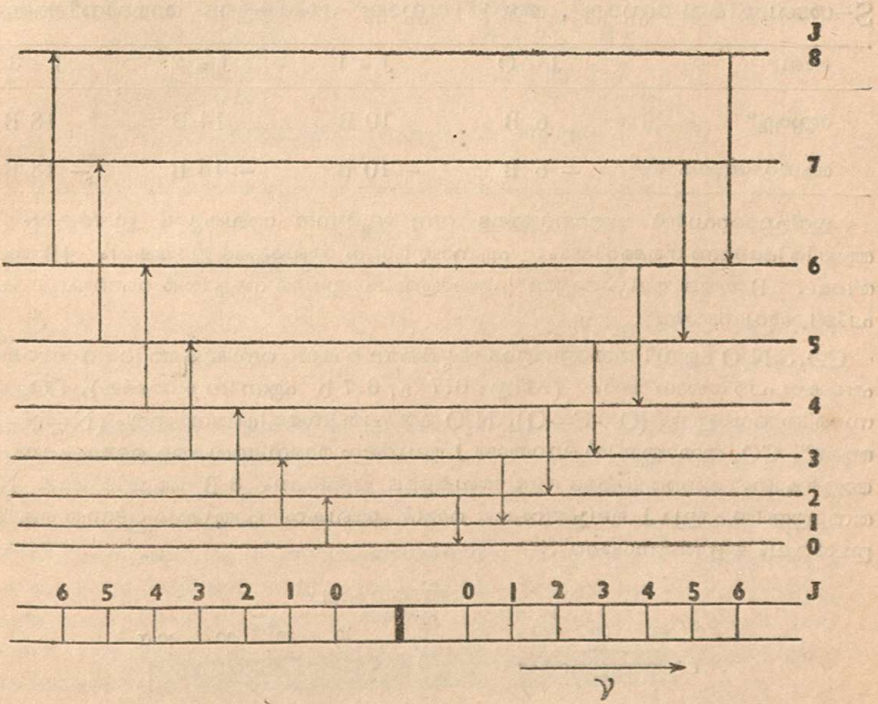
ഇവിടെ $\triangle J = +2$ എന്നു കണക്കാക്കിയാൽ

$$F(J+2) - F(J) = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) \tag{6.32}$$

അതായതു്

$$\triangle \nu = 2B(2J+3) \tag{6.33}$$

$F(J+2) - F(J) = \triangle \nu$ എന്നതു് രാമൻ ആവൃത്തി നീക്കമാണു്*. J സ്ഥരത്തിൽ നിന്നു് (J + 2) സ്ഥരത്തിലേയ്ക്കു്



ചിത്രം 6.6

രേഖീയ തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനസ്ഥരങ്ങളും സ്പെക്ടവും

* റെയ്ലി രേഖയും രാമൻ രേഖയും തമ്മിലുള്ള ആവൃത്തി വ്യത്യാസമാണു് $\triangle \nu$. സ്റ്റോക്സ് രേഖകൾക്കു റെയ്ലി രേഖയെക്കാൾ ആവൃത്തി കുറവും, ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖകൾക്കു കൂടുതലുമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു് സ്റ്റോക്സ് രേഖകൾക്കു് $\triangle \nu = \nu_{\text{റെയ്ലി}} - \nu_{\text{രാമൻ}}$ ധനസംഖ്യയും, ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖകൾക്കു് ഋണസംഖ്യയുമായിരിക്കും.

ഉണ്ടാകുന്ന സംക്രമണം സ്റ്റോക്സ് രേഖകളേയും, $(J + 2)$ സ്ഥരത്തിൽ നിന്ന് J സ്ഥരത്തിലേയ്ക്കുള്ള സംക്രമണം ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖകളേയും പ്രതിനിധികരിക്കുന്നു. $J' > J''$ എന്നു സങ്കല്പിക്കുമ്പോൾ $\triangle J$ ധനസംഖ്യയായി മാത്രം കരുതിയാൽ മതി.

$\triangle J = 2$ ആയി വരുന്ന ഘൂർണന രാമൻ രേഖകളാണ് ഒരു രേഖീയ തന്മാത്രയുണ്ടാക്കുന്നത്. ഇവയെ മൊത്തത്തിൽ S- ശാഖ എന്നു പറയുന്നു. ചിത്രം 6.6-ൽ ഒരു രേഖീയ തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനസ്ഥരങ്ങളും രാമൻ സംക്രമണങ്ങളും കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. S- ശാഖയിലുള്ള രേഖകളുടെ രാമൻ നീക്കങ്ങൾ (Raman shifts) 1-ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1

S-ശാഖയിലെ സ്റ്റോക്സ്, ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖകളുടെ രാമൻനീക്കങ്ങൾ

രേഖ	J = O	J = 1	J = 2	J = 3
സ്റ്റോക്സ്	6 B	10 B	14 B	18 B
ആൻറിസ്റ്റോക്സ്	− 6 B	− 10 B	− 14 B	− 18 B

ഇൻഫ്രാറെഡിൽ അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ട് ഘൂർണന രേഖകളുടെ ഇടയകലം 2B ആയിരിക്കുമെന്നു നമുക്കറിയാം. എന്നാൽ രാമൻ രേഖകളുടെ ഇടയകലം 4B ആയിരിക്കും. B-യുടെ മൂല്യം അളന്ന് തന്മാത്രയുടെ ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്.

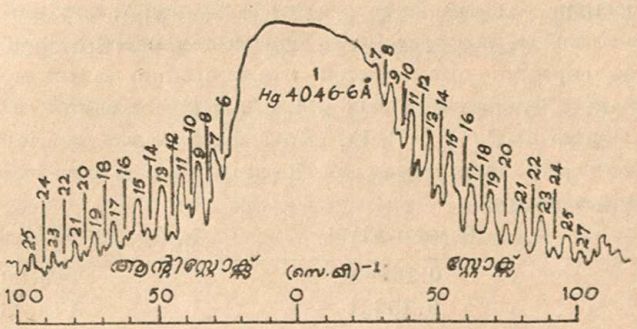
CO_2, N_2O എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൻറെ സവിശേഷതകളും പരിശോധിക്കാം (ചിത്രം 6.7 a, 6.7 b എന്നിവ നോക്കുക). CO_2 ഒരു സമമിത തന്മാത്രയും (O—C—O), N_2O ഒരു പ്രതിസമമിത തന്മാത്രയും (N—N—O) ആണ്. CO_2 തന്മാത്രയിൽ ഒറ്റയായ J മൂല്യങ്ങളും രാമൻ രേഖകളെ ഉണ്ടാക്കുകയില്ല. അതുകൊണ്ട് അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ട് രേഖകളുടെ ഇടയകലം 8 B ആയിരിക്കും. NO_2 തന്മാത്രയിൽ എല്ലാ J മൂല്യങ്ങൾക്കും രാമൻ രേഖകളും പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നതു കൊണ്ട് ഇടയകലം 4 B തന്നെയാണ്.



(ചിത്രം 6.7)

CO_2, N_2O തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണനരാമൻ സ്പെക്ട്രം

ഫ്ളൂറിൻ (F_2) തന്മാത്രയുടെ ശുദ്ധ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം ആൻഡ്രിചക്ക് (Andrychuk) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ നിരീക്ഷിക്കയുണ്ടായി. മെർക്കറി ആർക്കിൽനിന്നു കിട്ടുന്ന 4048 Å രേഖ പ്രകീർണനത്തിനുപയോഗിക്കുമ്പോഴം കിട്ടുന്ന ഘൂർണരാമൻ രേഖകളുടെ ഫോട്ടോ മീറ്റർ അഭിലേഖം ചിത്രം 6.8 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. രേഖകളുടെ ഇടയകലത്തിൽ നിന്നു $B = 0.8828$ (സെ മീ)$^{-1}$ ആണെന്നു ആൻഡ്രിചക് കണ്ടുപിടിച്ചു. ഇതുപ്രകാരം F–F ദൈർഘ്യം 1.417 Å എന്നു ലഭിക്കും.



ചിത്രം 6.8

F_2 തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം

H_2, O_2, N_2, HCl, CO_2, CS_2, C_2H_2, C_3O_2, C_2N_2 തുടങ്ങിയ അനവധി രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ ശുദ്ധഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം വിവിധ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ പരിശോധിച്ചിട്ടുണ്ട്.

രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ ശുദ്ധഘൂർണന രാമൻസ്പെക്ട്രം പഠിക്കുന്നതിനെളുപ്പമാണെങ്കിലും അരേഖീയ തന്മാത്രകളുടെ സ്ഥിതി ഇതിൽ നിന്നു വ്യത്യസ്തമാണ്. അവയുടെ ഘൂർണ ഊർജം K എന്ന കവാണ്ടം സംഖ്യയേക്കൂടി ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ഒരു സിമട്രിക് ടോപ് തന്മാത്ര, സിമട്രി അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി ഘൂർണനം നടത്തുമ്പോഴം ധ്രുവണ ക്ഷമതയ്ക്കു വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നില്ല. അതുകൊണ്ട് പ്രസ്തുത ഘൂർണനം രാമൻ സ്പെക്ട്രമുണ്ടാക്കുന്നില്ല. പക്ഷേ സിമട്രി അക്ഷത്തിനു ലംബമായിട്ടുള്ള അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി നടത്തുന്ന ഘൂർണനം രാമൻ സ്പെക്ട്രം സൃഷ്ടിക്കാൻ കഴിവുള്ളതാണ്. സിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ ഘൂർണനോർജം താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന വിധത്തിലെഴുതാം.

$$E_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I_B} + \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)\frac{h^2 K^2}{8\pi^2} \qquad (6.34)$$

J യുടെ സിമട്രി അക്ഷത്തിന്മേലുള്ള ഘടകമാണ് K. സിമട്രിക് ടോപ്പിനെ സംബന്ധിച്ച് രാമൻ പ്രഭാവത്തിന്റെ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ

$$\Delta J = 0, \pm 1 \pm 2$$
$$\Delta K = 0$$

എന്നത് കാണാവുന്നതാണ്. ഇവയിൽ $\triangle J = 0$, റെയ്ലി രേഖയേയാണ് കുറിക്കുന്നത്.

$\triangle J = J' - J''$ എന്ന നിർവചിച്ചിട്ടുള്ള സ്ഥിതിക്ക് + മൂല്യം മാത്രം കണക്കിലെടുത്താൽ മതിയാകും. അതുകൊണ്ട് $\triangle J = +1, +2$ എന്നിവ ഘൂർണന രാമൻ രേഖകളെ ഉണ്ടാക്കുന്നു. $\triangle J = +1$ ആയ രേഖകളെ R ശാഖ എന്നും, $+2$ ആയവയെ S ശാഖയെന്നും വിളിക്കാം.

വളരെ കുറച്ച് സിമട്രിക് ടോപ്പുകളുടെ മാത്രമേ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം ഇതുവരെ പഠനം അപഗ്രഥനം ചെയ്യപ്പെട്ടിട്ടുള്ളൂ. ലിവിസ് (Lewis), ഹൗസ്റ്റൺ (Houston) എന്നിവർ അമോണിയ തന്മാത്രയുടേയും, സ്റ്റോയിഷെഫ് (Stoicheff) ബൻസീൻ തന്മാത്രയുടേയും ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ ശുദ്ധഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നും കണക്കാക്കിയിട്ടുണ്ടെന്നുള്ള കാര്യം പ്രത്യേകം പ്രസ്താവ്യമാണ്.

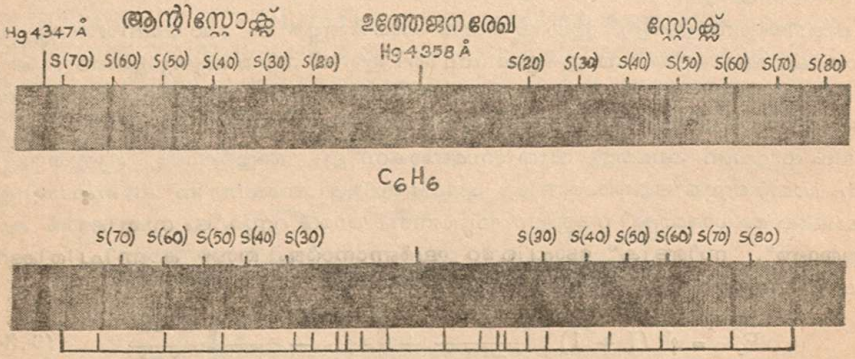
6.9–ാം ചിത്രത്തിൽ C_6H_6, C_6D_6 എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ ശുദ്ധഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയുടെ B–മൂല്യങ്ങളും, ജഡത്വ ആഘൂർണമായ I_B –യും താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

തന്മാത്ര	B (സെ മീ)$^{-1}$	I_B ($\times 10^{-40}$) ഗ്രാം (സെ മീ)^2
C_6H_6	0.18960	147.59
C_6D_6	0.15681	178.45

C – C, C – H, C – D ദൈർഘ്യങ്ങളെ യഥാക്രമം r_{CC}, r_{CH}, r_{CD} എന്നും കാർബൺ, ഹൈഡ്രജൻ, ഡ്യൂറീറിയം പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനം യഥാക്രമം m_C, m_H, m_D എന്നും സൂചിപ്പിച്ചാൽ

C_6H_6 ന്

$$I_B = 3\,[m_C\, r_{CC}^2 + m_H\,(r_{CH} + r_{CC})^2] \qquad (6.35)$$



ചിത്രം 6.9

C_6H_6, C_6D_6 തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം

$C_6 D_6$ നു

$$I_B = 3 [m_C r_{CC}^2 + m_D (r_{CD} + r_{CC})^2] \quad (6.36)$$

$r_{CH} = r_{CD}$ ആകയാൽ ഈ രണ്ടു സമവാക്യങ്ങളിൽ നിന്നു

$$r_{CC} = 1.397 \text{ Å}$$ എന്നും

$$r_{CH} = r_{CD} = 1.084 \text{ Å}$$

എന്നും കിട്ടുന്നു.

അസിമടിക് ടോപ്പുകളിൽ എതിലീൻ തന്മാത്രയുടെ ശ്രദ്ധാപൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം മാത്രമേ വിശദമായി അപഗ്രഥനം ചെയ്യപ്പെട്ടിട്ടുള്ളൂ.

6.11 ദ്വി–അണുക തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനരാമൻസ്പെക്ട്രം

കമ്പന ഫലമായി എല്ലാ ദ്വി–അണുക തന്മാത്രകളുടേയും ധ്രുവണക്ഷമത വ്യത്യാസപ്പെടുന്നതുകൊണ്ടു് ഏതു് ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയും കമ്പനരാമൻ രേഖ ഉണ്ടാക്കുന്നതാണു്. ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയെ ഒരു സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയായി കണക്കാക്കിയാൽ, കമ്പന ഊർജം

$$E_v = hc\omega \left(v + \tfrac{1}{2}\right) \quad (6.37)$$

ഇവിടെ ω = കമ്പന തരംഗ സംഖ്യയാണു്. കമ്പനകാണ്ഡം സംഖ്യ (v) ക്കു് 0, 1, 2, 3.....എന്നിങ്ങനെ മൂല്യം സ്വീകരിക്കാവുന്നതാണു്. കമ്പന സെലക്ഷൻ നിയമം $\triangle v = \pm 1$ ആണെങ്കിലും, സാധാരണമായി $\triangle v = +1$ ആയ സംക്രമണങ്ങളേ രാമൻ രേഖയുണ്ടാക്കാറുള്ളൂ. കമ്പനോർജ വ്യത്യാസം

$$\triangle E_v = E_{v'} - E_{v''}$$

$$= hc\omega (v' + \tfrac{1}{2}) - (v'' + \tfrac{1}{2}) hc\omega$$

$\triangle v = +1$ എങ്കിൽ

$$\triangle E_v = hc\omega.$$

റെയ്ലി രേഖയും രാമൻ രേഖയും തമ്മിലുള്ള ആവൃത്തി വ്യത്യാസം കമ്പന ആവൃത്തിക്കു തുല്യമായതിനാൽ $\omega = \triangle \nu$ എന്നു ലഭിക്കുന്നു. രാമൻ രേഖയുടെ ആവൃത്തി നിശ്ചയിച്ചു കഴിഞ്ഞാൽ തന്മാത്രയുടെ കമ്പന ആവൃത്തി കണക്കാക്കാൻ കഴിയുമെന്നു് ഇതിൽ നിന്നു വ്യക്തമാണല്ലോ.

താണ താപനിലയിൽ ഭൂരിപക്ഷം തന്മാത്രകളും $v = 0$ സ്ഥാനത്തിലായിരിക്കും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതു്. അതുകൊണ്ടു് സ്റ്റോക്സ് രേഖയ്ക്കു് ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖയെ അപേക്ഷിച്ചു് തീവ്രത കൂടുതലായിരിക്കും. മിക്ക ദ്വി അണുക തന്മാത്രകൾക്കും ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖ അല്പംപോലും കാണാൻ സാധിക്കാറില്ല.

കമ്പന പൂർണന പ്രക്രിയകൾ ഒരു തന്മാത്രയിൽ ഒരേ സമയം തന്നെ നടക്കാൻ സാധ്യതയുള്ളതുകൊണ്ടു് കമ്പനരേഖക്കു് പൂർണന സൂക്ഷ്മഘടന കൂടി ഉണ്ടാകാറുണ്ടു്. HCl തന്മാത്രയുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചാൽ ഈ വാസ്തവം വെളിവാകുന്നതാണു്.

ഒരു അരേഖീയ തന്മാത്രയുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിനു് $\triangle J = 0, \pm 1, \pm 2$ എന്നീ J മാറ്റങ്ങളും അനുവദനീയമാകയാൽ അതിന്റെ കമ്പന ബാൻഡിനു് രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൽ 5 ഘൂർണന ശാഖകളുണ്ടാകും.

അവ:

$\triangle J = -2 \longrightarrow$ O — ശാഖ
$\triangle J = -1 \longrightarrow$ P — ശാഖ
$\triangle J = 0 \longrightarrow$ Q — ശാഖ
$\triangle J = +1 \longrightarrow$ R — ശാഖ
$\triangle J = +2 \longrightarrow$ S — ശാഖ

കമ്പന ഘൂർണന ഊർജങ്ങളും തമ്മിൽ കൂട്ടാമെന്ന സങ്കല്പിച്ചാൽ

$$E_{v_r} = E_v + E_r$$

അതുകൊണ്ടു് ഒരു കമ്പന ഘൂർണനസംക്രമണത്തിന്റെ രാമൻ ആവൃത്തി നീക്കം

$$\triangle \nu = \triangle \nu_0 + B\,[J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (6.38)$$

എന്ന സമീകരണം കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം.

ഇവിടെ $\triangle \nu_0$, കമ്പനം കൊണ്ടു മാത്രം ഉണ്ടാകുന്ന രാമൻ നീക്കമാണു്.* രേഖീയ തന്മാത്രയുടെ S, O, Q എന്നീ ശാഖകളുടെ ഘൂർണന ഘടന താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന രീതിയിലെഴുതാം.

S- ശാഖ $J' = J'' + 2$

$$\triangle \nu_S = +\nu_0 + 6B + 4B J'' \qquad (6.39)$$

O- ശാഖ $J' = J'' - 2$

$$\triangle \nu_O = +\nu_0 + 2B - 4B J'' \qquad (6.40)$$

Q- ശാഖ $J' = J''$

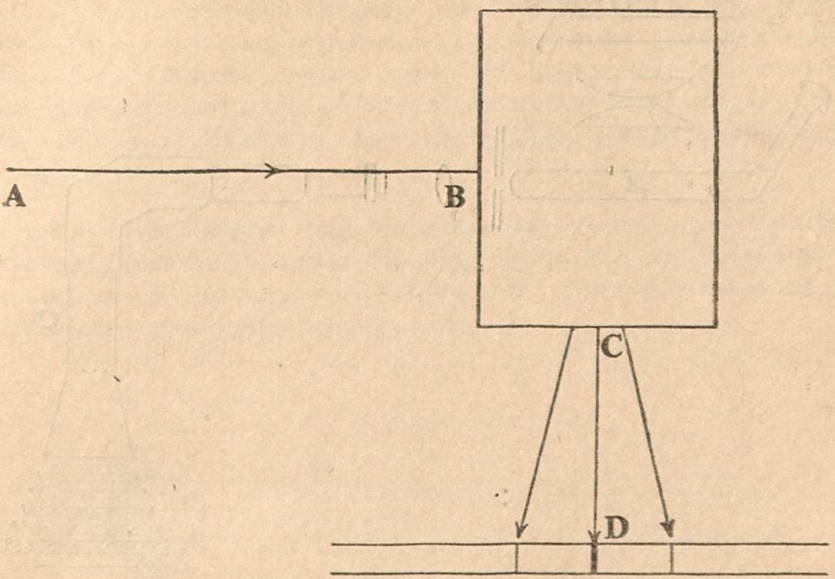
$$\triangle \nu_Q = +\nu_0 \qquad (6.41)$$

രേഖീയ തന്മാത്രകളിൽ S, O ശാഖകൾക്കു് Q- ശാഖയെ അപേക്ഷിച്ചു് തീവ്രത വളരെ കുറവായിട്ടാണു് കണ്ടുവരാറുള്ളതു്. റാസെറ്റി (Rasetti) H_2 തന്മാത്രയുടേയും ആൻഡ്രിചക് HCl തന്മാത്രയുടേയും മൂന്നു ഘൂർണന ശാഖകളേയും നിരീക്ഷിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

6.12 രാമൻ പ്രഭാവം—പരീക്ഷണോപാധികൾ

$\bar{\nu}$ ആവൃത്തിയുള്ള ഏകവർണ പ്രകാശം പ്രകീർണന മാധ്യമത്തിലേയ്ക്കു തിരിച്ചുവിട്ടതിനുശേഷം, ആപതന ദിശയ്ക്കു ലംബമായിട്ടാണു് സാധാരണയായി രാമൻ രേഖകളും നിരീക്ഷിക്കപ്പെടുന്നതു് (ചിത്രം 6.10 നോക്കുക). സാധാരണയായി ദൃശ്യസ്പെക്ട്ര മേഖലയിലോ അൾട്രാ വയലറ്റിലുള്ളതോ ആയ ഒരു തീവ്രപ്രകാശ ധാരയാണു് പ്രകീർണനത്തിനുപയോഗിക്കുന്നതു് (ചിത്രത്തിൽ AB). AB—യ്ക്കു ലംബമായ

* സംക്രമണം നടക്കുന്ന രണ്ടു കമ്പനസ്ഥരങ്ങൾക്കും ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ ഒരുപോലെയായിരിക്കുമ്പോൾ മാത്രമെ 6.38 സമവാക്യം പൂർണമായും ശരിയാകൂ എന്നോർക്കേണ്ടതാണു്.

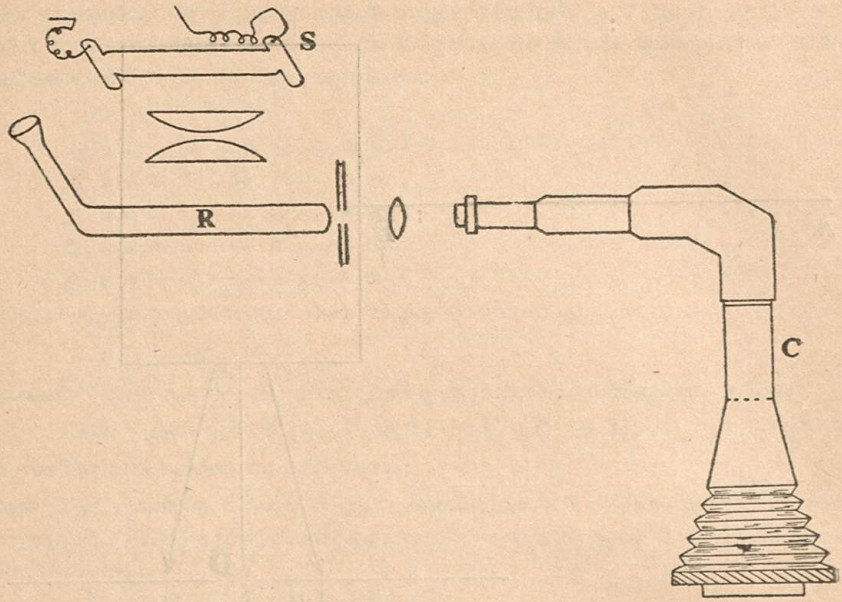


ചിത്രം 6.10

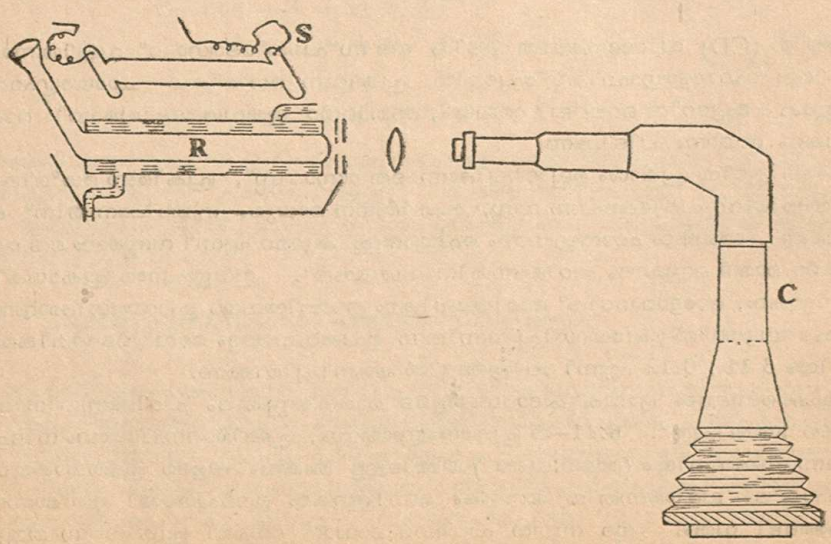
ദിശയിൽ (CD) വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ ഒരു സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫ് വച്ചിരുന്നാൽ, അതിലെ ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിൽ പ്രകീർണ രശ്മികളും ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യാം. പ്ലേറ്റിൽ റെയ്ലി രേഖയും, അതിന്റെ ഇരുവശങ്ങളിലുമായി രാമൻ രേഖകളും സ്ഥാനം പിടിക്കുന്നു.

ശക്തികൂടിയ പ്രകാശം ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്ന ഒരു സ്രോതസ്സ്, പ്രകീർണ രശ്മികളെ തരംതിരിക്കുന്ന പരിക്ഷേപണ വസ്തു, പ്രകീർണന മാധ്യമം സൂക്ഷിക്കുന്നതിനു് ഒരു സംഭരണി, രേഖകളും ഛായാഗ്രഹണം ചെയ്യാനുള്ള ക്യാമറ എന്നീ വസ്തുക്കളും ഒരു വസ്തുവിന്റെ രാമൻ സ്പെക്ട്രം പഠിക്കുന്നതിനാവശ്യമാണു്. ഇവയ്ക്കുപുറമേ പ്രകാശകീയ ഫിൽട്ടറുകളും, ഓട്ടോമാറ്റിക് അഭിലേഖികളും തുടങ്ങിയവയും ഉപയോഗിക്കാറുണ്ടു്. പ്രാരംഭ ഘട്ടത്തിൽ ഉപയോഗിച്ച വന്നിരുന്ന ഉപകരണങ്ങളും അവയുടെ ക്രമീകരണ രീതിയും 6.11 , 6.12 എന്നീ ചിത്രങ്ങളിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഈ ഉപകരണങ്ങളും ദ്രാവക പദാർഥങ്ങളുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രം പഠിക്കുന്നതിനാണു് കൂടുതൽ യോജിച്ചതു്. 6.11–ൽ പ്രകാശസ്രോതസ്സും, പ്രകീർണനപദാർഥം നിറച്ചിരിക്കുന്ന സംഭരണിയും (രാമൻ ട്യൂബ്) തമ്മിലുള്ള അകലം വളരെ കൂടുതലാകയാൽ സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുന്നതിനു് അനേകം മണിക്കൂറുകൾ തുടർച്ചയായി ഉത്സോസനം നടത്തേണ്ടി വരും. ഈ ന്യൂനത പരിഹരിക്കുവാൻ വേണ്ടി പ്രകാശസ്രോതസ്സു്, രാമൻ ട്യൂബിനോടു ചേർത്തു വയ്ക്കുന്നതു നന്നായിരിക്കുമെന്നു് വുഡ് (Wood) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ നിർദ്ദേശിച്ചു (ചിത്രം 6.12). പക്ഷേ ഇങ്ങനെ ചെയ്യുമ്പോൾ ദ്രാവകം



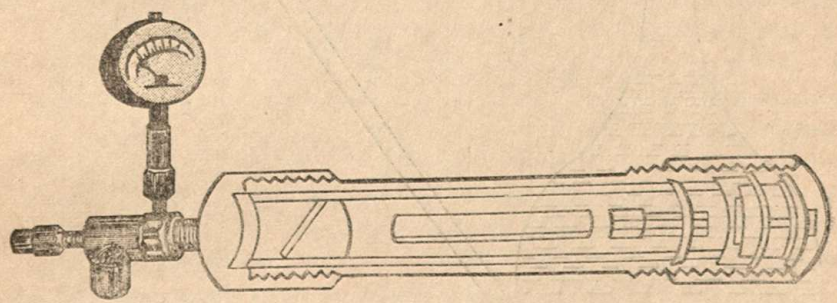
ചിത്രം 6.11



ചിത്രം 6.12

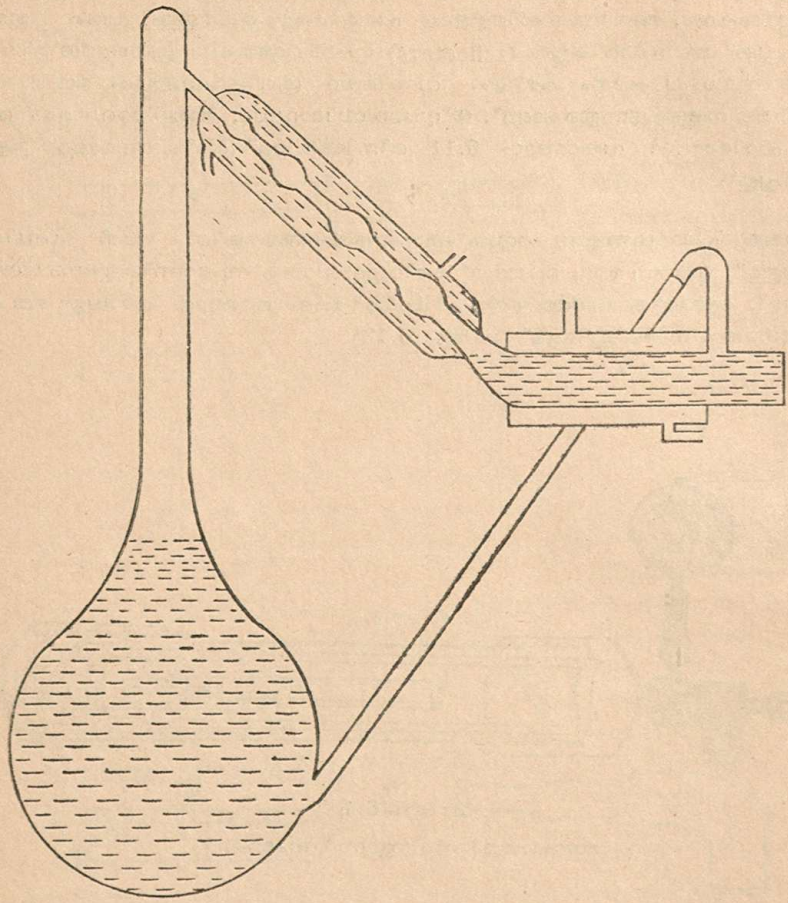
വല്ലാതെ ചൂടാവുന്നതിനിടയുള്ളതിനാൽ രാമൻട്യൂബിനെ പൊതിഞ്ഞ് ഒരു ജാക്കറ്റ് ഘടിപ്പിക്കുകയും, അതിലൂടെ ശീതളജലം പായിക്കയും ചെയ്യേണ്ടി വരും. ഇതിനു പുറമേ പ്രതിഫലനകാരികളുടെ (reflectors) സഹായത്തോടെ പ്രകാശരശ്മികളുടെ തീവ്രത വർധിപ്പിക്കാനും കഴിയും. വുഡിന്റെ ക്രമീകരണത്തിൽ രശ്മികളുടെ ലംബീയത നഷ്ടപ്പെടുന്നതുകൊണ്ട്, ധ്രുവണ സ്വഭാവവും, രാമൻ രേഖകളുടേ തീവ്രതയും പഠിക്കേണ്ടി വരുമ്പോൾ 6.11 രീതിയിലുള്ള ക്രമീകരണമാണ് കൂടുതൽ യോജിച്ചത്.

വാതക പദാർഥങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രമാണെടുക്കേണ്ടതെങ്കിൽ രാമൻ ട്യൂബിന്റെ സ്ഥാനത്തു് ഉയർന്ന മർദം താങ്ങാൻ കഴിവുള്ള വാതക സംഭരണികളാണുപയോഗിക്കേണ്ടതു്. അന്തരീക്ഷമർദത്തിന്റെ 50 മടങ്ങു് മർദം താങ്ങാൻ കഴിവുള്ള ഒരു സംഭരണി ഭഗവന്തം നിർമിച്ചിട്ടുണ്ട് (ചിത്രം 6.13).



ചിത്രം 6.13
ഭഗവന്തത്തിന്റെ ഗ്യാസ് സംഭരണി

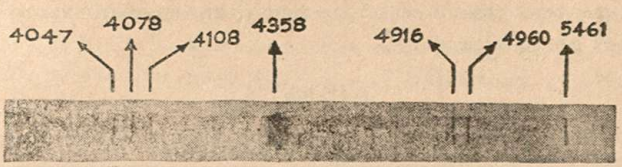
വലിപ്പം കൂടിയ ക്രിസ്റ്റലീയ പദാർഥങ്ങൾക്കു് പ്രത്യേക സംഭരണികളൊന്നും തന്നെ ആവശ്യമില്ല. പൊടി രൂപത്തിലുള്ള പദാർഥങ്ങൾ അമർത്തിച്ചേർത്തു് ഒരു സംഭരണിയിൽ വച്ചതിനശേഷം സ്പെക്ട്രമെടുക്കാനുപയോഗിക്കാം. ചില ദ്രാവകങ്ങൾക്കു് പ്രകാശത്തിന്റെ സമ്പർക്കംകൊണ്ടു് വിയോജനം സംഭവിച്ചുപോകാനുള്ള സാധ്യതയുണ്ടു്. അവയുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രമെടുക്കുന്നതു് വിഷമമുള്ള ഏർപ്പാടാണു്. വിയോജനം സംഭവിച്ച പദാർഥത്തെ അപ്പോൾ നീക്കി പകരം ശുദ്ധമായ പദാർഥം ലഭ്യമാക്കത്തക്ക വിധത്തിലുള്ള സാന്ദ്രകാരികയും (condenser) കൂടി രാമൻ ട്യൂബുമായി ഘടിപ്പിക്കേണ്ടതാണു്. ഇതിനുപയോഗിക്കാവുന്ന ഒരു സാന്ദ്രകാരിയുടെ ചിത്രം താഴെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 6.14).



ചിത്രം 6 14
സാന്ദ്രകാരി

പ്രകാശ സ്രോതസ്സുകൾ

പ്രകീർണ രശ്മികളുടെ തീവ്രത $(\bar{\nu})^4$ ന് ആനുപാതികമാകയാൽ, തരംഗദൈർഘ്യം കുറഞ്ഞതും അതിതീവ്രവുമായ ഏകവർണ പ്രകാശമാണ് രാമൻപ്രഭാവം നിരീക്ഷിക്കുവാൻ ഏറ്റവും അനുയോജ്യമായിട്ടുള്ളത്. മെർക്കുറി ആർക്കാണ് ധാരാളമായി ഉപയോഗിച്ചു വരുന്ന പ്രകാശ സ്രോതസ്സ്. മെർക്കുറി ആർക്കിന്റെ സ്പെക്ട്രം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 6.15).



ചിത്രം 6.15
മെർക്കറി സ്പെക്ട്രം

ഈ സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചാൽ, അതിനു് ദൃശ്യ സ്പെക്ട്ര മേഖലയിൽ 4047, 4078, 4358, 4916, 4960, 5461Å എന്നീ തരംഗദൈർഘ്യങ്ങളുള്ള രേഖകൾ തീവ്രങ്ങളായിട്ടുണ്ടെന്നു കാണാം. ഇവ കൂടാതെ അൾട്രാവയലറ്റ് മേഖലയിൽ 2537, 3650Å രേഖകൾ കൂടി തീവ്രങ്ങളാണു്. വർണരഹിതങ്ങളായ പദാർഥങ്ങളുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രമെടുക്കുവാൻ 2537, 4047, 4358 രേഖകളാണു് സാധാരണമായി ഉപയോഗിക്കാറുള്ളതു്. തീവ്രതയുടെ കാര്യത്തിൽ 4358 രേഖയെ ജയിക്കത്തക്ക വേറൊരു രേഖയും മെർക്കറി സ്പെക്ട്രത്തിൽ ഇല്ലതന്നെ. മെർക്കറി സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു് ഒരു രേഖ മാത്രം തിരിച്ചെടുക്കുന്നതിനുവേണ്ടി സ്രോതസ്സിനോടു ചേർന്നോ, രാമൻ ട്യൂബിനു സമീപമോ ഒരു ഫിൽട്ടർ വക്കാവുന്നതാണു്. മെർക്കറി ആർക്കുകൾ തന്നെ പല രീതിയിലും കണ്ടുവരാറുണ്ടു്. കാപ്പിലറി ട്യൂബുകൾ, ആനുലർ ആർക്കുകൾ, സ്പൈറൽ ആർക്കുകൾ, ഫ്ളാറ്റ് ആർക്കുകൾ എന്നിങ്ങനെ പല രീതിയിലുമുള്ള മെർക്കറി ദീപങ്ങൾ വിപണിയിൽ കിട്ടും. വെൽഷ് (Welsh) മുതൽപ്പേർ സംവിധാനം ചെയ്ത ടൊറോന്റോ ടൈപ്പ് (Toronto type) ആർക്കുകളും പ്രസിദ്ധങ്ങളാണു്. മൂന്നോ നാലോ മെർക്കറി ആർക്കുകൾ ചുറ്റിലും ഘടിപ്പിച്ചു്, അവയ്ക്കു് നടുക്കു രാമൻ ട്യൂബു് വയ്ക്കുന്നതായാൽ ഏതാനും നിമിഷങ്ങൾ കൊണ്ടുതന്നെ രാമൻ സ്പെക്ട്രമെടുക്കാം. മെർക്കറി ദീപങ്ങൾക്കു പുറമേ 3888 Å തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള പ്രകാശം തരുന്ന ഹീലിയം ദീപങ്ങളും, ഹാം (Ham), വാൽഷ് (Walsh) എന്നിവർ സംവിധാനം ചെയ്ത മൈക്രോതരംഗങ്ങളാൽ ഉത്തേജിതമാക്കപ്പെടുന്ന രാമൻ സ്രോതസ്സുകളും പ്രത്യേകം പരിഗണനയർഹിക്കുന്നുണ്ടു്. അടുത്തകാലത്തു കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള ലേസർ രശ്മികളും രാമൻ പ്രഭാവം പഠിക്കുവാൻ ധാരാളമായി ഉപയോഗപ്പെടുത്തിത്തുടങ്ങിയിട്ടുണ്ടു്.

ഫിൽട്ടറുകൾ

അനേകം സ്പെക്ട്രരേഖകളിൽ നിന്നു് ഒന്നു മാത്രം പ്രത്യേകമായി തിരഞ്ഞെടുക്കുന്നതിനാണു് ഫിൽട്ടറുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നതു്. മെർക്കറി ആർക്കിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന 4358 രേഖയാണു് പ്രകീർണന പരീക്ഷണത്തിനുപയോഗിക്കുന്നതെങ്കിൽ, മറ്റു രേഖകളെ എല്ലാം നീക്കിക്കളയുന്നതിനു് രാമൻ ട്യൂബിനും സ്രോതസ്സിനുമിടക്കു് ഒരു ഫിൽട്ടർ വയ്ക്കേണ്ടിവരും. 4046 രേഖയാണു് തിരഞ്ഞെടുക്കുവാനുദ്ദേശമെങ്കിൽ, മറ്റെല്ലാ രേഖകളെയും നീക്കംചെയ്യുന്നതിനു യോജിച്ച ഫിൽട്ടർ കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടതാണു്.

പ്രധാനമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന ഫിൽട്ടറുകളെയും, അവയുടെ സ്വഭാവംത്തേയും 2–ാം പട്ടിക നോക്കി മനസ്സിലാക്കാം.

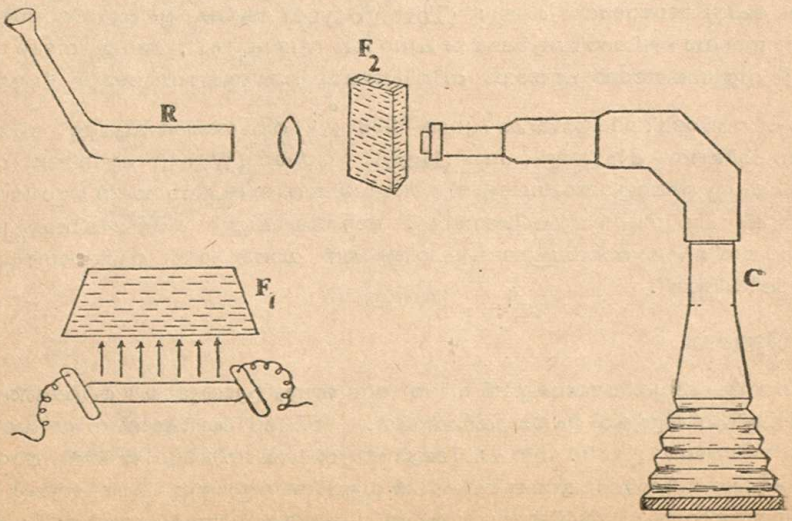
പട്ടിക 2

രാമൻ–പരീക്ഷണത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന ഫിൽട്ടറുകൾ

ഫിൽട്ടർ	തടയുന്ന രേഖ
$NaNO_2$–ന്റെ പൂരിത ലായനി	4046
CCl_4–ൽ അയഡിന്റെ പൂരിത ലായനി	4358
CCl_4–ൽ അയഡിന്റെ അപൂരിത ലായനി	4916, 5460
കോബാൾട്ട് സംഫോസയനയ്ഡ് ലായനി	4358
ജലത്തിൽ ലയിപ്പിച്ച അസാറിക് അമ്ലം	1849

അനന്തകൃഷ്ണന്റെ അനുപൂരക ഫിൽട്ടർ

അനുപൂരക സ്വഭാവമുള്ള ഒരു ജോടി ഫിൽട്ടറുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്ന രീതി ആദ്യമായി പരീക്ഷിച്ചത് അനന്തകൃഷ്ണനാണ്. ഇതിന്റെ പ്രവർത്തനരീതി 6.16 ചിത്രം നോക്കി മനസ്സിലാക്കാം.



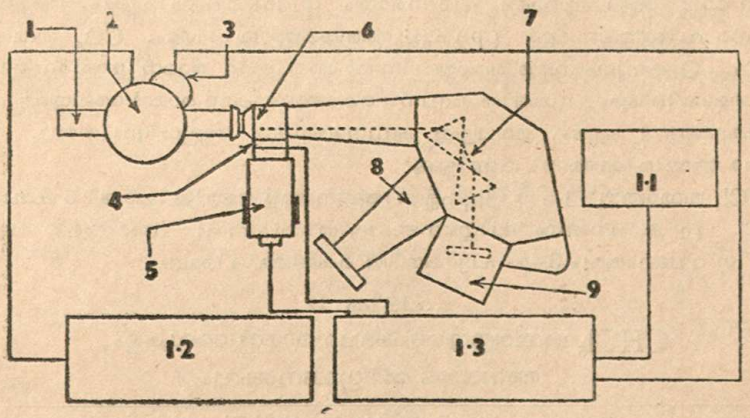
ചിത്രം 6.16

മെർക്കുറി ആർക്കിനും, രാമൻ ട്യൂബിനുമിടയ്ക്ക് CCl_4 ൽ അയഡിന്റെ ഒരു പൂരിത ലായനി (F_1) വച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി 4358 രേഖ തടയപ്പെടുകയും 4046 രേഖ രാമൻ ട്യൂബിനെ പ്രകാശമാനമാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. പ്രകീർണ രശ്മികളും സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിലേക്ക് കടക്കുന്നതു് F_2 എന്ന രണ്ടാമത്തെ ഫിൽട്ടറിനെ തരണം ചെയ്തതിനു ശേഷം മാത്രമാണു്. $Na\,NO_2$ വിന്റെ ഒരു പൂരിത ലായനിയാണു് F_2 എന്നു വരികിൽ 4046 Å തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള റെയ്ലി രേഖ തടയപ്പെടുകയും, സ്റ്റോക്സ് രാമൻ രേഖകളും മാത്രം ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് പ്ലേറ്റിൽ പതിയുകയും ചെയ്യും. അനുപൂരക ഫിൽട്ടറുപയോഗിച്ചു് അനേകം ലവണങ്ങളുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രം അനന്തകൃഷ്ണൻ പഠനവിധേയമാക്കി.

രാമൻ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകൾ

ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് മാർഗമായിരുന്നു രാമൻ സ്പെക്ട്രമെടുക്കുവാൻ അടുത്തകാലം വരെ അവലംബമായിരുന്നതു്. ഫോട്ടോ മൾട്ടിപ്ലയർ ട്യൂബുകളുടെ (photomultiplier tube) ആവിർഭാവത്തിനു ശേഷം ഫോട്ടോ ഇലക്ട്രിക മാർഗം കൂടുതൽ പ്രചാരത്തിൽ വന്നു. തീവ്രതാ പഠനത്തിനും, ധ്രുവണ ക്ഷമത അളക്കുന്നതിനും ഈ മാർഗമാണു് നല്ലതു്.

ഹിൽഗർ E–612 എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്ന ഒരു ദ്വിപ്രിസ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫിന്റെ (two prism spectrograph) ചിത്രം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 6.17).



ചിത്രം 6.17

ദ്വിപ്രിസ രാമൻ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫ്

1. ബാർ
2. സ്ലോതസ്സ്
3. സ്ലോതസ്സ് മോണിറ്റർ
4. ചോപ്പർ
5. ഫോട്ടോ മൾട്ടിപ്ലയർ യൂണിറ്റ്
6. സ്ലിറ്റ് മൗണ്ട്
7. ദ്വിപ്രിസ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫ്
8. ക്യാമറ
9. സ്കാനിംഗ് ഉപകരണം
1.1 പേന അഭിലേഖി
1.2 കൺട്രോൾ യൂണിറ്റ്
1.3 പ്രവർധകം, ഓസിലേറ്റർ തുടങ്ങിയവ

ഈ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫ് കൊണ്ട് ഫോട്ടോഗ്രാഫിക് രീതിയിലും ഫോട്ടോ ഇലക്ട്രിക രീതിയിലും സ്പെക്ട്രമെടുക്കാൻ കഴിയും.

6.13 രാമൻ പ്രഭാവത്തിന്റെ പ്രായോഗികവശം

രാമൻ പ്രഭാവത്തിന്റെ പ്രധാന ഉപയോഗം തന്മാത്രകളുടെ ഘടന നിർണയിക്കുക എന്നതാണ്. കമ്പന, ഘൂർണന രാമൻ നീക്കങ്ങളും ഇക്കാര്യത്തിൽ നമ്മെ വളരെ സഹായിക്കും. ഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്ന് ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിക്കുന്ന രീതി നാം മനസ്സിലാക്കിക്കഴിഞ്ഞു. ബൻസീൻ തുടങ്ങിയ അനേകം അധ്രുവിത (non polar) തന്മാത്രകളുടെ ബോണ്ട് ദൈർഘ്യങ്ങളും രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ കൃത്യമായി ഗണിച്ചെടുത്തിട്ടുണ്ട്.

തന്മാത്രകളുടെ സ്മിമടി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിലും രാമൻ പ്രഭാവം സഹായകമാകാറുണ്ട്. ഒരു രേഖീയ തന്മാത്ര സമമിതമാണോ എന്നറിയുന്നതിനു് അതിന്റെ രാമൻ സ്പെക്ട്രവും ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രവും മാത്രം പരിശോധിച്ചാൽമതി. ചില സിമടിക് തന്മാത്രകൾക്ക് ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ക്രിയാശീലമുള്ള കമ്പനങ്ങളും രാമനിലും, രാമനിൽ ക്രിയാശീലമുള്ള കമ്പനങ്ങളും ഇൻഫ്രാറെഡിലും പ്രത്യക്ഷപ്പെടാറില്ല. പരസ്പര വർജന തത്വം (mutual exclusion principle) എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെടുന്ന ഈ നിയമം പ്രതിലോമന കേന്ദ്രമുള്ള ഏതു തന്മാത്രകൾക്കും ബാധകമായിരിക്കും. ഇതിനു പുറമേ രാമൻ രേഖകളുടെ ധ്രുവണ സ്വഭാവവും തന്മാത്രാ ഘടനയേക്കുറിച്ച് വിവരങ്ങളും നൽകുന്നതാണു്. ഉദാഹരണമായി സമമിത കമ്പനം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന രാമൻ രേഖ ഏതാണ്ടു പൂർണമായും ധ്രുവിതമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് അതിന്റെ വിധ്രുവണാങ്കം (ρ) പൂജ്യത്തോടടുത്തായിരിക്കും. CO_2 തന്മാത്രയുടെ $O \longrightarrow C \longleftarrow O$ കമ്പനം സമമിതമായതിനാൽ അതിന്റെ രാമൻ രേഖ നല്ലപോലെ ധ്രുവിതമായിരിക്കും. സമമിത കമ്പനം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന രാമൻ രേഖയുടെ വിധ്രുവണാങ്കമാകട്ടെ $\frac{6}{7}$ ആകും. അപഭ്രഷ്ട കമ്പനരേഖകൾ അല്പധ്രുവിതമോ, വിധ്രുവിതമോ ആയിരിക്കുമെന്നും കണ്ടിട്ടുണ്ട്.

$CHCl_3$ തന്മാത്രയ്ക്ക് $3e + 3a_1$ എന്നിങ്ങനെ രണ്ടു ജാതിയിലായി 6 കമ്പനങ്ങളാണുള്ളതു്. (e കമ്പനങ്ങൾ ദ്വിഗുണ അപഭ്രംശിതമാണു്). അവയുടെ ആവൃത്തികളും വിധ്രുവണാങ്കവും 3–ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 3

$CHCl_3$ തന്മാത്രയുടെ കമ്പനരാമൻ രേഖകളും, അവയുടെ വിധ്രുവണാങ്കവും

കമ്പനം	ജാതി	തരംഗസംഖ്യ (സെമീ)$^{-1}$	വിധ്രുവണാങ്കം (ρ)
ν_1 (C – H)	a_1	3019	0.33
ν_2 (C – Cl)	a_1	668	0 08
ν_3 (C – Cl_3)	a_1	366	0.17
ν_4	e	1217	—
ν_5 (C – Cl)	e	761	0.84
ν_6 (C – Cl_3)	e	260	0.84

366, 668, 3019 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖകളുടെ ലംബഘടകത്തിനും തിരശ്ചീന ഘടകത്തിനും പ്രകടമായ തീവ്രതാ വ്യത്യാസമുള്ളതായികാണാം. എന്നാൽ 1217, 761, 260 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖകൾക്കാകട്ടെ ഏതാണ്ട് തുല്യമാണ് രണ്ട് ഘടകങ്ങൾക്കും തീവ്രത. അതുകൊണ്ട് ℓ ജാതിയിൽപ്പെട്ട രേഖകൾസമമിത കമ്പനങ്ങൾ കൊണ്ടുണ്ടാകുന്നവയല്ലെന്ന തീരുമാനിക്കാം.

വളരെയധികം ഗവേഷണങ്ങൾക്ക് വിധേയമായ ഒന്നാണ് CO_2 തന്മാത്ര. CO_2—വിന് 667 (സെ മീ)$^{-1}$, 2349 (സെ മീ)$^{-1}$ എന്ന രണ്ട് കമ്പനബാൻഡുകൾ ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ലഭിക്കുമെങ്കിലും അവ രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൽ കിട്ടുന്നില്ല. അതേസമയം 1340 (സെ മീ)$^{-1}$ തരംഗസംഖ്യയുള്ള വേറൊരു രേഖ രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിലുണ്ടാകുമെങ്കിലും, ഇൻഫ്രാറെഡിൽ ലഭിക്കുന്നില്ല. ഇതിൽ നിന്ന് പരസ്പര വർജനതത്വം CO_2 പാലിക്കുന്നുണ്ടെന്നു വിശദമാകുന്നു. അതുകൊണ്ട് CO_2 തന്മാത്രയ്ക്ക് ഒരു പ്രതിലോമനകേന്ദ്രം ഉണ്ടായിരിക്കുമെന്നും, അതിന്റെ ഘടന O—C—O എന്നായിരിക്കുമെന്നും വ്യക്തമാകുന്നു.*

N_2O തന്മാത്രക്കും CO_2 തന്മാത്രക്കും ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം ഒപ്പമാകയാൽ അതിനും ഒരു സമമിത ഘടനയുണ്ടാകാൻ സാധ്യതയുണ്ടെന്നു തോന്നിക്കും. N_2O തന്മാത്രയുടെ ഇൻഫ്രാറെഡിലും, രാമനിലും കിട്ടുന്ന തരംഗസംഖ്യകൾ 4—ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ നിന്ന് 2224 (സെ മീ)$^{-1}$, 1285 (സെ മീ)$^{-1}$ തരംഗസംഖ്യയുള്ള കമ്പന രേഖകൾ രണ്ടിലും പൊതുവായി സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നതു കൊണ്ട് അതിന് പ്രതിലോമന കേന്ദ്രം ഉണ്ടാകാൻ വഴിയില്ല. അതിനാൽ N — O — N എന്ന ഘടന പ്രസ്തുത തന്മാത്രയ്ക്കുണ്ടാവുകയില്ല. ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളുടെ സൂക്ഷ്മഘടന പരിശോധിച്ച് N_2O തന്മാത്ര രേഖീയമാണെന്നു മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിച്ചിട്ടുള്ളതുകൊണ്ട് അതിന്റെ ഘടന N — N — O എന്നാവാനേ വഴിയുള്ളൂ എന്നു സ്ഥിരീകരിക്കാം.

പട്ടിക 4

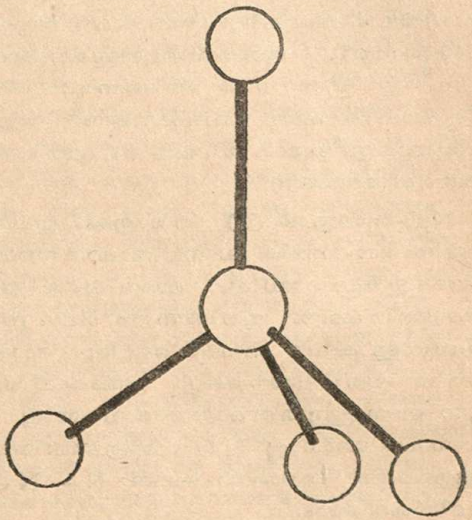
N_2O തന്മാത്രയുടെ കമ്പന ബാൻഡുകൾ

ബാൻഡ്	ഇൻഫ്രാറെഡ് (സെ മീ)$^{-1}$	രാമൻ (സെ മീ)$^{-1}$
ν_1	1285	1286.5
ν_2	589	—
ν_3	2224	2223

* CO_2 തന്മാത്രയുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രം സൂക്ഷ്മമായി പരിശോധിച്ചാൽ 1340 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖ ഉണ്ടായി വിഭജിച്ചിരിക്കുന്നതു കാണാം. അവയുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ 1286, 1388 (സെ മീ)$^{-1}$ ആയിരിക്കും. 667 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖയുടെ ഒന്നാമത്തെ അധിസ്വരം (2×667=1334) 1340 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖയുടെ സമീപസ്ഥിതമാകയാൽ അവ തമ്മിൽ അനുനാദമുണ്ടാകുന്നതുകൊണ്ട് അധിസ്വരത്തിന്റെ തീവ്രത ക്രമാതീതമായി വർധിക്കാനിടയാകുന്നു. അതുകൊണ്ടാണ് 1340 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖ തീവ്രത കൂടിയ രണ്ട് ശാഖകളാണെന്നു തോന്നിക്കുന്നതു്. ഇത്തരം അനുനാദത്തിന് ഫെർമി അനുനാദം (Fermi resonance) എന്നാണ് പറയുന്നതു് CCl_4 തന്മാത്രയിലും ഇത്തരം അനുനാദമുണ്ടാകുമെന്നു് നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്.

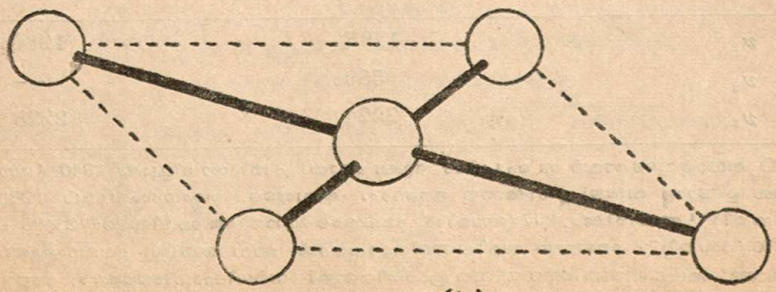
ഒരു തന്മാത്രയുടെ സിമട്രി സംശയലേശം കൂടാതെ നിർണയിക്കുന്നതിനു് രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിനു പുറമേ ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രം കൂടി പരിശോധിക്കേണ്ടിവരുമെന്നു് മേല്പറഞ്ഞതിൽ നിന്നു വ്യക്തമാകുമല്ലോ. അതുകൊണ്ടാണു് ഇവക്കു് അനുപൂരക സ്വഭാവമാണുള്ളതെന്നു് പറയുവാൻ കാരണം. ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളുടെ ആകൃതിയും (A, B, C ടൈപ്പുകൾ) പ്രയോജനപ്രദമായ തെളിവുകൾ നൽകുന്നതാണു്.

SF_4 തന്മാത്ര ഉദാഹരണമായെടുത്തു് അതിന്റെ സിമട്രി എങ്ങനെ നിശ്ചയിക്കാൻ കഴിയുമെന്നു് ഇനി വിവരിക്കാം. നാലു ഫ്ളൂറിൻ പരമാണുക്കളും സർവ വിധത്തിലും തുല്യങ്ങളാണെങ്കിൽ SF_4 തന്മാത്ര ടെട്രാഹെഡ്രൽ, ഏക പ്രതലീയ സമചതുരം (square planar), ചതുര പിരമിഡൽ (square pyramidal) എന്നീ മൂന്നു രൂപങ്ങളിൽ ഒന്നിൽ പെടുന്നു [ചിത്രങ്ങൾ 6.18 (a), 6.18 (b), 6.18 (c) നോക്കുക].



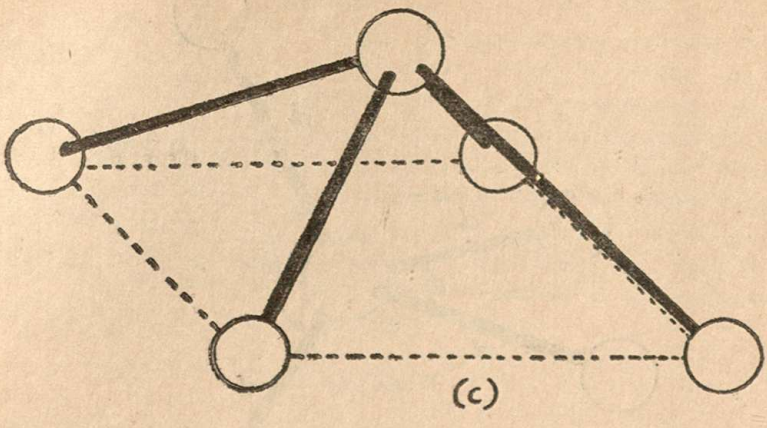
(a)

ചിത്രം 6.18 (a)



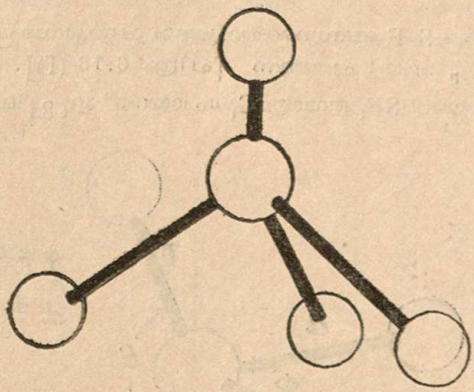
(b)

ചിത്രം 6.18 (b)



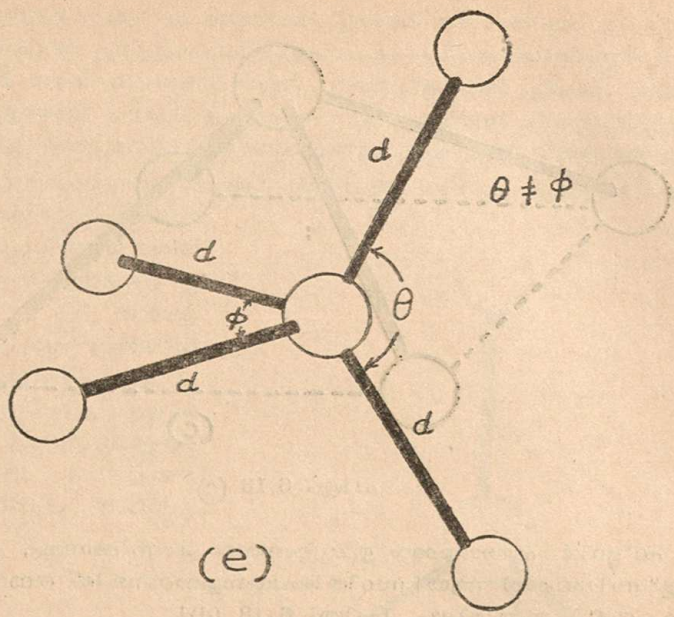
ചിത്രം 6.18 (c)

മൂന്ന് ഫ്ളൂറിൻ പരമാണുക്കളും തുല്യഗ്രണങ്ങളും കാണിക്കുന്നതും, നാലാമത്തേതു് അവയുടെ സിമട്രിക്കൽ ആയി സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതുമാണെങ്കിൽ തന്മാത്രയുടെ പോയന്റ് ഗ്രൂപ്പ് C_{3v} ആയിരിക്കും [ചിത്രം 6.18 (d)].



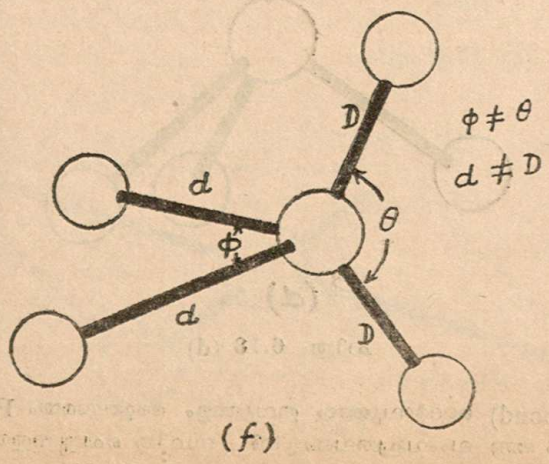
ചിത്രം 6.18 (d)

S–F ബന്ധ (bond) ദൈർഘ്യങ്ങളും തുല്യങ്ങളും അതേസമയം FSF കോണുകളും വ്യത്യസ്തങ്ങളും രണ്ടു ലംബപ്രതലങ്ങളിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതുമാണെങ്കിൽ പോയന്റ് ഗ്രൂപ്പ് D_{2d} ആകാനേ വഴിയുള്ളൂ [ചിത്രം 6.18 (e)].



ചിത്രം 6.18 (e)

രണ്ട പ്രതലങ്ങളിലേയും S–F ബന്ധദൈർഘ്യങ്ങളും വ്യത്യാസപ്പെട്ട വന്നാൽ സിമട്രി D_{2d} യിൽ നിന്നു് C_{2v} ആയി ചുരുങ്ങുന്നു [ചിത്രം 6.18 (f)]. നാലു് S–F ദൈർഘ്യങ്ങളും വ്യത്യസ്തമായാൽ SF_4 തന്മാത്ര C_1 പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പിലായിരിക്കും.



ചിത്രം 6.18 (f)

അതുകൊണ്ട് T_d, D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_1 എന്നീ പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പുകളിൽ ഏതിലാണ് SF_4 തന്മാത്ര ഉൾപ്പെടുന്നതെന്നറിയേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഇതു് അസന്ദിഗ്ദ്ധമായി തീരുമാനിക്കുന്നതിനു്, ഓരോ പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പിലും അനുവദനീയങ്ങളായ രാമൻ രേഖകളുടെയും ഇൻഫ്രാറെഡ് രേഖകളുടേയും എണ്ണവും, അവയിലേതെല്ലാം രണ്ടിലും ഒന്നുപോലെ വരുന്നു എന്ന വിവരവും അറിഞ്ഞിരിക്കേണ്ടതാണു്. രാമൻരേഖകളിൽത്തന്നെ ഏതെല്ലാം ധ്രുവിതങ്ങളാണെന്നു് കാലേക്കൂട്ടി പ്രവചിക്കാൻ സാധിക്കുമല്ലോ. 5—ാം പട്ടികയിൽ ഓരോ പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പിലും എത്ര കമ്പനങ്ങളും ഇൻഫ്രാറെഡിലും (n_i), എത്ര കമ്പനങ്ങളും രാമനിലും (n_R), എത്ര എണ്ണങ്ങളും രണ്ടിലും പൊതുവായും (n_c) സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നു എന്ന വിവരം ചേർത്തിരിക്കുന്നു. അതേ പട്ടികയിൽത്തന്നെ രാമൻരേഖകളിൽ എത്ര എണ്ണം ധ്രുവിതങ്ങളായിരിക്കുമെന്നും (n_p) കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്.

പട്ടിക 5

SF_4 തന്മാത്രക്കുണ്ടാകാവുന്ന വിവിധ പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പുകളും ക്രിയാശീലമോഡുകളും

പോയൻറ് ഗ്രൂപ്പ്	ഇൻഫ്രാറെഡ് ക്രിയാശീല കമ്പനങ്ങളുടെ എണ്ണം (n_i)	രാമൻ ക്രിയാശീല കമ്പനങ്ങളുടെ എണ്ണം (n_R)	പൊതുവായവ (n_C)	ധ്രുവിത രാമൻ രേഖകളും (n_p)
C_1	9	9	9	9
C_{2v}	8	9	8	4
C_{3v}	6	6	6	3
C_{4v}	4	7	4	2
D_{2d}	4	7	4	2
D_{4h}	3	3	0	1
T_d	2	4	2	1

കാരക്കൂർ പട്ടികയുടെ സഹായത്തോടെ ഇത്തരം വിവരങ്ങളും ശേഖരിക്കുവാൻ കഴിയും. അടുത്തതായി SF_4 തന്മാത്രയുടെ രാമൻ സ്പെക്ട്രവും, ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രവും പരിശോധിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഡോഡ് (Dodd), വുഡ്വാർഡ് (Wood ward), റോബർട്ട്സ് (Roberts) എന്നിവർ SF_4 തന്മാത്രയുടെ സ്പെക്ട്രങ്ങളും പരിശോധിക്കുകയുണ്ടായിട്ടുണ്ട്. 400 (സെ മീ)$^{-1}$ വരെയുള്ള ഇൻഫ്രാറെഡ്

സ്പെക്ട്രവും, SF_4 ന്റെ തന്നെ രാമൻ സ്പെക്ട്രവും നിരീക്ഷിച്ചതിൽ നിന്നും 4 ബാൻഡുകളും ഇൻഫ്രാറെഡിലും രാമനിലും പൊതുവാണെന്നും അവർ കണ്ടു. രാമൻ രേഖകളിൽ ഒരെണ്ണം പൂർണ ധ്രുവിതവും, മുന്നെണ്ണം വിധ്രുവിതവുമായിരുന്നു. ഈ നിരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നുതന്നെ C_{2v} , C_{3v} എന്നീ പോയന്റ് ഗ്രൂപ്പുകളും ഒഴിച്ച് ബാക്കിയെല്ലാം അസംഭവ്യങ്ങളാണെന്നും വരുന്നു. C_{2v} , C_{3v} എന്നിവയിൽ ഏതിൽ ഉൾപ്പെട്ടുമെന്നറിയുന്നതിനു ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡുകളുടെ രൂപരേഖ നോക്കിയാൽ മതി. ഈ നിരീക്ഷണം നടത്തി SF_4 അസമമിത ടോപ്പുകളുടെ വർഗത്തിൽപ്പെട്ടതാണെന്നു അസന്ദിഗ്ധമായി തെളിയിക്കാൻ സാധിച്ചു. മേൽപ്പറഞ്ഞ പരിഗണനകളെല്ലാം കൂടി വച്ചു നോക്കുമ്പോൾ SF_4 തന്മാത്രക്കു C_{2v} പോയന്റ് ഗ്രൂപ്പാണുള്ളതെന്നു മനസ്സിലാക്കാം.

ഐസോടോപ്പിക നീക്കം

തന്മാത്രാ ഘടന നിർണയിക്കുന്നതിനും, അടിസ്ഥാന കമ്പനങ്ങളും തിരിച്ചറിയുന്നതിനും ഐസോടോപ്പിക നീക്കം പലപ്പോഴും സഹായമാകാറുണ്ട്. ഒരു തന്മാത്രയിലെ ഒന്നോ അതിലധികമോ പരമാണുക്കളെ ഐസോടോപ്പുകളാക്കി കൊണ്ടു മാറ്റിയാലും ബന്ധബലാങ്കങ്ങൾക്കു വ്യത്യാസമുണ്ടാകാതെ, കമ്പന ആവൃത്തിയെ മാത്രം ബാധിക്കുകയാണു ചെയ്യുക. ഉദാഹരണമായി HCl തന്മാത്രയിൽ H പരമാണുവിനെ അതിന്റെ ഐസോടോപ്പായ D കൊണ്ടു മാറ്റുന്നുവെന്നിരിക്കട്ടെ. HCl നേരെയും DCl നേരെയും ബലാങ്കങ്ങളും ഒരുപോലെയായിരിക്കുന്നതിനാൽ,

$$\bar{\nu}_{HCl} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_{HCl}}} \tag{6.42}$$

$$\bar{\nu}_{DCl} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_{DCl}}} \tag{6.43}$$

$$\therefore \quad \frac{\bar{\nu}_{HCl}}{\bar{\nu}_{DCl}} = \sqrt{\frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}}} \tag{6.44}$$

ഇവിടെ μ_{HCl} , μ_{DCl} എന്നിവ യഥാക്രമം HCl, DCl തന്മാത്രകളുടെ ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനങ്ങളാണ്.

$$\mu_{HCl} = \frac{m_{Cl}\ m_H}{m_{Cl} + m_H} \tag{6.45}$$

$$\mu_{DCl} = \frac{m_{Cl}\ m_D}{m_{Cl} + m_D} \tag{6.46}$$

$m_H \approx 1$, $m_D \approx 2$, $m_{Cl} \approx 35$ എന്നു സങ്കല്പിച്ചാൽ

$$\mu_{HCl} = \frac{1 \times 35}{1 + 35} = \frac{35}{36}$$

$$\mu_{DCl} = \frac{2 \times 35}{2 + 35} = \frac{70}{37}$$

$$\frac{\nu_{HCl}}{\nu_{DCl}} = \sqrt{\frac{70}{37} \times \frac{36}{35}} = \sqrt{\frac{72}{37}} = 1.40$$

H Cl, DCl തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന ആവൃത്തികളും യഥാക്രമം 2990 സെ മീ$^{-1}$, 2091 സെ മീ$^{-1}$ ആണെന്നു് കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടു്. അതുകൊണ്ടു്

$$\frac{\bar{\nu}_{HCl}}{\bar{\nu}_{DCl}} = \frac{2990}{2091} = 1.43$$

ഈ മൂല്യം $\sqrt{\frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}}}$ ന്റെ മൂല്യവുമായി ഏതാണ്ടു് തുല്യമാണെന്നു് ഇതിൽ നിന്നു വ്യക്തമാണല്ലോ. ബഹ്വണുകതന്മാത്രകൾക്കും ഇതേപോലെ തന്നെ ഐസോടോപ്പിക കമ്പന ആവൃത്തികളെ ബന്ധപ്പെടുത്തുവാനുള്ള സമീകരണം ടെല്ലർ(Teller), റെഡ്ലിക് (Redlick) എന്ന രണ്ടു ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ ആവിഷ്കരിച്ചിട്ടുണ്ടു്. ഐസോടോപ്പിക തന്മാത്രകളുടെ ആവൃത്തികളുടെ അനുപാതം പരമാണുക്കളുടെ ഭാരത്തേയും തന്മാത്രകളുടെ ജ്യാമിതിയേയും മാത്രമേ ആശ്രയിക്കുന്നുള്ളു. ആവൃത്തികളെ വിവിധ നോർമൽ മോഡുകൾക്കു് ശരിയായ രീതിയിലാണോ നിർദ്ദേശിച്ചിരിക്കുന്നതെന്നു് തീർച്ചപ്പെടുത്തുവാൻ ടെല്ലർ–റെഡ്ലിക് നിയമം സഹായമായിരിക്കും.

ഗ്രൂപ്പ് ആവൃത്തികൾ

ചെറിയ തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന ആവൃത്തികൾ ഗണിതത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ കൃത്യമായി പ്രവചിക്കുവാൻ സാധിക്കുമെങ്കിലും, തന്മാത്രകളിലെ എണ്ണം കൂടുന്തോറും ഗണിതമാർഗങ്ങളും, വളരെയധികം ദുഷ്കരമായിത്തീരുന്നതിനാൽ ഇംപരിക തത്ത്വങ്ങളെ ആശ്രയിക്കാതെ തരമില്ല. ഒരു തന്മാത്രയെ ഒരൊറ്റ യൂണിറ്റായി കണക്കാക്കുന്നതിനു പകരം, അനേകം സഹയൂണിറ്റുകളായി സങ്കൽപ്പിച്ചുകൊണ്ടാണു് ഇമ്പരിക നിയമങ്ങളുണ്ടാക്കുന്നതു്. ചില സഹയൂണിറ്റുകൾ ഏതു തന്മാത്രയിൽ സ്ഥിതി ചെയ്താലും അവകൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന കമ്പന ആവൃത്തികൾ എല്ലായ്പോഴും വലിയ വ്യത്യാസം കാണിക്കുന്നതല്ലെന്നു് കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടു്. ഇത്തരം സഹയൂണിറ്റുകളുടെ ആവൃത്തികളെ ഗ്രൂപ്പ് ആവൃത്തികൾ എന്നു പറയുന്നു.

ഉദാഹരണമായി $\equiv C - H$ ബന്ധം ഉള്ള തന്മാത്രയിൽ 3300 സെ മീ$^{-1}$ മേഖലയിലും 700 സെ മീ$^{-1}$ മേഖലയിലും ഓരോ കമ്പന ബാൻഡുകളുണ്ടായിരിക്കുന്നതാണു്. ഇവ യഥാക്രമം വലിയൽ കമ്പനത്തേയും (Stretching vibration) വളയൽ കമ്പനത്തേയുമാണു് (bending vibration) പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നതു്.

6–ാം പട്ടികയിൽ ചില കമ്പനങ്ങളുടെ ഗ്രൂപ്പ് ആവൃത്തി കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 6

വിവിധ ഗ്രൂപ്പുകളുടെ കമ്പന ആവൃത്തികൾ

ഗ്രൂപ്പ്	വലിയൽ കമ്പന ആവൃത്തി (സെമീ)$^{-1}$
$\equiv C-H$	3300
$\diagup\!\!= C-H$	3020
$\diagup\!\!\diagdown C-H$	2960
$-O-H$	3680
$-S-H$	2570
$\diagup N-H$	3350
$\diagdown\!\!= C=O$	1700
$-C\equiv N$	2100

ഒരു ബഹു അണുക തന്മാത്രയുടെ ഘടന കാലേ കൂട്ടി അറിയാമെങ്കിൽ ഗ്രൂപ്പ് ആവൃത്തി ചാർട്ടുകളുടെ സഹായത്തോടെ അതിന്റെ വിവിധ കമ്പനങ്ങൾ ഏതു മേഖലയിലാണുണ്ടാകുന്നതെന്നു് ഏകദേശമായി പ്രവചിക്കാൻ സാധിക്കും. ഈ അറിവു് രാമൻ സ്പെക്ട്രമോ, ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രമോ പഠിക്കുന്ന വേളയിൽ വളരെ പ്രയോജനപ്രദമായിരിക്കുമെന്നു പ്രത്യേകം പറയേണ്ടതില്ലല്ലോ.

6.14 രാമൻ രേഖകളുടെ തീവ്രത

ആദ്യകാലങ്ങളിൽ കമ്പന ആവൃത്തികളുടെ മൂല്യം നിർണയിക്കുന്നതിനാണു് പ്രധാനമായും രാമൻ പ്രഭാവം ഉപയോഗിച്ചുവന്നതു്. മൈക്രോഫോട്ടോമീറർ (microphotometer) തുടങ്ങിയ ഉപകരണങ്ങൾ കണ്ടുപിടിച്ചതിനു ശേഷം രാമൻ രേഖകളുടെ തീവ്രത പഠിക്കുന്നതിനു് അനേകം ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ ഉത്സുകരായി. പദാർഥങ്ങളെ തിരിച്ചറിയുന്നതിനും, മിശ്രിതങ്ങളിലുള്ള ഘടകങ്ങളുടെ ശതമാനം കാണുന്നതിനും തീവ്രതാ പഠനം വളരെയേറെ സഹായകമാണു്.

ഇൻഫ്രാറെഡ് മാർഗവുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ രാമൻ രേഖകളുടെ തീവ്രതാ പഠനം പ്രായേണ പ്രയാസമേറിയതാണെന്നു പറയാം. രാമൻ രേഖയുടെയും ഉത്തേജക രേഖയുടെയും (exciting line) വികിരണ ക്ഷമത (radiant power) തമ്മിലുള്ള അനുപാതത്തെ രാമൻ രേഖയുടെ കേവല തീവ്രത (absolute intensity) എന്നു പറയുന്നു. പക്ഷേ റെയ്‌ലി രേഖ, രാമൻ രേഖയേക്കാൾ അനേകമടങ്ങു് തീവ്രമായ

തിനാൽ ഈ അനുപാതം കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിക്കുക എളുപ്പമല്ല. അതുകൊണ്ട് ഒരു രാമൻ രേഖയുടെ തീവ്രത 1 എന്നു സങ്കൽപിച്ച് മറ്റു രാമൻ രേഖകളുടെ തീവ്രത ഇതുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തി ആപേക്ഷിക തീവ്രത (relative intensity) കണ്ടുപിടിക്കയാണ് സാധാരണ ചെയ്യുവരുന്നതു്. CCl_4 തന്മാത്രയുടെ 458 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖയെ മറ്റു പദാർഥങ്ങളുടെ രാമൻ രേഖകളുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തി റാങ്ക് (Rank) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ നടത്തിയ ഗവേഷണങ്ങളും പഠനാർഹങ്ങളാണ്. റഷ്യാക്കാരായ ഗവേഷകർ CCl_4 ന്റെ തന്നെ 314 (സെ മീ)$^{-1}$ രേഖയാണ് തീവ്രതാ പഠനത്തിനു് അടിസ്ഥാനമാക്കിയിട്ടുള്ളതു്. രാമൻ രേഖകളുടെ ശൃംഗതീവ്രത (peak intensity) സ്തൂപകരം സമാകലിത തീവ്രത (integrated intensity) ഉപയോഗിക്കുന്നതാണ് കൂടുതൽ സൗകര്യമെന്നു് ഷൊറിജിൻ (Shorygin) അഭിപ്രായപ്പെടുന്നു.

സ്റ്റോക്സ്, ആൻറിസ്റ്റോക്സ് രേഖകളുടെ തീവ്രത

ഏതെങ്കിലുമൊരു പദാർഥത്തിലെ ഒരു നിശ്ചിത സ്റ്റോക്സ് രേഖയുടെയും അതിന്റെ ആൻറി സ്റ്റോക്സ് രേഖയുടെയും തീവ്രത യഥാക്രമം I_s, $I_{a.s}$ എന്നിരിക്കട്ടെ. സാധാരണ താപനിലയിൽ സ്റ്റോക്സ് രേഖക്കു് ആൻറി സ്റ്റോക്സ് രേഖയേക്കാളും കൂടുതൽ തീവ്രതയുണ്ടായിരിക്കും. പദാർഥത്തിന്റെ അവശോഷണ ആവൃത്തി, റെയ്ലി ആവൃത്തിയേക്കാളും വളരെ കൂടുതലാണെങ്കിൽ പ്ലാസക് സിദ്ധാന്ത പ്രകാരം

$$\frac{I_s}{I_{a.s}} = \left(\frac{\nu - \triangle\nu}{\nu + \triangle\nu}\right)^4 e^{\frac{h\triangle\nu}{kT}}$$

എന്നു തെളിയിക്കാം. $\frac{I_s}{I_{a.s}}$ പരീക്ഷണം മുഖാന്തരം കണ്ടുപിടിച്ചു കഴിഞ്ഞാൽ പ്ലാസക് സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ സാധുത്വം പരിശോധിക്കാൻ കഴിയും. കാൽസൈറ്, ക്വാർട്സ് എന്നീ പദാർഥങ്ങളുടെ ചില രേഖകളുടെ $\frac{I_s}{I_{a.s}}$ അനുപാതം 7-ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 7

കാൽസൈറ്, ക്വാർട്സ് എന്നിവയുടെ $\frac{I_s}{I_{a.s}}$ അനുപാതം

പദാർഥം	$\triangle\nu$ (സെ മീ)$^{-1}$	ഉത്തേജക രേഖയുടെ തരംഗദൈർഘ്യം (Å)	$\frac{I_s}{I_{a.s}}$	$\left(\frac{\nu-\triangle\nu}{\nu+\triangle\nu}\right)^4 e^{\frac{h\triangle\nu}{kT}}$ (T=303°K)
കാൽസൈറ്	155	4358	1.93	1.97
	280	4358	3.32	3.42
ക്വാർട്സ്	465	4358	7.53	7.69
	127	4358	1.67	1.75

രാമൻ രേഖയുടെ വിധ്രുവണാങ്കം കാണുന്നതിനും തീവ്രതാ പഠനം ഉപകരിക്കും. ഒരു രാമൻ രേഖയുടെ തിരശ്ചീന ഘടകത്തിന്റേയും ലംബഘടകത്തിന്റേയും തീവ്രതയുടെ അനുപാതമാണല്ലോ വിധ്രുവണാങ്കം. CCl_4, C_6H_6 എന്നീ പദാർഥങ്ങളുടെ ചില രേഖകളുടെ തിരശ്ചീന, ലംബ തീവ്രതകളും അവയുടെ വിധ്രുവണാങ്കവും 8–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 8

CCl_4, C_6H_6 എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ ചില രാമൻരേഖകളുടെ തിരശ്ചീന, ലംബഘടകങ്ങളുടെ തീവ്രതയും വിധ്രുവണാങ്കവും

പദാർഥം	രാമൻ രേഖ ($\Delta\nu$)	തീവ്രത		വിധ്രുവണാങ്കം (ρ)
		തിരശ്ചീനം	ലംബം	
CCl_4	217	3.40	3.98	0.85
	313	4.28	5.01	0.85
	458	0.70	10.00	0.07
	760, 790	1.21	1.58	0.86
C_6H_6	606	0.92	1.05	0.88
	850	0.48	0.55	0.87
	992	2.10	24.30	0.09
	1176	1.11	1.40	0.80
	1584, 1605	—	—	—
	3047, 3063	5.30	24.90	0.25

റഫറൻസ്

1. Scattering of Light and the Raman Effect
   S. Bhagavantam
   Waltair, Andhra University (1940)
2. Advances in Spectroscopy (Vol 1)
   H. W. Thompson (Ed) Inter science, New York (1959)
3. Spectroscopy (Vol II.) S. Walker and H. Straw
   Chapman & Hall Ltd (1962)
4. Molecular Spectra–Spectra of Diatomic Molecules
   G. Herzberg D. Van Nostrand Co New York (1950)
5. Molecular Spectra–Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules
   G. Herzberg D. Van Nostrand Co New York (1945)
6. The Raman Effect and its Chemical Applications
   J. H. Hibben, Reinhold, New York (1939)
7. Handbuch Der Physic (Vol 26)
   Light and Matter
   Springer–Verlag Berlin (1958)
   } S. Mizushima
8. Infrared and Raman Spectra
   G. B. B. M. Sutherland
   Mathuen, London (1935)
9. Report. progr. phys. (Vol 16) (1953)
   Raman Effect in solids. article by Menzies
10. Determination of Organic Structures by Physical Methods
    article by F. F. Cleaveland Academic press–New York (1955)

7

ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രം

7.1 ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകൾ

ഒരു തന്മാത്രയിലുള്ള അണുക്കളെ പരസ്പരം ബന്ധിപ്പിക്കുന്നതു് ഇലക്ട്രോണുകളും മുഖാന്തരമുള്ള രാസബന്ധങ്ങളാണു്. ഇലക്ട്രോണുകളുടെ അഭാവത്തിൽ നൃക്ലിയസുകളും പരസ്പരം വികർഷിക്കപ്പെടുകയേ ഉള്ളൂ. ഒരു പരമാണുവിനുള്ളതുപോലെ തന്നെ, തന്മാത്രയ്ക്കും അനേകം ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റുകളും (electronic state) ഉണ്ടാകാം. പരമാണുവിന്റെ വിവിധ ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റുകളെ S, P, D, F.... തുടങ്ങിയ പ്രതീകങ്ങളും കൊണ്ടു് സൂചിപ്പിക്കുന്നു. തന്മാത്രയുടേതാകട്ടെ, Σ, π, Δ, ϕ.... തുടങ്ങിയ പ്രതീകങ്ങളെക്കൊണ്ടും.

ദൃശ്യ മേഖലയിലും, അൾട്രാവയലറ്റ് മേഖലയിലും സ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാകുന്നതു് പ്രധാനമായും ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണങ്ങളും കൊണ്ടാണു്. തന്മാത്രയ്ക്കു് ഒരു സ്റ്റേറ്റിൽ നിന്നു് വേറൊന്നിലേയ്ക്കു സംക്രമണമുണ്ടാകുമ്പോഴും ഇലക്ട്രോണിക ഊർജത്തിനു മാത്രമേ വ്യത്യാസമുണ്ടാകൂ എന്നു വന്നാൽ ഒരൊറ്റ സ്പെക്ട്രരേഖ മാത്രമേ സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുകയുള്ളൂ. പക്ഷേ വാസ്തവത്തിൽ സംഭവിക്കുന്നതു് ഇങ്ങനെ ആയിരിക്കുകയില്ല. ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണത്തോടനുബന്ധിച്ചു് കമ്പന, ഘൂർണന ഊർജങ്ങൾക്കു കൂടി വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നതിനാൽ അടുത്തടുത്തായി ചേർന്നു നിൽക്കുന്ന ഒരു പറ്റം സ്പെക്ട്രരേഖകളായിരിക്കും ലഭിക്കുന്നതു്. ഇത്തരം സ്പെക്ട്രരേഖാ സമൂഹത്തെ ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡ് എന്നു പറയുന്നു. രണ്ടു് ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റുകൾക്കിടയ്ക്കു സംക്രമണമുണ്ടാകുമ്പോഴും കിട്ടുന്ന എല്ലാ ബാൻഡുകളേയും ചേർത്തു് ബാൻഡ് വ്യൂഹം (band system) എന്നും പറയാറുണ്ടു്. ഓരോ ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റിനേയും ഓരോ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവക്രം (potential energy curve) കൊണ്ടു് സൂചിപ്പിക്കാൻ സാധിക്കുന്നതാണു്.

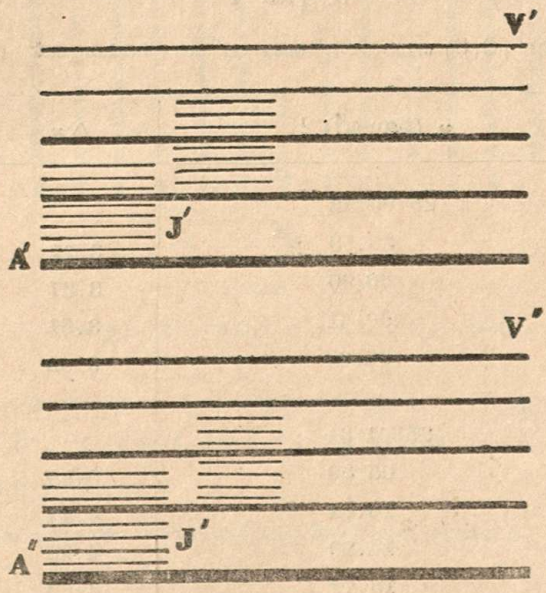
ഒരു തന്മാത്രയുടെ ആകെ ആന്തരികഊർജം

$$E = E_e + E_v + E_r \qquad (7.1)$$

ഇലക്ട്രോണിക ഊർജമായ E_e , കമ്പന, ഘൂർണന ഊർജങ്ങളേക്കാൾ വളരെ കൂടുതലായിരിക്കും. ഒരു ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണത്തിൽ കമ്പന, ഘൂർണന ഊർജങ്ങൾക്കു കൂടി വ്യത്യാസം വരുമ്പോൾ

$$\Delta E = (E_e' - E_e'') + \left(E_v' - E_v''\right) + \left(E_r' - E_r''\right) \qquad (7.2)$$

ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ഉയർന്ന ഊർജമുള്ള കക്ഷ്യയിൽ നിന്ന് ഊർജം കുറഞ്ഞ കക്ഷ്യയിലേയ്ക്കു മാറുമ്പോൾ വികിരണമുണ്ടാകുന്നു. വിദ്യുത് കാന്തിക തരംഗങ്ങൾ അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ നേരേ മറിച്ചും സംഭവിക്കും. കമ്പന ഘൂർണന ഊർജങ്ങൾ കൂടി വ്യത്യാസപ്പെടുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രം വളരെ സങ്കീർണസ്വഭാവമുള്ളതായിരിക്കും. 7.1–ാം ചിത്രത്തിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോണിക സ്തരങ്ങളും അവയോട് ബന്ധപ്പെട്ട കുറെ കമ്പന ഘൂർണന സ്തരങ്ങളും കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 7.1

രണ്ട് ഇലക്ട്രോണിക സ്തരങ്ങളും അവയോട് ബന്ധപ്പെട്ട കുറെ കമ്പന ഘൂർണന സ്തരങ്ങളും

ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന സ്പെക്ട്ര രേഖകളെ, അതിനോട് ബന്ധപ്പെട്ട കമ്പനം, ഘൂർണനം എന്നിവയുടെ സഹായത്തോടെ അപഗ്രഥിക്കാൻ കഴിയും. ഒരു നിശ്ചിത $v' \rightarrow v''$ സംക്രമണം കൊണ്ട് ഒരു ബാൻഡ് ലഭ്യമാകുന്നു. ഇപ്രകാരമുള്ള എല്ലാ $v' \rightarrow v''$ സംക്രമണങ്ങളുടേയും ആകെത്തുകയാണ് ഒരു ബാൻഡ് വ്യൂഹം. ഓരോ ബാൻഡിനേയും തിരിച്ചറിയുന്നതിന് അതിന്റെ (v', v'') മൂല്യം

ഉപയോഗിക്കാം. ഉദാഹരണമായി (1—3) ബാൻഡിനു് $v' = 1$; $v'' = 3$ അതു പോലെ തന്നെ (0 — 0) ബാൻഡിനു് $v' = v'' = 0$ ആയിരിക്കും.

വിഭേദനക്ഷമത താരതമ്യേന കുറവായ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളുപയോഗിച്ചാൽ ലഭിക്കുന്ന ബാൻഡുകളുടെ സൂക്ഷ്മഘടന അവ്യക്തമായിരിക്കും. അനേകം രേഖകൾ അടുത്തായി വച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെയായിരിക്കും ബാൻഡുകളെല്ലാം തന്നെ. എന്നാൽ ഗ്രേറ്റിംഗ് സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളുപയോഗിച്ചു് ഓരോ ബാൻഡിന്റെയും സൂക്ഷ്മഘടന പരിശോധിക്കുകയാണെങ്കിൽ ഈ രേഖകളെല്ലാം പ്രത്യേകമായി തിരിഞ്ഞു കാണപ്പെടും. CN തന്മാത്രയുടെ (0, 0) ബാൻഡിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടനയിൽ കാണുന്ന ഏതാനും രേഖകൾ ചിത്രം 7.2 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ഈ ബാൻഡിലെ രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ പട്ടിക 1—നോക്കി മനസ്സിലാക്കാം.

പട്ടിക 1

CN തന്മാത്രയുടെ (0,0) ബാൻഡിലെ ചില രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യ

m	ν (സെ മീ)$^{-1}$	$\Delta\nu$	$\Delta^2\nu$
—5	25780.32		
—4	83.53	3.21	
—3	86.90	3.37	0.16
—2	90.41	3.51	0.14
—1	94.03	3.62	0.11
0	.....		
1	25801.81		
2	05.80	3.99	
3	10.01	4.21	0.22
4	14.23	4.22	0.01
5	18.77	4.52	0.30

(0,0) ബാൻഡിലെ രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ

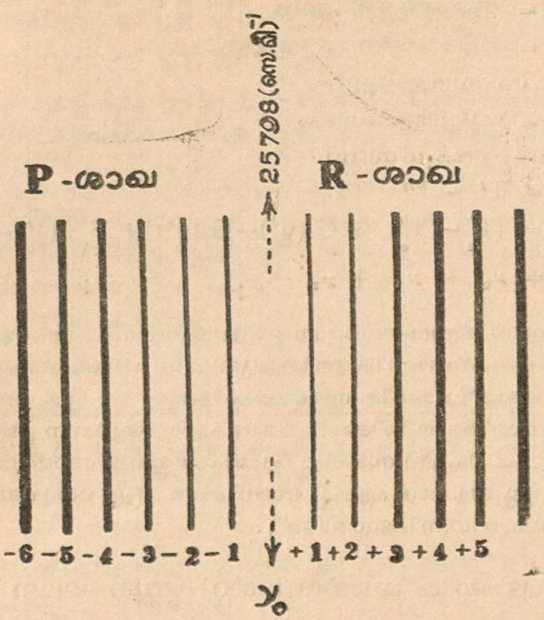
$$\nu = c + dm + em^2 \qquad (7.3)$$

എന്ന സമീകരണത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയും. ഈ ബാൻഡിനു്

$c = 25797.9$ (സെ മീ)$^{-1}$

$d = 38.5$ (സെ മീ)$^{-1}$

$e = 0.07$ (സെ മീ)$^{-1}$



ചിത്രം 7.2

CN തന്മാത്രയുടെ 0–0 ബാൻഡിന്റെ സൂക്ഷ്മഘടന

എന്ന മൂല്യങ്ങളുപയോഗിക്കാം. ഉദാഹരണമായി $m = -5$ എങ്കിൽ

$$\nu = 25797.9 - 3.85 \times (-5) + 00.7 \times (-5)^2$$
$$= 25780.5 \text{ (സെ മീ)}^{-1}$$

ഈ മൂല്യം സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു കിട്ടുന്ന 25780.32 $(\text{സെ മീ})^{-1}$ –യോട് വളരെ അടുത്താണല്ലോ.

$m = 0$ ആയിട്ടുള്ള രേഖ സ്പെക്ട്രത്തിൽ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നില്ല. ഈ സ്ഥാനം ശൂന്യരേഖ (null line) എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെടുന്നു.

ടേംമൂല്യം

ഇലക്ട്രോണികം, കമ്പനം, ഘൂർണനം എന്നിവയുടെ ഊർജങ്ങൾ തമ്മിൽ പരസ്പരക്രിയ നടക്കുന്നില്ലെന്നു സങ്കൽപ്പിച്ചാൽ തന്മാത്രയുടെ ആകെ ആന്തരിക ഊർജം $E_e + E_v + E_r$ ആയിരിക്കുമല്ലോ. തദനുസരണമായ ടേംമൂല്യം

$$T = T_e + G(v) + F(J) \qquad (7.4)$$

ഇവിടെ

T = ആകെയുള്ള ടേംമൂല്യം

T_e = ഇലക്ട്രോണിക ടേംമൂല്യം

$G(v)$ = കമ്പന ടേംമൂല്യം

$F(J)$ = ഘൂർണന ടേംമൂല്യം

സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ തരംഗ സംഖ്യ

$$\begin{aligned}\nu &= T' - T'' \\ &= (T'_e - T''_e) + G(v') - G(v'') + F_{v'}(J') - F_{v''}(J'') \\ &= \nu_e + \nu_v + \nu_r \end{aligned} \tag{7.5}$$

ν_v, ν_r എന്നിവ കമ്പന–ഘൂർണന ഊർജ വ്യത്യാസം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന തരംഗ സംഖ്യകളും, ν_e ഇലക്ട്രോണിക ഊർജ വ്യത്യാസം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന തരംഗസംഖ്യയുമാണ്. രണ്ട് ഇലക്ട്രോണിക സ്ഥരങ്ങൾക്കിടക്കുള്ള സംക്രമണത്തെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ν_e സ്ഥിരമായിരിക്കും. ഇതിനു പുറമേ ഘൂർണന ഊർജം വളരെ കുറവായതിനാൽ $\nu_r = 0$ എന്നു സങ്കൽപ്പിച്ചാൽ ഒരു ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡിന്റെ കമ്പന ഘടന മനസ്സിലാക്കാൻ എളുപ്പം സാധിക്കുന്നു (ν_r ന്റെ മൂല്യം, സൂക്ഷ്മഘടന ചർച്ച ചെയ്യുവാൻ പരിഗണിക്കുന്നതാണ്).

7.2 ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡിന്റെ കമ്പന ഘടന

$\nu_v = 0$ എങ്കിൽ ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡിന്റെ തരംഗസംഖ്യ

$$\nu = \nu_e + [G'_v(v') - G''(v'')] \tag{7.6}$$

G', G'' എന്നീ കമ്പനടേംമൂല്യങ്ങൾ രണ്ട് വ്യത്യസ്ത ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റുകൾക്കുള്ളതാണ് (ഒരു ശുദ്ധകമ്പന ബാൻഡിനാകട്ടെ G', G'' എന്നിവ ഒരേ ടേം ശ്രേണി (term series) യിൽ പെട്ടതായിരിക്കും). അതുകൊണ്ട്

$$G'(v') = \omega'_e(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega'_e x'_e (v' + \tfrac{1}{2})^2 + \omega'_e y'_e (v' + \tfrac{1}{2})^3 + \cdots\cdots \tag{7.7}$$

$$G''(v'') = \omega''_e (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2 + \omega''_e y''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^3 + \cdots\cdots \tag{7.8}$$

ഈ മൂല്യങ്ങൾ (7.6)–ാം സമീകരണത്തിലുൾപ്പെടുത്തിയാൽ

$$\begin{aligned}\nu = \nu_e &+ \omega'_e(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega'_e x'_e (v' + \tfrac{1}{2})^2 + \omega'_e y'_e (v' + \tfrac{1}{2})^3 + \cdots\cdots \\ &- [\omega''_e (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2 + \omega''_e y''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^3 + \cdots\cdots] \end{aligned} \tag{7.9}$$

സാധാരണമായി y'_e, y''_e എന്നിവ വളരെ ചെറുതാകയാൽ

$$\nu = \nu_e + \omega'_e(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega'_e x'_e (v' + \tfrac{1}{2})^2 - [\omega''_e (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2] \tag{7.10}$$

ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ v എന്ന ക്വാണ്ടം സംഖ്യയ്ക്ക് പ്രത്യേകം സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളൊന്നുമില്ല $v' = v'' = 0$ ആയ ബാൻഡിന്റെ തരംഗസംഖ്യ

$$\nu_{oo} = \nu_e + \tfrac{1}{2}\omega'_e - \tfrac{1}{4}\omega'_e x'_e - \tfrac{1}{2}\omega''_e + \tfrac{1}{4}\omega''_e x''_e \qquad (7.11)$$

പലപ്പോഴും പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജ വക്രത്തിന്റെ മിനിമ (minimum) ത്തിൽ നിന്നും കമ്പനോർജം കണക്കാക്കുന്നതിനു പകരം $v = 0$ എന്ന സ്തരത്തെയാണും ആധാരമാക്കുന്നത്.

$G(o)$ യുടെ മൂല്യം

$$G(o) = \tfrac{1}{2}\omega_e - \tfrac{1}{4}\omega_e x_e + \tfrac{1}{8}\omega_e y_e \cdot \qquad (7.12)$$

$G(o)$ ആധാരമാക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$G(v) = G_o(v) + G(o) \qquad (7.13)$$

$$\therefore G_o(v) = \omega_o v - \omega_o x_o v^2 + \omega_o y_o v^3 + \cdots\cdots \qquad (7.14)$$

7.13–ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്നും

$$(\omega_e - \omega_e x_e + \tfrac{3}{4}\omega_e y_e + \cdots)v - (\omega_e x_e - \tfrac{3}{2}\omega_e y_e + \cdots)v^2 + \omega_e y_e v^3 + \cdots$$

$$= \omega_o v - \omega_o x_o v^2 - \omega_o y_o v^3 + \cdots \qquad (7.15)$$

v–യുടെ വിവിധ ഘാതങ്ങളുടെ ഗുണാങ്കങ്ങൾ തുലനം ചെയ്യുമ്പോൾ

$$\omega_o = \omega_e - \omega_e x_e + \tfrac{3}{4}\omega_e y_e + \cdots \qquad (7.16)$$

$$\omega_o x_o = \omega_e x_e - \tfrac{3}{2}\omega_e y_e \qquad (7.17)$$

$$\omega_o y_o = \omega_e y_e + \cdots \qquad (7.18)$$

വിവിധ ബാൻഡുകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ അളന്നും ω_o, $\omega_o x_o$, $\omega_o y_o$ എന്നിവ കണ്ടുപിടിച്ചാൽ 7.16, 7.17, 7.18 എന്നീ സമീകരണങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ ω_e, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ .... തുടങ്ങിയവ നിർണയിക്കാം.

$$\nu = \nu_{oo} + G'_o(v') - G''_o(v'') \qquad (7.19)$$

ഇതിൽ $G_o(v')$, $G''_o(v'')$ എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ ചേർക്കുമ്പോൾ

$$\nu = \nu_{oo} [\omega'_o v' - \omega'_o x'_o v'^2 + \omega'_o y'_o v'^3 + \cdots] - [\omega''_o v'' - \omega''_o x''_o v''^2 + \omega''_o y''_o v''^3 + \cdots] \qquad (7.20)$$

7.3 ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടിക

ഒരു വ്യൂഹത്തിലുള്ള ഓരോ ബാൻഡിനേയും (v', v'') എന്നിവയുടെ മൂല്യം ചേർത്താണ് വിളിക്കുന്നതെന്നു നാം പറഞ്ഞു. ബാൻഡുകളുടെ തരംഗസംഖ്യകളെ ക്രമീകരിക്കുന്നതിനാണ് ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടിക (Deslandres Table) ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ഇതിന്റെ ഒരു മാതൃക 2–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിട്ടുണ്ട്.

പട്ടിക 2

ഡെസ്‌ലാൻഡ്രസ് പട്ടികയുടെ മാതൃക

v'' / v'	0		1		2		3	
0	$\nu_{00}+G'(0)-G''(0)$		$\nu_{00}+G'_0(0)-G''_0(1)$		$\nu_{00}+G_0(0)-G''_0(2)$		$\nu_{00}+G'_0(0)-G''_0(3)$	$\Delta G'(\frac{1}{2})$
1	$\nu_{00}+G'_0(1)-G''_0(0)$		$\nu_{00}+G'_0(1)-G''_0(1)$		$\nu_{00}+G'_0(1)-G''_0(2)$		$\nu_{00}+G'_0(1)-G''_0(3)$	$\Delta G'(1\frac{1}{2})$
2	$\nu_{00}+G'_0(2)-G''_0(0)$		$\nu_{00}+G'_0(2)-G''_0(1)$		$\nu_{00}+G'_0(2)-G''_0(2)$		$\nu_{00}+G'_0(2)-G''_0(3)$	$\Delta G'(2\frac{1}{2})$
3	$\nu_{00}+G'_0(3)-G''_0(0)$		$\nu_{00}+G'_0(3)-G''_0(1)$		$\nu_{00}+G_0(3)-G''_0(2)$		$\nu_{00}+G'_0(3)-G''_0(3)$	
		$\Delta G''(\frac{1}{2})$		$\Delta G''(1\frac{1}{2})$		$\Delta G''(2\frac{1}{2})$		

↑

← പ്രഥമവ്യത്യാസം.

പട്ടിക 3

സ്വാൻ ബാൻഡുകളുടെ ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടിക ($A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ സംക്രമണം)

v'' / v'	0	$\Delta G''(\frac{1}{2})$	1	$\Delta G''(1\frac{1}{2})$	2	$\Delta G''(2\frac{1}{2})$	3	$\Delta G''(3\frac{1}{2})$	4	$\Delta G''(4\frac{1}{2})$	5	$\Delta G''(5\frac{1}{2})$	6	$\Delta G'(v+\frac{1}{2})$	$\Delta^2 G(v+1)$
0	19373.9	1618.2	17755.7	1594.9	16160.8	1571.5	14589.3	1548.2							
$\Delta G'(\frac{1}{2})$	(1754.0)	1618.2	(1754.0)	1594.9	(1753.2)	1570.7	(1754.0)	1548.2							
1	21127.9	1618.2	19509.7	1595.7	17914.0	1571.5	16343.3	1548.2	14795.1	1524 8				1753.8	
$\Delta G'(1\frac{1}{2})$	(1715.4)	1618.2	(1715.4)	1594.9	(1716.2)	1571.5	(1715.4)	1548.2	(1715.4)	1525.0				1715.6	38.2
2	22843.3	1618.2	21225.1	1594.9	19630.2	1571.5	18058.7	1548.2	16510.5	1524.8	14985.7	1501.4		1676.7	38.9
$\Delta G'(2\frac{1}{2})$		1618.2	(1676.7)	1594.9	(1676.7)	1571.6	(1676.7)	1548.2	(1676.7)	1524.8	(1676.5)	1501.5	15160 8		38.7
3		1618.2	22901.8	1594.9	21906.9	1571.6	19735.4	1548.2	18187.2	1524.9	16662.2	1501 5	(1638.0)	1638.0	
$\Delta G'(3\frac{1}{2})$				1595.1	(1638.9)	1571.4	(1627.9)	1548.2	(1637.9)		(1638 1)		(16798.8)		
4					22944.9		21373.3		19825 1		18300.3				
$\Delta G'(v+\frac{1}{2})$															
$\Delta^2 G''(v+1)$			23.1		23.7		23 2		23.3		23.4				

ഒരു നിശ്ചിത ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റിലെ അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ടു കമ്പനസ്തരങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള തരംഗ സംഖ്യാവ്യത്യാസമാണ് $G(v+1) - G(v)$. ഇതിനെ $\Delta G(v+\frac{1}{2})$ അഥവാ പ്രഥമ വ്യത്യാസം (first difference) എന്നു പറയുന്നു. അതുകൊണ്ട്

$$\Delta G(v+\tfrac{1}{2}) = [G(o) + G_o(v+1)] - [G(o) + G_o(v)] \qquad (7.21)$$

പക്ഷേ $G_o(v) = \omega_o v - \omega_o x_o v^2 + \omega_o y_o v^3 + \cdots\cdots$

ആകയാൽ

$$\Delta G(v+\tfrac{1}{2}) = \omega_o - \omega_o x_o - 2\omega_o x_o v \qquad (7.22)$$

ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടികയിൽ നിന്ന് $\Delta G(v+\frac{1}{2})$ കണ്ടുപിടിക്കാൻ സാധിക്കും. ഉദാഹരണത്തിന് $v' = 0$ ആയിരിക്കുമ്പോഴുള്ള തരംഗസംഖ്യയും $v' = 1$ ആയിരിക്കുമ്പോഴുള്ള മൂല്യവും തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസമാണ്. $\Delta G'(\frac{1}{2})$ പട്ടികയിൽ v' – നും v'' – നും 0, 1, 2, 3 എന്ന നാലു മൂല്യങ്ങളും കൊടുത്തിട്ടുള്ളതുകൊണ്ട് നാലു $\Delta G'(\frac{1}{2})$ മൂല്യങ്ങളും കിട്ടുന്നു. ഇതേപോലെ തന്നെ $\Delta G'(1\frac{1}{2})$, $\Delta G'(2\frac{1}{2})$ എന്നിവയ്ക്കും നാലു മൂല്യങ്ങൾ വീതം കിട്ടുന്നു.

$v'' = 1$ ആയ കോളത്തിലെ അടുത്തടുത്ത തരംഗ സംഖ്യകളിൽ നിന്ന് $v'' = 0$ ആയ സംഖ്യകൾ കുറയ്ക്കുമ്പോൾ $\Delta G''(\frac{1}{2})$ കിട്ടുന്നു. $\Delta G''(\frac{1}{2})$ $\Delta G''(1\frac{1}{2})$, $\Delta G''(2\frac{1}{2})$ എന്നിവയ്ക്കും നാലു മൂല്യങ്ങൾ പട്ടികയിൽ നിന്നു കിട്ടുന്നതാണ്.

$\Delta G'(v+\frac{1}{2})$–ന്റെ മൂല്യം Y അക്ഷത്തിലും v' മൂല്യങ്ങൾ X അക്ഷത്തിലുമെടുത്ത് ഒരു ഗ്രാഫ് വരയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ ബിന്ദുക്കളെല്ലാം ഏക രേഖീയങ്ങളായിരിക്കും. രേഖയുടെ സ്ലോപ്പ് (slope) $= 2\omega_o' x_o'$ ആയതിനാൽ അതിൽ നിന്ന് $\omega_o' x_o'$ കണ്ടുപിടിക്കാം. $\Delta G''(v+\frac{1}{2})$, v'' ലേഖയിൽ നിന്ന് അതേപോലെ തന്നെ $\omega_o'' x_o''$ നിർണയിക്കാൻ കഴിയും.

കമ്പന അപഗ്രഥനം എത്രമാത്രം ശരിയാണെന്നറിയുന്നതിനുവേണ്ടി $\Delta^2 G(v+1)$ എന്ന പേർ കൊടുക്കപ്പെടാവുന്ന ദ്വിതീയ വ്യത്യാസം (second difference) കൂടി കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടതാണ്.

$$\Delta^2 G(v+1) = \Delta G(v+\tfrac{3}{2}) - \Delta G(v+\tfrac{1}{2}) \qquad (7.23)$$

എന്നു നിർവചിച്ചാൽ 7.22–ാം സമീകരണത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ,

$$\Delta^2 G(v+1) = [\omega_o - \omega_o x_o - 2\omega_o x_o (v+1)] - [\omega_o - \omega_o x_o - 2\omega_o x_o v = -2\omega_o x_o \qquad (7.24)$$

അപഗ്രഥനം ശരിയാണെങ്കിൽ ദ്വിതീയ വ്യത്യാസം ഒരു സ്ഥിരസംഖ്യയായിരിക്കുമെന്നും ഇതിൽ നിന്നു തെളിയുന്നു. $\Delta^2 G'(v+1)$, $\Delta^2 Gv(v+1)$ എന്നിവ യഥാക്രമം $-2\omega_o' x_o'$. $-2\omega_o'' x_o''$ എന്നിവയോട് തുല്യമായിരിക്കും. $\omega_o' x_o'$ – യുടെ മൂല്യം കിട്ടിയാൽ $(\Delta G(v+\frac{1}{2}), v)$ ഗ്രാഫിൽ നിന്ന് ω_o, x_o, ω_o, x_o എന്നീ സ്ഥിര സംഖ്യകൾ നിർണയിക്കാം.

C_2 തന്മാത്രയിലെ സ്വാൻ (swan) ബാൻഡുകൾ ഉദാഹരണമായെടുത്ത് കമ്പന ചലന മനസ്സിലാക്കുന്നതെങ്ങനെയെന്നും അടുത്തതായി വിവരിക്കുന്നു. C_2 തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡ്–സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ ഒരു ഭാഗം ആണ് സ്വാൻബാൻഡുകൾ.

ബാൻഡ് ഒറിജിനുകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ ഉൾക്കൊള്ളിച്ച ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടികയും കീഴെ കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്.

(പട്ടിക 3). ബാൻഡ് ഒറിജിനുകൾക്കു പുറമേ $\Delta G'(v+\frac{1}{2})$, $\Delta G''(v+\frac{1}{2})$, $\Delta^2 G'(v+1)$, $\Delta^2 G''(v+1)$ എന്നിവകൂടി ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടികയിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ദ്വിതീയ വ്യത്യാസമായ $\Delta^2 G'(v+1)$–നു 38.2, 38.9, 38.7 (സെ മീ)$^{-1}$ എന്ന മൂന്നു മൂല്യങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നു. അവയുടെ ശരാശരി മൂല്യം 38.6 (സെ മീ)$^{-1}$ ആണ്. $\Delta^2 G''(v+1)$–നു 23.1, 23.7, 23.2, 23.3, 23.4 (സെ മീ)$^{-1}$ എന്നു കിട്ടുന്നതിനാൽ അവയുടെ ശരാശരി മൂല്യം 23.34 ആയിരിക്കും. അതുകൊണ്ട്

$$2\omega_0' x_0' = 38.6 \text{ (സെ മീ)}^{-1}$$
$$2\omega_0'' x_0'' = 23.34 \text{ (സെ മീ)}^{-1}$$

അഥവാ

$$\omega_0' x_0' = 19.3 \text{ (സെ മീ)}^{-1}$$
$$\omega_0'' x_0'' = 11.67 \text{ (സെ മീ)}^{-1}$$

7.22–ാം സമീകരണമനുസരിച്ച്,

$$\Delta G(v+\tfrac{1}{2}) = \omega_0 - \omega_0 x_0 - 2\omega_0 x_0 v$$

$v = 0$ എങ്കിൽ

$$\Delta G(v) = \omega_0 - \omega_0 x_0 \qquad (7.25)$$

ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടികയിൽ നിന്നു $\Delta G'(v)$, $\Delta G''(v)$ എന്നിവയുടെ ശരാശരി മൂല്യങ്ങൾ യഥാക്രമം 1753.8, 1618.2 (സെ മീ)$^{-1}$ വീതമാണെന്നു കാണാം. അതുകൊണ്ട്

$$1753.8 = \omega_0' - 19.3$$
$$1618.2 = \omega_0'' - 11.67$$
$$\therefore \omega_0' = 1773.5$$
$$\omega_0'' = 1629.87$$
$$x_0' = \frac{19.3}{1773.5} = 0.01087$$
$$x_0'' = \frac{11.67}{1629.87} = 0.00715$$

ω_0, ω_0'', x_0', x_0'' എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ 7.11–ാം സമീകരണത്തിൽ ഉൾക്കൊള്ളിച്ചാൽ സ്വാൻ ബാൻഡുകളുടെ ഒറിജിനുകൾ

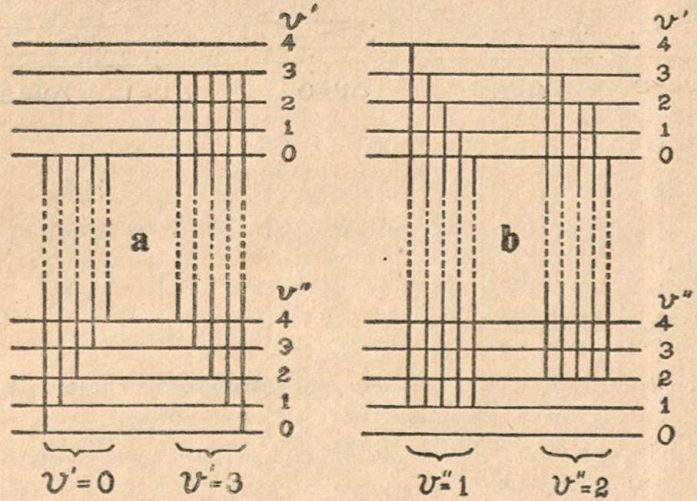
$$\nu = 19373.9 + (1773.5\, v'' - 19.3\, v''^2) - (1629.87\, v'' - 11.67\, v''^2) \qquad (7.26)$$

എന്ന സമീകരണംകൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം.

7.4 ബാൻഡുകളുടെ ശ്രേഢികളും അനുക്രമങ്ങളും

ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടികയിലെ ഒന്നാമത്തെ തിരശ്ചീനനിര നോക്കിയാൽ അതിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന ബാൻഡുകൾക്ക് $v' = 0$ എന്നും, $v'' = 0, 1, 32, \ldots$

എന്നിപ്രകാരം വിവിധ മൂല്യങ്ങളെ സ്വീകരിക്കാവുന്നതാണെന്നും കാണാം. അതു പോലെ തന്നെ വ്യത്യസ്തങ്ങളായ എല്ലാ തിരശ്ചീന നിരകൾക്കും v' തിരശ്ചീനമായി നിന്നും, v'' മാത്രം മാറി വരുമെന്നും മനസ്സിലാക്കാൻ വിഷമമില്ല. v' സ്ഥിരമായിട്ടുള്ള ബാൻഡ് സമൂഹത്തെ v''-ശ്രേഢി (Progression) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഇതുകൂടാതെ ഓരോ കോളത്തിലുമുള്ള ബാൻഡുകളെ പരിശോധിച്ചാൽ അവയ്ക്ക് v'' സ്ഥിരവും, v' വ്യത്യസ്തങ്ങളുമായിരിക്കും. ഇത്തരം ബാൻഡുകളുടെ സമൂഹത്തെ v'-ശ്രേഢിയെന്നു പറയാം. 7.3-ാം ചിത്രത്തിൽ ഊർജസ്തരങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ ബാൻഡ് ശ്രേഢികളെ ഉണ്ടാകുന്ന രീതി കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 7.3

(a) v'' ശ്രേഢി

(b) v' ശ്രേഢി

v', v'' എന്നിവയുടെ വ്യത്യാസം സ്ഥിരമായിട്ടുള്ള ബാൻഡുകളെയെല്ലാം ചേർത്താൽ കിട്ടുന്ന ബാൻഡ് സമൂഹത്തെ അനുക്രമം (sequence) എന്നു പറയുന്നു. (a), (b), (c), (d), (e) എന്നീ അഞ്ചു ബാൻഡ് അനുക്രമങ്ങളും താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

(a) (0 , 0) ; (1 , 1) ; (2 . 2) ; (3 , 3)

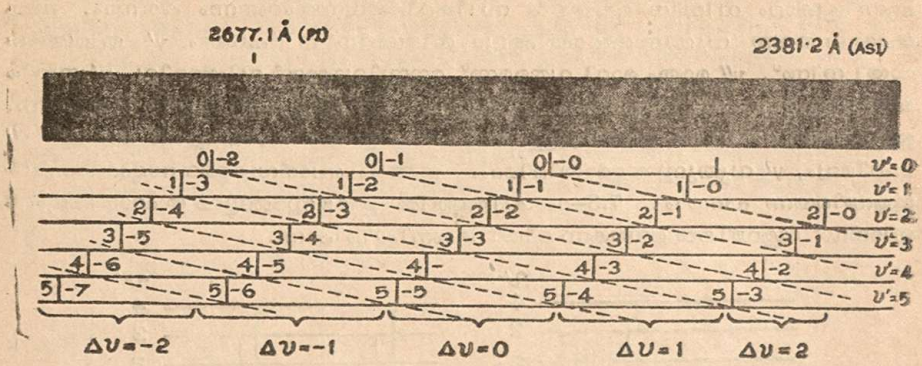
(b) (2 , 0) ; (3 , 1) ; (4 , 2) ; (5 , 3)

(c) (1 , 0) ; (2 , 1) ; (3 , 2) ; (4 , 3)

(d) (0 , 1) ; (1 , 2) ; (2 , 3) ; (3 , 4)

(e) (0 , 2) ; (1 , 3) ; (2 , 4) ; (3 , 5)

ഇവയെ യഥാക്രമം (0 , 0)-അനുക്രമം, (2 . 0)-അനുക്രമം, (1 , 0)-അനുക്രമം, (0 , 1)-അനുക്രമം, (0 , 2)-അനുക്രമം എന്നു പറയാറുണ്ട്. PN തന്മാത്രയുടെ ചില അനുക്രമങ്ങളെ 7.4-ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിട്ടുണ്ട്.



ചിത്രം 7.4
PN തന്മാത്രയുടെ ചില അനുക്രമങ്ങൾ

ഓരോ അനുക്രമത്തിലും ഉൾപ്പെട്ട ബാൻഡുകൾ അടുത്തടുത്തായിരിക്കും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതു്.

7.5 ശീർഷശീർഷം

$(v' - v'')$ സ്ഥിരമായിട്ടുള്ള ബാൻഡുകളെ ഒരു അനുക്രമത്തിലുൾപ്പെടുത്താമെന്നു നാം കണ്ടു. ഒരു പ്രത്യേക അനുക്രമത്തിനു്

$(v' - v'') = k$ എന്നു സങ്കൽപിച്ചാൽ

$$v' = v'' + k.$$

7.20-ാം സമീകരണത്തിൽ $\omega'_0\ y'_0, \omega''_0\ y''_0$ എന്നിവ തള്ളിക്കളഞ്ഞു $v' = v + k$ എന്ന മൂല്യം ഉൾക്കൊള്ളിക്കുന്നതായാൽ

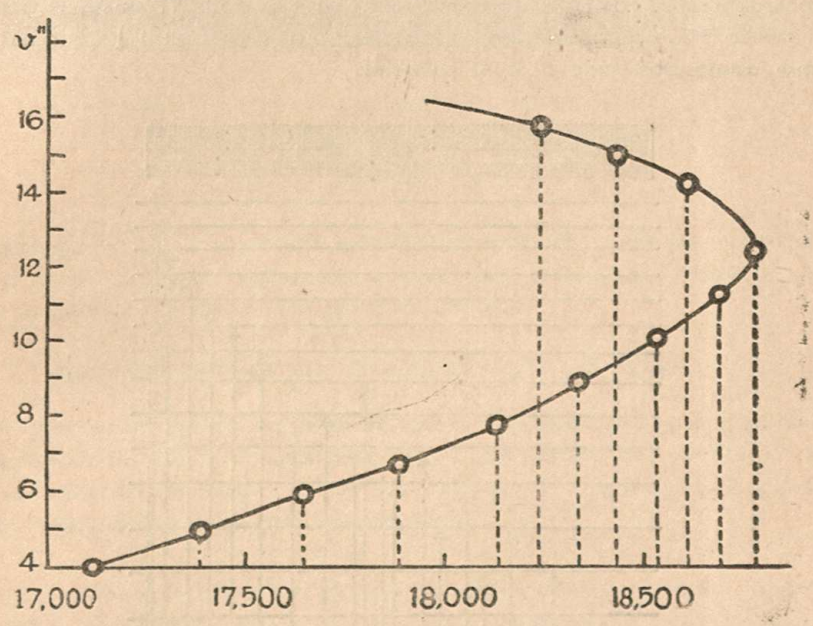
$$\nu = \nu_{00} + k\,\omega'_0 - k^2\,\omega'_0\,x'_0 - (\omega''_0\,\omega'_0 + 2\,\omega'_0\,x'_0\,k)\,v'' - (\omega'_0\,x'_0 - \omega''_0\,x'')\,v''^2 \qquad (7.27)$$

ഇവിടെ $v'' = 0, 1, 2, 3$ എന്നിങ്ങനെ വിവിധ മൂല്യങ്ങൾ സ്വീകരിക്കുന്നു. k-മൂല്യം അനുസരിച്ചു് വിവിധ അനുക്രമങ്ങളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് 7.27-ാം സമീകരണം ഉപയോഗിക്കാം. ഉദാഹരണമായി (0 — 0) അനുക്രമത്തിനു് $k = 0$ ആയിരിക്കും.

$\omega''_0 > \omega'_0 - 2\,\omega'_0\,x_0\,k$ ആണെങ്കിൽ അനുക്രമം തരംഗദൈർഘ്യം കൂടിയ മേഖലയിലേക്കും $\omega''_0 < \omega'_0\,x'_0\,k$ എങ്കിൽ തരംഗദൈർഘ്യം കുറഞ്ഞ മേഖലയിലേക്കും വ്യാപിക്കുന്നു. 7.27-ാം സമീകരണമനുസരിച്ചു് ν, v'' എന്നിവയുടെ ലേഖാപരാബോളിക രൂപമുള്ളതായിരിക്കും.

$(\omega''_0 - \omega_0 + 2\,\omega'_0\,x'_0\,k)$ യുടെ മൂല്യം കുറവും, v''^2 — ടേമിന്റെ വിപരീത ചിഹ്നത്തോടുകൂടിയും വന്നാൽ ഒരനുക്രമത്തിലുള്ള ബാൻഡുകൾ അടുത്തടുത്തുവരി

കയും അവസാനം ഒന്നിച്ചു തിങ്ങിച്ചേർന്നു് ഒരു ശീർഷശീർഷം രൂപവൽക്കരിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ശീർഷം ഉണ്ടായിക്കഴിഞ്ഞാൽ ബാൻഡുകളും വിപരീത ദിശയിലേക്കായിരിക്കും നീങ്ങുന്നതു്. (ചിത്രം 7.5 നോക്കുക). ഇവയെ ബാൻഡ് പുച്ഛങ്ങൾ (Tail bands) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ശീർഷശീർഷം ഏതു υ'' മൂല്യത്തിനാണോ



ചിത്രം 7.5

N_2^+ന്റെ $\Delta\upsilon = -4$ അനുക്രമ ബാൻഡുകളുടെ ലേഖാചിത്രണം

ഉണ്ടാകുന്നതു്, ആ υ'' – നെ വർത്തന ബിന്ദു (turning point) എന്നു പറയുന്നു. 7.27–ാം സമീകരണത്തെ അവകലനം ചെയ്തു് $\frac{d\nu}{d\upsilon''} = 0$ എന്നു സങ്കൽപിച്ചാൽ വർത്തന ബിന്ദു

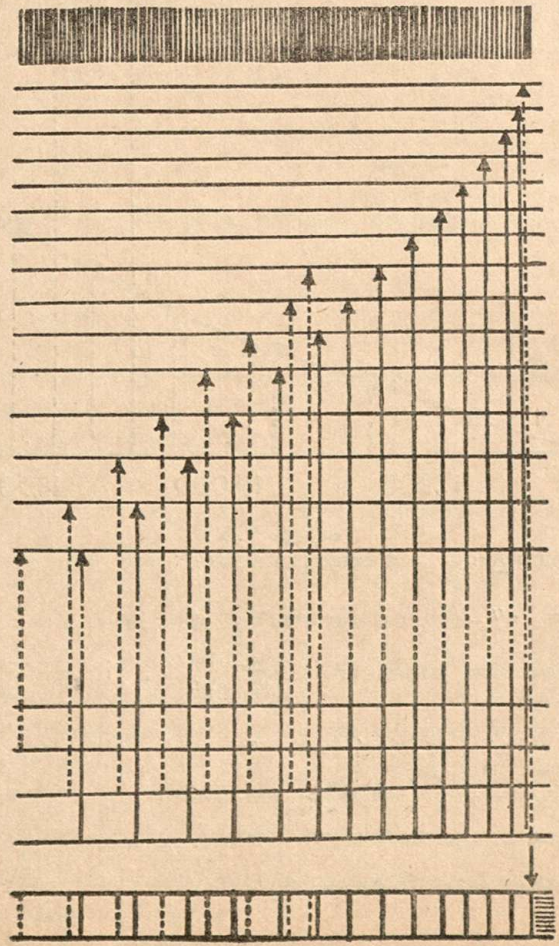
$$\upsilon''_t = \frac{\omega'_e - 2\omega'_e x'_e k - \omega''_e}{2(\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e)} \qquad (7.28$$

എന്നു ലഭിക്കും.

7.6 അവശോഷണ സ്പെക്ട്രാ

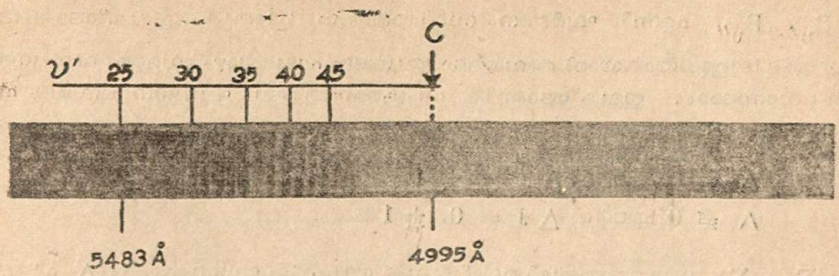
ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന ഉത്സർജന സ്പെക്ട്രത്തിൽ അനേകം ശ്രേഢികളും ഉണ്ടാകുമെങ്കിലും അവശോഷണ സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ സ്ഥിതി ഇതല്ല. സാധാരണ താപനിലയിൽ തന്മാത്രകളിൽ ഭൂരിഭാഗവും $\upsilon'' = 0$ എന്ന

സ്റ്റേറിലായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് അവശോഷണ സ്പെക്ട്രത്തിൽ $v'' = 0$ ആയിട്ടുള്ള ഒരു ശ്രേഢി മാത്രമേ ഉണ്ടാകൂ. ഇതിനു പുറമേ v' സ്തരങ്ങളുടെ ഇടയകലം ക്രമമായി കുറഞ്ഞുവരുന്നതു കൊണ്ട്, അവശോഷണ ബാൻഡുകളും സന്തത മേഖലയിലേക്കു നീങ്ങും. v'' ശ്രേഢിയിലുള്ള അവശോഷണ ബാൻഡുകളെ ഊർജസ്തരങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ 7.6-ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. 7.7-ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന I_2 തന്മാത്രയുടെ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രത്തിൽ ↓ എന്ന ചിഹ്നം സന്തത മേഖലയുടെ ആരംഭം സൂചിപ്പിക്കുന്നു.



ചിത്രം 7.6

അവശോഷണബാൻഡുകളുടെ ഊർജസ്തരങ്ങളും സ്പെക്ട്രവും ($v'' = 0$)



ചിത്രം 7.7

I_2–ന്റെ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രം

തന്മാത്രകളും ഉയർന്ന ഊഷ്മ–മർദങ്ങളിലാണെങ്കിൽ ചുരുക്കം തന്മാത്രകളും $\upsilon' = 1, 2, 3.....$ എന്നീ സ്തരങ്ങളിൽ സ്ഥിതിചെയ്യാനിടയാകും. അങ്ങനെ വരുന്ന പക്ഷം രണ്ടോ മൂന്നോ ശ്രേഢികളും കൂടി ഉണ്ടായേക്കാം

7.7.1 ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകളുടെ ഘൂർണന ഘടന

വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുപയോഗിക്കുമ്പോഴും ഓരോ ബാൻഡിനുമുള്ള ഘൂർണന ഘടന വ്യക്തമായിത്തീരും. ഇതുവരെ നാം പറഞ്ഞതു് ഇലക്ട്രോണിക്കു് ബാൻഡുകളുടെ കമ്പന ഘടനയെപ്പറ്റി മാത്രമായിരുന്നു. അടുത്തതായി ഘൂർണന ഘടനയെപ്പറ്റി വിവരിക്കുന്നു.

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r$$

എന്ന ബന്ധത്തിൽ ഒരു നിശ്ചിത കമ്പനസംക്രമണത്തിനു് $\nu_e + \nu_v$ സ്ഥിരമായിരിക്കും. ഘൂർണന ക്വാണ്ടം സംഖ്യ മാറുന്നതനുസരിച്ചു് ν_r വ്യത്യാസപ്പെട്ടുവരും. $(\nu_e + \nu_v)$ യെ ബാൻഡിന്റെ ഉത്ഭവസ്ഥാനം എന്നാണു് വിളിക്കുന്നതു്. ഇതിനെ ν_0 എന്നു് സൂചിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$\nu = \nu_0 + \nu_r$$

$$\nu_0 = + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')] \qquad (7.29)$$

$F_{v'}(J')$ ഉയർന്ന ഇലക്ട്രോണിക് സ്റ്റേറ്റിലുള്ളതും, $F_{v''}(J'')$ താഴ്ന്ന ഇലക്ട്രോണിക് സ്റ്റേറ്റിലുള്ളതുമായ ഘൂർണന ടേം മൂല്യങ്ങളാണു്. അപകേന്ദ്രബലം നിസ്സാരമെന്നു കരുതിയാൽ

$$F_v (J) = B_v J (J + 1) \qquad (7.30)$$

$$\nu = \nu_0 + [B_{v'} J' (J' + 1) - B_{v''} J'' (J'' + 1)] \qquad (7.31)$$

7.7.2 സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ

ഇലക്ട്രോണിക്കു് സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ അക്ഷത്തിൽ ഇലക്ട്രോണിനുള്ള കോണീയസംവേഗത്തിന്റെ മൂല്യം (Λ) കൂടി കണക്കിലെടുക്കേണ്ടതുണ്ടെന്നു് മുൻപു് ഒരധ്യായത്തിൽ വിശദമാക്കിക്കഴിഞ്ഞു.

B_v', B_v'' എന്നീ ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും പ്രത്യേകം ഇലക്ട്രോണിക്ക് സ്റ്റേറ്റുകളിലുള്ളവയാകയാൽ അവയുടെ മൂല്യങ്ങളും പലപ്പോഴും വളരെ വ്യത്യസ്തങ്ങളായി വന്നേക്കാം. ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണത്തിലെ ഘൂർണന സെലക്ഷൻ നിയമം ഇങ്ങനെ എഴുതാം:

$$\Lambda = 0 \text{ എങ്കിൽ } \Delta J = \pm 1$$
$$\Lambda \neq 0 \text{ എങ്കിൽ } \Delta J = 0, \pm 1$$

$(\Sigma - \Sigma)$ സംക്രമണത്തിൽ രണ്ട് ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റുകൾക്കും Λ പൂജ്യമായതിനാൽ ΔJ ന്ന് $+1, -1$, എന്നീ രണ്ടു മൂല്യങ്ങളും മാത്രമേ അനുവദനീയമായിട്ടുള്ളൂ. അതേ സമയം $\pi - \Sigma$ സംക്രമണത്തിൽ π സ്റ്റേറ്റിന് $\Lambda = 1$ ആകയാൽ $\Delta J = 1, 0, -1$ ആകുമ്പോൾ യഥാക്രമം P, Q, R ശാഖകൾ ലഭിക്കുന്നു. ഓരോ ശാഖയുടെയും തരംഗ സംഖ്യകൾ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ എഴുതുവാൻ സാധിക്കും.

$$R\text{-ശാഖ } \nu = \nu_0 + F_v'(J+1) - F_v''(J) = R(J) \quad (7.32)$$

$$Q\text{-ശാഖ } \nu = \nu_0 + F_v'(J) - F_v''(J) = Q(J) \quad (7.33)$$

$$P\text{-ശാഖ } \nu = \nu_0 + F_v'(J-1) - F_v''(J) = P(J) \quad (7.34)$$

7.30-ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്ന് $F(J)$ യുടെ മൂല്യം ഉപയോഗിച്ചാൽ

$$R(J) = \nu_0 + 2B_v' + (3B_v' - B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2 \quad (7.35)$$

$$Q(J) = \nu_0 + (B_v' - B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2 \quad (7.36)$$

$$P(J) = \nu_0 - (B_v' + B_v'')J + (B_v' - B_v'')J^2 \quad (7.37)$$

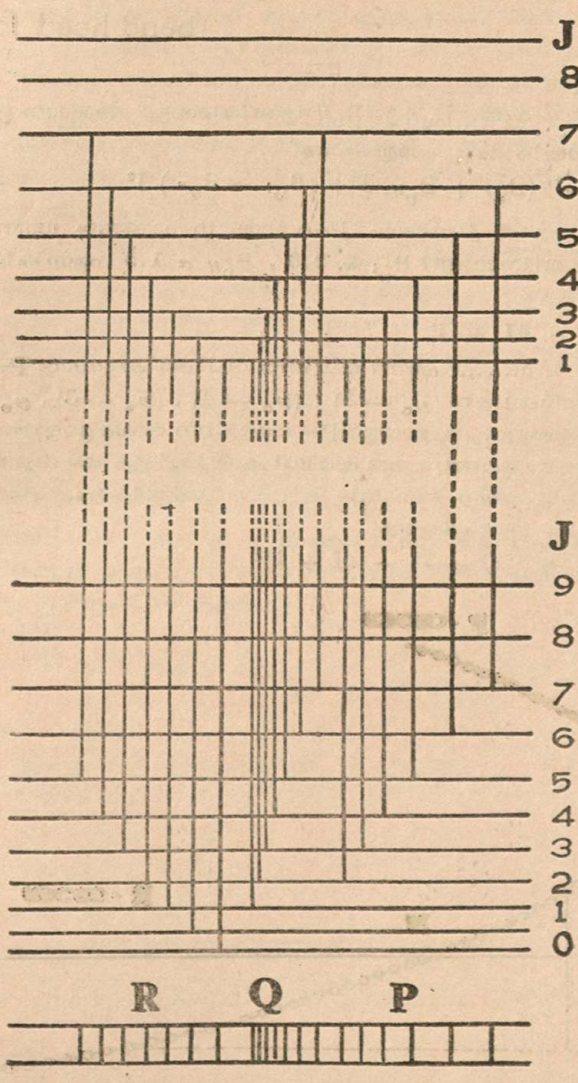
ഇവയിൽ P, R ശാഖകളെ

$$\nu = \nu_0 + (B_v' + B_v'')m + (B_v' - B_v'')m^2 \quad (7.38)$$

എന്ന ഒറ്റ സമീകരണം കൊണ്ടുതന്നെ സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയും.

(P-ശാഖയ്ക്ക് $m = -J$; R-ശാഖയ്ക്ക് $m = J+1$)

Q-ശാഖ ഇല്ലാത്ത ബാൻഡുകൾക്ക് ν_0 യുടെ സ്ഥാനം ശൂന്യമായിരിക്കും. എന്നാൽ $\pi - \Sigma$ തുടങ്ങിയ സംക്രമണങ്ങളും നടക്കുമ്പോൾ ശൂന്യരേഖയുടെ സ്ഥാനത്തും Q-ശാഖകൂടി സ്ഥലം പിടിക്കും. മൂന്നു ശാഖകളും ഉള്ള ഒരു ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന ഘടന 7.8-ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 7.8

P, Q, R ശാഖകളുള്ള ഒരു ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന ഘടന

7. 7.3 ബാൻഡ് ശീർഷത്തിന്റെ രൂപവൽക്കരണം (band head formation)

P, R ശാഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ 7.38–ാം സമീകരണം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കാവുന്നതാണെന്ന് നാം കണ്ടു. $B_{\nu}' > B_{\nu}''$ എന്നിരിക്കട്ടെ. അപ്പോൾ $(B_{\nu}' - B_{\nu}'')$ ഒരു ധനസംഖ്യയായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട്

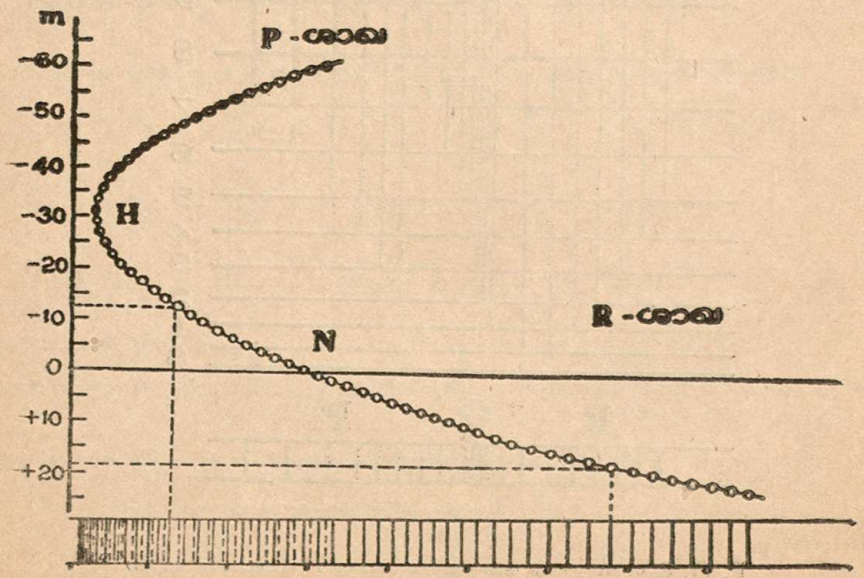
$$\nu\,(P) = \nu_0 - (B_{\nu}' + B_{\nu}'')\,J + (B_{\nu}' - B_{\nu}'')\,J^2 \qquad (7.39)$$

എന്ന സമീകരണത്തിൽ J–യുടേയും J^2–ന്റെയും ഗുണാങ്കങ്ങൾ ധനസംഖ്യകളായിരിക്കും. സൗകര്യത്തിനുവേണ്ടി $B_{\nu}' = 2.5$, $B_{\nu}'' = 1.5$ എന്നിരിക്കട്ടെ. ഇങ്ങനെയായാൽ

$$\nu\,(P) = \nu_0 - 4J + J^2 \qquad (7.40)$$

J = 1, 2, 3, 4, 5..... എന്നീ മൂല്യങ്ങൾ സ്വീകരിക്കുമ്പോൾ P– ശാഖയിലെ രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ $(\nu_0 - 3)$, $(\nu_0 - 4)$, $(\nu_0 - 3)$, ν_0, $(\nu_0 + 5)$ ..... ആയിരിക്കുമല്ലോ. അതായത് P–ശാഖയിലെ രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ ആദ്യം ν_0 –യേക്കാൾ കുറഞ്ഞും, ഒരു പരിധി കഴിഞ്ഞ് കൂടിയും വരുന്നു. രേഖകൾ തിരിയെ വരാൻ തുടങ്ങുന്ന സ്ഥാനമാണ് ബാൻഡ് ശീർഷം. അതേസമയം R–ശാഖക്ക് $m = (J + 1)$ ആകയാൽ

$$\nu\,(R) = \nu_0 + 4\,(J + 1) + (J + 1)^2 \qquad (7.41)$$



ചിത്രം 7.9

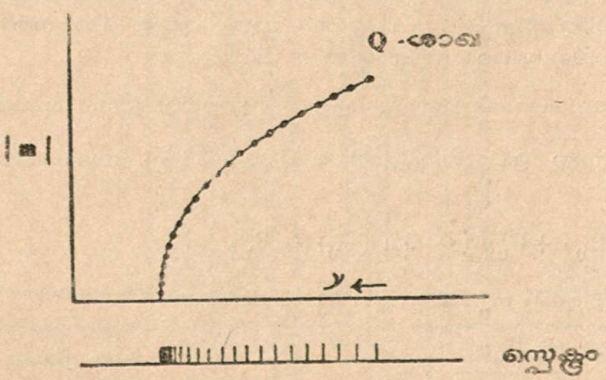
$\Sigma - \Sigma$ സംക്രമണത്തിലെ P, R ശാഖകളും ഫോർട്രാറ്റ് പരാബോളയും

J–യുടെ മൂല്യം കൂട്ടുന്നതും R–ശാഖയുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ ക്രമമായി കുടിവരികമാത്രമേ ചെയ്യുന്നുള്ള എന്നു് ഇതിൽ നിന്നു് വ്യക്തമാകും. തരംഗസംഖ്യ X–അക്ഷത്തിലും m Y–അക്ഷത്തിലുമായി വരക്കുന്ന ഗ്രാഫ് പരാബോളയായിരിക്കുമെന്നു് 7.40, 7.41 എന്നീ സമീകരണങ്ങളും വെളിവാക്കുന്നു. ഫോർട്രാറ്റ് പാരാബോള (Fortrat parabola) എന്നാണിതിനെ വിളിക്കുന്നതു്. 7.9–ാം ചിത്രത്തിൽ $^1\Sigma$, $^1\Sigma$ സംക്രമണത്തിനുണ്ടാകുന്ന P, R–ശാഖകളും, അവയുടെ ഫോർട്രാറ്റ് പരാബോളയും കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. (+ m മൂല്യങ്ങളും R–ശാഖയേയും —m മൂല്യങ്ങളും P–ശാഖയേയും സൂചിപ്പിക്കുന്നു),

$B_{v'} > B_v$, എങ്കിൽ R ശാഖയിലും, $B_{v'} < B_v$, എങ്കിൽ P ശാഖയിലുമാണു് ബാൻഡ്ശീർഷം രൂപവൽക്കരിക്കപ്പെടുന്നതു് $\Lambda \neq 0$ ആയ സംക്രമണങ്ങൾക്കു് Q ശാഖ കൂടിയുണ്ടാകും. അതിന്റെ തരംഗസംഖ്യകൾ

$$\nu = Q(J) = \nu_0 + (B_{v'} - B_{v''})J + (B_{v'} - B_{v''})J^2 \qquad (7.42)$$

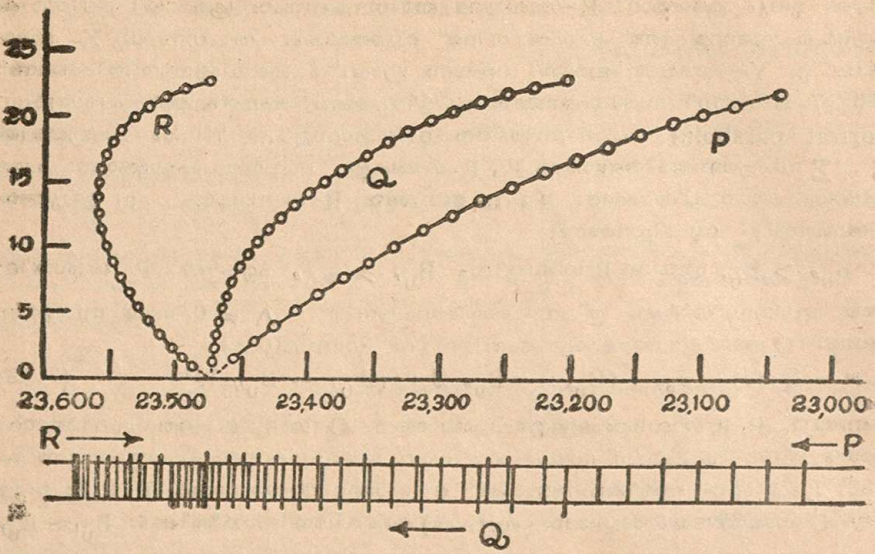
ആണല്ലോ. P, R ശാഖകൾക്കുള്ളതുപോലെ തന്നെ Q ശാഖക്കും ഒരു ഫോർട്രാറ്റ് പരാബോള നിർമിക്കുവാൻ സാധിക്കും. വർഗപദ (square terms) ങ്ങളുടെ ഗുണാങ്കം 7.38, 7.42 എന്നീ സമീകരണങ്ങൾക്കു് ഒരുപോലെയായതിനാൽ P, R ശാഖകളുടേയും Q ശാഖയുടേയും അഗ്രങ്ങൾ (vertices) ഒരേ ദിശയിലായിരിക്കും. $B_{v'} \approx B_{v''}$ ആകുകിൽ Q ശാഖയുടെ പരാബോള X അക്ഷത്തെ ഏതാണ്ടു് ലംബമായി സ്പർശിക്കുകയും, Q ശാഖയുടെ ആരംഭത്തിൽത്തന്നെ തീവ്രത കൂടിയ ഒരു ശീർഷം ഉണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു (ചിത്രം 7.10 നോക്കുക).



ചിത്രം 7.10

$B_{v''} \approx B_{v'}$ ആകുമ്പോൾ Q ശാഖാ ശീർഷത്തിന്റെ രൂപവൽക്കരണം

$\Lambda \neq 0$ ആയിട്ടുള്ള സ്റ്റേറ്റുകൾക്കിടക്കു സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ P, R ശാഖകളിൽ ഒന്നിനും Q ശാഖക്കും കൂടി രണ്ടു ശീർഷങ്ങളും ഉണ്ടാകാനിടയുണ്ടു്. AlH തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകളും ഇതിനൊരുദാഹരണമാണു്. (ചിത്രം 7.11)



ചിത്രം 7.11

AlH തന്മാത്രയുടെ 4241 Å ബാൻഡിന്റെ സ്പെക്ട്രവും ഫോർട്രാറ്റ് പരാബോളയും Y അക്ഷത്തിൽ m-ന്റെ പരിമാണം മാത്രം എടുത്തിരിക്കുന്നതിനാൽ R-ശാഖയുടെ പ്രതിഫലന രൂപമാണ് ചിത്രത്തിൽ കാണുന്നത്.

ഫോർട്രാറ്റ് പരാബോളയുടെ അഗ്രം എവിടെയാണെന്നറിയുന്നതിന് $\frac{d\nu}{dm} = 0$ എന്ന നിബന്ധന ഉപയോഗിച്ചാൽ മതി. 7-38-ാം സമീകരണം അവകലനം ചെയ്താൽ

$$\frac{d\nu}{dm} = (B_{\upsilon}' + B_{\upsilon}'') + 2m\,(B_{\upsilon}' - B_{\upsilon}'') \qquad (7.43)$$

അഗ്രത്തിനുള്ള മൂല്യം m_{υ} എന്ന സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$m_{\upsilon} = \frac{(B_{\upsilon}' + B_{\upsilon}'')}{(B_{\upsilon}' - B_{\upsilon}'')} \qquad (7.44)$$

പരാബോളയുടെ അഗ്രം ബാൻഡ് ശീർഷത്തെ കാണിക്കുന്നു. അതിന്റെ തരംഗസംഖ്യ (ν_h)

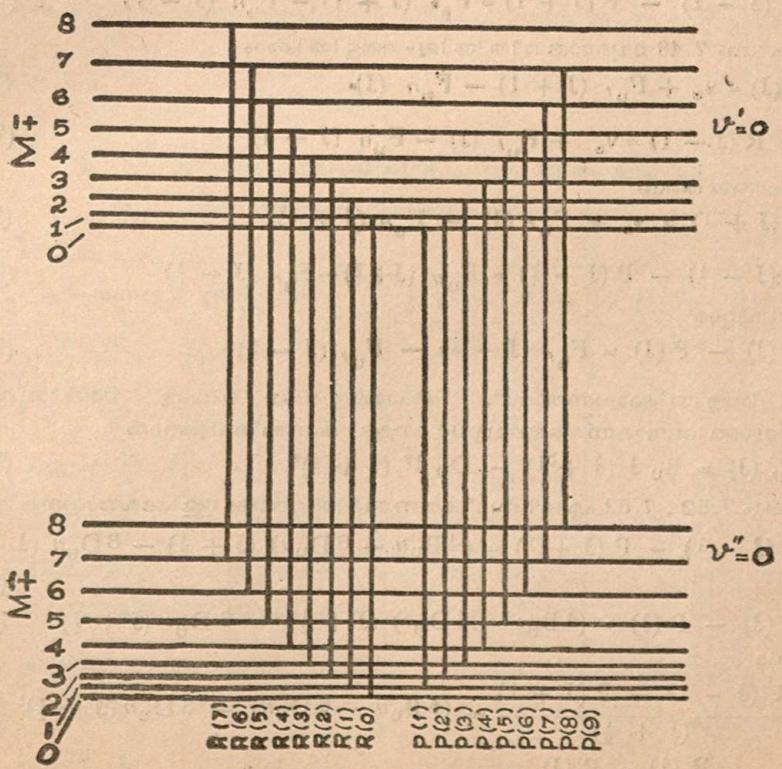
$$\nu_h = \nu_0 - \frac{(B_{\upsilon}' + B_{\upsilon}'')^2}{4\,(B_{\upsilon}' - B_{\upsilon}'')} \qquad (7.45)$$

∴ ബാൻഡ് ശീർഷവും ബാൻഡ് ഒറിജിനും തമ്മിലുള്ള തരംഗസംഖ്യയുടെ വ്യത്യാസം

$$\nu_h - \nu_0 = \frac{-(B_{v'} + B_{v''})^2}{4(B_{v'} - B_{v''})} \qquad (7.46)$$

$B_{v'} < B_{v''}$ എങ്കിൽ ബാൻഡ്ശീർഷം, ബാൻഡ് ഒറിജിനേക്കാളും കൂടിയ തരംഗസംഖ്യയുള്ളതും, $B_{v'} > B_{v''}$ എങ്കിൽ കുറഞ്ഞ തരംഗസംഖ്യയുള്ളതും ആയിരിക്കും. $B_{v'} \approx B_{v''}$ ആകുമ്പോഴും ബാൻഡ്ശീർഷവും ഒറിജിനും തമ്മിലുള്ള തരംഗസംഖ്യാ വ്യത്യാസം വല്ലാതെ വർധിച്ച് ബാൻഡ്ശീർഷം കാണുവാൻ തന്നെ തരപ്പെടാതെ വന്നേക്കും.

7.7.4 സംയോജന ബന്ധങ്ങൾ (Combination relations)



ചിത്രം 7.12

$\Sigma^+ - \Sigma^+$ സംക്രമണത്തിലെ O--O ബാൻഡിന്റെ P, R ശാഖകൾ

7.12–ാം ചിത്രത്തിൽ $^1\Sigma^+ — {}^1\Sigma^+$ സംക്രമണം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന (O – O) ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന ഘടന കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിനു Q ശാഖ ഉണ്ടാകുന്നില്ല. P, R ശാഖകളിലെ രേഖകളുടെ തരംഗ സംഖ്യകൾ തമ്മിൽ ബന്ധിപ്പിക്കുന്ന ഏതാനും സമീകരണങ്ങളുടെ സഹായത്താടെ $B_{v'}$, $B_{v''}$, $D_{v'}$, $D_{v''}$ എന്നിവ കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ കഴിയുന്നതാണു്. ഈ ചിത്രം നോക്കിയാൽ R (2) രേഖക്കും, P (4) രേഖക്കും ഒരേ J' മൂല്യമാണുള്ളതെന്നു കാണാം ($J' = 3$). ഈ രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകൾ തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം R (2) – P (4) ആണല്ലോ. പക്ഷേ രണ്ടു രേഖകൾക്കും J' മൂല്യം പൊതുവായതിനാൽ R (2) – P (4) ന്റെ മൂല്യം താഴ്ന്ന ഇലക്ട്രോണിക സ്ഥാനത്തിൽത്തന്നെ $J'' = 4$, $J'' = 2$ എന്നിവയ്ക്കു് ഇടയ്ക്കു് സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ ലഭിക്കുന്ന സ്പെക്ട്രരേഖയുടേതു തന്നെയായിരിക്കും.

അതുകൊണ്ടു്

$$R(2) — P(4) = F_{v'}(4) — F_{v''}(2) \tag{7.47}$$

എന്നെഴുതാം. സാമാന്യമായി

$$R(J-1) — P(J+1) = F_{v'}(J+1) - F_{v''}(J-1) \tag{7.48}$$

സമീകരണം 7.48 വേറൊരു രീതിയിലും തെളിയിക്കാം.

$$R(J) = \nu_0 + F_{v'}(J+1) — F_{v''}(J) \tag{7.49}$$

$$\therefore R(J-1) = \nu_0 + F_{v'}(J) — F_{v''}(J-1) \tag{7.50}$$

അതുപോലെ തന്നെ

$$P(J+1) = \nu_0 + F_{v'}(J) - F_{v''}(J+1) \tag{7.51}$$

$$\therefore R(J-1) — P(J+1) = F_{v''}(J+1) — F_{v''}(J-1) \tag{7.52}$$

ഇതിനു പുറമേ

$$R(J) — P(J) = F_{v'}(J+1) — F_{v'}(J-1) \tag{7.53}$$

എന്നും തെളിയിക്കാവുന്നതാണു്. അപകേന്ദ്രബലം കൊണ്ടു് അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനുണ്ടാകുന്ന ദൈർഘ്യവർധനകൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2 \tag{7.54}$$

ഈ മൂല്യം 7.52, 7.53 എന്നീ സമീകരണങ്ങളിൽ ഉൾക്കൊള്ളിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$R(J-1) - P(J+1) = (4B_{v''} - 6D_{v''})(J+\tfrac{1}{2}) - 8D_{v''}(J+\tfrac{1}{2})^3 \tag{7.55}$$

$$R(J) - P(J) = (4B_{v'} - 6D_{v'})(J+\tfrac{1}{2}) - 8D_{v'}(J+\tfrac{1}{2})^3 \tag{7.56}$$

അഥവാ

$$\frac{R(J-1) - P(J+1)}{(J+\frac{1}{2})} = (4B_{v''} - 6D_{v''}) - 8D_{v''}(J+\tfrac{1}{2})^2 \tag{7.57}$$

$$\frac{R(J) - P(J)}{(J+\frac{1}{2})} = (4B_{v'} - 6D_{v'}) - 8D_{v'}(J+\tfrac{1}{2})^2 \tag{7.58}$$

7.57, 7.58 എന്നീ സമീകരണങ്ങളും ഉപയോഗിച്ച് B_v', B_v'', D_v', D_v'' എന്നീ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും കാണാം.

$\left[\frac{R(J-1)-P(J+1)}{(J+\frac{1}{2})}, (J+\frac{1}{2})^2\right]$ എന്നിവയുടെ ലേഖയും

$\left[\frac{R(J)-P(J)}{(J+\frac{1}{2})}, (J+\frac{1}{2})^2\right]$ എന്നിവയുടെ ലേഖയും

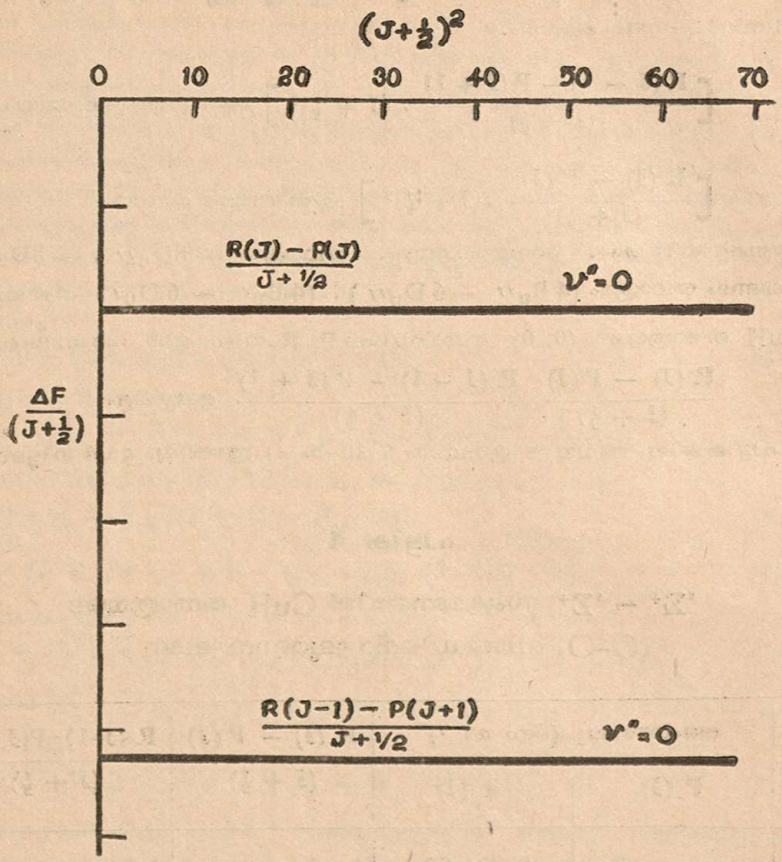
ഋജുരേഖകളായിരിക്കും. അവയുടെ സ്ലോപ്പ് യഥാക്രമം $-8D_v''$, $-8D_v'$-ഉം അക്ഷഖണ്ഡം യഥാക്രമം $(4B_v'' - 6D_v'')$, $(4B_v' - 6D_v')$-ഉം ആണ്.

CuH തന്മാത്രയുടെ (0, 0) ബാൻഡിലെ P, R-ശാഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകളും $\frac{R(J)-P(J)}{(J+\frac{1}{2})}$, $\frac{R(J-1)-P(J+1)}{(J+\frac{1}{2})}$ മൂല്യങ്ങളും 4-ാം പട്ടികയിലും അവയുടെ ഗ്രാഫുകൾ 7.13-ാം ചിത്രത്തിലും ചേർത്തിട്ടുണ്ട്.

പട്ടിക 4

$^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+$ സംക്രമണത്തിൽ CuH തന്മാത്രയുടെ (0–0) ബാൻഡിന്റെ ഘൂർണന ഘടന

J	തരംഗസംഖ്യ (സെ മീ$^{-1}$)		$\frac{R(J)-P(J)}{(J+\frac{1}{2})}$	$\frac{R(J-1)-P(J+1)}{(J+\frac{1}{2})}$
	P (J)	R (J)		
0	—	23324.68		
1	23295.47	23335.95	26.986	31.260
2	23277.79	23345.06	26.908	31.236
3	23257.86	23352.18	26.948	31.176
4	23235.95	23357.04	26.908	31.164
5	23211.94	23359.70	26.865	31.124
6	23185.85	23360.26	26.832	31.075
7	23157.71	23358.45	26.764	31.028



ചിത്രം 7.13

$(J+\frac{1}{2})^2$, $\frac{\Delta F}{(J+\frac{1}{2})}$ ലേഖ

Q ശാഖ കൂടിയുള്ള ബാൻഡുകൾക്ക് വേറെയും സംയോജന ബന്ധങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കാൻ കഴിയും. ഉദാഹരണമായി

$$R(J) - Q(J) = F_{v'}(J+1) - F_{v'}(J) \quad (7.59)$$

$$R(J) - Q(J+1) = F_{v''}(J+1) - F_{v''}(J) \quad (7.60)$$

$$Q(J) - P(J+1) = F_{v''}(J+1) - F_{v''}(J) \quad (7.61)$$

$$Q(J+1) - P(J+1) = F_{v'}(J+1) - F_{v'}(J) \quad (7.62)$$

7.59, 7.62 എന്നീ ബന്ധങ്ങളിൽ നിന്നും

$$R(J) - Q(J) = Q(J+1) - P(J+1) \tag{7.63}$$

7.60, 7.61 എന്നിവയിൽ നിന്നും

$$R(J) - Q(J+1) = Q(J) - P(J+1) \tag{7.64}$$

അനേകം ബാൻഡുകളുടെ ഘൂർണന ഘടന പരിശോധിച്ച് വിവിധ കമ്പന സ്തരങ്ങൾക്കുള്ള B_v, D_v എന്നീ സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ നിർണയിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു. ഇതിൽ നിന്നും സമതുലനാവസ്ഥയിലുള്ള B_e, D_e മൂല്യങ്ങളും, അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യവും (r_e) ഗണിച്ചെടുക്കാം.

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \tfrac{1}{2}) \tag{7.65}$$

$$D_v = D_e - \beta_e (v + \tfrac{1}{2}) \tag{7.66}$$

എന്നിങ്ങനെ ബന്ധങ്ങളുള്ളതുകൊണ്ട് (B_v, v) ലേഖയിൽ നിന്നും α_e -യും, (D_v, v) ലേഖയിൽ നിന്നും β_e യും നിർണയിക്കാൻ കഴിയും. $v = 0$ എന്ന സ്തരത്തിന്റെ ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കം B_0 എന്നു സൂചിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$B_e = B_0 + \frac{\alpha_e}{2} \tag{7.67}$$

പക്ഷേ

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} \tag{7.68}$$

അതുകൊണ്ട് 7.68-ാം സമീകരണമുപയോഗിച്ച് സമതുലനാവസ്ഥയിലുള്ള അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യമായ r_e ലഭിക്കുന്നു. അനേകം ദ്വി-അണുക തന്മാത്രകളുടെ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ ഘൂർണനഘടന അപഗ്രഥനം ചെയ്തു കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ട്.

7.8 ബാൻഡ് ഒറിജിൻ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗം

ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് ടേബിളിൽ ബാൻഡ് ഒറിജിനിലുള്ള തരംഗസംഖ്യകളാണ് ഉൾക്കൊള്ളിക്കേണ്ടതു് എന്നു നാം പറഞ്ഞുവല്ലൊ. P, R ശാഖകളുടെ തരംഗനമ്പരുകളും ഉപയോഗപ്പെടുത്തി ഒരു സംയുക്തബന്ധം (Combination relation) ഉണ്ടാക്കി ബാൻഡ് ഒറിജിൻ കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നതാണ്.

$$P(J) = \nu_0 - (B'_v + B''_v) J + (B'_v - B''_v) J^2 \tag{7.69}$$

$$R(J-1) = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)(J-1) + (B'_v - B''_v)(J-1)^2 \tag{7.70}$$

$$P(J) + R(J-1) = 2\nu_0 + 2(B'_v - B''_v) J^2 \tag{7.71}$$

$P(J) + R(J-1)$-ന്റെ മൂല്യം Y- അക്ഷത്തിലും J^2 X അക്ഷത്തിലുമെടുത്ത് വരക്കുന്ന ലേഖയുടെ Y ഖണ്ഡം $2\nu_0$ ആയിരിക്കുമെന്നു 7.71-ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്നും മനസ്സിലാക്കാം. ഇതിൽ നിന്നും ബാൻഡ് ഒറിജിന്റെ തരംഗനമ്പരായ ν_0 കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയുന്നു. $^1\pi - ^1\Sigma$ തുടങ്ങിയ സംക്രമണങ്ങളിൽ Q ശാഖയുടെ

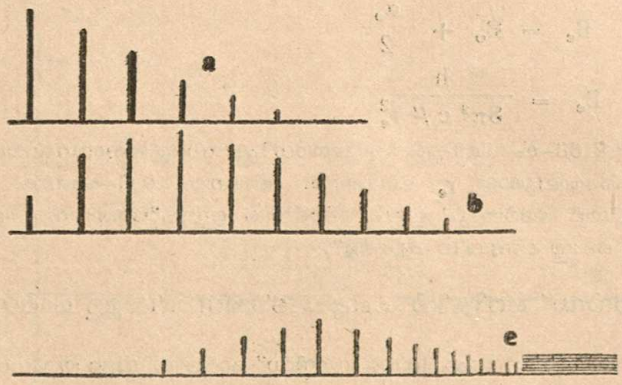
കന്നതിനാൽ, Q ശാഖ മാത്രം ഉപയോഗിച്ചും ν_0 കണ്ടുപിടിക്കാം. $Q(J) = \nu_0 + (B'_v - B''_v) J(J+1)$ ആയതുകൊണ്ട് $J(J+1)$ $Q(J)$ ലേഖയുടെ Y ഖണ്ഡം ν_0 ആയിരിക്കും.

7.9 ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകളുടെ തീവ്രത. ഫ്രാങ്ക്–കോൺഡൻ സിദ്ധാന്തം

(a) കമ്പന ഘടനയുടെ തീവ്രത

അവശോഷണം കൊണ്ട് കിട്ടുന്ന ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകളെ തീവ്രതയനുസരിച്ച് മൂന്നായി തരംതിരിക്കാം.

i) 0–0 ബാൻഡിനു് ഏറ്റവും കൂടിയ തീവ്രതയും, $\nu' = 1, 2, 3....$ എന്നിങ്ങനെ നീങ്ങുന്തോറും തീവ്രത പെട്ടെന്നു കുറഞ്ഞു വരുന്നതുമായ ബാൻഡുകളും (ചിത്രം 7.14 (a))



ചിത്രം 7.14
ബാൻഡ് തീവ്രതകളം

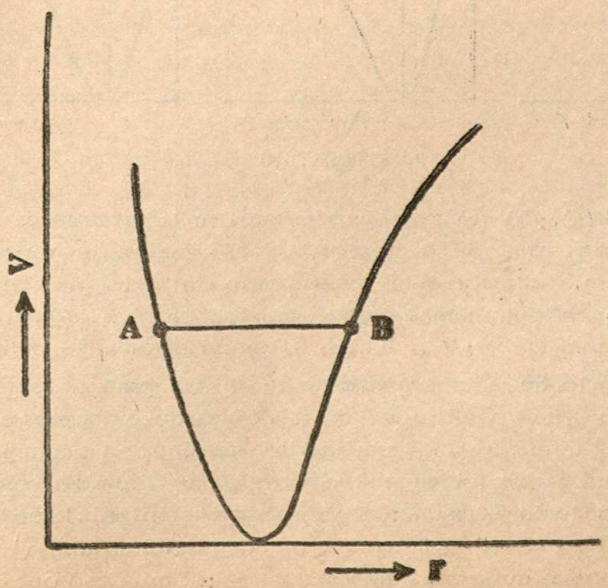
ii) 0–0 ബാൻഡിൽ നിന്നു് കുറഞ്ഞ തരംഗദൈർഘ്യ മേഖലയിലേക്കു് നീങ്ങുന്തോറും, ആദ്യമായി ക്രമത്തിൽ തീവ്രത കൂടിയും, മാക്സിമത്തിലെത്തിയ ശേഷം വീണ്ടും തീവ്രത കുറഞ്ഞു വരുന്നതുമായ ബാൻഡുകളും. [ചിത്രം 7.14 (b)].

iii) മൂന്നാമത്തെ വിഭാഗത്തിൽപ്പെട്ട ബാൻഡുകൾക്കു് 0–0 ബാൻഡിനു് ഒട്ടും തന്നെ തീവ്രതയുണ്ടായിരിക്കുകയില്ല. കുറഞ്ഞ തരംഗദൈർഘ്യ മേഖലയിലേക്കു് നീങ്ങുന്തോറും ക്രമേണ തീവ്രത വളരെകുറഞ്ഞ ബാൻഡുകളും പ്രത്യക്ഷമാകാൻ തുടങ്ങും. പിന്നീടു് ബാൻഡുകൾക്കിടയിലുള്ള അകലം കുറഞ്ഞു വരികയും, ν യുടെ മൂല്യം കൂടുന്തോറും ബാൻഡ് തീവ്രത സ്ഥിരമായി തുടരുകയും ചെയ്യും. ഒരു പരിധി കഴിഞ്ഞാൽ സന്തതമേഖല പ്രത്യക്ഷമാകാനാരംഭിക്കുന്നു. [ചിത്രം 7.14 (c)]

ബാൻഡുകളുടെ ഇത്തരം അനിയത തീവ്രതയ്ക്ക് തൃപ്തികരമായൊരു വിശദീകരണം നൽകിയത് ഫ്രാങ്ക് (Franck) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനാണ്. തരംഗ മെക്കാനികമുപയോഗിച്ച് ഫ്രാങ്കിന്റെ ആശയം കോൺഡൻ (Condon) വിപുലീകരിച്ചു. ഇവരുടെ വിശദീകരണം ഫ്രാങ്ക്–കോൺഡൻ സിദ്ധാന്തം എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെടുന്നു. ഫ്രാങ്ക്–കോൺഡൻ സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ മൗലികതത്ത്വങ്ങൾ താഴെ പറയുന്നതുപോലെ സംഗ്രഹിക്കാം.

ഒരു ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയുടെ കമ്പന സമയവുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ ഇലക്ട്രോൺ സംക്രമണത്തിന്റെ സമയം തുലോം ചെറുതായിരിക്കും. കമ്പനസമയത്തിന്റെ ആയിരത്തിലൊരംശം സമയത്തിനുള്ളിൽ തന്നെ സാധാരണ ഗതിയിൽ ഇലക്ട്രോൺ സംക്രമണം നടന്നു കഴിഞ്ഞിരിക്കും. അതായത് ഇലക്ട്രോൺസംക്രമണ സമയത്തിൽ അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനും അണുക്കളുടെ ആപേക്ഷിക പ്രവേഗത്തിനും കാര്യമായ വ്യത്യാസം വരുന്നില്ല.

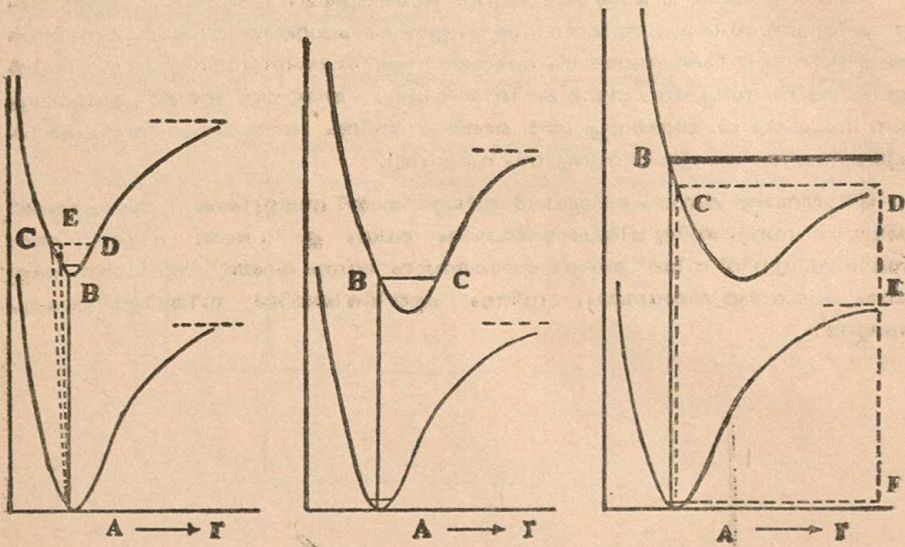
ഒരു തന്മാത്ര കമ്പനം ചെയ്യുവാൻ തുടങ്ങുന്നതായി സങ്കല്പിക്കുക. അണുക്കൾക്ക് അവയുടെ സ്ഥിരബിന്ദുവിലേക്കടുക്കുന്തോറും വേഗം കൂടിവരുന്നു. പക്ഷേ, അവ സ്ഥിരബിന്ദുവിൽ നിന്ന് അകന്നു പോകുമ്പോൾ വേഗം കുറഞ്ഞ് അവസാനം അല്പനേരം ചലനരഹിതമാവുകയും, വീണ്ടും എതിർദിശയിൽ നീങ്ങിത്തുടങ്ങുകയും ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം 7.15

ചിത്രം 7.15 ൽ A, B എന്ന ബിന്ദുക്കൾ പരമാണു കേന്ദ്രങ്ങളുടെ ക്ഷണിക വിശ്രമ സ്ഥാനങ്ങളാണു്. പരമാണു കേന്ദ്രങ്ങൾ ഇത്തരം വിശ്രമ (turning) ബിന്ദുക്കളിൽ വർത്തിക്കുന്ന സമയത്തായിരിക്കും മിക്കവാറും ഇലക്ട്രോൺ സംക്രമണങ്ങളുണ്ടാകുന്നതു്.

മേൽ പറഞ്ഞ തത്വങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ചു് മൂന്നുതരം ബാൻഡ് തീവ്രതകൾ ഉണ്ടാകുന്നതെങ്ങനെയെന്നു മനസ്സിലാക്കാം.



ചിത്രം 7.16

ചിത്രം 7.16 (a), (b), (c) യിൽ ഉത്തേജിതവും നിമ്നതമവുമായ ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റുകളെ അവയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവക്രങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. അവശോഷണം നടക്കുന്നതിനു മുമ്പു് തന്മാത്രകളെല്ലാം $v'' = 0$ എന്ന കമ്പന സ്തരത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതായി കണക്കാക്കാം (ശൂന്യാങ്ക ഊർജം കണക്കിലെടുക്കാതെയാണു് $v'' = 0$ സ്തരം ചിത്രങ്ങളിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു്).

ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണം ദ്രുതഗതിയിൽ നടക്കുന്നതുകൊണ്ടു്, പ്രസ്തുത സമയത്തിൽ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനു് ഒട്ടും വ്യത്യാസം ഉണ്ടാകാത്ത സംക്രമണങ്ങളാണു് കൂടുതൽ സംഭാവ്യവും തീവ്രത കൂടിയ ബാൻഡുകളെ തരുന്നതും. 7 16 (a) എന്ന ചിത്രത്തിൽ ഉത്തേജിത സ്റ്റേറ്റിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രത്തിന്റെ മിനിമം, നിമ്നതമ സ്റ്റേറ്റിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവക്രത്തിന്റെ മിനിമത്തിന്റെ മുകളിലാണു്. അതുകൊണ്ടു് $v'' = 0$ എന്ന കമ്പന സ്തരത്തിൽ നിന്നു് $v' = 0$ എന്ന കമ്പനസ്തരത്തിലേക്കു് സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനു് ഒട്ടും തന്നെ വ്യത്യാസം സംഭവിക്കുകയില്ലല്ലോ. അതുകൊണ്ടു് (0 — 0) ബാൻഡിനു് തീവ്രത വളരെയധികമുണ്ടായിരിക്കും.

അടുത്തതായി $v' = 1$ എന്ന സ്തരത്തിലേക്ക് (ചിത്രത്തിൽ C. D) സംക്രമണമുണ്ടാകുന്നതായി സങ്കല്പിക്കുക. C, D എന്ന വർത്തന ബിന്ദുക്കളിൽ (turning points) ന്യൂക്ലിയസ്സുകൾ വിശ്രമിക്കുമ്പോഴായിരിക്കുമല്ലൊ ഇലക്ട്രോൺ സംക്രമണം നടക്കുക. പക്ഷേ A, C എന്നീ ബിന്ദുക്കളും A, D എന്നീ ബിന്ദുക്കളും വ്യത്യസ്തങ്ങളായ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നതു കൊണ്ട് ഇത്തരം സംക്രമണത്തിനുള്ള സംഭാവ്യത തുലോം കുറവായിരിക്കും. $v' = 2, 3, 4.....$ എന്നിങ്ങനെ വലുതായി വരുന്തോറും, സംക്രമണം സംഭവിക്കണമെങ്കിൽ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിന് സാരമായ മാറ്റം സംഭവിച്ചേ തീരൂ. അതുകൊണ്ട് (0 — 0) ബാൻഡിനേക്കാളും തീവ്രത വളരെ കുറവായിരിക്കും (1 — 0), (2 — 0), (3 — 0) .....ബാൻഡുകൾക്ക് (ചിത്രം 7.14 (a) നോക്കുക).

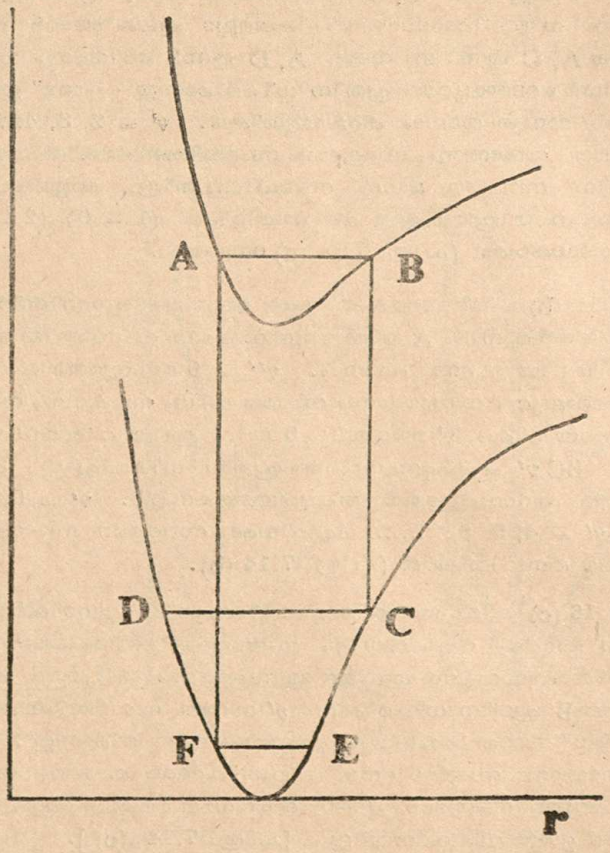
ചിത്രം 7.16 (b) യിൽ ഉത്തേജിത ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവക്രത്തിന്റെ മിനിമം A യിൽ നിന്നു വരക്കുന്ന ലംബത്തിൽ നിന്ന് അൽപം വലത്തോട്ടു നീങ്ങിയാണെന്നു കാണാം. $v'' = 0$ എന്ന സ്തരത്തിൽ നിന്ന് അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനു വ്യത്യാസം വരാത്ത വിധം സംക്രമണം നടക്കുന്നതു BC സ്തരത്തിലേക്കായിരിക്കും. v' ന്റെ മൂല്യം 0 യിൽ കൂടിയിരിക്കുമ്പോഴാണിതു സംഭവിക്കുന്നതു. BC $v' = 3$ എന്ന സ്തരത്തെ പ്രതിനിധീകരിച്ചാൽ (3 — 0) ബാൻഡിനായിരിക്കും ഏറ്റവും കൂടുതൽ തീവ്രതയുണ്ടാകുന്നതു. $v' = 0, 1, 2.....$ എന്നിവക്കും $v' = 4, 5\ 6.....$ എന്നിവക്കും സംക്രമണ സംഭാവ്യത കുറവായിരിക്കും ഈ പരിതസ്ഥിതിയിൽ (ചിത്രം 7.14 (b).

ചിത്രം 7.16 (c) യിൽ ഉത്തേജിത ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രത്തിന്റെ മിനിമം വളരെയധികം വലത്തോട്ടു നീക്കിയാണു വരച്ചിരിക്കുന്നതു. ഇവിടെ ഏറ്റവും സംഭാവ്യതയുള്ള സംക്രമണം AB എന്ന രേഖ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. പക്ഷേ B പ്രതിനിധീകരിക്കുന്ന p' സന്തത രേഖലയിലാകയാൽ തീവ്രത കൂടിയ ബാൻഡ് സന്തത രേഖലയിലാണുണ്ടാകേണ്ടിയിരിക്കുന്നതു. p' ന്റെ മൂല്യം കുറഞ്ഞു വരുന്തോറും ബാൻഡിന്റെ തീവ്രത കുറഞ്ഞു കുറഞ്ഞു വരുന്നു. ഏറ്റവും സംഭാവ്യത കുറഞ്ഞ സംക്രമണം (0—0) ബാൻഡിനാകയാൽ അതു അവശോഷണ സ്പെക്ട്രത്തിൽ ദൃശ്യമാവുക തന്നെയില്ല. [ചിത്രം 7.14 (c)].

7.10 ഉത്സർജന ബാൻഡുകൾ—കോൺഡൻ പാരബോള

അവശോഷണം നടക്കുമ്പോഴും പ്രധാനമായും $v = 0$ ആയിരിക്കുന്ന ഒരൊറ്റ ശ്രേഢി മാത്രമേ ലഭിക്കുകയുള്ള എന്നു നാം മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ട്. പക്ഷേ ഉത്സർജന സ്പെക്ട്രത്തിൽ p'—നും v''—നും അനേകം മൂല്യങ്ങളും ഉണ്ടാകാവുന്നതുകൊണ്ട് ഒന്നിൽ കൂടുതൽ ശ്രേഢികളും കിട്ടുന്നതിനു സാധ്യതയുണ്ട്. ഉത്സർജന ബാൻഡുകളുടെ തീവ്രതയെക്കുറിച്ചറിയുന്നതിനും ഫ്രാങ്ക്—കോൺഡൻ സിദ്ധാന്തം നമ്മെ സഹായിക്കും.

7.17—ാം ചിത്രത്തിൽ ഉത്തേജിത ഇലക്ട്രോണിക സ്റ്റേറ്റിലെ ഒരു കമ്പന സ്തരമാണ് AB.



ചിത്രം 7.17

തന്മാത്രയുടെ ക്ഷണിക വിശ്രമ സ്ഥലങ്ങളായ A യോ B യോ ആയിരിക്കും സംക്രമണത്തിനു് ഏറ്റവും യോജിച്ച സ്ഥാനം. സംക്രമണ കാലത്തിനിടക്കു് അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനു വ്യത്യാസമുണ്ടാകാതിരിക്കേണ്ടതിനാൽ A യിൽ നിന്നു് F ലേക്കോ, B യിൽ നിന്നു് C യിലേക്കോ ചാടേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. സൗകര്യത്തിനു വേണ്ടി AB സ്ഥിരം $v' = 3$ യേയും CD സ്ഥിരം $v'' = 3$ യേയും, EF സ്ഥിരം $v' = 1$ നേയും പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നതായി കരുതുക. $v' = 3$ സ്ഥിരത്തിൽ നിന്നു് $v'' = 1$ അഥവാ 3 സ്ഥിരത്തിലേക്കുള്ള സംക്രമണങ്ങൾ കൊണ്ടു് അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനു് ഒട്ടും മാറ്റം വരാതെയിരിക്കുന്നതിനാൽ (3 - 3) ബാൻഡിനും (3 — 1) ബാൻഡിനും തീവ്രത കൂടിയിരിക്കും. അതുപോലെ തന്നെ ഓരോ v' മൂല്യത്തിനും രണ്ടു v'' മൂല്യങ്ങളിലേക്കുള്ള മാറ്റം. തീവ്രങ്ങളായ ബാൻഡുകളുണ്ടാകുന്നു. 5–ാം പട്ടികയിൽ C_2

v' \	0	1	2	3	4	5		
0	10	8	3	3				
1	9	6	8	4				
2	2	8	1	6	3			
3		4	7		4	3		
4				4		2		

ചിത്രം 7.18
കോൺഡൺ പരാബോള (സ്വാൻബാൻഡ്)

പട്ടിക 5

സ്വാൻ ബാൻഡുകളുടെ ആപേക്ഷിക തീവ്രത

ബാൻഡ്	ആപേക്ഷിക തീവ്രത
(0—0)	10
(0—1)	8
(0—2)	3
(0—3)	3
(1—0)	9
(1—1)	6
(1—2)	8
(1—3)	4
(2—0)	2
(2—1)	8

(2—2)	1
(2—3)	6
(2—4)	3
(3—1)	4
(3—2)	7
(3—4)	4
(4—1)	4
(4—5)	2

റഫറൻസ്

1. Molecular Spectra–Spectra of Diatomic Molecules
   G. Herzberg D. Van Nostrand Co. New York (1961)
2. Spectroscopy (Vol. II)
   S. Walker and S. Straw
   Chapman & Hall Ltd. (1962)
3. Chemical Applications of Spectroscopy
   W. West (Editor), Interscience Publishers. New York (1956)
4. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules
   A. G. Gaydon
   Chapman & Hall Ltd. London (1947)
5. Molecular Spectra (Vol III) Electronic Spectra of Polyatomic Molecules
   G. Herzberg. D. Van Nostrand Co. New York (1968)
6. Methods in experimental Physics. Vol. 3 Molecular Physics
   D. Williams (Editor) Academic Press. New York (1962)

8

തന്മാത്രകളുടെ വിയോജനം

8.1 വിയോജന ഊർജം

കാണ്ടീകൃതസ്ഥരങ്ങൾക്കിടയ്ക്ക് സംക്രമണങ്ങൾ നടക്കുമ്പോഴാണ് പരമാണുക്കൾക്കും തന്മാത്രകൾക്കും രേഖാസ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാകുന്നത്. കുറഞ്ഞപക്ഷം ഒരു ഊർജനിലയെങ്കിലും കാണ്ടീകൃതമല്ലാതാകുമ്പോൾ സന്തത സ്പെക്ട്രമാണുൽഭവിക്കുക. പരമാണുക്കളുടെ കാര്യത്തിൽ, അവയിൽ നിന്ന് ഇലക്ട്രോണുകൾ നിശ്ശേഷം വേർപെടുകയോ (അയണീകരണം), സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണുകൾ അവയോട് ചേരുകയോ ചെയ്യുമ്പോൾ വ്യക്തങ്ങളായ ഊർജനിലകൾ സന്തത ഊർജനിലകളുമായി സമ്മേളിക്കുന്നു. അയണീകരണത്തെ തുടർന്നുള്ള സന്തത ഊർജനിലകൾ തന്മാത്രകൾക്കും ഉണ്ടാകാം. ഇതിനു പുറമേ തന്മാത്രകൾ പരമാണുക്കളായി വിയോജനം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോഴും സന്തത ഊർജനിലകൾ ഉൽഭവിക്കുന്നു.

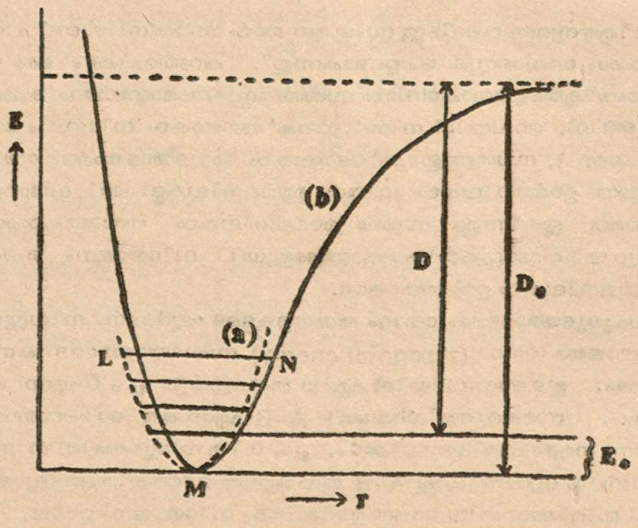
കേവലപൂജ്യത്തോടടുക്കുമ്പോൾ തോറും തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണനം നിലയ്ക്കുമെങ്കിലും അവ ശൂന്യാങ്ക ഊർജത്തിന്റെ (zeropoint energy) സഹായത്തോടെ കമ്പനം നടത്തുന്നുണ്ടായിരിക്കും. ഈ അവസ്ഥയിൽ എല്ലാ തന്മാത്രകളും $v = 0$ എന്ന കമ്പനസ്തരത്തിലായിരിക്കും. സൗകര്യത്തിനുവേണ്ടി A–B എന്ന ഒരു ദ്വി-അണുക തന്മാത്രയുടെ കാര്യം തന്നെ നമുക്കു പരിശോധിക്കാം. $v = 0$ എന്ന സ്തരത്തിൽ നിന്ന് നിമ്നതമ ഇലക്ട്രോണിക സ്തരത്തിലുള്ള A–B തന്മാത്രയെ ഉത്തേജിതങ്ങളല്ലാത്ത രണ്ടു പരമാണുക്കളായി തിരിക്കുന്നതിനു വേണ്ട ഊർജത്തെ വിയോജന-ഊർജം (dissociation energy) എന്നു പറയുന്നു. (സെ മീ)$^{-1}$, കലോറി/ഗ്രാം മോൾ, ഇലക്ട്രോൺവോൾട്ട് തുടങ്ങിയ പല യൂണിറ്റുകളും വിയോജന ഊർജം കുറിക്കുന്നതിനു ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട്. വിവിധ യൂണിറ്റുകൾ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം 1–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1

ഊർജയൂണിറ്റുകൾ തമ്മിലുള്ള ബന്ധം

യൂണിറ്റ്	$(\text{സെ മീ})^{-1}$	കലോറി/മോൾ	ഇല: വോൾട്ട് (eV)
1 $(\text{സെ മീ})^{-1}$	1	2.859	1.2398
1 കലോറി/മോൾ	0.34975	1	4.3361×10^{-4}
1 ഇലക്ട്രോൺവോൾട്ട്	8065.8	2.306×10^{4}	1

ഒരു ദ്വി—അണുകതന്മാത്രയിലെ പരമാണുക്കളുടെ കമ്പനം സരളാവർത്തനസ്വഭാവമുള്ളതാണെങ്കിൽ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവും, അന്തർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യവും തമ്മിൽ ബന്ധിപ്പിക്കുന്ന രേഖ ഒരു പരാബോള ആയിരിക്കുമെന്നു നമുക്കറിയാം (8.1—ാം ചിത്രത്തിലെ ഇടവിട്ട വരച്ചിരിക്കുന്ന വക്രം). പക്ഷേ സാധാരണഗതിയിൽ അസരളാവർത്ത കമ്പനമാണ് ഏതൊരു തന്മാത്രയ്ക്കും ഉണ്ടാകുന്നത്. ഇതിന്റെ ഫലമായി പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രത്തിന്റെ പരാബോളിക സ്വഭാവത്തിനു വ്യത്യാസം വരും (8.1—ാം ചിത്രത്തിൽ കനത്തിൽ വരച്ചിരിക്കുന്ന വക്രം).



ചിത്രം 8.1

അസരളാവർത്തകമ്പനവും പൊട്ടൻഷ്യൽവക്രവും

വ്യത്യസ്തങ്ങളായ v മൂല്യങ്ങളും കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന കമ്പന സ്തരങ്ങളും ചിത്രം 8.1—ൽ സമാന്തര രേഖകളുടെ സഹായത്തോടെ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. വക്രത്തിന്റെ അടി

ഭാഗവും (M), $\upsilon = 0$ സ്ഥാനവും തമ്മിലുള്ള ഊർജവ്യത്യാസമാണ് ശൂന്യാങ്ക—ഊർജം. E_0 എന്നു് ഇതിനെ സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$E_0 = \tfrac{1}{2} hc\,\omega_e - \tfrac{1}{4} hc\,\omega_e x_e + \ldots\ldots \qquad (8.1)$$

8.1–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന LN എന്ന രേഖ ഒരു കമ്പനസ്ഥാനത്തെ കാണിക്കുന്നു. LMN എന്ന വക്രരേഖ, ന്യൂക്ലിയസ്സുകൾ കമ്പനം നടത്തുമ്പോൾ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം എങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെടും എന്നു് വെളിവാക്കുന്നു. പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം കുറയുംതോറും കമ്പനത്തിന്റെ ചലനോർജം കൂടുന്നതിനാൽ, തന്മാത്രയുടെ മൊത്തത്തിലുള്ള ഊർജം സ്ഥിരമായിരിക്കും. υ—യുടെ മൂല്യം വർധിക്കുന്തോറും പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രത്തിന്റെ പരാബോളിക സ്വഭാവത്തിനു് വലിയ മാറ്റം ഉണ്ടാവുകയും, അവസാനം υ_c എന്ന കമ്പനസ്ഥാനത്തിനുള്ളതു ഊർജം സ്വീകരിക്കുന്നതോടെ ന്യൂക്ലിയസ്സുകളുടെ ഇടയകലം ക്രമാതീതമായി വർധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അതുകൊണ്ടു് വേണ്ടതു കമ്പനോർജം ലഭിക്കുകയാണെങ്കിൽ തന്മാത്ര രണ്ടു പ്രത്യേക പരമാണുക്കളായി തിരിഞ്ഞു പോകുന്നു. υ_c എന്ന സ്ഥാനത്തിനുള്ളതു ഊർജം കൊണ്ടു് തന്മാത്രയ്ക്കു് വിയോജനം സംഭവിപ്പിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നതിനാൽ പ്രസ്തുത ഊർജത്തെ വിയോജന—ഊർജം എന്നു പറയുന്നു. വിയോജന താപം (heat of dissociation) എന്നും ഇതിനെ വിളിക്കാറുണ്ടു്.

സ്പെക്ടവിജ്ഞാനത്തിൽ രണ്ടുതരം വിയോജന ഊർജങ്ങളെ നിർവചിക്കാറുണ്ടു്. $\upsilon = 0$ സ്ഥാനത്തിനും υ_c സ്ഥാനത്തിനും ഇടയ്ക്കുള്ള ഊർജത്തെ D എന്നും, υ_c—യും പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രത്തിന്റെ മിനിമവും (M) തമ്മിലുള്ള ഊർജത്തെ D_e എന്നു് ചുരുക്കിയെഴുതാം. അതുകൊണ്ടു്

$$D_e = D + E_0 \qquad (8.2)$$

ഒരു അസരളാവർത്തിത കമ്പനകാരിയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജത്തെ കുറിക്കുന്നതിനു് മോഴ്സിന്റെ (Morse) പൊട്ടൻഷ്യൽ ഫലനം ഉപയോഗിക്കാമെന്നു് നാം മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ടു്. മോഴ്സിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഫലനം :

$$U(r - r_e) = D_e \left(1 - e^{-\beta (r - r_e)} \right)^2 \qquad (8.3)$$

ഇവിടെ D_e = വിയോജന ഊർജം

β = സ്ഥിരസംഖ്യ

ഒരു യഥാർഥ പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രത്തിന്റെ മിക്ക സ്വഭാവങ്ങളും ഈ ഫലനത്തിനുണ്ടു് (അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം ∞ ആകുമ്പോൾ $U = D_e$ എന്നതു കിട്ടും).

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - U)\psi = 0 \qquad (8.4)$$

എന്ന ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണത്തിൽ മോഴ്സ് ഫലനം ഉൾക്കൊള്ളിച്ചു് അപഗ്രഥനം ചെയ്താൽ കമ്പന സ്ഥാനത്തിന്റെ ഊർജം.

$$E_\upsilon = \beta \sqrt{\frac{D_e}{2\pi^2 c^2 \mu}}\,(\upsilon + \tfrac{1}{2})\,hc - \frac{h\beta^2}{8\pi^2 c\mu}(\upsilon + \tfrac{1}{2})^2 hc \qquad (8.5)$$

എന്നു ലഭിക്കുന്നതാണു്.*

---

* കൂടുതൽ മെക്കാനിക്സിന്റെ പുസ്തകങ്ങൾ നോക്കുക.

$$E_v = hc\,\omega_e\,(v + \tfrac{1}{2}) - hc\,\omega_e x_e\,(v + \tfrac{1}{2})^2 \qquad (8.6)$$

എന്ന സമീകരണവുമായി ഇതിനെ താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi^2 c^2 \mu}{D_e}} \qquad (8.7)$$

$$\omega_e x_e = \frac{h\beta^2}{8\pi^2 c\mu} \qquad (8.8)$$

(μ = തന്മാത്രയുടെ ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനം ആണു').

(8.7), (8.8) എന്നീ സമീകരണങ്ങളിൽ നിന്നു

$$\beta^2 = \frac{8\pi^2 c\mu\omega_e x_e}{h} = \frac{\omega_e^2 2\pi^2 c\mu}{D_e} \qquad (8.9)$$

അഥവാ,

$$D_e = \frac{hc\,\omega_e}{4x_e} \qquad (8.10)$$

(സെ മീ)$^{-1}$ യൂണിറ്റിലാക്കിയാൽ,

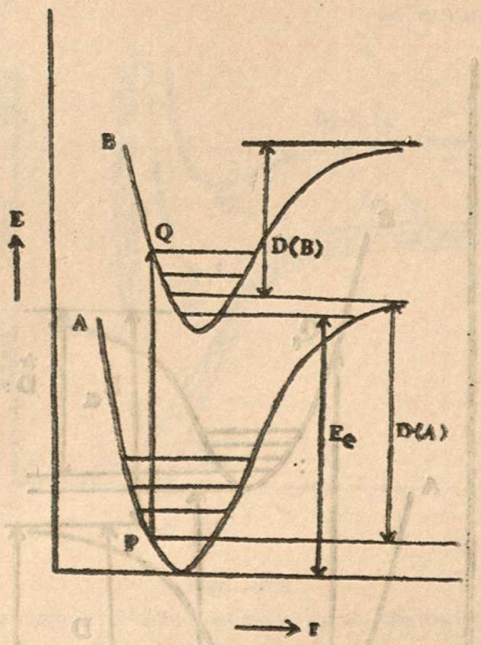
$$D_e = \frac{\omega_e}{4x_e} \qquad (8.11)$$

ഇൻഫ്രാറെഡിന്റെയോ ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രത്തിന്റെയോ സഹായത്തോടെ ω_e , x_e എന്നിവ കണ്ടുപിടിച്ചാൽ വിയോജനം ഊർജം കണക്കാക്കാം.

8.2 ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണവും വിയോജനവും

ചിത്രം 8.2 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലുള്ള (PQ) ഒരു ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ നിമ്നതമ അവസ്ഥയും ഉത്തേജിത അവസ്ഥയും നിശ്ചിതങ്ങളായ കമ്പനസ്തരങ്ങൾ ഉള്ളതിനാൽ വ്യക്തങ്ങളായ കമ്പന ബാൻഡുകൾ ലഭിക്കും. പക്ഷെ ചിത്രം 8.3 ലേതുപോലുള്ള പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജവക്രങ്ങൾ രണ്ടു ഇലക്ട്രോണികസ്തരങ്ങളെ പ്രതിനിധീകരിക്കുമ്പോൾ വിയോജനത്തിനുള്ള സാധ്യതയുണ്ടാകുന്നു.

ഉദാഹരണമായി P_1 Q_1 എന്ന സംക്രമണം നടക്കുകയാണെങ്കിൽ ഉത്തേജിത സ്തരത്തിന്റെ കമ്പനോർജം വളരെ കൂടുതലായതിനാൽ കമ്പനം തീവ്രമാവുകയും കമ്പന വേളയിൽ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം ക്രമാതീതമായി വർധിച്ചു തന്മാത്രക്കു വിയോജനമുണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. താണ സ്തരങ്ങളിലേക്കുള്ള സംക്രമണങ്ങളും വ്യക്തങ്ങളായ ബാൻഡുകളും ഉണ്ടാക്കുമെങ്കിലും ഉയർന്ന കമ്പന സ്തരങ്ങളിലേക്കു പോകുന്തോറും ബാൻഡുകൾ സംവ്രജിക്കപ്പെടുകയാണു ചെയ്യുന്നതു. ഇതിന്റെ ഫലമായി ഒരു സന്തതമേഖല (Continuum) സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുന്നു. I_2 തന്മാത്രയുടെ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചാൽ ഇത്തരത്തിലുള്ള ബാൻഡ് സംവ്രജനവും (band convergence), സന്തത മേഖലയും നിരീക്ഷിക്കാൻ സാധിക്കുന്നതാണു.



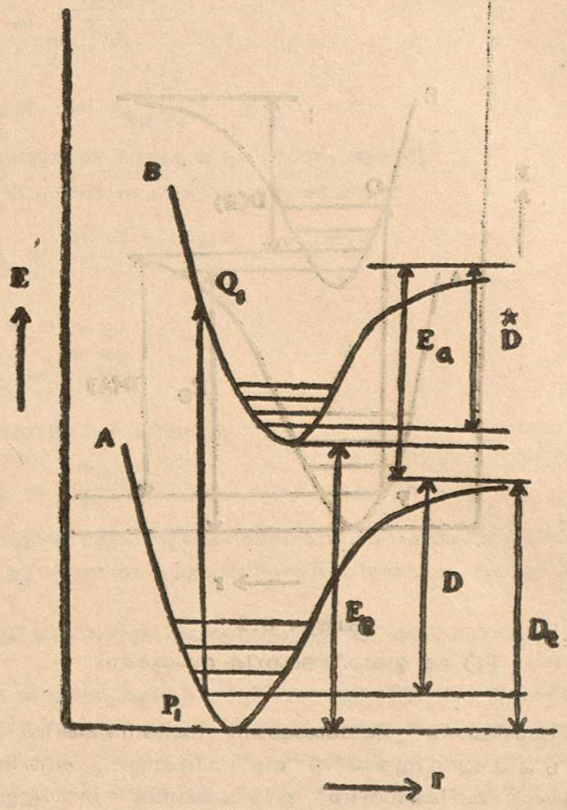
ചിത്രം 8.2

PQ ഒരു ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണം

താണ താപനിലയിലാണ് അവശോഷണം നടക്കുന്നതെങ്കിൽ പ്രാരംഭത്തിൽ തന്മാത്രകളെല്ലാം $v = 0$ എന്ന സ്ഥരത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യും. അതിനാൽ സംപ്രേഷണ പരിധിയുടെ ആരംഭം കറിക്കുന്നതിന് ഊർജം കൊണ്ട് തന്മാത്രയ്ക്ക് വിയോജനം ഉണ്ടാക്കാവുന്നതാണല്ലോ. ഉദാഹരണമായി I_2 തന്മാത്രയുടെ കാര്യം തന്നെ നോക്കാം.

I_2–വിന്റെ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്ന് 4995 Å മേഖലയിൽ സംപ്രേഷണം ആരംഭിക്കുന്നതായി കണ്ടിട്ടുണ്ട്. ഈ തരംഗദൈർഘ്യം 57200 കലോറി/മോൾ–നു തുല്യമായ ഊർജം സൂചിപ്പിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട് ഒരു 'മോൾ' അയഡിൻ തന്മാത്രകൾക്ക് 57200 കലോറി ഊർജം നൽകിയാൽ വിയോജനം സംഭവിക്കുമെന്ന് തീർച്ചയാക്കാം. പക്ഷേ ഇപ്രകാരം വിയോജനം സംഭവിക്കുമ്പോൾ ലഭിക്കുന്ന അയഡിൻ പരമാണുക്കൾ അവയുടെ നിമ്നതമസ്ഥരങ്ങളിലായിക്കൊള്ളണമെന്നില്ല. ഒരു I_2 തന്മാത്രയുടെ വിയോജനമുണ്ടാകുമ്പോൾ കിട്ടുന്ന രണ്ടു പരമാണുക്കളിൽ ഒരെണ്ണം നിമ്നതമ അവസ്ഥയിലും മറ്റേത് ഉത്തേജിത–അവസ്ഥയിലും ആയിരിക്കുമെന്നു വിശ്വസിക്കാൻ മതിയായ തെളിവുകളുണ്ട്. ഉത്തേജിത അണുവിന്റെ ഊർജമാണ് മൂന്നാം ചിത്രത്തിൽ E_2 എന്നു സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നത്. അയഡിൻ പരമാണുവിന്റെ

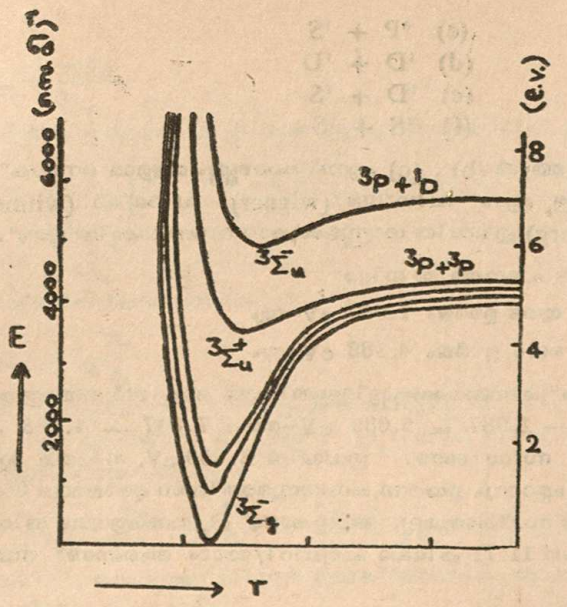
അണു—സ്പെക്ട്രം പഠിക്കുമ്പോൾ E_a = 21720 കലോറി/ഗ്രാം അണു എന്നു കണക്കാക്കാൻ സാധിക്കുന്നതുകൊണ്ട് വിയോജന ഊർജം D = 57200 — 21720 = 35480 കലോറി/മോൾ എന്നു ലഭിക്കുന്നു.



ചിത്രം 8.3
വിയോജന സാധ്യതയിലുള്ള വക്രങ്ങൾ

8.3 സംവ്രജന പരിധിയിൽ നിന്ന് വിയോജന—ഊർജം കാണുന്ന മാർഗം

ചിത്രം 8.4—ൽ O_2 തന്മാത്രയുടെ $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_u^-$ എന്നു വിശേഷിപ്പിക്കാവുന്ന അഞ്ചു് ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥകൾക്കുള്ള പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രങ്ങൾ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവയിൽ $^3\Sigma_g^-$ അവസ്ഥയിൽ നിന്നു് $^3\Sigma_u^-$ അവസ്ഥയിലേയ്ക്കുള്ള സംക്രമണത്തിന്റെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന ബാൻഡുകളെ ഷൂമാൻ—റുംഗ് ബാൻഡു



ചിത്രം 8.4

O_2 തന്മാത്രയുടെ വിയോജനഊർജം കാണുന്നതിനു്

കം (Schumann–Runge bands) എന്നാണു് പറയുന്നതു്. ഈ ബാൻഡുകം 56870 (സെ മീ)$^{-1}$ പരിധിയിൽ സംപ്രജനം ചെയ്യുശേഷം സന്തതമേഖലയുണ്ടാക്കുന്നതിനാൽ അവയുടെ സംപ്രജനപരിധി 56870 (സെ മീ)$^{-1}$ അഥവാ 7.047 eV ആണു്. O_2 തന്മാത്രയുടെ വിയോജന ഊർജം കാണുവാൻ 7.047 eV യിൽ നിന്നു് വിയോജനാനന്തരം ഉണ്ടാകുന്ന പരമാണുക്കളുടെ ഉത്തേജനോർജം കുറച്ചാൽ മതിയാകും.

അണുസ്പെക്ട പഠനത്തിൽ നിന്നു് ഓക്സിജൻ പരമാണുവിന്റെ നിമ്നതമ ഇലക്ട്രോണിക് സ്ഥരം ^3P ആണെന്നു തെളിയിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടു്. ഇതിനു പുറമേ യഥാക്രമം 1.967 eV യും 4.188 eV യും ഊർജമുള്ള ^1D, ^1S അവസ്ഥകളും അതിനു് ഉത്തേജിതങ്ങളായിട്ടുണ്ടു്. *

വിയോജനാനന്തരമുണ്ടാകുന്ന ഓക്സിജൻ പരമാണുക്കളുടെ അണുക അവസ്ഥകൾ താഴെ പറയുന്ന ആറു് യൗഗികങ്ങളിൽ ഏതെങ്കിലുമൊന്നായിരിക്കും.

(a) $^3P + ^3P$
(b) $^3P + ^1D$

* അടുത്ത ഉത്തേജിതാവസ്ഥയുടെ ഊർജം 9.1 eV ആണു്. തന്മാത്രയുടെ വിയോജന ഊർജം 7.047 eV യിൽ കുറവായതിനാലും പരമാണുക്കൾ വിയോജനത്തിനു ശേഷം 9.V eV ഊർജം സംഭരിച്ചുവയ്ക്കുവാൻ സാധ്യതയില്ലാത്തതിനാലും ^1S നശേഷമുള്ള സ്ഥരങ്ങളെയൊന്നും കണക്കിലെടുക്കേണ്ടതില്ല.

(c) $^3P + {}^1S$
(d) $^1D + {}^1D$
(e) $^1D + {}^1S$
(f) $^1S + {}^1S$

ഈ ആറെണ്ണത്തിൽ (b), (c) എന്നീ രണ്ടെണ്ണം മാത്രമേ സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങളനുസരിക്കുകയുള്ളു എന്നു് വിഗ്നർ (wigner), വിറ്റ്മർ (witmer), ഹെഴ്സ്ബർഗ് (Herzberg) തുടങ്ങിയ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ വ്യക്തമാക്കിയിട്ടുണ്ടു്.

അണുസ്പെക്ട പഠനത്തിൽ നിന്നു്

$^3P \longrightarrow {}^1D$ യുടെ ഊർജം 1.967 eV–യും

$^3P \longrightarrow {}^1S$ ന്റെ ഊർജം 4.188 eV–യും

ആയിരിക്കുമെന്നു് കണക്കാക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളതിനാൽ ഓക്സിജൻ തന്മാത്രയുടെ വിയോജന ഊർജം 7.047 — 1.967 = 5.080 eV–യോ 7.047 — 4.188 = 2.859 eV–യോ ആണെന്നു് സിദ്ധിക്കുന്നു. ഇവയിൽ 2.859 eV, നിമ്നതമ ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥയിലെ ഏറ്റവും ഉയർന്ന കമ്പനസ്തരത്തിന്റെ ഊർജമായ 3.4 eV–യേക്കാൾ കുറവായതിനാൽ സ്വീകാര്യമല്ല. അതുകൊണ്ടു് O_2 തന്മാത്രയുടെ വിയോജന–ഊർജം 5.080 eV അഥവാ 11.71 കിലോ കലോറി/മോൾ ആണെന്നു് സ്ഥിരീകരിക്കാം.

8.4 ബിർജ്–സ്പോണർ ബാഹ്യഗണനം

തന്മാത്രകളുടെ വിയോജന ഊർജം ഏകദേശമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് ബിർജ് (Birge), സ്പോണർ (Sponer) എന്ന രണ്ടു ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ ഒരു മാർഗം നിർദേശിച്ചിട്ടുണ്ടു്. സംപ്രജനപരിധി നിരീക്ഷിക്കുവാൻ വിഷമമായ തന്മാത്രകളുടെ വിയോജന ഊർജം കാണുന്നതിനു് അവർ നിർദേശിച്ചിട്ടുള്ള ബാഹ്യഗണന മാർഗം (extrapolation method) സഹായകമാകും. ഒരു ദ്വി–അണുക തന്മാത്ര പൂർണമായും സരളാവർത്ത കമ്പനങ്ങളും നടത്തുകയാണെങ്കിൽ അതിനു് വിയോജനത്തിന്റെ പ്രശ്നമേ ഉദിക്കുന്നില്ല. പക്ഷേ സാധാരണ തന്മാത്രകളും ഇങ്ങനെ മാതൃകാപരങ്ങളല്ലാത്തതിനാൽ, അവയ്ക്കു് ഒരു നിശ്ചിത പ്രോഗ്രഷനിലെ ബാൻഡുകളുടെ ഇടയകലം കുറഞ്ഞുവരികയും സംപ്രജന പരിധിയിൽ തീരെയില്ലാതാകുകയും ചെയ്യുന്നു. അതായതു്, സംപ്രജനം നടക്കുമ്പോൾ അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ടു് കമ്പനസ്തരങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ഊർജ വ്യത്യാസം പൂജ്യമായിരിക്കും. 8.6–ാം സമീകരണം അവകലനം ചെയ്താൽ

$$\frac{dE_\upsilon}{d_\upsilon} = hc\,\omega_e - 2(\upsilon + \tfrac{1}{2})\,hc\,\omega_e\,x_e \qquad (8.12)$$

υ മൂല്യം കൂടുന്തോറും $\frac{dE_\upsilon}{d_\upsilon}$ കുറഞ്ഞുവരികയും, സംപ്രജന പരിധിയിൽ അതു് പൂജ്യമാകയും ചെയ്യുന്നു. സംപ്രജന പരിധിയിലുള്ള കമ്പന കാണ്ഡം സംഖ്യ υ_c എങ്കിൽ 8.12–ാം സമകീരണപ്രകാരം

$$hc\,\omega_e - 2(\upsilon_c + \tfrac{1}{2})\,hc\,\omega_e\,x_e = 0 \qquad (8.13)$$

അഥവാ,

$$\upsilon_e = \frac{1 - x_e}{2x_e} \tag{8.14}$$

ഈ മൂല്യം 8.6 സമീകരണത്തിൽ ഉൾക്കൊള്ളിച്ചാൽ വിയോജന ഊർജം

$$D_e = hc\,\omega_e \left[\frac{1 - x_e}{x_e} + \frac{1}{2}\left(-hc\,\omega_e\, x_e\right)\frac{1 - x_e}{x_e} + \frac{1}{2}\right]^2$$

$$= \frac{hc\,\omega_e}{4x_e} \tag{8.15}$$

$(\text{സെ മീ})^{-1}$ യൂണിറ്റിലാക്കുമ്പോൾ

$$D_e = \frac{\omega_e}{4\,x_e} \tag{8.16}$$

മോഴ്സിന്റെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഫലനം ഉപയോഗിച്ചപ്പോൾ കിട്ടിയ അതേമൂല്യം തന്നെയാണ് D_e –ഷ്ക് ഇവിടെയും കിട്ടുന്നത്. D_e –യിൽ നിന്ന് ശൂന്യാങ്കഊർജം കുറയ്ക്കുമ്പോൾ കിട്ടുന്ന വിയോജനതാപം

$$D = D_e - E_0 \approx \frac{\omega_e}{4\,x_e} - \frac{\omega_e}{2} = \frac{\omega_e}{2}\left(\frac{1}{2\,x_e} - 1\right) \tag{8.17}$$

ഉദാഹരണമായി H_2 തന്മാത്രയ്ക് നിമ്നതമ ഇലക്ട്രോണിക അവസ്ഥയിൽ

$\omega_e = 4405.3\ (\text{സെ മീ})^{-1}$

$\omega_e\, x_e = 125.32\ (\text{സെ മീ})^{-1}$

എന്ന് നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളതിനാൽ

$$D = \frac{4405.3}{2}\left(\frac{4405.3}{2 \times 125.32} - 1\right)(\text{സെ മീ})^{-1}$$

പക്ഷേ $1\ (\text{സെ മീ})^{-1} = 2.859$ കലോറി/മോൾ ആകയാൽ

$$D = \frac{4405.3}{2}\left(\frac{4405.3}{2 \times 125.32} - 1\right) \times 2.859$$

$$= 10.44 \times 10^4 \text{ കലോറി/മോൾ ആയിരിക്കും.}$$

8.17–ാം സമീകരണത്തിൽ ഉത്തേജിത സ്റ്റേറ്റുകൾക്കുള്ള ω_e , x_e മൂല്യങ്ങളുപയോഗിച്ചാൽ അവയുടെ വിയോജന–ഊർജങ്ങളും നിർണയിക്കാൻ സാധിക്കും.

ബിർജ്–സ്പോണർ മാർഗത്തിന്റെ അപര്യാപ്തത

പലപ്പോഴും ബിർജ്–സ്പോണർ ബാഹ്യഗണനം വഴി കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള വിയോജന ഊർജം ശരിയായ മൂല്യത്തിൽ നിന്ന് ഇരുപതുശതമാനം വരെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടുവരുന്നതായി കണ്ടിട്ടുണ്ട്. ഒരു ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയുടെ കമ്പന ടേം മൂല്യം 8.12–ാം സമീകരണമനുസരിച്ച്

$$G(\upsilon) = \omega_e\left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right) - \omega_e\, x_e\left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right)^2 \tag{8.18}$$

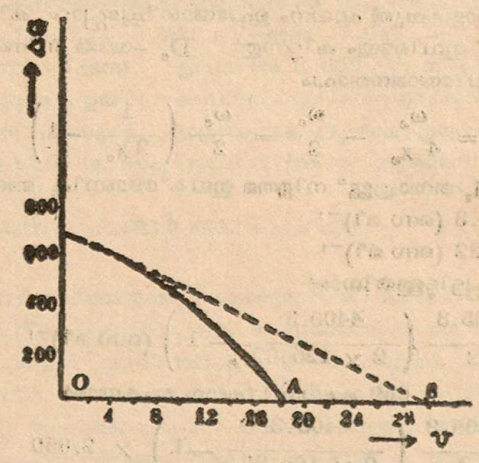
$$\therefore \Delta G(\upsilon) = \tfrac{1}{2}\left[G(\upsilon + 1) - G(\upsilon - 1)\right]$$

$$= \omega_e - 2\,\omega_e\, x_e\left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right) \tag{8.19}$$

$\Delta G(v)$, v എന്നിവയുടെ ഗ്രാഫിന് ഋജുരേഖാസ്വഭാവമാണുള്ളതെന്നു് ഇതിൽ നിന്നു വ്യക്തമാകുന്നു. പക്ഷെ സാധാരണ തന്മാത്രകൾക്കെല്ലാം ഈ ഗ്രാഫ് ഋജുരേഖാപഥത്തിൽ നിന്നു വ്യതിചലിക്കും. ആകയാൽ നാലോ അഞ്ചോ ബാൻഡുകളുപയോഗിച്ചു് ബാഹ്യഗണനം വഴി ലഭിക്കുന്ന v_e മൂല്യവും സംപ്രജന പരിധിയിലെ യഥാർഥ v_c മൂല്യവും വളരെ വ്യത്യസ്തങ്ങളായിരിക്കും. O_2 തന്മാത്രയുടെ $3\sum_u^-$ സംക്രമണത്തിന്റെ (ΔG, v) ഗ്രാഫ് നോക്കിയാൽ ഈ കാര്യം ബോധ്യപ്പെടുന്നതാണു് (ചിത്രം 8.5). കമ്പന ടേം മൂല്യം

$$G(v) = \omega_e(v+\tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e (v+\tfrac{1}{2})^2 + \omega_e y_e (v+\tfrac{1}{2})^3 + \cdots \quad (8.20)$$

എന്നു ഭേദപ്പെടുത്തിയാൽ കുറച്ചു കൂടി കൃത്യമായി വിയോജന-ഊർജം നിർണയിക്കാം. പക്ഷെ $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ തുടങ്ങിയവ ചെറിയ സംഖ്യകളാകയാൽ അവയിൽ വരുന്ന ലഘുവായ മാറ്റങ്ങളും പോലും D മൂല്യത്തെ കാര്യമായി ബാധിക്കും.

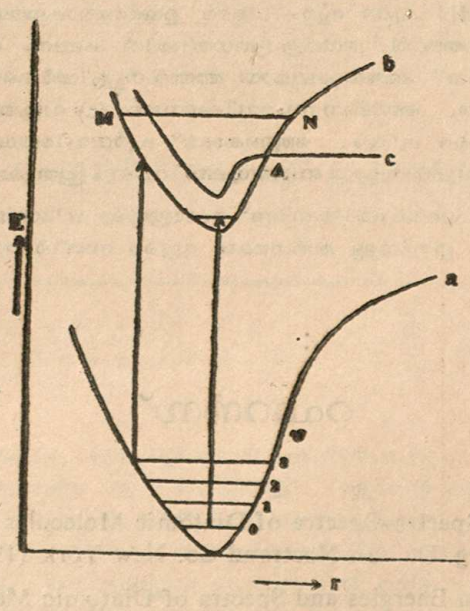


ചിത്രം 8.5
(ΔG, v) ലേഖ

8.5 പൂർവ വിയോജനം

S_2 തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രം നിരീക്ഷിക്കുകയാണെങ്കിൽ ചില പ്രത്യേകതകളും കാണാൻ സാധിക്കും. v'' സ്തരങ്ങളിൽ നിന്നു് മൂല്യം കുറഞ്ഞ v' സ്തരങ്ങളിലേയ്ക്കു സംക്രമണങ്ങളും നടക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ബാൻഡുകളും വ്യക്തമായ ഘൂർണന ഘടനയുള്ളവയായിരിക്കും. എന്നാൽ ഉയർന്ന v' സ്തരങ്ങളിലേയ്ക്കു സംക്രമണം നടക്കുമ്പോഴാകട്ടെ ബാൻഡുകളുടെ ഘൂർണന ഘടന അവ്യക്തമായിത്തീരുന്നു. കമ്പനസ്തരങ്ങളും കാണപ്പെടുകിലും, ഘൂർണന സ്തരങ്ങളുടെ കാണപ്പെടൽക്കുറവു് അവസാനിക്കുമ്പോഴാണിങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നതു്. ഇതിനു് പൂർവവിയോജനം (pre dissociation) എന്നു പറയുന്നു.

പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ പൂർവവിയോജന പ്രക്രിയ എങ്ങനെ നടക്കുമെന്നു കാണിക്കാൻ സാധിക്കും. ചിത്രം 8.6 ലെ (a), (b), (c) ഒരു തന്മാത്രയുടെ മൂന്നു പൊട്ടൻഷ്യൽ വക്രങ്ങളാണു്. $\upsilon'' = 3, 4, 5, 6$.....തുടങ്ങിയ സ്വരങ്ങളിൽ നിന്നു് സംക്രമണങ്ങളുണ്ടാകുമ്പോൾ ഉത്തേജിത തന്മാത്രയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജത്തിന്റെ നില A എന്ന ബിന്ദുവിലുള്ളതിനേക്കാൾ കൂടുതലായിരിക്കുമല്ലൊ.



ചിത്രം 8 6
പൂർവവിയോജനം

ഇപ്രകാരമുള്ള ഉത്തേജിത സ്റ്റേറ്റിൽ തന്മാത്ര കമ്പനം ചെയ്യുകൊണ്ടിരിക്കുമ്പോൾ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിനു വ്യത്യാസം സംഭവിക്കുന്നു. A എന്ന ബിന്ദുവിനു് അനുയോജ്യമായ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യം വരുന്ന വേളയിൽ തന്മാത്ര (b) എന്ന വക്രത്തിൽ നിന്നു് (c) എന്ന വക്രത്തിലേക്കു് തെന്നിമാറുവാൻ സാധ്യതയുണ്ടു്. ഈ സംക്രമണ വേളയിൽ വികിരണത്തിന്റെ ഉത്സർജനമോ അവശോഷണമോ ഉണ്ടാകുകയില്ല [ആഗർ പ്രഭാവം (Auger effect) എന്നാണു് ഇതിനു പേർ]. തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനവേള, കമ്പനവേളയുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ വളരെ കൂടുതലായിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി കമ്പനത്തിനു് 10^{-14} സെക്കന്റെടുക്കുന്ന ഒരു തന്മാത്ര ഒരു തവണ ഘൂർണനം നടത്തുന്നതിനു് 10^{-12} സെക്കന്റെങ്കിലും എടുക്കും. അതുകൊണ്ടു് ഒരു ഘൂർണനത്തിനെടുക്കുന്ന സമയത്തിനുള്ളിൽ തന്നെ തന്മാത്ര അനേകം പ്രാവശ്യം കമ്പനം ചെയ്തു കഴിഞ്ഞിരിക്കും. ആകയാൽ കമ്പനം നടന്നുകൊണ്ടിരിക്കുമ്പോൾ തന്നെ തന്മാത്ര (b) വക്രത്തിൽ നിന്നു് (c) വക്രത്തിലേക്കു മാറുമെങ്കിലും ആ സമയ

അതിനുള്ളിൽ ഘൂർണന പ്രക്രിയ മുഴമിപ്പിക്കുവാൻ അവസരം കാണാതെ പോകുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി കമ്പന ഊർജം ക്വാണ്ടീകൃതമാണെങ്കിലും ഘൂർണന ഊർജം ക്വാണ്ടീകരിക്കപ്പെടാതെ ആകുന്നു. (b) വക്രത്തിൽ വച്ച് തന്മാത്രക്ക് വിയോജന ത്തിനു വേണ്ടത്ര ഊർജമില്ലായിരുന്നുവെങ്കിലും (c) വക്രത്തിലേയ്ക്ക് മാറുന്നതോടെ കൈവശമുള്ള ഊർജം കൊണ്ടതന്നെ വിയോജനം നടക്കാവുന്നതാണ്. ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന MN എന്ന സ്ഥരം വളരെ ഉയർന്നതാകയാൽ അതിലേക്കാണ് സംക്രമണം നടക്കുന്നതെങ്കിൽ, തന്മാത്ര ദ്രുതഗതിയിൽ കമ്പനം ചെയ്യുന്നതിനാൽ A എന്ന ഖണ്ഡബിന്ദുവിനു് അനുയോജ്യമായ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തെ അതി വേഗം കടന്നുപോകുന്നു. അങ്ങനെ സംഭവിക്കുമ്പോൾ (c) വക്രത്തിലേക്കുള്ള സംക്ര മണ സംഭാവ്യത വളരെ കുറയും. അതുകൊണ്ട് പൂർവവിയോജന പരിധി കഴി ഞ്ഞാൽ പലപ്പോഴും വ്യക്തങ്ങളായ ബാൻഡുകൾ വീണ്ടും പ്രത്യക്ഷപ്പെടാൻ തുടങ്ങും.

പൂർവവിയോജന പരിധിയിൽ നിന്നു് തന്മാത്രയുടെ വിയോജന ഊർജം കണ്ടുപി ടിക്കുവാൻ കഴിയും. ഇതിനുള്ള മാർഗങ്ങൾ വളരെ സങ്കീർണമാകയാൽ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നില്ല.

റഫറൻസ്

1. Molecular Spectra-Spectra of Diatomic Molecules
   G. Herzberg. D. Van Nostrand Co. New York (1950)
2. Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules
   A. G. Gaydon
   Chapman & Hall Ltd. (London) (1947)
3. Spectroscopy (Vol. II)
   S. Walker and H. Straw
   Chapman & Hall Ltd. London (1962)
4. Theoretical Chemistry
   S. Glasston
   D. Van Nostrand Co. New York.

9

ഐസോടോപ് പ്രഭാവം

9.1 ഉപക്രമം

ഒരേ അണുസംഖ്യയും വ്യത്യസ്തമായ ദ്രവ്യമാനസംഖ്യയും ഉള്ള പരമാണുക്കളെയാണ് ഐസോടോപ്പുകൾ എന്നു പറയുന്നത്. ക്ലോറിൻ പരമാണുവിനു് 37, 35 എന്നീ ദ്രവ്യമാന സംഖ്യകളുള്ള രണ്ടു് ഐസോടോപ്പുകളുണ്ടു്. ഇത്തരം ഐസോടോപ്പുകളുടെ സാന്നിധ്യം കൊണ്ടു് തന്മാത്രീയ സ്പെക്ട്ര രേഖകൾക്കു് വിജേനമുണ്ടാകാൻ സാധ്യതയുണ്ടു്. തന്മാത്രകളുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം, ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ചലനത്തേയും ന്യൂക്ലിയസ്സുകളുടെ ക്വലംബ് വികർഷണത്തേയും മാത്രം ആസ്പദമാക്കിയിട്ടുള്ള ഒന്നായതിനാൽ ഐസോട്ടോപ്പിക് തന്മാത്രകളുടെ ബലാങ്കങ്ങൾ (force constants) സമാനമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു് ഇക്ട്രോണിക ഊർജത്തിനു് ഐസോടോപ്പുകളുടെ സാന്നിധ്യം കൊണ്ടു് യാതൊരു മാറ്റവുമുണ്ടാകുന്നില്ല.

പക്ഷേ, ഐസോടോപ്പിക് തന്മാത്രകളിൽ കമ്പനം, ഘൂർണനം എന്നിവകൾക്കു് മാറ്റം സംഭവിക്കുന്നതാണു്. ഈ അധ്യായത്തിൽ കമ്പന സ്പെക്ട്രങ്ങളേയും (ν) ഘൂർണന സ്പെക്ട്രങ്ങളേയും (J) ഐസോടോപ്പുകൾ എങ്ങനെ ബാധിക്കുമെന്നു് വിവരിക്കാം.

ഘൂർണന സ്പെക്ട്രവും ഐസോടോപ് പ്രഭാവവും

ജഡത്വ ആഘൂർണം കാണുന്നതിനു് ഐസോടോപ്പുകൾ എങ്ങനെ സഹായകമാകുമെന്നു് മൈക്രോ തരംഗത്തെക്കുറിച്ചു് വിവരിക്കുന്ന അധ്യായത്തിൽ (അധ്യായം 10) പറഞ്ഞിട്ടുണ്ടു്. ദ്വി—അണുക തന്മാത്രകൾക്കുള്ള സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ ആപേക്ഷിക സ്ഥാനങ്ങളെ ഐസോടോപ്പുകൾ എങ്ങനെ ബാധിക്കുമെന്നു് ചുവടെ പറയുന്നു.

ഒരു ഘൂർണനരേഖയുടെ തരംഗസംഖ്യ

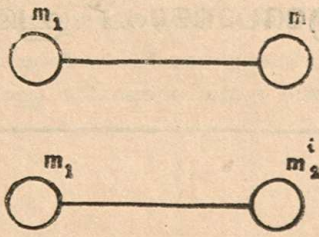
$$\nu_r = B\,[J'(J'+1) - J''(J''+1)] \qquad (9.1)$$

അപകേന്ദ്രകബലം നിസ്സാരമായിരിക്കുമ്പോൾ ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കം

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \tag{9.2}$$

(I = ജഡത്വ ആഘൂർണം)

ഐസോട്ടോപ്പിക് പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനം വ്യത്യസ്തങ്ങളായതു കൊണ്ട് ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളും ഒരുപോലെ ആയിരിക്കുകയില്ല. 'സാധാരണ തന്മാത്രയുടെ' ജഡത്വ ആഘൂർണം I എന്നും ഐസോട്ടോപ്പ് തന്മാത്രയുടെ ജഡത്വ ആഘൂർണം I^i എന്നും സങ്കൽപിച്ചാൽ (ചിത്രം 9.1 നോക്കുക)



ചിത്രം 9.1

$$I = \mu r^2 \tag{9.3}$$

$$I^i = \mu_i r^2 \tag{9.4}$$

ഇവിടെ

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{9.5}$$

$$\mu_i = \frac{m_1 m_2^i}{m_1 + m_2^i} \tag{9.6}$$

ഐസോട്ടോപ്പിക തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന തരംഗ സംഖ്യ

$$\nu_i = B^i [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \tag{9.7}$$

ഇവിടെ

$$B^i = \frac{h}{8\pi^2 c I^i} \tag{9.8}$$

സമീകരണം (9.1) , (9.7) എന്നിവ ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ,

$$\Delta \nu_r^i = \nu_r - \nu_r^i = \frac{h}{8\pi^2 c}\left(\frac{1}{I} - \frac{1}{I^i}\right)\left[J'(J'+1) - J''(J''+1)\right]$$

$$= \nu_r \left(1 - \frac{I}{I^i}\right) \tag{9.9}$$

പക്ഷേ,

$$\frac{I}{I^i} = \frac{\mu}{\mu^i} \tag{9.10}$$

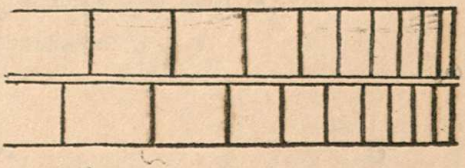
$\frac{\mu}{\mu^i} = \rho^2$ എന്നെഴുതുമ്പോൾ

$$\Delta \nu_r^i = \nu_r \ (1 - \rho^2) \tag{9.11}$$

എന്നാൽ $\nu_r = 2B\,(J'' + 1)$ (9.12)

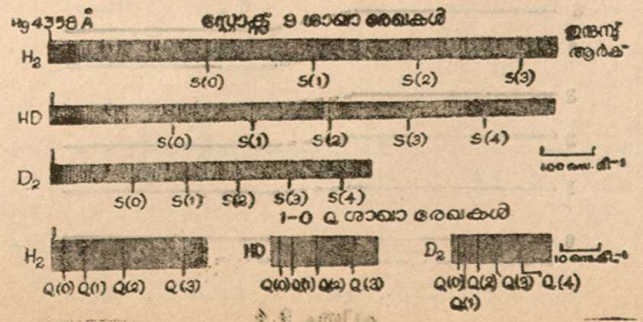
$$\therefore \ \Delta \nu_r^i = 2B\,(1 - \rho^2)\,(J'' + 1) \tag{9.13}$$

$\Delta \nu_r^i$ എന്നതു് സാധാരണ തന്മാത്രയ്ക്കും ഐസോടോപ്പിക തന്മാത്രയ്ക്കുമുള്ള ഘൂർണന രേഖകളുടെ തരംഗസംഖ്യകളിലുള്ള വ്യത്യാസമാണു്. ρ യുടെ മൂല്യം കുറയുന്തോറും $\Delta \nu_r^i$ വർധിക്കുമെന്നു് (9.13)–ാം സമീകരണം തെളിയിക്കുന്നു. ഇതിനു പുറമേ നിശ്ചിത ഐസോടോപ്പിക് തന്മാത്രകൾക്കു് $(J, \Delta \nu_r^i)$ എന്നിവയ്ക്കു് രേഖീയ ബന്ധമായിരിക്കും ഉണ്ടായിരിക്കുക.



ചിത്രം 9.2

ചിത്രം 9.2 ൽ രണ്ടു് ഐസോട്ടോപ്പിക തന്മാത്രകളുടെ ഘൂർണന രേഖകൾ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. കനം കുറഞ്ഞ ഐസോട്ടോപ്പിനെറെയും കനം കൂടിയ ഐസോ



ചിത്രം 9.3

ട്രോപ്പിന്റെയും ഘൂർണന രേഖകളെയാണു് ഇവ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നതു്. J മൂല്യം കൂടുന്തോറും $\Delta\nu_r^i$ വർധിച്ച വരുന്നതു് ചിത്രം നോക്കിയാൽ കാണാവുന്നതാണു്.

H_2 , HD , D_2 എന്നീ മൂന്നു് ഐസോട്രോപ്പിക തന്മാത്രകളുടെ ശുദ്ധഘൂർണന രാമൻ സ്പെക്ട്രം (S–ശാഖ) സ്റ്റോയിഷെഫ് (Stoicheff) എന്നിവർ അവലേഖനം ചെയ്തിട്ടുണ്ടു്. 9.3–ാം ചിത്രം നോക്കിയാൽ ഘൂർണന രേഖകളുടെ നീക്കം വ്യക്തമായി കാണാം.

9.2 കമ്പനരേഖകളും ഐസോട്രോപ്പ് പ്രഭാവവും

ഒരു തന്മാത്രയുള്ള ഐസോട്രോപ്പിക രൂപങ്ങളെല്ലാം ബലാങ്കങ്ങളും തുല്യമായിരിക്കും. ഒരു ദ്വിഅണുക തന്മാത്രയുടെ ബലാങ്കം (k).

$$K = 4\pi^2 \omega_e^2 C^2 \mu \tag{9.14}$$

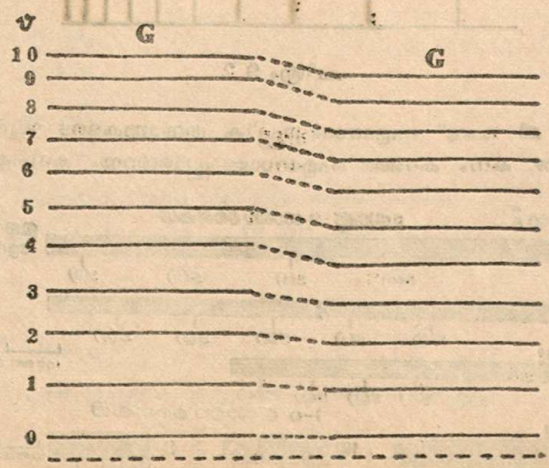
μ , μ_i എന്നീ ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനങ്ങളും രണ്ടു് തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം

$$K = 4\pi^2 \omega_e^2 C^2 \mu = 4\pi^2 \omega_e^{i2} \mu^i \tag{9.15}$$

$$\therefore \quad \frac{\omega_e}{\omega_e^i} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \rho \tag{9.16}$$

അഥവാ,

$$\omega_e^i = \rho\, \omega_e \tag{9.17}$$



ചിത്രം 9.4

അസരളഗതി (anharmonic motion) കണക്കിലെടുത്തു കൊണ്ട് ഐസോടോപ്പിക് തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന ടേം മൂല്യങ്ങൾ

$$G(\upsilon) = \omega_e (\upsilon + \tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e (\upsilon + \tfrac{1}{2})^2 + \cdots\cdots \quad (9.18)$$

$$G^i(\upsilon) = \rho\, \omega_e (\upsilon + \tfrac{1}{2}) - \rho^2 \omega_e x_e (\upsilon + \tfrac{1}{2})^2 + \cdots\cdots \quad (9.19)$$

എന്നു് സൂചിപ്പിക്കാൻ കഴിയുമെന്നു് ഡൻഹാം (Dunham) തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ടു്. മേൽക്കാണിച്ചിട്ടുള്ള സമീകരണങ്ങളും അനുസരിക്കുന്ന ഐസോടോപ്പിക് തന്മാത്രകളുടെ കമ്പനസ്പുരങ്ങളും ചിത്രം 9.4-ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതു് നോക്കുക. $G^i(\upsilon)$ സ്പുരങ്ങളും, ρ ഒന്നിൽ കുറവാണെങ്കിൽ $G(\upsilon)$ സ്പുരങ്ങളേക്കാളും താഴെയാണെന്നും, സ്പുരങ്ങൾക്കുള്ള ഇടദൂരം υ കൂട്ടുന്തോറും വർധിക്കുന്നതാണെന്നും ചിത്രം നോക്കിയാൽ മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിക്കും.

9.3 അസരളാവർത്ത ഓസിലേറ്ററിന്റെ കമ്പന തരംഗനംബർ

$$\nu_\upsilon = (\upsilon' + \tfrac{1}{2})\,\omega_e - (\upsilon' + \tfrac{1}{2})^2 \omega_e x_e - [(\upsilon'' + \tfrac{1}{2})\omega_e - (\upsilon'' + \tfrac{1}{2})^2 \omega_e x_e] \quad (9.20)$$

അടിസ്ഥാന കമ്പനത്തിനും അതിന്റെ അധിസ്വരങ്ങൾക്കും $\upsilon'' = 0$ എന്നും $\upsilon' = \upsilon$ എന്നും എഴുതിയാൽ

$$\nu_{\upsilon-0} = [\omega_e - \omega_e x_e]\,\upsilon - \omega_e x_e \upsilon^2 \quad (9.21)$$

അടിസ്ഥാന കമ്പനത്തിനു് $\upsilon = 1$

അധിസ്വരങ്ങൾക്കു് $\upsilon = 2, 3, 4 \ldots\ldots\ldots$

$\omega_e^i = \rho\, \omega_e$

$\omega_e^i x_e^i = \rho^2 \omega_e$

ആയതുകൊണ്ടു് ഐസോട്ടോപ്പിക തന്മാത്രകൾ

$$\nu^i_{\upsilon-0} = [\rho\omega_e - \rho^2 \omega_e x_e]\,\upsilon - \rho^2 \omega_e x_e \upsilon^2 \quad (9.22)$$

ഐസോട്ടോപ്പിക നീക്കം

$$\Delta\nu^1_{\upsilon-0} = \nu_{\upsilon-0} - \nu^i_{\upsilon-0}$$

$$= \omega_e (1-\rho)\upsilon - \omega_e x_e (1-\rho^2)\upsilon - \omega_e x_e (1-\rho^2)\upsilon^2 \quad (9.23)$$

$$= (1-\rho)\left[\upsilon\left\{\omega_e - \omega_e x_e (1+\rho)\right\} - \omega_e x_e (1+\rho)\upsilon^2\right] \quad (9.24)$$

അടിസ്ഥാന കമ്പനത്തിനു്,

$$\Delta\nu^i_{1-0} = \omega_e (1-\rho)[1 - 2x_e (1+\rho)] \quad (9.25)$$

ഒന്നാം അധിസ്വരത്തിനു്

$$\Delta \underset{2\text{-}0}{\overset{i}{\nu}} = 2\omega_e \ (1 - \rho) \ [1 - 3x_e \ (1 + \rho)] \qquad (9.26)$$

രണ്ടാം അധിസ്വരത്തിനു്

$$\Delta \underset{3\text{-}0}{\overset{i}{\nu}} = 3\omega_e \ (1 - \rho) \ [1 - 4x_e \ (1 + \rho)] \qquad (9.27)$$

ഇതേപോലെ തന്നെ $(n - 1)^{th}$ അധിസ്വരത്തിനു്

$$\Delta \underset{n\text{-}o}{\nu} = n\omega_e \ (1 - \rho) \ [1 - (n + 1) \ x_e \ (1 + \rho)] \qquad (9.28)$$

x_e –യുടെ മൂല്യം വളരെ ചെറുതായിരിക്കുമ്പോഴും $(n + 1) x_e (1 + \rho)$ വളരെ നിസ്സാരമായിരിക്കും. ഈ പരിതസ്ഥിതിയിൽ അടിസ്ഥാന കമ്പനത്തിനും അധിസ്വരങ്ങൾക്കും 1:2:3:4;..... എന്ന അനുപാതത്തിൽ ഐസോട്ടോപ്പിക് നീക്കം ഉണ്ടാകുന്നതാണു്.

$H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ തന്മാത്രകളുടെ അടിസ്ഥാന കമ്പനത്തിനും ഒന്നു്, രണ്ടു് എന്നീ അധിസ്വരങ്ങൾക്കും ഉള്ള ഐസോട്ടോപ്പിക് നീക്കം 1–ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നതു നോക്കിയാൽ ഇതു വ്യക്തമാകും.

പട്ടിക 1

$H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ തന്മാത്രകളുടെ അടിസ്ഥാന കമ്പനത്തിന്റെയും 1, 2 അധിസ്വരങ്ങളുടേയും ഐസോട്ടോപ്പിക് നീക്കം.

കമ്പനം	ഐസോട്ടോപ്പിക് നീക്കം $\Delta\nu^i$ (സെ മീ)$^{-1}$
അടിസ്ഥാനം	2.10
ഒന്നാം അധിസ്വരം	4.00
രണ്ടാം അധിസ്വരം	5.83

$2.1 : 4.0 : 5.83 \approx 1 : 1.905 : 2.8$

ഇതിൽ നിന്നു് $\Delta\nu^i$, ഏതാണ്ടു് 1 : 2 : 3 എന്ന അനുപാതത്തിലാണു് വ്യത്യാസപ്പെട്ടുന്നതെന്നു കാണാം.

9.4 കമ്പന ഘൂർണന സ്പെക്ട്രവും ഐസോടോപ്പിക പ്രഭാവവും

മുൻപറഞ്ഞ HCl തന്മാത്രയുടെ കമ്പന ബാൻഡുകളുടെ ഘൂർണന ഘടന വിഭേദനക്ഷമത കൂടിയ സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുപയോഗിച്ചു് പരിശോധിച്ചു് ഓരോ രേഖയും രണ്ടായി പിളർന്നിരിക്കുന്നതായി കണ്ടിട്ടുണ്ടു്.

ഈ ബാൻഡുകളുടെ പ്രത്യേകതകളും ഇങ്ങനെ സംഗ്രഹിക്കാം. i) ഓരോ രേഖയും ഇരട്ടയായി തീർന്നിരിക്കുന്നു. ഹൈഡ്രജൻ ക്ലോറൈഡിനു $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ എന്നു രണ്ടു ഐസോട്ടോപ്പിക് രൂപങ്ങളുള്ളതുകൊണ്ടാണിതു സംഭവിക്കുന്നതു. ii) വേർതിരിഞ്ഞ രേഖകളിൽ ഒന്നിനു മറ്റേതിനെക്കാളും തീവ്രത കൂടുതലാണു. ^{35}Cl പരമാണുക്കളും ^{37}Cl പരമാണുക്കളേക്കാളും കൂടുതൽ സുലഭങ്ങളായതാണു ഇതിനു കാരണം. iii) ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനം കുറഞ്ഞ $H^{35}Cl$ തന്മാത്രയുടെ രേഖകളും, $H^{37}Cl$ തന്മാത്രയുടെ രേഖകളേക്കാളും ആവൃത്തി കൂടുതലായിരിക്കും. കമ്പന ആവൃത്തി ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനത്തിന്റെ വർഗമൂലത്തിനു വിപരീതാനുപാതികമായതുകൊണ്ടാണു ഇപ്രകാരം സംഭവിക്കുന്നതു.

9.5 ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രവും ഐസോടോപ്പ് പ്രഭാവവും

ഐസോടോപ്പുകളുടെ ദ്രവ്യമാന വ്യത്യാസം ഇലക്ട്രോണിക സംക്രമണത്തെ ബാധിക്കുകയില്ലെന്നു മുമ്പു നാം പറഞ്ഞു. ഇലക്ട്രോണിക ടേംമൂല്യങ്ങളും ഐസോടോപ്പിക തന്മാത്രകൾക്കു ഒരുപോലെയായിരിക്കുന്നതിനാൽ ($T_e = T_e^i$) ദ്രവ്യമാനവ്യത്യാസം കമ്പനത്തെയും ഘൂർണനത്തെയുമാണു ബാധിക്കുക. ഘൂർണനോർജത്തെ അവഗണിച്ചാൽ, ഐസോടോപ്പിക തന്മാത്രകളുടെ ബാൻഡ് ഒറിജിനുകളും യഥാക്രമം

$$\nu = \nu_e + [\omega'_e (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega'_e x'_e (v' + \tfrac{1}{2})^2] - [\omega''_e (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2 \quad (9.29)$$

$$\nu^i = \nu_e + [\omega'^i_e (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega'^i_e x'^i_e (v' + \tfrac{1}{2})^2] - [\omega''^i_e (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega''^i_e x''^i_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2] \quad (9.30)$$

എന്നാൽ

$$\omega^i_e = \rho\, \omega_e$$

$$\omega^i_e x^i_e = \rho^2 \omega_e$$

$$\therefore \nu^i = \nu_e + [\rho\, \omega'_e (v' + \tfrac{1}{2}) - \rho^2 \omega'_e x'_e (v' + \tfrac{1}{2})^2] - [\rho\, \omega''_e (v'' + \tfrac{1}{2}) - \rho^2 \omega''_e x''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2] \quad (9.31)$$

29–ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്നു 31–ാം സമീകരണം കുറയ്ക്കുമ്പോൾ,

$$\nu - \nu^i = \triangle \nu^i = (1 - \rho) [\omega'_e (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega''_e (v'' + \tfrac{1}{2})] - (1 - \rho^2) \left[\omega'_e x'_e (v' + \tfrac{1}{2})^2 - \omega''_e x''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2\right] \quad (9.32)$$

അസരളാവർത്തനം (anharmonicity) കുറവായ തന്മാത്രകൾക്ക് $\omega_e' x_e' \approx \omega_e'' x_e'' \approx 0$ എന്നു സങ്കല്പിച്ചാൽ,

$$\Delta \nu^i = (1-\rho)\left[\omega_e'(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e''(v'' + \tfrac{1}{2})\right] \quad (9.33)$$

എന്നു ലഭിക്കുന്നു.

9.6 ഐസോടോപ് പ്രഭാവത്തിന്റെ പ്രാധാന്യം

സ്പെക്ട്രവിജ്ഞാനത്തിനു പുറമെ മറ്റനേകം വിജ്ഞാനശാഖകളിലും കീറാമുട്ടികളായി കിടന്നിരുന്ന പല പ്രശ്നങ്ങളും വിശദമായി നിർധാരണം ചെയ്യുന്നതിനു ഐസോടോപ് പ്രഭാവത്തെ കുറിച്ചുള്ള പഠനം കൊണ്ടു കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്.

തരംഗബലതന്ത്രമാണു് (wave mechanics) പഴയ കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തത്തേക്കാൾ (old quantum theory) ശരിയായതെന്നു് ബാൻഡുകളുടെ ഐസോടോപ്പിക സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു തെളിയിക്കാൻ സാധിക്കുന്നതാണു്. പഴയ കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തമനുസരിച്ചു് ഒരു സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ കമ്പന ടേം മൂല്യം

$$G(v) = \omega_0 v \quad (9.34)$$

ആയിരിക്കും. അതായതു് പഴയ സിദ്ധാന്ത പ്രകാരം, കമ്പനം ചെയ്യുന്ന തന്മാത്രകൾക്കു് ശൂന്യാങ്ക ഊർജമേ ഉണ്ടായിരിക്കുകയില്ല. 34-ാം സമീകരണമുപയോഗിച്ചാൽ ഇലക്ട്രോണിക ബാൻഡുകളുടെ കമ്പന ഘടന

$$\nu = \nu_e + \omega_0' v' - \omega_0'' v'' \quad (9.37)$$

ഐസോടോപ്പിക തന്മാത്രയ്ക്കാകട്ടെ

$\omega_0^i = \rho\,\omega_0$ ആയതു കൊണ്ടു്

$$\nu^i = \nu_e + \rho\,\omega_0' v' - \rho\omega_0'' v'' \quad (9.35)$$

അതുകൊണ്ടു്

$$\Delta \nu^i = \nu - \nu^i = \rho\,(\omega_0' v' - \omega_0'' v'') \quad (9.36)$$

$v' = 0$; $v'' = 0$ എന്ന വെയ്ബ്രേഖാംനമുക്കു് (0—0) ബാൻഡു കിട്ടുന്നു. സമീകരണം (9.36) അനുസരിച്ചു് (0-0) ബാൻഡിന്റെ ഐസോടോപികു് നീക്കം,

$$\Delta \nu^i_{0\text{-}0} = \rho\,(\omega_0' \times 0 - \omega_0'' \times 0) = 0 \quad (9.37)$$

അതായതു് പഴയ കാണ്ഡം സിദ്ധാന്തമാണു് ശരിയെങ്കിൽ (0— 0) ബാൻഡിനു് ഐസോടോപ്പിക നീക്കമേ ഉണ്ടാകുകയില്ല. തരംഗബലതന്ത്രം അനുസരിച്ചു് തന്മാത്രകൾക്കു് ശൂന്യാങ്ക ഊർജമുള്ളതിനാൽ ഐസോടോപ്പിക നീക്കം

$$\Delta \nu^i = (1-\rho)\left[\omega_e'(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e''(v'' + \tfrac{1}{2})\right] \quad (9.38)$$

ആയിരിക്കുമെന്നു നാം തെളിയിച്ചു. (9.33-ാം സമീകരണം നോക്കുക), അതുകൊണ്ടു് (0 — 0) ബാൻഡിന്റെ ഐസോടോപ്പിക നീക്കം

$$\Delta \nu^i_{0\text{-}0} = (1-\rho)\left[\omega_e'(0 + \tfrac{1}{2}) - \omega_e''(0 + \tfrac{1}{2})\right] \quad (9.39)$$

അതായത്

$$\frac{(1-\rho)}{2}(\omega_e' - \omega_e'') \qquad (9.40)$$

മേൽ കാണിച്ച സിദ്ധാന്തങ്ങളിൽ ഏതിനാണ് കൂടുതൽ സാധുതയുള്ളതെന്നറിയുന്നതിനു വേണ്ടി (0 — 0) ബാൻഡിനു് ഐസോട്ടോപ്പിക നീക്കം ഉണ്ടാകുമോ ഇല്ലയോ എന്നു നോക്കിയാൽ മതി. 1932 ൽ ജങ്കിൻസ് (Jenkins) മക്കെല്ലർ (Mckellar) എന്ന രണ്ടു ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ BO തന്മാത്രയുടെ (0 — 0) ബാൻഡ് പരിശോധിച്ചു നോക്കി. B പരമാണുവിനു് 10,11 എന്നീ അണുഭാരങ്ങളുള്ള രണ്ടു് ഐസോട്ടോപ്പുകളാണുള്ളതു്. ^{10}BO തന്മാത്രയുടെ (0 — 0) ബാൻഡും ^{11}BO തന്മാത്രയുടേതിൽ നിന്നു് 8.6 $(\text{സെ മീ})^{-1}$ അകലെയാണു് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതെന്നു് അവർ നിരീക്ഷിച്ചു. ഇതിൽ നിന്നും തരംഗബലതന്ത്രം പഴയ കാണ്ടം സിദ്ധാന്തത്തെ അപേക്ഷിച്ചു് മേന്മയേറിയതാണെന്നു തെളിയുന്നു. (BO തന്മാത്രയുടെ രണ്ടു് ഐസൊട്ടോപ്പിക രൂപങ്ങളുടെയും വിവിധ ബാൻഡുകൾക്കുള്ള ഐസോട്ടോപ്പിക നീക്കം 2-ാം പട്ടികയിൽ ചേർത്തിരിക്കുന്നതു നോക്കുക.

പട്ടിക 2

BO തന്മാത്രയുടെ ബാൻഡുകളിലെ ഐസോട്ടോപ്പിക നീക്കം

ബാൻഡ്	നിരീക്ഷിച്ച ഐസോട്ടോപ്പിക് നീക്കം $(\text{സെ മീ})^{-1}$	തരംഗ ബലതന്ത്രം അനുസരിച്ച് ഗണിച്ചെടുത്ത മൂല്യം $(\text{സെ മീ})^{-1}$	പഴയ കാണ്ടം സിദ്ധാന്ത പ്രകാരം ഗണിച്ചെടുത്ത മൂല്യം $(\text{സെ മീ})^{-1}$
0—0	—8.6	—9.08	0
1—0	26.7	26.29	35.69
2—0	60.8	60.36	70.09
3—0	93.6	93.14	103.20
4—0	125.2	124.63	135.01

9.6 ബാൻഡ് അപഗ്രഥനം

സങ്കീർണങ്ങളായ ബാൻഡ് വ്യൂഹത്തിൽ നിന്നു് (0-0) ബാൻഡ് തിരിച്ചറിയുന്നതിനും ഓരോ ബാൻഡിനും (ν', ν'') മൂല്യങ്ങളും നൽകുന്നതിനും പലപ്പോഴും വൈഷമ്യം നേരിടാറുണ്ടു്. പക്ഷേ ഐസോടോപ്പുകളുള്ള തന്മാത്രകളുടെ (0-0)

ബാൻഡ് എളുപ്പം തിരിച്ചറിയാൻ സാധിക്കും. (0–0) ബാൻഡിന്റെ ഐസോട്ടോപ്പിക് നീക്കം ഏറ്റവും കുറവായതു കൊണ്ടാണിതു സാധിക്കുന്നതു്. ICl, Br_2 എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ ബാൻഡുകളെ ഗിബ്സൺ (Gibson), ബ്രൗൺ (Brown) എന്നീ ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ അപഗ്രഥിച്ചതു് ഐസോട്ടോപ്പ് പ്രഭാവത്തിന്റെ സഹായത്തോടെയാണു്.

ഇലക്ട്രോണിക സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുന്നതിനു് ഡിസ്ചാർജ് ട്യൂബുകളോ ഫ്ളെയിമുകളോ മറ്റോ ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ തിരിച്ചറിയാൻ നിർവാഹമില്ലാത്ത തന്മാത്രകളുടെ ബാൻഡുകൾ പ്രത്യക്ഷപ്പെടാറുണ്ടു്. ക്രിയാശീലം കൂടിയ നൈട്രജനിൽ BCl_3 യുടെ ബാഷ്പം ഉത്തേജിപ്പിക്കുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന ബാൻഡുകൾ BN തന്മാത്രയുടേതാണെന്നായിരുന്നു ആദ്യം ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ കരുതിയിരുന്നതു്. പക്ഷേ മുള്ളിക്കൻ (Mulliken) പ്രസ്തുത ബാൻഡുകളിൽ കണ്ട ഐസോട്ടോപ്പിക നീക്കം അളന്നു നോക്കി ഈ വിശ്വാസം ശരിയല്ലെന്നു തെളിയിച്ചു. ഐസോട്ടോപ്പിക നീക്കംവച്ചു കണക്കു കൂട്ടി നോക്കുമ്പോൾ $\rho = 1.0291$ ആണെന്നും അതേ സമയം ^{10}BN, ^{11}BN ഐസോട്ടോപ്പുകളായിരുന്നു പ്രസ്തുത ബാൻഡുകളുണ്ടാക്കുന്നതെങ്കിൽ $\rho = 1.0276$ കിട്ടണമെന്നുമായിരുന്നു മുള്ളിക്കന്റെ വാദം. അതേ സമയം ^{10}BO, ^{11}BO ഐസോട്ടോപ്പുകൾക്കാകട്ടെ $\rho = 1.0292$ ആണെന്നതാണും. ഇതിൽ നിന്നു് BN തന്മാത്രയുടേതെന്നു കരുതിയിരുന്ന ബാൻഡുകൾ BO തന്മാത്രയുടേതാകുവാനാണു് കൂടുതൽ സാധ്യതയെന്നു തെളിയുന്നുണ്ടല്ലോ.

ഐസോട്ടോപ് പ്രഭാവത്തിന്റെ മറ്റൊരുപയോഗം അതുപയോഗിച്ചു് പല പുതിയ ഐസോട്ടോപ്പുകളുടേയും അസ്തിത്വം സ്ഥിരീകരിക്കാമെന്നുള്ളതാണു്. ഓക്സിജനു് ^{18}O എന്ന ഐസോട്ടോപ്പ കൂടിയുണ്ടെന്നു് ആദ്യമായി തെളിയിക്കപ്പെട്ടതു് ഐസോട്ടോപ്പിക് പ്രഭാവത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ മാത്രമായിരുന്നു. 1927–ൽ O_2 തന്മാത്രയുടെ (^{16}O ^{18}O) സൗരസ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചു നോക്കിയപ്പോൾ ഡിക് (Dieke), ബാബ്കോക് (Babcock) എന്നിവർ 7596°A മേഖലയിൽ O_2 തന്മാത്രക്കു് അതിതീവ്രമായ (0–0) ബാൻഡുണ്ടെന്നും ആ ബാൻഡിന്റെ വളരെ അടുത്തായി തീവ്രത വളരെക്കുറഞ്ഞ മറ്റൊരു ബാൻഡു കൂടിയുണ്ടെന്നും മനസ്സിലാക്കി. രണ്ടു ബാൻഡുകളുടെയും ഘടന ഒരുപോലെയാണെങ്കിലും ^{16}O ^{16}O തന്മാത്രയുടെ ഡെസ്ലാൻഡ്രസ് പട്ടികയിൽപ്പെടുത്താൻ വയ്യാത്തവയാണു് തീവ്രത കുറഞ്ഞ ബാൻഡ് എന്നു് അവർക്കു് മനസ്സിലായി. 1929–ൽ ഗയോക് (Giauque) ജോൺസ്റ്റൺ (Johnston) എന്നിവർ ^{18}O എന്ന ഐസോട്ടോപ്പിന്റെ സാന്നിധ്യം കൊണ്ടാണു് പ്രസ്തുത ബാൻഡ് ഉണ്ടാകുന്നതെന്നു് ഗണിച്ചു് കണ്ടുപിടിച്ചു. ഗയോക്, ജോൺസ്റ്റൺ എന്നിവർ ഓക്സിജനു് ^{17}O എന്ന വേറൊരു ഐസോട്ടോപ്പ കൂടി ഉണ്ടായിരിക്കുമെന്നു് സ്പെക്ട്രപഠനം കൊണ്ടു് പ്രവചിക്കുകയുണ്ടായി. ^{13}C, ^{15}N എന്നീ അപൂർവ ഐസോട്ടോപ്പുകളേയും കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് ഐസോട്ടോപ്പ പ്രഭാവം കൊണ്ടു് സാധിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

ഐസോട്ടോപ് ബാൻഡുകളുടെ തീവ്രതയളന്നു് അവയുടെ ബാഹുല്യ അനുപാതം കൃത്യമായി നിർണയിക്കാൻ സാധിക്കും. പലപ്പോഴും മാസ്സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫ് (mass spectrograph) ഉപയോഗിച്ചു കണ്ടുപിടിക്കപ്പെടുന്ന മൂല്യത്തോളം തന്നെ വിശ്വസനീയത ഈ മാർഗത്തിനുമുണ്ടെന്നുള്ളതു് പ്രത്യേകം പ്രസ്താവ്യമാണു്.

റഫറൻസ്

1. Molecular Spectra-Spectra of Diatomic Molecules. G. Herzberg D. Van Nostrand Co. Ltd. New York (1950).

2. Spectroscopy Vol II. S. Walker and S. Straw. Chapman & Hall Ltd. (London) (1962).

3. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley. Academic Press. New York (1964).

10

മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ടോസ്കോപ്പി

10.1 ഉപക്രമം

ഏകദേശം 1 മില്ലിമീറ്ററിനും 30 സെൻറീമീറ്ററിനും ഇടക്ക് തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള വിദ്യുത്കാന്ത തരംഗങ്ങളെ മൈക്രോ തരംഗങ്ങൾ എന്നു പറയുന്നു. ഈ മേഖലയിൽ പെടുന്ന സ്പെക്ടോസ്കോപ്പി ഏതാണ്ട് 1945 നു ശേഷമാണ് കാര്യമായ വളർച്ച പ്രാപിച്ചതു്. മൈക്രോ തരംഗമേഖലയിലാണ് പല തന്മാത്രകളുടെയും ശുദ്ധ ഘൂർണന സ്പെക്ടം കാണപ്പെടുന്നതു്. ചെറിയ തന്മാത്രകളുടെ അന്തർ ന്യൂക്ലിയ ദൈർഘ്യം ഏറ്റവും സൂക്ഷ്മമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് മൈക്രോ തരംഗ രീതി തികച്ചും പര്യാപ്തമാണു്. അനേകം തന്മാത്രകളുടെ ഘടന മൈക്രോ തരംഗ രീതിയിലൂടെ കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ട്. രണ്ടാമതായി തന്മാത്രകളുടെ വൈദ്യുത-ദ്വി-ധ്രുവ-ആഘൂർണം കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് മൈക്രോ തരംഗ രീതി കൊണ്ട് സാധിക്കും. കൂടാതെ തന്മാത്രകളുടെ ന്യൂക്ലിയർ ക്വാഡ്രുപോം ആഘൂർണ (nuclear quadrupole moment) ത്തെപ്പറ്റിയും ആന്തര വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തെപ്പറ്റിയും ഒരു സാമാന്യവിജ്ഞാനം ലഭിക്കുന്നതിനും മൈക്രോ തരംഗ രീതി ഉപയോഗപ്രദമാണ്. ഖരങ്ങളിലും ദ്രവങ്ങളിലും ഘൂർണന ഊർജ സ്തരങ്ങൾ അപ്രത്യക്ഷമാവുന്നു. ഇവയുടെ കാര്യത്തിൽ, ഘൂർണനത്തിനു് പ്രതിബന്ധമായി പ്രവർത്തിക്കുന്ന പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജ പ്രാചീര (Potential energy barrier) ത്തെപ്പറ്റിയുള്ള പഠനത്തിലാണ് മൈക്രോ തരംഗ രീതി കേന്ദ്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നതു്.

സ്പെക്ട രേഖകളുടെ വിടവേനം മൈക്രോ തരംഗസ്പെക്ടത്തിൽ ഇൻഫ്രാറെഡിലേക്കാൾ വളരെ കൂടുതലാണെന്നൊരു സവിശേഷതയുണ്ട്. മൈക്രോ തരംഗസ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയിൽ അവശോഷണ സ്പെക്ടമാണ് മിക്കപ്പോഴും കാണുന്നതു്. ഈ മേഖലയിലുള്ള ഊർജം വളരെ പരിമിതമായതുകൊണ്ട് ഉൽസർജന സ്പെക്ടം കാണുക പ്രയാസമാണ്.

വിദ്യുത് കാന്തിക തരംഗങ്ങളും തന്മാത്രകളുടെ ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണവുമായി അന്യോന്യ പ്രവർത്തനം നടത്തുമ്പോഴാണ് മൈക്രോ തരംഗ അവശോഷണം ഉണ്ടാകുന്നത്. തന്മാത്രകളുടെ ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ സ്വഭാവം വൈദ്യുതമോ കാന്തികമോ ആകാം. മിക്കവാറും എല്ലാ തന്മാത്രകളിലും തന്നെ അന്യോന്യ പ്രവർത്തനം നടക്കുന്നത് മൈക്രോ തരംഗത്തിന്റെ വിദ്യുത് ക്ഷേത്രഘടകവും തന്മാത്രയുടെ കറങ്ങിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന വൈദ്യുത ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണവും തമ്മിലാണ്. ഓക്സിജൻ തന്മാത്ര ഇതിനൊരു അപവാദമാണ്.

10.2 പരീക്ഷണം

ശുദ്ധഘൂർണനത്തിന്റെ കാര്യത്തിൽ അവശോഷണത്തിന്റെ ആവൃത്തി ജഡത്വ–ആഘൂർണത്തെ ആശ്രയിച്ചാണിരിക്കുന്നത്. ഒരു ദൃഢമായ ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയുടെ അവശോഷണ ആവൃത്തികളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണ പ്രകാരമുള്ളതാണ്.

$$\bar{\nu} = \frac{h}{4\pi^2 I} (J'' + 1)$$

J'' എന്നു പറയുന്നത് കുറഞ്ഞ ഊർജസ്ഥരത്തിന്റെ ക്വാണ്ടം സംഖ്യയാണ് ($J'' = 0, 1, 2, 3.....$). ഒരു തന്മാത്രയ്ക്കു തന്നെ ധാരാളം ഘൂർണന ഊർജസ്ഥരങ്ങളും തൽഫലമായി പല ഘൂർണന ആവൃത്തികളും ഉണ്ടാകും. ($\Delta J = \pm 1$ എന്നതാണ് സെലക്ഷൻ നിയമം). പല തന്മാത്രകളുടെയും ശുദ്ധഘൂർണന സ്പെക്ട്രം മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലാണ് കിടക്കുന്നത്. മൈക്രോതരംഗ അവശോഷണ പഠനത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന സ്പെക്ടോമീറ്ററിന് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഘടകങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും (ചിത്രം 10.1 നോക്കുക).

(i) മൈക്രോതരംഗങ്ങളെ ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്ന ഒരു സ്രോതസ്സ്. പ്രസ്തുത സ്രോതസ്സ് ഒരു പെരിയ ആവൃത്തി മേഖലയോട് കൂടിയതായിരിക്കണം——അതായത് തരംഗങ്ങളുടെ ആവൃത്തി ഒരു പരിധിവരെ കൂട്ടുകയോ കുറയ്ക്കുകയോ ചെയ്യുന്നതിനു സാധിക്കണം.

(ii) തരംഗമാപിനി (wave meter)

(iii) അവശോഷണ സെൽ

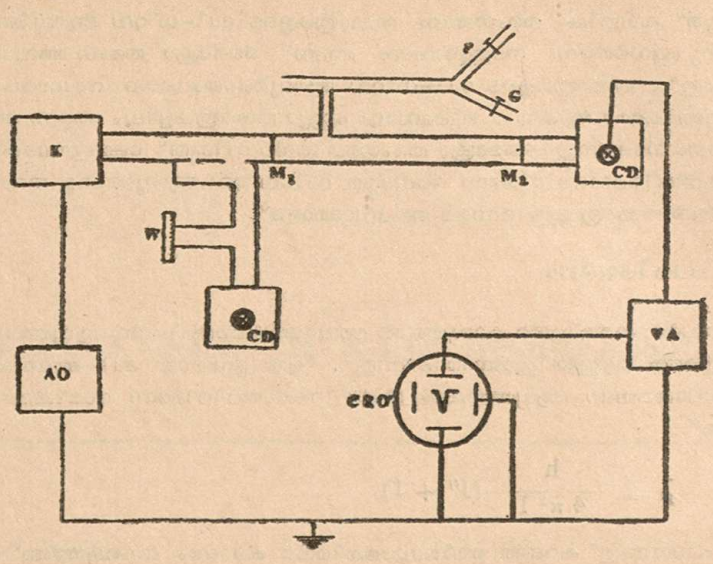
(iv) മൈക്രോ തരംഗ നിദർശകം (microwave detector)

(v) നിദർശക സിഗ്നലിനെ ശക്തിപ്പെടുത്തുന്നതിനു ഒരു പ്രവർധകം (Amplifier)

(vi) ഒരു സിഗ്നൽ സൂചകം (Indicator)

(vii) സ്രോതസ്സിനു ഒരു ആവൃത്തി മോഡുലേറ്റർ

——സെൻറി മീറ്റർ മേഖലയിൽ സർവസാധാരണമായി ഉപയോഗിക്കുന്ന മൈക്രോ തരംഗസ്രോതസ്സ് ഒരു റിഫ്ളക്സ് ക്ലിസ്ട്രോൺ (Reflex klystron) ആണ്. ക്ലിസ്ട്രോൺ എന്നു പറയുന്നത് ഉച്ച ആവൃത്തിയുള്ള റേഡിയോ വാൽവാണ്. പ്രസ്തുത വാൽവ്, മൈക്രോ തരംഗ ക്ഷേത്രത്തിൽ ഏക ആവൃത്തിയിലുള്ള തരംഗ

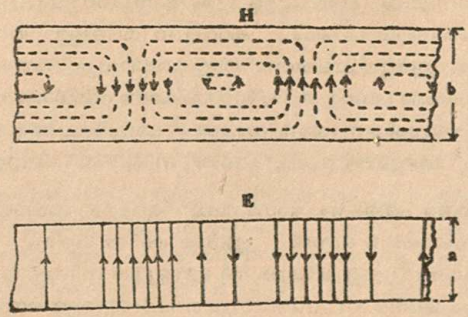


ചിത്രം 10.1

മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ട്രോമീറ്ററിന്റെ ബ്ലോക് ആരേഖം

ങ്ങളെ ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്നതിനു് ഏറ്റവും അനുയോജ്യമാണു്. വികിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന തരംഗങ്ങളുടെ ആവൃത്തി ഒരു ക്ലിപ്ത മൂല്യത്തിൽ നിന്നും ഒരു ചെറിയ മേഖലയിൽ കിട്ടുക്കത്തക്കവണ്ണം ക്ലൃപ്തകയോ കുറക്കുകയോ ചെയ്യുന്നതിനും സാധിക്കും. ഇതു് സാധിക്കുന്നതിനു് ഒന്നുകിൽ വൈദ്യുത സമസ്വരണം (electrical tuning) അല്ലെങ്കിൽ യാന്ത്രിക–സമസ്വരണം (Mechanical tuning) ഉപയോഗിക്കുന്നു. യാന്ത്രിക സമസ്വരണമാണു് ആവൃത്തിക്കു് കൂടുതൽ മാറ്റങ്ങളും വരുത്തേണ്ടുന്ന സന്ദർഭങ്ങളിൽ അഭികാമ്യമായിട്ടുള്ളതു്.

—ലോഹനിർമിതമായതും, തരംഗ ദൈർഘ്യത്തിനു് യോജിച്ച ഛേദതല വിസ്തീർണത്തോടു കൂടിയതുമായ പൊള്ളയായ പൈപ്പുകളിൽ കൂടി മൈക്രോ തരംഗ ഊർജത്തെ ഒരു സ്ഥലത്തുനിന്നും മറ്റൊരു സ്ഥലത്തേയ്ക്കു് പ്രേഷണം ചെയ്യാമെന്നുള്ളതാണു് ഈ തരംഗ ക്ഷേത്രത്തിന്റെ എടുത്തു പറയേണ്ട ഒരു സവിശേഷത. പ്രസ്തുത പൈപ്പുകളെ തരംഗ ഗൈഡുകൾ (Wave guides) എന്നു പറയുന്നു. റെക്ടാംഗുലർ തരംഗ ഗൈഡുകളാണു് സർവസാധാരണമായി ഉപയോഗിക്കുന്നതു്. ഒരു റെക്ടാംഗുലർ–തരംഗ ഗൈഡിൽ കൂടി മൈക്രോതരംഗ ഊർജം പ്രേഷണം ചെയ്യപ്പെടുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെയും കാന്തിക മണ്ഡലത്തിന്റെയും ആകൃതികൾ 10.2–ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു [ഉപരിതല വൈദ്യുതിയുടെ പ്രവാഹഗതി ഉപരിതലത്തിലുള്ള കാന്തിക മണ്ഡലത്തിലെ ബലരേഖകൾക്കു് ലംബമായിട്ടാണു്].

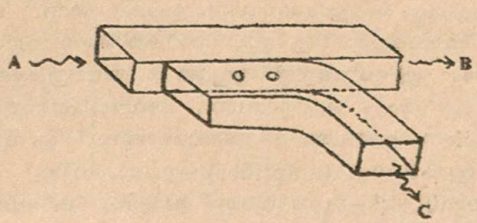


ചിത്രം 10.2

H കാന്തമണ്ഡലം

E വൈദ്യുത മണ്ഡലം

വികിരണ ഊർജത്തിന്റെ ഒരു ചെറിയ അംശത്തെ പ്രധാന തരംഗഗൈഡിൽ നിന്നും ഒരു ദിശാത്മക യുഗ്മനം (directional coupler) (ചിത്രം 10.3) മുഖേന തരംഗമാപിനിയിലേക്ക് കടത്തിവിടുന്നു. പ്രധാന തരംഗ ഗൈഡും ദിശാത്മക യുഗ്മവുമായി അവയുടെ ഒന്നുങ്ങിയ വശത്തു് ഘടിപ്പിക്കുകയും ഏതാണ്ടു് തരംഗ ദൈർഘ്യത്തിന്റെ നാലിലൊന്നു ദൂരത്തിലായി ഇട്ടിരിക്കുന്ന രണ്ടു ദ്വാരങ്ങളം വഴി ഒരു ചെറിയ ഭാഗം ഊർജത്തെ തരംഗമാപിനിയിലേക്കു് തിരിച്ചു വിടുകയും ചെയ്യുന്നു.



ചിത്രം 10.3

ദിശായുഗ്മനം

തരംഗമാപിനി സാധാരണയായി വൃത്താകൃതിയിലുള്ള ഛേദതല വിസ്തീർണത്തോടുകൂടിയ ഒരു സിലിൻഡ്രിക്കൽ കാവിറ്റി (Cylindrical Cavity) ആണു്. കാവിറ്റി ഒരു വശം നീക്കാവുന്ന ഒരു പിസ്റ്റൺ കൊണ്ടു് അടച്ചിരിക്കുന്നു. കാവിറ്റിയുടെ ദൈർഘ്യം കൂട്ടുകയൊ കുറക്കുകയൊ ചെയ്യു് അനുനാദം സാധിതമാക്കാം. കാവിറ്റിയുടെ ദൈർഘ്യം മൈക്രോതരംഗ ദൈർഘ്യത്തിന്റെ പകുതിയൊ അതിന്റെ ഒരു പൂർണസംഖ്യാഗുണിതമോ (Integral Multiple) ആയി ക്രമീകരിക്കുമ്പോളാണു് അനുനാദം ഉണ്ടാവുക. ഒരു ക്രിസ്റ്റൽ ഡിറ്റക്ടർ (Erystrl detector) ഉപയോഗിച്ചു് അനുനാദം ഉണ്ടാകുന്ന കാവിറ്റി ദൈർഘ്യങ്ങം മനസ്സിലാക്കാം. അടുത്തടുത്തുള്ള

രണ്ട് അനുനാദ സ്ഥാനങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ദൂരം കാവിറ്റിയിലുള്ള തരംഗദൈർഘ്യത്തിന്റെ നേർ പകുതിയായിരിക്കും. കാവിറ്റിയിലുള്ള തരംഗദൈർഘ്യത്തിൽ നിന്നും വായുവിലൊ ശൂന്യസ്ഥലത്തൊ ഉള്ള ദൈർഘ്യം കണക്കാക്കാവുന്നതാണ്. ആവൃത്തിയുടെ ഏകദേശമാപനമേ കാവിറ്റി കൊണ്ട് സാധിക്കുന്നുള്ളു. സ്ഥിരാവൃത്തിയുള്ള മാനകങ്ങളും—ക്രിസ്റ്റൽ നിയന്ത്രിതമായ ഓസിലേറ്ററുകളും—ഉപയോഗിച്ച് താരതമ്യം ചെയ്താണ് ആവൃത്തി സൂക്ഷ്മമായി നിർണയിക്കുന്നത്.

തരംഗ ഗൈഡിന്റെ ഏതാനും ഭാഗം രണ്ട് മൈക്കാ കവാടങ്ങളും കൊണ്ട് അടച്ചിട്ടുള്ളതാണ് അവശോഷണ സെൽ. ശൂന്യമാക്കിയ ശേഷം പരീക്ഷണ വിധേയമാക്കേണ്ട വാതകം ആവശ്യമുള്ള മർദത്തിൽ സെല്ലിൽ നിറക്കുന്നു. നിദർശനീയമായ അവശോഷണം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനു് സാമാന്യം ദൈർഘ്യമുള്ള സെൽ ആണുത്തമം.

അവശോഷണ സെല്ലിൽ നിന്നും പ്രേഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന വികിരണ ഊർജത്തെ ഒരു ക്രിസ്റ്റൽ ഡിറക്ടർ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഒരു സിലിക്കോൺ ക്രിസ്റ്റലും അതിനോട് ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്ന നേർമയേറിയ ഒരു കമ്പിയും ചേർന്നതാണ് പ്രസ്തുത ക്രിസ്റ്റൽ ഡിറക്ടർ.

ഒരു ശ്രവ്യആവൃത്തി ദോലകം (audio frequency oscillator) ഉപയോഗിച്ച് [സോട്ടത്ത് (sowtooth) ആകൃതിയിൽ വോൾട്ടേജ് വ്യത്യാസപ്പെടുന്നതു്] ക്ലിസ്ട്രോണിന്റെ ആവൃത്തി ഒരു ചെറിയ മേഖലയിൽ പടിപടിയായി കൂട്ടുന്നതിനൊ കുറക്കുന്നതിനൊ സാധിക്കും. ശ്രവ്യദോലകത്തിന്റെ വോൾട്ടേജ് ക്ലിസ്ട്രോണിന്റെ റിഫ്ളക്ടർ ഇലക്ട്രോഡിൽ (reflector electrode) പ്രയോഗിക്കുന്നു. പ്രസ്തുത ശ്രവ്യ ആവൃത്തി വോൾട്ടേജ് തന്നെ ഒരു കാഥോഡ് റേ ട്യൂബിന്റെ ബീമുവിനെ തിരശ്ചീനമായി പ്രസർപം (sweep) ചെയ്യിക്കുന്നതിനും ഉപകരിക്കുന്നു. സെല്ലിൽ നടക്കുന്ന അവശോഷണത്തിന്റെ ഫലമായി ക്രിസ്റ്റൽ സ്വീകരിക്കുന്ന വോൾട്ടേജ് മോഡുലിത (Modulated) മാകുന്നു. ക്ലിസ്ട്രോൺ ആവൃത്തി, തന്മാത്രകളുടെ അവശോഷണ—ആവൃത്തിയിൽ കൂടി പ്രസർപം ചെയ്യുമ്പോൾ, അവശോഷണത്തിന്റെ ഫലമായി ഡിറക്ടർ സൂചിപ്പിക്കുന്ന ഊർജത്തിൽ കുറവുണ്ടാകുന്നു. ക്രിസ്റ്റൽ നിദർശിക്കുന്ന സിഗ്നലിനെ ഒരു പ്രവർധകം (amplifier) ഉപയോഗിച്ച് കൂടുതൽ ശക്തിപ്പെടുത്തിയ ശേഷം കാഥോഡ്–റേ–ട്യൂബിലേക്ക് വിടുന്നു. കാഥോഡ്–റേ–ട്യൂബിൽ ഓരോ അവശോഷണ ആവൃത്തിക്കും ഓരോ ശിഖരം കാണുവാൻ കഴിയും. കാഥോഡ്–റേ–ട്യൂബിന്റെ തിരശ്ചീന സ്ക്രീയിൽ അവശോഷണ ആവൃത്തിയും ലംബസ്ക്രീയിൽ അവശോഷണ തീവ്രതയും കാണിക്കുന്നു.

അവശോഷണത്തോടൊപ്പം വസ്തുവിൽ ഒരു വൈദ്യുത ക്ഷേത്രം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന സ്റ്റാർക്ക് പ്രഭാവം കൂടി നിരീക്ഷിക്കുവാനുള്ള ക്രമീകരണം മിക്ക സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിലുമുണ്ട്. ഉയർന്ന ആവൃത്തിയുള്ള ഒരു സ്കെയർ തരംഗ ദോലനകാരിയാണ് ഇതിനുപയോഗിക്കുന്നതു്. സ്റ്റാർക്ക് പ്രഭാവം കൊണ്ട് ആവൃത്തിയിലുണ്ടാകുന്ന വിസ്ഥാപനം അവശോഷണത്തെ മോഡുലീകരിക്കുന്നു. മൂലരേഖയും ഘടകങ്ങളും സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിരീക്ഷിക്കുവാൻ സാധിക്കും. ഈ രീതി കൊണ്ട് ട്യൂബിലുണ്ടാകുന്ന 'ഒച്ച' (noise) കുറയ്ക്കുവാൻ പറ്റുന്നു. കൂടാതെ, സ്റ്റാർക്ക് രേഖകളിൽ നിന്നും ഊർജ സംക്രമണങ്ങളോ തന്മാത്രയുടെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമോ നിർണയിക്കുകയും ചെയ്യാം.

10.3 മൈക്രോ തരംഗ പഠനം വാതകങ്ങളിൽ

വാതകങ്ങളുടെ മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ട്രം പഠിക്കുന്നതിൽ നിന്നും അവയുടെ ജഡത്വ ആഘൂർണവും അതിൽ നിന്നും അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യവും കൃത്യമായി നിർണയിക്കാവുന്നതാണ്. മിക്ക തന്മാത്രകളുടേയും കാര്യത്തിൽ ശുദ്ധ ഘൂർണന അവശോഷണ സ്പെക്ട്രം മൈക്രോ തരംഗ മേഖലയിലാണ് കാണുന്നത്. വളരെ ഭാരം കുറഞ്ഞ തന്മാത്രകളുടെ ശുദ്ധ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രം ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിലും വളരെ ഭാരം കൂടിയ തന്മാത്രകളുടേതു് റേഡിയോ തരംഗ മേഖലയിലുമാണ് ദർശിക്കുക. അവഗാഢമായുള്ള ഒരു പഠനത്തിനു് തന്മാത്രകളെ അവയുടെ ഘടനയനുസരിച്ചു് പലതായി വിഭജിക്കുന്നതു് സൗകര്യപ്രദമാണു് എന്നു നാം മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ടു്.

10.3.1 രേഖീയ തന്മാത്രകൾ

നിമ്നതമ കമ്പന–സ്തരത്തിൽ ദൃഢമായ ഒരു രേഖീയ തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന ഊർജ സ്തരങ്ങൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്നു.

$$\frac{E_r}{hc} = BJ\,(J+1) \qquad (10.1)$$

ഇവിടെ J ഘൂർണന കാണ്ഡം സംഖ്യയും B ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കവും ആണു്. J യുടെ മൂല്യം 0, 1, 2, 3..... തുടങ്ങിയ പൂർണ സംഖ്യകളേ ആകാവൂ.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 C I} \text{ (സെ മീ)}^{-1}$$

തന്മാത്രയുടെ ജഡത്വ–ആഘൂർണത്തെയാണു് I കൊണ്ടു് വിവക്ഷിക്കുന്നതു്. രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്കു് രണ്ടു് ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളും തുല്യങ്ങളും മൂന്നാമത്തേതു് പൂജ്യവുമാണു്. $[I_A = I_B ; I_C = 0]$

J ഉയർന്ന മൂല്യങ്ങളും സ്വീകരിക്കുമ്പോൾ അപകേന്ദ്രപ്രസാരണം ഉണ്ടാകുന്നതിന്റെ ഫലമായി മുകളിൽ കൊടുത്ത സമീകരണത്തിനു് അല്പം പരിവർത്തനം വരുത്തേണ്ടിവരുമെന്നു് നാം മനസ്സിലാക്കിയിട്ടുണ്ടു്. അതായതു്,

$$\frac{E_r}{hc} = BJ\,(J+1) - DJ^2\,(J+1)^2 \qquad (10.2)$$

D അപകേന്ദ്ര വിരൂപണ സ്ഥിരാങ്കം (Centrifugal distortion Constant) ആണു്. $(D << B)$. ഒരു ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം

$$D \simeq \frac{4B^3}{\omega^2}$$

ω തന്മാത്രയുടെ അടിസ്ഥാന കമ്പന ആവൃത്തിയാണു്. ഉയർന്ന കമ്പനസ്തരങ്ങളിൽ B–യുടേയും D–യുടേയും മൂല്യത്തിനു് അല്പം വ്യത്യാസം സംഭവിക്കുന്നു. എങ്ങനെയെന്നാൽ

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)$$

$$D_v = D_e - \sum_i \beta_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right)$$

α യും β യും കമ്പന ഊർജവും ഘൂർണനഊർജവും തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന അന്യോന്യ ക്രിയാ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ് (interaction constants). v_i പ്രസ്തുത മോഡിന്റെ കമ്പന ക്വാണ്ടം സംഖ്യയും d_i മോഡിന്റെ അപഭ്രംശവും ആണ്. സങ്കലനത്തിൽ എല്ലാ അടിസ്ഥാന കമ്പന മോഡുകളേയും ഉൾപ്പെടുത്തിയിരിക്കുന്നു എന്നാണ് $\sum_i$ സൂചിപ്പിക്കുന്നത്. B_e യും D_e യും സന്തുലനാവസ്ഥയിലുള്ള മൂല്യങ്ങളാണ്.

അങ്ങനെ എല്ലാ അടിസ്ഥാന കമ്പന മോഡുകളിലേയും ശുദ്ധ ഘൂർണന ആവൃത്തികളും (കുറഞ്ഞ പക്ഷം, നിമ്നതമ സ്വരത്തിലും ഏതെങ്കിലും ഒരു ഉത്തേജിത സ്വരത്തിലും) അറിഞ്ഞിരുന്നാൽ B_e, D_e എന്നീ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും α, β എന്നീ അന്യോന്യ ക്രിയാ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും നിർണയിക്കുവാൻ കഴിയുന്നതാണ്.

ഒരു ശുദ്ധ ഘൂർണന സംക്രമണത്തിനു പാലിക്കേണ്ട സെലക്ഷൻ നിയമം

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1$$

ഒരു ദ്വിപരമാണവീയ തന്മാത്രയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം J യുടെ മൂല്യം (J + 1) ആയി മാറുമ്പോൾ ഘൂർണനോർജത്തിനുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസവും സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ ആവൃത്തി $\left(\bar{\nu}\right)$ യും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണങ്ങൾ ഉൾക്കൊള്ളുന്നു.

$$\Delta E_r = E'_r - E''_r = h\bar{\nu} = hcB \left[(J+1)(J+2) - J(J+1) \right]$$

$$\therefore \bar{\nu} = 2cB(J+1) \qquad (10.3)$$

ഇവിടെ $J = J'' = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots$

തന്മാത്ര ദ്വിപരമല്ലെങ്കിൽ അണുകേന്ദ്രങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ദൂരത്തിനു അപകേന്ദ്ര വിരൂപണംമൂലം അൽപം വ്യതിയാനം സംഭവിക്കുന്നു. അങ്ങനെയുള്ള തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിൽ ഘൂർണന ഊർജം സമീകരണം (10.2) അനുസരിച്ച് പരിഗണിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. അപ്പോൾ

$$\bar{\nu} = c \left[2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \right] \qquad (10.4)$$

ഒരു ദ്വിപരമാണവീയ തന്മാത്രയുടെ ശുദ്ധ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രത്തിൽ ഘൂർണനരേഖകൾ എല്ലാം തുല്യ ദൂരത്തിൽ (രണ്ട് അടുത്തടുത്ത രേഖകൾ തമ്മിലുള്ള ദൂരം = 2cB) ക്രമീകൃതമായിരിക്കണം. അതായത് ഘൂർണന രേഖകളുടെ ആവൃത്തികൾ 1 : 2 : 3 : 4 : .....എന്നീ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും. COS തന്മാത്രയുടെ മൈക്രോ തരംഗ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രം മേൽപറഞ്ഞ പൂർണ സംഖ്യാനുപാതത്തിനു ഒരു ദൃഷ്ടാന്തമാണ്. നേരിയ അപകേന്ദ്ര വിരൂപണത്തിന്റെ ഫലമായി പ്രസ്തുത അനുപാതത്തിൽ നിന്നും വളരെ നേരിയ വ്യത്യാസവും ദർശിക്കാവുന്നതാണ്. COS തന്മാത്രയുടെ ജഡത്വ–ആഘൂർണം I താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നും കിട്ടുന്നു.

$$I = \frac{1}{(m_C + m_O + m_S)} \left[m_C m_O r_{CO}^2 + m_C m_S r_{CS}^2 + m_O m_S (r_{CO} + r_{CS})^2 \right] \quad (10.5)$$

ഇവിടെ m_C = കാർബൺ അണുവിന്റെ ദ്രവ്യമാനം
m_O = ഓക്സിജൻ അണുവിന്റെ ദ്രവ്യമാനം
m_S = സൾഫർ അണുവിന്റെ ദ്രവ്യമാനം
r_{CO} = കാർബൺ–ഓക്സിജൻ ദൂരം
r_{CS} = കാർബൺ–സൾഫർ ദൂരം

അടുത്തടുത്തുള്ള ശ്രേഢ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രരേഖകൾ തമ്മിലുള്ള ദൂരം $2B = \frac{h}{4\pi^2 I}$ എന്നെടുക്കുകയും അണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനം ശരിക്കറിയുകയും ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ സമീകരണം (10.5) ൽ r_{CO} , r_{CS} എന്നീ രണ്ടു ദൂരങ്ങൾ മാത്രം അറിയാതെ അവശേഷിക്കും. ഐസോടോപ്പിക തന്മാത്രകളുപയോഗിച്ച് രണ്ടു പ്രത്യേക പരീക്ഷണങ്ങൾ നടത്തി (ഒന്നിൽ C = 12.01, S = 32.00, O = 16.00 ഉം മറ്റതിൽ C = 12.01, S = 34.000, O = 16.00 ഉം ആണ് അണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനം). ഘൂർണന സ്പെക്ട്രരേഖകൾ തമ്മിലുള്ള അകലത്തിൽ നിന്ന് പരീക്ഷണ വിധേയമാക്കിയ തന്മാത്രകളുടെ ജഡത്വ–ആഘൂർണങ്ങൾ I_1–ഉം I_2–ഉം കണ്ടുപിടിക്കാം. രണ്ടു തന്മാത്രകളും തമ്മിൽ ഐസോട്ടോപ്പുമാറ്റം മാത്രമേ ഉള്ളൂ എന്നതിനാൽ അവയുടെ അന്തർ ന്യൂക്ലിയർ ദൂരങ്ങൾക്ക് വ്യത്യാസമൊന്നും സംഭവിക്കുന്നില്ല. മേൽ പ്രസ്താവിച്ച വിധം കിട്ടുന്ന രണ്ടു സമീകരണങ്ങളിൽ നിന്ന് r_{CO} –യും r_{CS} –ഉം കൃത്യമായി കണക്കാക്കാം. പല ഐസോടോപ്പ്–തന്മാത്രകളുപയോഗിച്ച് കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുള്ള ദൂരങ്ങൾ തമ്മിൽ നേരിയ വ്യത്യാസം ദൃശ്യമാകുന്നുണ്ട്. ഇത് സ്ഥിതിജ–ഊർജ്ജ രേഖകളുടെ (potential energy curves) അസമമിതി (asymmetry) മൂലമാണ്. ദ്വി–അണുക തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ഐസോടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ ഉപയോഗിക്കാതെ തന്നെ അണുകേന്ദ്രദൂരം ജഡത്വ–ആഘൂർണത്തിൽ നിന്നും നേരിട്ട് കണ്ടുപിടിക്കാം.

അതായത് $I = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y} r_{xy}^2$

പൊതുവായി പറഞ്ഞാൽ അസമമിത രേഖീയ തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം n അണുക്കൾ ഉണ്ടെങ്കിൽ (n–1) അണുകേന്ദ്ര ദൂരങ്ങളുണ്ടായിരിക്കും. അവയെല്ലാം നിയന്ത്രിക്കുന്നതിന് (n–2) ഐസോടോപ്പുകൾ ആവശ്യമായി വരും.

10.3.2 സ്ഫെറിക്കൽ ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ

ഈ വിഭാഗത്തിൽപ്പെട്ട തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം മൂന്നു മുഖ്യഅക്ഷങ്ങളിലുള്ള ജഡത്വ–ആഘൂർണങ്ങൾ തുല്യമാണ്. അതായത് $I_A = I_B = I_C$ ഈ തന്മാത്രകൾക്ക് സ്ഥിരമായ ഒരു വൈദ്യുത ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണനം ഇല്ലാത്തതിനാൽ മൈക്രോതരംഗ ക്ഷേത്രത്തിൽ ഘൂർണന ഊർജ്ജത്തിന് യാതൊരു വ്യത്യാസവും

സംഭവിക്കുന്നതായി കാണുന്നില്ല. അവയുടെ മൈക്രോതരംഗ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രം കിട്ടുകയില്ലെങ്കിലും, ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രത്തിൽ ഘൂർണന-കമ്പന സ്പെക്ട്രങ്ങൾ ഉണ്ടാകാം. പ്രസ്തുത ഘൂർണന കമ്പന സ്പെക്ട്രരേഖകളിൽ നിന്നും ജഡത്വ-ആഘൂർണം കണക്കാക്കുവാൻ കഴിയും. (SF_6, CCl_4 മുതലായ തന്മാത്രകൾ ഈ വിഭാഗത്തിൽപ്പെടുന്നു.

13.3.3 സിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ

ടെട്രാഹെഡ്രൽ തന്മാത്രകളും പിരമിഡൽ തന്മാത്രകളും ഈ വിഭാഗത്തിൽപ്പെടുന്നു. ഈ വിഭാഗത്തിൽപ്പെടുന്ന തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം മൂന്നു മുഖ്യ അക്ഷങ്ങളിലുള്ള ജഡത്വ-ആഘൂർണങ്ങളിൽ (I_A, I_B, I_C) രണ്ടെണ്ണം തുല്യമാവുകയും ഒന്നും തന്നെ പൂജ്യമാകാതിരിക്കുകയും വേണം. അതായതു്, $I_B = I_C \neq I_A$

ടെട്രാഹെഡ്രൽ (tetrahedral) തന്മാത്രകളെയും പിരമിഡൽ (Pyramidal) തന്മാത്രകളെയും സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം സാധാരണമായി സമമിത അക്ഷത്തിന്മേലുള്ള (Symmetry axis) ജഡത്വ-ആഘൂർണമാണു് I_A; മറ്റു രണ്ടു ലംബഅക്ഷത്തിന്മേലുള്ള (Perpendicular axis) ജഡത്വ-ആഘൂർണങ്ങളും തുല്യവുമാണു്, ($I_B = I_C$)

ജഡത്വ-ആഘൂർണം I_A എല്ലായ്പ്പോഴും I_C യെക്കാളും കുറവായിരിക്കത്തക്കവിധത്തിൽ നിശ്ചയിക്കുകയാണു് പതിവു്. I_A യുടെ അക്ഷം സമമിത അക്ഷമാണെങ്കിൽ അപ്രകാരമുള്ള തന്മാത്രകളെ ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക്-ടോപ്പ് (prolate symmetric top) എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെടുന്നു. അവയ്ക്കു് $I_A < I_B = I_C$. എന്നാൽ സമമിത അക്ഷത്തിന്മേലുള്ള ജഡത്വ-ആഘൂർണം ഏറ്റവും കൂടിയതാണെങ്കിൽ, അതായതു് I_C ആണെങ്കിൽ, അപ്രകാരമുള്ള തന്മാത്രകളെ ലഘു അക്ഷ സിമട്രിക്-ടോപ്പ് (Oblate symmetric top) എന്ന പേരിൽ അറിയുന്നു. അവയ്ക്കു് $I_A = I_B < I_C$.

അങ്ങനെ ഒരു ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക്ടോപ്പ് തന്മാത്രയ്ക്കു് അതിന്റെ രണ്ടു വലിയ ജഡത്വ-ആഘൂർണങ്ങളും തുല്യമായും ഒരു ലഘു അക്ഷ സിമട്രിക്-ടോപ്പ് തന്മാത്രയ്ക്കു് രണ്ടു് ചെറിയ ജഡത്വ-ആഘൂർണങ്ങളും തുല്യമായും ഇരിക്കും. ഒരു ദ്വധ-ദീർഘാക്ഷ-സിമട്രിക്-ടോപ്പ് തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന ഊർജസ്തരങ്ങളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്നു.

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} J(J+1) + \frac{h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right) K^2 \qquad (10.6)$$

ഇവിടെ J ആണു് സംപൂർണ കോണീയ സംവേഗത്തെ നിശ്ചയിക്കുന്ന കാണ്ഡം സംഖ്യ, K, അസമമിത അക്ഷത്തിന്മേൽ സംപൂർണ കോണീയ സംവേഗത്തിനുള്ള ഘടകത്തെ കാണിക്കുന്ന ഒരു ദ്വിതീയ കാണ്ഡം സംഖ്യയാണു്. K ക്കു് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന (2 J + 1) മൂല്യങ്ങളിലേതെങ്കിലും ഉണ്ടാകാവുന്നതാണു്.

$$K = -J, -(J-1), \ldots\ldots 0, \ldots\ldots (J-1), J.$$

ഊർജം K യുടെ ചിഹ്നത്തിനു് നിരപേക്ഷമായതിനാൽ പൂജ്യത്തിനു മേലെയുള്ള $\pm$ K സ്തരങ്ങളുടെ ഊർജം തുല്യമായിരിക്കും. അതായതു് അവ ദ്വി-അപഭ്രഷ്ടമാണു്. ഇതിനാൽ ഓരോ J ക്കും വ്യത്യസ്തമായ J + 1 സ്തരങ്ങളെ ഉണ്ടാവുകയുള്ളു. ദീർഘാക്ഷ

സിമട്രിക്ക ടോപ്പിൽ I_A , I_B യേക്കാൾ ചെറുതായതിനാൽ K യുടെ മൂല്യം വർധിക്കുന്തോറും, ഓരോ J ക്കും, ഊർജമൂല്യം പെരുകിവരുമെന്നു് സമീകരണം (10.6) ൽ നിന്നു കാണാം. നേരെ മറിച്ചാണു് I_A, I_B യേക്കാൾ വലുതായിട്ടുള്ള ലഘുഅക്ഷ ടോപ്പിൽ സംഭവിക്കുക.

ഘൂർണന സംക്രമണത്തിന്റെ ഫലമായിട്ടുണ്ടാകുന്ന അവശോഷണ ഊർജം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്നു.

$$\Delta E_T = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{J'(J'+1)}{I_B} - \frac{J''(J''+1)}{I_B} + \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)K'^2 - \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)K''^2\right]$$

അതുകൊണ്ടു് $$\Delta E_r = h\bar{\nu} = \frac{h^2}{4\pi^2 I_B}(J+1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10.7)$$

ഇവിടെ $J = J'' = 0, 1, 2, 3\ldots\ldots\ldots$

J യുടെ മൂല്യം ചെറുതായിരുന്നാൽ മാത്രമേ മേല്പറഞ്ഞ സമീകരണം (10.7) കൃത്യമായിരിക്കുകയുള്ളു. ഘൂർണന സ്പെക്ട്ര രേഖകളും തമ്മിലുള്ള ദൂരത്തിൽ നിന്നു I_B സെലക്ഷൻനിയമം. $\Delta J = \pm 1$, $\Delta K = 0$

യുടെ മൂല്യം കണക്കാക്കാം. പക്ഷെ മൈക്രോതരംഗ പഠനത്തിൽ നിന്നു I_A കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ കഴിയുന്നതല്ല. അണുകേന്ദ്രങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ദൂരവും സംയോജകതാകോണുകളും (valency angles) കൂടി മനസ്സിലാക്കിയാൽ മാത്രമെ തന്മാത്രാ ഘടനാസംബന്ധിച്ച പഠനം പൂർത്തിയാവൂ. ആയതിലേക്കു് ഇതരശാഖകളിലെ പഠനങ്ങളിൽ നിന്നു നിഗമനങ്ങളും നടത്തുകയോ ഐസടോപ്പു് തന്മാത്രകളുപയോഗിച്ചു് പരീക്ഷണം വിപുലപ്പെടുത്തുകയൊ ചെയ്യേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

സിമട്രിക്കടോപ്പിന്റെ ലളിതമായ മാതൃകകളും, മൂന്നു തുല്യാണുക്കളും പരസ്പരസമമായ ഒരു ത്രികോണാകൃതിയിലും നാലാമതൊരണു ഈ മൂന്നിൽ നിന്നു തുല്യ അകലത്തിലും സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന തന്മാത്രകളാണു്. തന്മാത്ര സമതലീയമാണെങ്കിൽ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമില്ലാത്തതിനാൽ സ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാകുന്നില്ല. പിരമിഡിന്റെ രൂപത്തിലുള്ളവ—NH_3, NF_3, PH_3 മുതലായവ—യുടെ സ്പെക്ട്രം നിരീക്ഷിക്കുകയാണെങ്കിൽ സമീകരണം (10.7) ൽ നിന്നു I_B നിർണയിക്കാവുന്നതാണു്. ജ്യാമിതി പ്രകാരം

$$I_B = m_1 l^2 (1 - \cos\theta) + \frac{m_1 m_2 l^2}{3m_1 + m_2}(1 + 2\cos\theta)$$

m_1 മൂന്നു തുല്യാണുക്കളിലൊന്നിന്റെയും m_2 നാലാമത്തേതിന്റെയും പിണ്ഡമാണു്. θ, സംയോജകതാ കോണും, l വിഭിന്നാണുക്കളും തമ്മിലുള്ള ദൂരവുമാകുന്നു. ഇതിൽ നിന്നു l, θ എന്നീ രണ്ടിന്റെയും മൂല്യങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നില്ല. പക്ഷെ തന്മാത്രയുടെ സമസ്ഥാനീയ രൂപങ്ങളുടെ, ഉദാഹരണമായി $N_1^4 F_3$ ക്ക പകരം $N_1^5 F_3$ യുടെ സ്പെക്ട്രം നിരീക്ഷിക്കുകയാണെങ്കിൽ മറെറാരു സമീകരണം കൂടി ലഭിക്കുന്നതിനാൽ l, θ എന്നിവ നിർണയിക്കാവുന്നതാണു്.

അപകേന്ദ്ര പ്രസാരണത്തിന്റെ ഫലമായി ദൃഢമല്ലാതാകുന്ന ഒരു തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന ഊർജസ്തരങ്ങൾക്ക് താഴെ കാണുന്ന സമീകരണമാണ് ഉപയോഗിക്കേണ്ടത്.

$$E_r = hc\,[B\,J\,(J+1) + (A - B)\,K^2 - D_J\,J^2\,(J+1)^2 - D_{JK}\,J\,(J+1)\,K^2 - D_K\,K^4]$$

ഇവിടെ D_J , D_K , D_{JK} എന്നിവ അപകേന്ദ്ര വിരൂപണ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളാണ്. കൂടാതെ

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

സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ $\Delta J = \pm 1;\ \Delta K = 0$

അതിനാൽ അവശോഷണ ആവൃത്തി,

$$\bar{\nu} = c\,[2B\,(J+1) - 4D_J\,(J+1)^3 - 2\,D_{JK}\,(J+1)\,K^2] \qquad (10.8)$$

K ക്ക്, $0, \pm 1, \pm 2 \ldots\ldots + \ldots\ldots \pm J$ മൂല്യങ്ങൾ ആകാവുന്നതു കൊണ്ട് അവ ശോഷണരേഖ $J+1$ രേഖകളായി ഭേദിക്കുന്നു. രേഖീയ തന്മാത്രകളിലെന്ന പോലെ ഇവിടെയും ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ കമ്പനമോഡ് അനുസരിച്ച്

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2}\right)$$

എന്ന സമീകരണ പ്രകാരം മാറുന്നു. പക്ഷേ നേരിയ ഈ മാറ്റം പലപ്പോഴും കണക്കാക്കാറില്ല.

10.3.4 അസിമട്രിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ

A, B, C എന്ന ഘൂർണന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളിൽ B യുടെ മൂല്യം A യ്ക്കോ C യ്ക്കോ തുല്യമാവുമ്പോൾ തന്മാത്ര സിമട്രിക് ടോപ്പിന്റെ വകുപ്പിൽ പെടുന്നു. A ക്കും C ക്കും ഇടക്കുള്ള B യുടെ ഏതു മൂല്യവും തന്മാത്ര അസമമിതമാണെന്ന് കാണിക്കുന്നു. അസമമിതി സൂചിപ്പിക്കാൻ പല പരാമീറ്ററും (parameters) ഉപയോഗിക്കാറുണ്ട് ഒന്ന്

$$K = \frac{2B - A - C}{A - C} = -1 \quad \text{(ദീർഘാക്ഷ സിമട്രിക് ടോപ്പിന്)}$$

$$= +1 \quad \text{(ലഘ്വക്ഷ ,, ,,)}$$

മറ്റൊന്ന് $b_p = \dfrac{C-B}{2A-B-C}$ എന്നുമാകുന്നു. ദീർഘാക്ഷ ടോപ്പിന് $b_p = 0$. അസമമിതി വർധിക്കുന്തോറും b_p യുടെ മൂല്യവും വർധിക്കുന്നു. അസിമട്രിക് ടോപ്പിനെ J യുടെ വിക്ഷേപം ഒരു ദിശയിലും സ്ഥിരമായി നിൽക്കാത്തതിനാൽ K എന്ന കവാണ്ടം സംഖ്യ കൊണ്ട് ഊർജസ്തരത്തെ നിർദേശിക്കാൻ സാധ്യമല്ല. എന്നാൽ K = 1, − 1 എന്നീ അന്തിമ പരിധിയിൽ K ക്കുണ്ടാകുന്ന മൂല്യങ്ങൾ ഊർജസ്തരത്തെ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു.

അസമമിതി തുച്ഛമാണെങ്കിൽ ഊർജ നിർണയം താരതമ്യേന എളുപ്പമാണ്. അൽപം അസമമിതിയുള്ള ഒരു ദീർഘാക്ഷ ടോപ്പിന്റെ ഊർജം

$$W = \frac{B + C}{2} J (J + 1) + \left(A - \frac{B + C}{2} \right) w$$

എന്ന വാക്യം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കാം. ഇതിൽ

$$w = K^2 + c_1 b_p + c_2 b_p^2 + c_3 b_p^3 + \ldots\ldots$$

$c_1, c_2, c_3 \ldots\ldots$ എന്നിവ പട്ടികകളിൽ നിന്നും ലഭിക്കാവുന്ന ഗുണകാങ്കങ്ങളാണ്. ലഘു അക്ഷ ടോപ്പിനും ഏതാദ്ദശമായ സമീകരണമുണ്ട്. b_p വലുതാണെങ്കിൽ സങ്കീർണമായ പരികലനങ്ങളും കൊണ്ട് വേണം ഊർജം നിർണയിക്കാൻ. ഇവിടെ

$$\frac{W}{h} = \tfrac{1}{2} (A + C) J (J + 1) + \tfrac{1}{2} (A - C) E_r$$

E_r എന്നത് അസമമിതിയുടെ മൂല്യത്തിൽ നിന്ന് നിർണയിക്കേണ്ട ഒരു സംഖ്യയാണ്.

താരതമ്യേന ലഘുവായ ചില തന്മാത്രകളുടെ മൂന്ന് ജഡത്വ ആഘൂർണങ്ങളും, അണുകേന്ദ്ര ദൂരങ്ങളും, സംയോജകതാ കോണുകളും മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ടത്തിൽ നിന്നും ലഭിച്ചിട്ടുണ്ട്. HNCO, CH_2Cl_2, SO_2, H_2O, CH_3OH എന്നിവ ഉദാഹരണങ്ങളാം. തന്മാത്രകളുടെ ഘടന ശരിക്ക മനസ്സിലാക്കുന്നതിന് സമതല തന്മാത്രകളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം n അണുക്കളും ഉണ്ടെങ്കിൽ കുറഞ്ഞത് (n–2) ഐസടോപ്പുകളും അസമതല തന്മാത്രകൾക്കാണെങ്കിൽ (n–3) ഐസടോപ്പുകളും വേണം.

10.3.5 അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയും കോഡ്രുപ്പോൾ മോമെന്റും

തന്മാത്രയിലെ ആന്തരിക വിദ്യുത്–ക്ഷേത്രം ഗണനീയമായിരിക്കുകയും അണുകേന്ദ്രത്തിലെ വൈദ്യുത ചാർജ് വിതരണം ഗോളീയമല്ലാതിരിക്കുകയും ചെയ്യുന്ന സന്ദർഭങ്ങളിൽ അണുകേന്ദ്രം പ്രസ്തുത വിദ്യുത് ക്ഷേത്രത്തിനനുസരിച്ച് ചില കവാണ്ടീകൃത ദിശകളിലേക്ക് അഭിവിന്യസ്തമാകുന്നു. തൽഫലമായി മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ടത്തിനു ഒരു അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയുണ്ടാകുന്നു.

ഗോളീയ വൈദ്യുത ചാർജ് വിതരണത്തിൽനിന്നുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനത്തെ കാണിക്കുന്ന രാശിക്ക് വൈദ്യുത കാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണം എന്നു പറയുന്നു. ഇതിനെ (eQ) നിർവചിക്കുന്നതിനുള്ള സമീകരണം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. (അധ്യായം 13 നോക്കുക).

$$eQ = \int \rho \gamma^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) d\tau$$

ഇവിടെ e = പ്രോട്ടോണിന്റെ ചാർജ്.

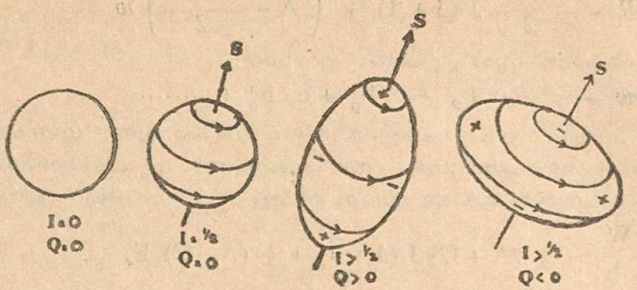
ρ = അണുകേന്ദ്രത്തിലെ ചാർജ്–ഘനത്വം (Charge density)

γ = ധനചാർജിൽ നിന്നും $d\tau$ എന്ന വ്യാപ്ലാംശത്തിലേക്കുള്ള ദൂരം

γ, ചക്രണ–അക്ഷം (spin axis) ഇവക്കിടയിലുള്ള കോൺ ആണ് α.

Q–വിന്റെ വില ധനാത്മകമായിരുന്നാൽ അണുകേന്ദ്രത്തിലുള്ള ധന–ചാർജ് ചക്രണ–അക്ഷത്തിന്മേൽ ദീർഘിച്ച് (elongated) കാണുന്നു. അതേസമയം Q–വിന്റെ വില ഋണം ആയിരുന്നാൽ പ്രസ്തുത ചാർജ് ചക്രണ അക്ഷത്തിന്മേൽപരന്നതായി കാണുന്നു.

ചാർജ് വിന്യാസങ്ങളും 10.4–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 10.4
ക്വാഡ്രുപ്പോൾ ചാർജ് വിന്യാസം

അണുകേന്ദ്രത്തിലുള്ള വിദ്യുത്-പൊട്ടൻഷ്യൽ (ഇലക്ട്രോണുകൊണ്ടും തന്മാത്രയിലുള്ള മറ്റ് അണുക്കളുടെ സ്വാധീനം കൊണ്ടുമാണ് അണുകേന്ദ്രത്തിൽ വിദ്യുത്-പൊട്ടൻഷ്യൽ ഉണ്ടാകുന്നത്). സമമിതമാണെങ്കിൽ സ്പെക്ട്രത്തിൽ ക്വാഡ്രുപ്പോൾ മോമെൻറുകൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന അതിസൂക്ഷ്മരചന കാണുകയില്ല.

അണുകേന്ദ്രത്തിൻറെ പല അഭിവിന്യാസങ്ങളും കാരണം പല ഊർജസ്തരങ്ങളും ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ ഊർജസ്തരങ്ങളാണ് ഘൂർണന രേഖയുടെ അതിസൂക്ഷ്മഘടനക്ക് നിദാനമായിട്ടുള്ളത്. മറെറാരു തരത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ അണുകേന്ദ്ര-ചക്രണ-അക്ഷത്തിൻറെ (nuclear spin axis) അഭിവിന്യാസങ്ങൾ, തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനമനുസരിച്ച് ക്വാണ്ടീകൃതമാകുന്നു. ഇതിൻറെ ഫലമായി ഘൂർണന ഊർജത്തിനു പല സഹസ്തരങ്ങളും (sub levels) ഉണ്ടാക്കുകയും അങ്ങിനെ ഘൂർണന രേഖക്ക് അതിസൂക്ഷ്മഘടന സംവേദിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഉദാഹരണമായി $^{35}ClC\,^{14}N$ തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന സ്പെക്ട്രത്തിൽ വളരെയധികം രേഖകളും നമുക്ക് ദർശിക്കാം. $^{35}ClC\,^{14}N$ തന്മാത്രയുടെ കാര്യത്തിൽ കാര്യമായി വിഭേദനം Cl അണുകൊണ്ടും അതിൽ തന്നെ ഒരു സൂക്ഷ്മഘടന N അണു മുഖാന്തിരവും ഉണ്ടാകുന്നു. ^{14}N, ^{35}Cl, ^{12}C ഇവയുടെ ന്യൂക്ലിയർ സ്പിൻ ക്വാണ്ടം സംഖ്യകളും യഥാക്രമം 1, $\frac{3}{2}$, 0 ഇവയാണ്. ^{12}C യിലെ ചാർജ് വിന്യാസം ഗോളീയമായതിനാൽ പ്രസ്തുത അണുവിനു ക്വാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണം ഇല്ല.

ഒരു രേഖീയ ത്രി-അണുക (triatomic) തന്മാത്രയിൽ ഒരു അണുവിനു മാത്രമെ സ്പിൻ ആഘൂർണം ഉള്ളുവെങ്കിൽ അതുകൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന നമുക്ക് പരിശോധിക്കാം. തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന ക്വാണ്ടം സംഖ്യ J യും ന്യൂക്ലിയർ സ്പിൻ ക്വാണ്ടം സംഖ്യ I-യും അവയുടെ പരിണത ക്വാണ്ടം സംഖ്യ F-ഉം ആണെങ്കിൽ

$$F = (J + I), (J + I - 1), \ldots\ldots (J - I)$$

ഒരു കാന്തികക്ഷേത്രത്തിൻറെ സാന്നിധ്യത്തിലുണ്ടാകുന്ന തന്മാത്രയുടെ കാന്തിക ക്വാണ്ടം സംഖ്യയ്ക്ക് (M_F) താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന മൂല്യങ്ങളും ആകാം.

$$M_F = F, (F - 1), \ldots\ldots - F$$

കൂടാതെ J യും I യും കാണ്ടം സംഖ്യകളാകയാൽ J സ്റ്റേറ്റും I സ്റ്റേറ്റും ഇടക്കുള്ള കോൺ കാണ്ടീകൃതമാകുന്നു. തൽഫലമായി അവയുടെ അന്യോന്യ ക്രിയാ-ഊർജവും കാണ്ടീകൃതമാകുന്നു. പ്രസ്തുത അന്യോന്യ ക്രിയാ-ഊർജം (E_Q) താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്നു.

$$E_Q = e Q \left[\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right]_{av} \frac{\frac{3}{8} G(G+1) - \frac{1}{2} I(I+1) J(J+1)}{J I (2I-1)(2J-1)} \quad (10.10)$$

ഇവിടെ $G = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$

നാം പരിശോധിച്ച വിഭാഗത്തിൽപ്പെടുന്ന തന്മാത്രകൾക്ക്

$$\left[\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right]_{av} = -\frac{2J}{2J+3}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)$$

V അണു കേന്ദ്രത്തിലെ വിദ്യുത്-പൊട്ടൻഷ്യലാണ്. അങ്ങനെ അന്യോന്യ ക്രിയാ-ഊർജം അഥവാ കാഡ്റുപ്പോൾ യുഗ്മന (quadru pole coupling) ഊർജം $e Q q$ വിനു് ആനുപാതികമാണ്.

$$\left[q = \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right]$$

$e Q q$ വിനു് കാഡ്റുപ്പോൾ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കം (Quadru pole Coupling Constant) എന്നു പറയുന്നു. q ഗോളീയ സമമിതി (spherical symmetry) യിൽ നിന്നുമുള്ള അകൽച്ചയുടെ ഒരളവാണ്. q, മറ്റു രീതിയിൽ കണ്ടുപിടിച്ചിരുന്നാൽ മാത്രമേ മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നും തന്മാത്രയുടെ കാഡ്റുപ്പോൾ സംവേഗം (Quadru pole moment) $e Q$ കണ്ടുപിടിക്കുവാൻ കഴിയൂ.

ഘൂർണന സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ കാഡ്റുപ്പോൾ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന പഠിക്കുന്നതിനും രേഖകളുടെ ആവൃത്തികളും കണക്കാക്കുന്നതിനും കാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന അന്യോന്യ ക്രിയാ — ഊർജം ശുദ്ധ ഘൂർണന ഊർജത്തോട് കൂട്ടേണ്ടതാണ്.

അതായതു്, $E = E_r + EQ$

സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന ഊർജം.

$$\Delta E = (E_r' - E_r'') + (EQ' - EQ'') = hc\nu$$

ഒരു രേഖീയ തന്മാത്രക്കാണെങ്കിൽ

$$hc\nu = 2hcB(J''+1) + (EQ' - EQ'')$$

സംക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ I സ്റ്റേറ്റ് വ്യത്യാസം സംഭവിക്കുന്നില്ല. J-യും F-ഉം പാലിക്കേണ്ട സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ ചുവടെ ചേർക്കുന്നു.

$$J' - J'' = +1, F' - F'' = 0, \pm 1$$

സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന പഠിക്കുന്നതിനു് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സംഗതികൾ അറിഞ്ഞിരിക്കേണ്ടതാണ്.

i അന്തർവേഗിച്ചിരിക്കുന്ന $J' \longleftarrow J''$ ഘൂർണന-സംക്രമണം.

ii ന്യൂക്ലിയർ സ്പിൻകാണ്ടം സംഖ്യയുടെ മൂല്യം

iii F - ന്റെ മൂല്യം നിർണയിക്കൽ

iv സെലക്ഷൻ നിയമം $\Delta F = 0, \pm 1$

ഉദാഹരണത്തിന് ഒരു $J = 2 \longleftarrow 1$ സംക്രമണം പരിശോധിക്കാം. I യുടെ മൂല്യം $\frac{3}{2}$ ആണെങ്കിൽ $J = 1$ ഊർജസ്തരത്തിൽ $I = \frac{3}{2}$, $F = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ $J = 2$ ഊർജസ്തരത്തിൽ $I = \frac{3}{2}$, $F = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ അനുവദനീയമായ സംക്രമണങ്ങളും താഴെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

$$\Delta F = 0, \frac{1}{2} \longleftarrow \frac{1}{2} \quad \frac{3}{2} \longleftarrow \frac{3}{2} \quad \frac{5}{2} \longleftarrow \frac{5}{2}$$

$$\Delta F = +1, \frac{3}{2} \longleftarrow \frac{1}{2} \quad \frac{5}{2} \longleftarrow \frac{3}{2} \quad \frac{7}{2} \longleftarrow \frac{5}{2}$$

$$\Delta F = -1, \frac{1}{2} \longleftarrow \frac{3}{2} \quad \frac{3}{2} \longleftarrow \frac{5}{2}$$

ഒരു തന്മാത്രയുടെ രണ്ട് അണക്കരുകൾക്ക് സ്പിൻ സംവേഗം (I^1–ഉം I_2–ഉം) ഉണ്ടെങ്കിൽ

$$\vec{F_a} = \vec{J} + \vec{I_a}$$

$$\vec{F_2} = \vec{J} + \vec{I_2}$$

സെലക്ഷൻ $\Delta F_2 = 0, \pm 1$

F_1 പ്രദാനം ചെയ്യുന്ന അതിസൂക്ഷ്മ രേഖകളെത്തന്നെ F_2 വീണ്ടും വിഭേദിച്ച് കൂടുതൽ രേഖകളും ഉണ്ടാക്കുന്നു.

ഘൂർണന സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയിൽ നിന്നും നിർണയിക്കാവുന്ന കാഡ്രുപ്പോൾ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കം താഴെ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന സംഗതികളും പഠിക്കുന്നതിനും നമ്മെ സഹായിക്കുന്നു.

(i) തന്മാത്രയിലെ അണുക്കളുടെ സംയോജകതാവസ്ഥയെ (valence state) സംബന്ധിച്ച അറിവ്.

(ii) കാഡ്രുപ്പോൾ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ അളവിൽ നിന്നും തന്മാത്രയിലെ ചില ഘടകമാത്ര (structural unit) യെപ്പറ്റിയുള്ള വിജ്ഞാനം.

(iii) തന്മാത്രയിലെ ഏതെങ്കിലും അണുവിന്റെ സങ്കരണത്തെ (hybridization) പ്പറ്റിയുള്ള വിവരം.

(iv) അണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ സമീപത്തുള്ള ഇലക്ട്രോൺ തരംഗഫലനങ്ങളുടെ മൂല്യം പരീക്ഷിച്ചു നോക്കുന്നതിനും.

10.3.6 സ്റ്റാർക്ക് പ്രഭാവം

തന്മാത്രകളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിനും വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിന്റെ സാന്നിധ്യംകൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന മാറ്റത്തിനും സ്റ്റാർക്ക് പ്രഭാവം എന്നു പറയുന്നു. തന്മാത്രയ്ക്ക് ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമുണ്ടെങ്കിൽ വൈദ്യുതക്ഷേത്രം അതിന്മേൽ ഒരു ബലയുഗ്മം ചെലുത്തുകയും തന്മൂലം ഘൂർണനത്തിൽ പരിവർത്തനമുണ്ടാവുകയും ചെയ്യുന്നു.

രേഖീയ തന്മാത്രകൾ

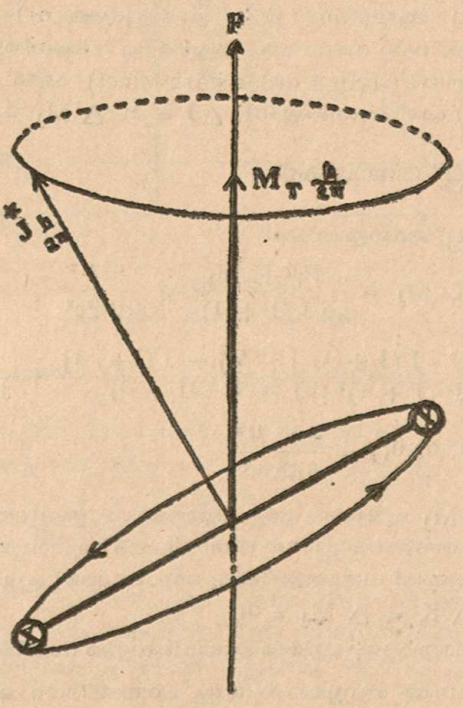
ഒരു തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനകാണ്ഡം സംഖ്യ J ആണെങ്കിൽ ഒരു കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിൽ അതിന്റെ കാണ്ഡം സംഖ്യയ്ക്ക് $2J + 1$ മൂല്യങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും.

$$M_J = J, J-1, \ldots -J$$

കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിന്റേയോ വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിന്റേയോ അഭാവത്തിൽ പ്രസ്തുത ഘൂർണനസ്തരം $2J + 1$ തവണ അപഭ്രഷ്ടമായിരിക്കും. എന്നാൽ ഒരു വൈദ്യുത

ക്ഷേത്രത്തിൽ ഈ അപഭ്രംശം ഭാഗികമായി നീങ്ങുന്നു. ഒരു രേഖീയ തന്മാത്രയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിൽ $J + 1$ സ്ഥിരങ്ങൾക്ക് അല്പം വ്യത്യസ്തമായ ഊർജമുണ്ടാവുകയും സ്റ്റാർക്ക് വിഭേദനം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇവിടെ M_J ക്ക് $J + 1$ മൂല്യങ്ങളുണ്ടാകാം $M_J = 0, 1, 2 \ldots J$.

ഒരു അനുപ്രയുക്ത വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിൽ വൈദ്യുത വെക്ടറിന് ചുറ്റുമായി ഒരു $^1\Sigma$ അണുക തന്മാത്രയുണ്ടാകുന്ന ഘൂർണനം (10.5)-ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 10.5

$^1\Sigma$ അണുക തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണനം—അനുപ്രയുക്ത വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിലെ വൈദ്യുത വെക്ടറിനു ചുറ്റുമായി.

സെലക്ഷൻ നിയമമനുസരിച്ച് ഏതൊക്കെ സംക്രമണങ്ങളാണ് അനുവദനീയമാണെന്നറിയുന്നതിന് അനുപ്രയുക്തവിദ്യുത് ക്ഷേത്രത്തിന്റേയും മൈക്രോതരംഗ വികിരണക്ഷേത്രത്തിന്റേയും ദിശകൾ അറിഞ്ഞിരിക്കണം. ഈ ക്ഷേത്രങ്ങൾ സമാന്തരങ്ങളാണെങ്കിൽ സെലക്ഷൻ നിയമം $\Delta M_J = 0$ എന്നും പരസ്പരം ലംബമാണെങ്കിൽ $\Delta M_J = \pm 1$ എന്നും സ്വീകരിക്കണം.

ഒരു വിദ്യുത് ക്ഷേത്രത്തിൽ ഒരു രേഖീയ തന്മാത്രക്കുണ്ടാകുന്ന ഘൂർണന ഊർജ വ്യത്യാസം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണങ്ങളിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്നു.

$$E(J, M_J) = \frac{F^2\mu^2}{2B\,h^2c^2} \quad \frac{J(J+1) - 3M_J^2}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}$$

J പൂജ്യമാകുമ്പോൾ

$$E(0, 0) = \frac{-F^2\mu^2}{6B\,h^2c^2}$$

μ = ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം F = അനുപ്രയുക്ത വിദ്യുത് ക്ഷേത്രം. ഊർജ വ്യത്യാസം ക്ഷേത്രത്തിന്റെ വർഗത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ ഇതിനു രണ്ടാം കോടി സ്റ്റാർക്ക പ്രഭാവം (second order stark effect) എന്നു പേർ. സെലക്ഷൻ നിയമം, സാധാരണ പരീക്ഷണങ്ങളിൽ, $\Delta J = 1$, $\Delta M_J = 0$.

സമമിതിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾ

സെമമിതിക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകൾക്ക,

$$E(J, K, M_J) = \frac{-F\mu\,K\,M_J}{hc\,J(J+1)} + \frac{F^2\mu^2}{2Bh^2c^2}$$

$$\left[\frac{[3K^2 - J(J+1)]\,[3M_J^2 - J(J+)\,1]}{J^2(J+1)^2(2J-1)(2J+3)} - \frac{M_J^2K^2}{J^3(J+1)^3} \right]$$

$$E(0, 0, 0,) = \frac{-F^2\mu^2}{6Bh^2c^2}$$

K അല്ലെങ്കിൽ M_J പൂജ്യമായിട്ടുള്ള സ്വരങ്ങൾക്ക ആദ്യത്തെ രണ്ടും ഇല്ലാതാകുന്നു. അവയ്ക്ക രേഖീയ തന്മാത്രകളെപ്പോലെ രണ്ടാം കോടി പ്രഭാവമാണുള്ളതു്. K അല്ലെങ്കിൽ M_J പൂജ്യമല്ലെങ്കിൽ വൻതോതിലുള്ള ഒന്നാം കോടി പ്രഭാവമാണുള്ളതു്. സെലക്ഷൻ നിയമം: $\Delta K = \Delta M_J = 0$.

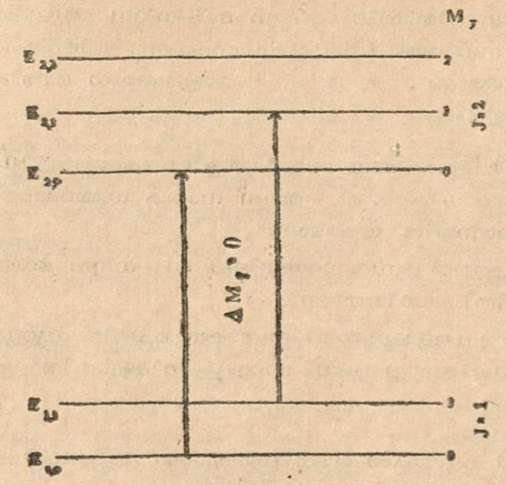
അസമമിത തന്മാത്രകളുടെ സ്റ്റാർക്ക പ്രഭാവം വളരെ സങ്കീർണമാണു്.

സ്റ്റാർക്കു് പ്രഭാവത്തെ ആസ്പദമാക്കിയുള്ള പഠനത്തിന്റെ ഒരുദാഹരണമായി cos തന്മാത്ര യെടുക്കാം.

cos തന്മാത്രയുടെ $J_2 \longleftarrow J_1$ സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ സ്റ്റാർക്കു് വിഭജനം (stark splitting) 10.6-ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. [ഇവിടെ അനുപ്രയുക്ത വിദ്യുത്-ക്ഷേത്രത്തിന്റേയും മൈക്രോ തരംഗ വികിരണത്തിന്റെ വിദ്യുത്-ക്ഷേത്രത്തിന്റേയും ദിശകൾ സമാന്തരമാണു്.]

അനുവദിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള രണ്ടു സംക്രമണങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ഊർജാന്തരം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$(E_{2,1} - E_{1,1}) - (E_{2,0} - E_{1,0}) = h\,\Delta\bar{\nu} \qquad (10.12)$$



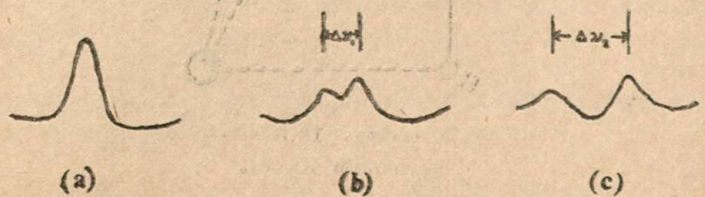
ചിത്രം 10.6
cos ന്റെ സ്റ്റാർക് വിഭജനം

രണ്ട് നിരീക്ഷിത ശൃംഗങ്ങളും (observed peaks) തമ്മിലുള്ള ആവൃത്തി വ്യത്യാസമാണ് $\Delta\nu$ (10.11) ഉം (10.12) ഉം സമീകരണങ്ങളിൽ നിന്ന് $\Delta\bar{\nu}$ ക്ക ഈ പ്രത്യേക ദിഷ്ടാന്തത്തിൽ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണം കിട്ടുന്നു.

$$\Delta\bar{\nu} = \left(\frac{3}{20} - \frac{1}{84}\right) \frac{8\pi^2 I \mu^2 F^2}{h^2} \qquad (10.13)$$

സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്ന് $\Delta\bar{\nu}$ ന്റെ മൂല്യം കണ്ടുപിടിച്ച കഴിഞ്ഞാൽ തന്മാത്രയുടെ ദ്വി ധ്രുവ ആഘൂർണം സമീകരണം (10.13) ൽ നിന്ന് നിർണയിക്കാവുന്നതാണ്.

cos തന്മാത്രയുടെ സ്റ്റാർക്ക് വിഭജിത സ്പെക്ട്രം 10.7 ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 10.7
cos ന്റെ സ്റ്റാർക്ക് സ്പെക്ട്രം

മൈക്രോ തരംഗ രീതിയിൽ കിട്ടുന്ന ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ മൂല്യം ഡൈഇലക്ട്രിക സ്ഥിരാങ്ക (dielectric constant) രീതിയിൽ കിട്ടുന്ന മൂല്യവുമായി വളരെ അടുത്താണ്. മാത്രമല്ല, മൈക്രോ തരംഗ രീതിക്കു താഴെപ്പറയുന്ന മേന്മകളും കൂടിയുണ്ട്.

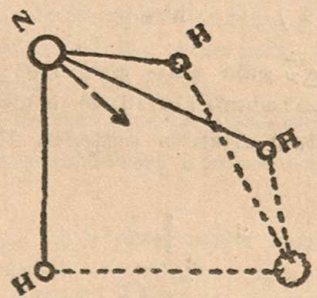
(i) ഈ രീതി വളരെ താണ സമ്മർദങ്ങളിലും (ഏതാണ്ട് 10^{-3} മീ: മീററർ രസമർദം വരെ) പ്രായോഗികമാണ്. താണ വാതക സമ്മർദത്തോടു കൂടിയ പദാർഥങ്ങളെപ്പററി പഠിക്കുന്നതിനു യുക്തമാണ്.

(ii) ഒന്നിൽ കൂടുതൽ കമ്പനസ്വരങ്ങളിലെ ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണം നിർണയിക്കുന്നതിനു ഈ രീതി പററിയതാണ്.

(iii) ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണത്തിനുണ്ടാകുന്ന ചെറിയ വ്യത്യാസങ്ങൾ (ഐസോടോപ്പുകൾ ഉപയോഗിക്കുന്നതു മൂലവും മററും) പഠിക്കുന്നതിനു ഈ രീതി തികച്ചും അനുയോജ്യമാണ്.

10.4.1 ചില പ്രത്യേക മൈക്രോതരംഗ അവശോഷണങ്ങൾ പ്രതിഹത ചലനങ്ങൾ (hindered motions)

തന്മാത്രകളിൽ ചില അംശങ്ങൾക്കോ അണുക്കൂട്ടങ്ങൾക്കോ ഊർജ പ്രാചീരങ്ങൾ കൊണ്ടു തടസ്സപ്പെട്ട രീതിയിലുണ്ടാകുന്ന പ്രത്യേക ചലനങ്ങളാണിവ. ഇതിലൊന്നു പിരമിഡു തന്മാത്രകളിൽ കാണാവുന്നതുപോലെയുള്ള വ്യൽക്രമണമാണ്. ഉദാഹരണമായി അമോണിയ തന്മാത്ര പരിഗണിക്കാം. ഇതിൽ നൈട്രജൻ അണുവിനു ഹൈഡ്രജൻ അണുക്കളുടെ തലത്തിനു സമമിതമായി രണ്ടു സ്ഥാനങ്ങൾ സ്വീകാര്യമാകുന്നു. ആ സ്ഥാനങ്ങൾ ചിത്രം (10.8) ൽ കാണാം.



ചിത്രം 10.8
പ്രതിഹത ചലനം

ഹൈഡ്രജൻ അണുക്കളുടെ തലത്തിൽക്കൂടിയുള്ള നൈട്രജനണുവിന്റെ ഈ പോക്കിനു (മറിച്ചിലിനു) പ്രതിബന്ധമായി നില്ക്കുന്ന സ്ഥാനീയ ഊർജ പ്രാചീരത്തിനെ (Potential energy barrier) തന്മാത്രയെ വ്യൽക്രമണം ചെയ്യിക്കുന്നതിനായി

ന്നതിന് കുറെ ഊർജം ആവശ്യമാണ്. ഈ ഊർജത്തിനു സംഗതമായ ആവൃത്തി എത്രയാണ്? 23000 Mc/s ആണ്. പ്രസ്തുത ആവൃത്തി മൈക്രോ തരംഗ മേഖലയിൽ കിടക്കുന്നു.

വ്യൽക്രമണ–ഊർജം തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന–ഊർജവുമായി ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഉച്ചഘൂർണന സ്തരങ്ങളിൽ അപകേന്ദ്ര–ബലത്തിന്റെ പ്രവർത്തനം കൊണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ അണുക്കൾ തമ്മിൽ അകലുകയും തൽഫലമായി പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജ പ്രാചീരം ബലഹീനമാവുകയും വ്യൽക്രമണ ആവൃത്തി കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. ഘൂർണനകാണ്ഡം സംഖ്യയുടെ മൂല്യമനുസരിച്ച് വ്യൽക്രമണ ആവൃത്തി ചെറിയ തോതിൽ മാറുന്നതു കൊണ്ട് വ്യൽക്രമണ സ്പെക്ട്രത്തിനു ഒരു അവശോഷണ ബാൻഡിന്റെ പ്രതീതി കാണുന്നു.

അമോണിയയിലുള്ള വ്യൽക്രമണം തടസ്സപ്പെട്ട കമ്പനമാണ്. ഇതേ രീതിയിൽ തന്മാത്രയിലെ അംശങ്ങൾക്ക് തടസ്സപ്പെട്ട ഘൂർണനവുമുണ്ടാകാറുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി CH_3OH ൽ കാർബണിനോട് ചേർന്നുള്ള ഹൈഡ്രജൻ അണുവിനു തുല്യാർജമായ മൂന്നു സ്ഥാനങ്ങൾ സ്വീകാര്യമാണെങ്കിലും ആ സ്ഥാനങ്ങളുടെ ഇടക്കു ഊർജ പ്രാചീരങ്ങളുള്ളതിനാൽ ചലനം തടസ്സപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അതായത് C–O ബോണ്ടിനു ചുറ്റും ഹൈഡ്രജനുള്ള ഘൂർണനം സ്വതന്ത്രമല്ല. ഇത്തരം ചലനം ഘൂർണനസ്തരങ്ങളുടെ വിഭേദനത്തിനിടയാക്കുന്നു. വിഭേദനത്തിന്റെ മാപനത്തിൽ നിന്നു ഊർജ പ്രാചീരത്തിന്റെ മൂല്യം ഗണിച്ചെടുക്കാനുള്ള മാർഗങ്ങളുണ്ട്. മേൽപറഞ്ഞ തന്മാത്രയിൽ ഇത് 375 സെ മീ$^{-1}$ ആണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു.

10.4.2. ഓക്സിജൻ തന്മാത്ര

ഓക്സിജൻ തന്മാത്രകൾക്ക് സ്ഥിരമായ ഒരു വൈദ്യുത ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണം ഇല്ലാത്തതിനാൽ മറ്റു തന്മാത്രകളിൽ കാണുന്നതു പോലെ ലളിതമായ ഘൂർണന സംക്രമണം ഇവിടെ ദർശിക്കുന്നില്ല. ഓക്സിജൻ തന്മാത്രകൾക്ക് രണ്ട് ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ (unpaired electrons) ഉള്ളതു കൊണ്ട് അതു മറ്റു ദ്വി–അണുക തന്മാത്രകളിൽ നിന്നു വ്യത്യസ്തമായ സ്വഭാവത്തോട് കൂടിയതാണ്. പ്രസ്തുത ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ ഒരു സ്ഥിരമായ കാന്തിക–ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണത്തെ തന്മാത്രക്ക് പ്രദാനം ചെയ്യുന്നു. ഈ കാന്തിക–ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണവും മൈക്രോ തരംഗത്തിന്റെ കാന്തിക–ക്ഷേത്രവും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായി മൈക്രോ തരംഗ അവശോഷണം ഉണ്ടാകുന്നു. കൂടാതെ കാന്തിക ദ്വി–ധ്രുവം തന്മാത്രയുടെ ഘൂർണന ഊർജസ്തരങ്ങളുമായി അന്യോന്യ പ്രവർത്തനം നടത്തുന്നതിന്റെ ഫലമായി ധാരാളം ഘൂർണന ഊർജസ്തരങ്ങളും ഉണ്ടാകുന്നു. അവശോഷണ സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ ആവൃത്തികളിൽ നിന്ന് ഓക്സിജൻ തന്മാത്രയുടെ കാന്തിക ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണം നിർണയിക്കാവുന്നതാണ്.

10.5 മൈക്രോ തരംഗ പഠനം സംഘനിത വ്യൂഹങ്ങളിൽ

ഒരു ധ്രുവിത ദ്രവ്യത്തിന്മേൽ വിദ്യുത്–ക്ഷേത്രം പ്രയോഗിക്കപ്പെടുമ്പോൾ ദ്വി–ധ്രുവങ്ങൾ വിദ്യുത്–ക്ഷേത്ര ദിശയിൽ അഭിവിന്യസ്തമാകുന്നു. വിദ്യുത്–ക്ഷേത്രം

പെട്ടെന്ന് നീക്കം ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ പ്രസ്തുത ദ്വി-ധ്രുവങ്ങളും അനിയമിത ദിശകളിലേക്ക് (random directions) അഭിവിന്യസ്തമാകുന്നു. വിദ്യുത്-ക്ഷേത്രം നീക്കിയശേഷം ദ്വി-ധ്രുവങ്ങളും അനിയമിത ദിശകളും പ്രാപിക്കുന്നതിനെടുക്കുന്ന സമയത്തിനു് വിശ്രാന്തി കാലം (relaxation time) എന്നു പറയുന്നു.

ലായനികളും ദ്രവങ്ങളും (Solutions and Liquids) മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലും മറ്റു സ്പെക്ട്ര മേഖലകളിലും തീവ്രമായ സ്പെക്ട്ര രേഖകളെ പ്രദാനം ചെയ്യുകയില്ല. പ്രത്യുത പരന്ന അവശോഷണ ബാൻഡുകളാണു് ഉണ്ടാകുന്നതു്. ലായനികളിലും ദ്രവങ്ങളിലും നടത്തിയ മൈക്രോതരംഗ പഠനത്തിന്റെ ഫലമായി വിശ്രാന്തി കാലം, ദ്വി-ധ്രുവ ആഘൂർണം, ഡൈഇലക്ട്രിക് സ്ഥിരാങ്കം. അന്തരാ-തന്മാത്രിക അന്യോന്യ പ്രവർത്തനം (inter molecular interaction) മുതലായവ പഠിക്കുവാൻ കഴിയുന്നു.

10.6 മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ ഉപയോഗങ്ങൾ

(a) വാതക തന്മാത്രകളുടെ സ്പെക്ട്രം മൗലികമായ അറിവുകളും

(i) രേഖീയ തന്മാത്രകളുടെയും സിമട്രിക്ക് തന്മാത്രകളുടേയും ലളിതമായ ചില അസിമട്രിക്ക് ടോപ്പ് തന്മാത്രകളുടെയും അണുകേന്ദ്രങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ദൂരം മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു് കൃത്യമായി നിർണയിക്കാം.

(ii) പെറിയ വാതക തന്മാത്രകളുടെ വിദ്യുത്-ദ്വി-ധ്രുവ ആഘൂർണം മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു് കൃത്യമായി കണക്കാക്കാവുന്നതാണു്.

(iii) ന്യൂക്ലിയർ ക്വാഡ്രുപ്പോൾ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കം (nuclear quadrupole coupling constant) മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു് ശരിയായി നിർണയിക്കാവുന്നതാണു്.

ഗുണാത്മകവും പരിമാണാത്മകവുമായ വിശ്ലേഷണം

വാതക മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിനു രാസ വിശ്ലേഷണത്തിൽ (chemical analysis) താഴെ പറയുന്ന മേന്മകളുണ്ടു്.

(i) വിഭേദനക്ഷമത വളരെ കൂടുതലാകയാൽ ഐസോടോപ്പുകളെ വേർതിരിച്ചറിയാൻ കഴിയുന്നു.

(ii) ഏതാനും മില്ലി മൈക്രോഗ്രാം ധ്രുവിത വാതകം (Polar gas) മതിയാകും പരീക്ഷണത്തിനു

(iii) മൈക്രോ തരംഗ അവശോഷണത്തിന്റെ ഫലമായി ദ്രവ്യം നശിപ്പിക്കപ്പെടുന്നില്ല.

(iv) അവശോഷണം സ്വയമേ രേഖപ്പെടുത്തുന്നു.

മൈക്രോ തരംഗ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ പരിമിതികളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയാണു്.

(i) പരീക്ഷണ വിധേയമാക്കേണ്ട തന്മാത്രക്ക് സ്ഥിരമായ വൈദ്യുതമോ കാന്തികമോ ആയ ദ്വി-ധ്രുവ ആഘൂർണം ഉണ്ടായിരിക്കണം.

(ii) വലിയ തന്മാത്രകളിൽ സ്പെക്ട്രം സമമിശ്രമാകുന്നതുകൊണ്ട് മൈക്രോ തരംഗ രീതിയിൽ കാര്യമായ പഠനം നടത്തുക പ്രയാസമാണ്.

(iii) സാധാരണ ഗതിയിൽ പരീക്ഷണ വിധേയമാക്കേണ്ട ദ്രവ്യം വാതകാവസ്ഥയിലായിരിക്കണം.

(iv) സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ കേവല (absolute) തീവ്രത പരീക്ഷണത്തിന്റെ പരിതഃസ്ഥിതികളനുസരിച്ച് മാറുന്നതിനാൽ രേഖകളുടെ ആപേക്ഷിക–തീവ്രത മാത്രമേ എടുപ്പത്തിൽ പഠിക്കുവാൻ കഴിയുന്നുള്ളൂ.

(v) തന്മാത്രയെ പൊതുവെയാണ് മൈക്രോ തരംഗസ്പെക്ട്രം കൊണ്ട് തിരിച്ചറിയാൻ കഴിയുന്നത്. ഘടന–യൂനിറ്റുകളേയും സംഘങ്ങളേയും (Structural units and grouping) ഇൻഫ്രാ റെഡ് സ്പെക്ട്രത്തിൽ സാധിക്കുന്നതുപോലെ വേർതിരിച്ചെടുക്കുക പ്രയാസമാണ്. ഇനി ഗുണാത്മകവും പരിമാണാത്മകവുമായ വിശ്ലേഷണത്തെ പ്രത്യേകം പ്രത്യേകം പരിഗണിക്കാം.

ഗുണാത്മക വിശ്ലേഷണം

ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രത്തിൽ സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ സംഖ്യ വളരെ കൂടുതലാണ്. എന്നാൽ മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിലാകട്ടെ ആവശ്യത്തിൽ കുറവ് സ്പെക്ട്രരേഖകളെ ദർശിക്കുന്നുള്ളൂ.

ഗവേഷണത്തിനു സാധാരണയായി തരംഗ ദൈർഘ്യം ഒരു സെൻറിമീറ്ററിന്റെ സമീപത്തു വരുന്ന മൈക്രോ തരംഗങ്ങളാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

ഐസോടോപ്പുകളുടെ സാന്നിധ്യം മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു മൈക്രോതരംഗ രീതിയിൽ സുസാധ്യമാണ്.

പരിമാണാത്മക വിശ്ലേഷണം

സ്പെക്ട്രരേഖകളുടെ ആപേക്ഷിക തീവ്രതയിൽ നിന്നു ഐസോടോപ്പിക് തന്മാത്രകളുടെ അനുപാതം മനസ്സിലാക്കാം. അറിയാവുന്ന ഒരു മിശ്രണത്തിന്റെ സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ തീവ്രതയോട് ഗവേഷണ വിധേയമായ ദ്രവ്യത്തിന്റെ സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ തീവ്രത താരതമ്യപ്പെടുത്തി പഠിക്കുകയാണ് സാധാരണ രീതി.

ഏതെങ്കിലും ഒരു ഘടകത്തിന്റെ ഘനത്വവും അതിനു സംവേദിക്കുന്ന വ്യതിയാനവും മൈക്രോതരംഗ രീതിയിൽ പഠിക്കാം. ഇതിലേക്ക് വാതകം കുറഞ്ഞ മർദ്ദങ്ങളിൽ അവശോഷണ സെല്ലിൽ എടുത്തു പരീക്ഷണം നടത്തുകയാണ് ഉത്തമമായിട്ടുള്ളത്.

സ്വതന്ത്രമൂലജ (Free radicals) ങ്ങളെ കണ്ടുപിടിക്കൽ.

തന്മാത്രയിൽ നിന്ന് ഒന്നോ രണ്ടോ അണുക്കളെ നീക്കിക്കളയുമ്പോൾ ഒരു സ്വതന്ത്ര മൂലജം (free radical) ഉണ്ടാകുന്നു. പ്രസ്തുത സ്വതന്ത്ര മൂലജത്തിന്റെ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രവും വിയോജിതമല്ലാത്ത തന്മാത്രയുടെ സ്പെക്ട്രവും വളരെ വ്യത്യസ്തമാണ്. ആകയാൽ മൈക്രോതരംഗ അവശോഷണ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്ന് സ്വതന്ത്ര മൂലജത്തിന്റെ സാന്നിധ്യം മനസ്സിലാക്കാം. രാസ പ്രവർത്തനങ്ങളെ (Chemical reactions) പ്പറ്റിയുള്ള പഠനം.

മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നും ജഡത്വ–ആഘൂർണം കണക്കാക്കാവുന്നതും അതിൽ നിന്നും രാസ പ്രവർത്തനങ്ങളെപ്പറ്റി പഠിക്കാവുന്നതുമാണ്. വളരെ കുറഞ്ഞ മർദങ്ങളിലുള്ള മൈക്രോതരംഗ പഠനത്തിൽ യാദൃച്ഛികമായി ചില രാസ പ്രവർത്തനങ്ങളും കാണുവാൻ സാധിച്ചിട്ടുണ്ട്. മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രവും അണു സ്പെക്ട്രവും.

സൂക്ഷ്മ ഊർജസ്തരങ്ങളും അതിസൂക്ഷ്മ ഊർജ സ്തരങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ചില സംക്രമണ ആവൃത്തി മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലാണ് വരുന്നതു്.

(b) ഖര, ദ്രവ, വിലയന തന്മാത്രകളുടെ സ്പെക്ട്രം

ഖര, ദ്രവ, ലായനി തന്മാത്രകളുടെ മൈക്രോതരംഗ അവശോഷണത്തിൽ നിന്നും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അറിവുകളും ലഭിക്കുന്നു.

(i) പരവൈദ്യുത വിശ്രാന്ത കാലം പഠിക്കുന്നതിനു് കഴിയുന്നു.

(ii) ഘൂർണനത്തിനു് പ്രതിബന്ധമായി നിൽക്കുന്ന സ്ഥാനീയ ഊർജ പ്രാചീരത്തെപ്പറ്റി പഠിക്കുവാൻ സാധിക്കും.

(iii) തന്മാത്രകളുടെ വിദ്യുത് ദ്വി–ധ്രുവ ആഘൂർണം കണക്കാക്കാം.

(iv) ഡൈ ഇലക്ട്രിക് സ്ഥിരാങ്കം നിർണയിക്കാം.

(v) തന്മാത്രകളുടെ അന്യോന്യ പ്രവർത്തനം പഠിക്കുന്നതിനു് കഴിയുന്നു.

റഫറൻസ്

1. Spectroscopy, Volume I
   S. Walker and H. Straw
   Science Paper Backs & Chapman and Hall Ltd (1967)
2. Methods of Experimental Physics
   Volume 3 Molecular Physics
   Academic Press New York and London (1962)
3. Micro wave Spectroscopy
   by C. H. Townes and A. L. Schawlow
   McGraw Hill, New York (1955)
4. 'Micro wave Spectroscopy'
   by W. Gordy, W. V. Smith and R. F. Trambarulo
   John Wiley, and sons New York (1953)
5. 'Technique of Microwave Measurements'
   by C. G. Montgomery
   McGraw Hill, New York (1947)

11

ലേസറും മേസറും

11.1 ലേസർ*

വിദ്യുത് കാന്തിക തരംഗങ്ങളുടെ ദൃശ്യമേഖലയിൽ ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം (stimulated emission) വഴി വികിരണത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്ന ഉപാധിയാണ് ലേസർ. ഏതെങ്കിലും ആവൃത്തിയിൽ ആവശ്യത്തിനുള്ള അളവിൽ ഋണ അവശോഷണത്തോടു കൂടിയ ഒരു വസ്തു സജ്ജമാക്കുകയാണ് ഇതിലടങ്ങിയിട്ടുള്ള മൗലികമായ ശാസ്ത്രപ്രശ്നം. കൂടാതെ ഉൽസർജനത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്നതിനും ഉപകരണത്തിൽ ഉണ്ടാകാവുന്ന ഊർജ നഷ്ടത്തെ അതിജീവിച്ച് പ്രയോജനകരമായ തീവ്രതയിൽ പ്രകാശത്തെ വികിരണം ചെയ്യുന്നതിനും കഴിയണം. 1953–54 കാലയളവിൽ മേരിലാൻഡ് (Maryland) സർവകലാശാലയിലെ വെബർ (Weber) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനും കൊളംബിയ (Columbia) സർവകലാശാലയിലെ ടൗൺസും (Townes) അദ്ദേഹത്തിന്റെ ഗവേഷണ വിദ്യാർഥികളും, സോവിയറ്റ് നാട്ടിൽ നിന്ന് ബാസോവും (Basov) പ്രൊഖൊറോവും (Prokhorov) ഏതാണ്ട് ഒരേ സമയത്തു് ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം കൊണ്ട് മൈക്രോ തരംഗങ്ങളെ പ്രവർധകമാക്കാമെന്നു് കണ്ടുപിടിച്ചു. പ്രസ്തുത ഉപാധിയ്ക്കു് അവർ മേസർ (Maser) എന്ന നാമകരണം ചെയ്തു. അന്നു മുതൽ ഈ മാർഗം ഉപയോഗിച്ച് വിദ്യുത്കാന്ത തരംഗങ്ങളുടെ ദൃശ്യ മേഖലയിലും വികിരണ ഊർജത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്നതിനു് ഗവേഷകർ പരിശ്രമിച്ചു കൊണ്ടിരുന്നു. 1960 ൽ ഹ്യുഗ്സ് (Hughes) ഗവേഷണശാലയിലെ മെയ്മാൻ (Maiman) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞനാണ് ഇതിൽ ആദ്യമായി വിജയിച്ചതു്. മേസറുമായുള്ള താത്വിക സാമ്യം കൊണ്ട് ലേസർ ആദ്യകാലത്തു് പ്രകാശീയ മേസർ (Optical Maser) എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെട്ടിരുന്നു.

---

* *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* എന്ന ഇംഗ്ലീഷ് പേരിന്റെ ചുരുക്കിയ രൂപമാണ് *LASER*.

11.2 ചില പ്രാഥമിക വിചിന്തനങ്ങൾ

സാധാരണ പ്രകാശ സ്രോതസ്സുകളും തീവ്രമായതും, ഏക തരംഗ ദൈർഘ്യത്തോട് കൂടിയതുമായ പ്രകാശം നൽകാറില്ല. കാരണം,

(i) അവയുടെ പ്രകാശ ഊർജം താരതമ്യേന വിസ്തൃതമായ ഒരു മേഖലയിൽ വ്യാപിച്ചു കിടക്കുന്നു. ഒരു പ്രത്യേക ആവൃത്തിയിൽ ഊർജത്തെ വികിരണം ചെയ്യുന്ന തീവ്രമായ സ്രോതസ്സുകളും കാണപ്പെടുന്നില്ല.

(ii) സാധാരണയായി വികിരണ ഊർജം പരിമിതമായ അളവിൽ മാത്രമേ സമാന്തരണം (Collimation) ചെയ്യുന്നതിനു കഴിയുന്നുള്ളൂ. പ്രകാശത്തിന്റെ തീവ്രത ബലികഴിക്കാതെ സമാന്തരണം മെച്ചപ്പെടുത്തുന്നതിനു സാധ്യമല്ല.

(iii) ഒരു നീണ്ട പ്രകാശസ്രോതസ്സിൽ നിന്നുള്ള വികിരണ ഊർജം ദർപ്പണങ്ങളോ ലെൻസുകളോ ഉപയോഗിച്ച് ഫോക്കസ് ചെയ്താലും തീവ്രത വർധിക്കുകയില്ല.

ഫേസ് സംസക്തിയും ഫേസ്–അസംസക്തിയും

രണ്ടു ബിന്ദുക്കളിൽ നിന്ന് പുറപ്പെടുന്ന ഒരേ തരംഗ ദൈർഘ്യത്തോട് കൂടിയവയെന്നു കരുതപ്പെടുന്ന വികിരണ ഊർജത്തിന്റെ ഫേസ് തമ്മിലുള്ള സഹസംബന്ധത്തെ (correlation) യാണ് ഫേസ് സംസക്തി (phase coherence) എന്ന പേരു കൊണ്ട് നാം വിവക്ഷിക്കുന്നത്. വാസ്തവത്തിൽ വികിരണ ഊർജം ഒന്നും തന്നെ കൃത്യമായ ഏക വർണ (ഒരേ തരംഗ ദൈർഘ്യ) ത്തോട് കൂടിയതല്ല. ഫേസ്–സംസക്തിയുടെ അഭാവം കൊണ്ട് ഒരു സ്രോതസ്സിൽ തന്നെ ഏതാണ്ട് ഒരു തരംഗ ദൈർഘ്യമോ അതിൽ കൂടുതലോ അകലമുള്ള രണ്ടു ബിന്ദുക്കളിൽ നിന്നു പുറപ്പെടുന്ന പ്രകാശരശ്മികളെ കൊണ്ട് ഒരു വ്യതികരണ പാറ്റേൺ ഉണ്ടാക്കുവാൻ കഴിയുന്നില്ല. ഒരേ ബിന്ദു സ്രോതസ്സിൽ നിന്നു പുറപ്പെടുന്ന രണ്ടു പ്രകാശരശ്മികളുടെ തന്നെ പഥം ഏതാനും സെൻറിമീറ്ററിൽ കൂടുകയാണെങ്കിൽ അതനുസരിച്ച് കൂടിയ സമയം കൊണ്ട് ഫേസിൽ ഉണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനങ്ങളുടെ ഫലമായി പാറ്റേൺ ദർശിക്കപ്പെടുന്നില്ല. ഫേസ് സംസക്തി കാലം $\Delta t = \frac{1}{\Delta \nu}$. ഇവിടെ $\Delta \nu$ സ്രോതസ്സിൽ നിന്ന് വികിരണം ചെയ്യുന്ന സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ വിസ്തൃതിയാണ്. Δt യിൽ വളരെ കുറഞ്ഞ സമയത്തിനുള്ളിൽ വികിരണ രശ്മികൾ തികച്ചും ഏകവർണത്തോട് കൂടിയതായിരിക്കും. പഥാന്തരം $c \Delta t$ യിൽ കുറവാണെങ്കിൽ അവിടെ ഒരളവു വരെ ഫേസ് സംസക്തിയുണ്ടായിരിക്കും. പ്രായേണ ഫേസ്–സംസക്തമായി പ്രകാശ രശ്മികളെ ഒരു തരംഗ ദൈർഘ്യത്തിൽ കുറഞ്ഞ വിസ്താരത്തോട് കൂടിയ ഒരു പ്രദേശത്തേക്ക് ഫോക്കസ് ചെയ്യുന്നതിനു സാധിക്കും. സംസക്തമോ ഏകദേശം സംസക്തമോ ആയ തരംഗങ്ങളെ ലെൻസുകളും ദർപ്പണങ്ങളും ഉപയോഗിച്ച് കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നതിനും സ്രോതസ്സിനേക്കാൾ തീവ്രമായ പ്രതിബിംബമുണ്ടാക്കുന്നതിനും സാധിക്കുന്നു. മാത്രമല്ല, വിവർത്തനം കൊണ്ട് കാര്യമായ ഊർജനഷ്ടം സംഭവിക്കുന്നുമില്ല. എന്നാൽ ഫേസ്–അസസംക്തമായ തരംഗങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽലെൻസുകളും ദർപ്പണങ്ങള

ഉമുപയോഗിച്ച് ഭോഗികമായിട്ട മാത്രമെ കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നതിനു് കഴിയുന്നുള്ള. തൽഫലമായി പ്രതിബിംബത്തിന്റെ തീവ്രത കുറവായിരിക്കും.

11.3 സംക്രമണ സംഭാവ്യതയും സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണവും

n എന്ന ഉയർന്ന ഊർജസ്ഥരത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ഒരു അണു m എന്ന താഴ്ന്ന ഊർജസ്ഥരത്തിലേക്ക് തനിയെ സംക്രമണം ചെയ്യുന്നതിനുള്ള സംഭാവ്യതയെ (probability) സ്വതഃസംക്രമണ സംഭാവ്യത (spontaneous transition probability) എന്നു പറയുന്നു. n എന്ന ഊർജസ്ഥരത്തിൽ N_n അണുക്കളും ഉണ്ടെങ്കിൽ n സ്ഥരത്തിൽ നിന്നും m സ്ഥരത്തിലേക്ക് ആകെ ഏകദേശം $N_n A_{nm}$ സംക്രമണങ്ങളും നടക്കും. ഇവിടെ A_{nm} സ്വതഃസംക്രമണ സംഭാവ്യതയാണ്. ഇതിന്റെ ഫലമായി വികിരണം ചെയ്യപ്പെടുന്ന ഊർജം $(E_n - E_m) N_n A_{nm}$ ആണ്. E_n, E_m എന്നിവ n, m സ്ഥരങ്ങളിലെ ഊർജമാണ്. സ്വതഃസംക്രമണം നടക്കുന്നതു് നിശ്ചിത ഫേസിലോ ക്രിപ്തമായ ഫേസ് വ്യത്യാസത്തോടുകൂടിയോ അല്ല. അതായതു് സ്വതഃ ഉൽസർജനം ഫേസ്—അസംസക്തമാണ്. ഉത്തേജിപ്പിക്കലിന്റെ ഫലമായും സംക്രമണം നടക്കാം.

$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}$ എന്ന ആവൃത്തിയുള്ള വികിരണത്തിന്റെ സാന്ദ്രത U_ν ആണെങ്കിൽ പ്രസ്തുത ആവൃത്തിയിലെ സ്വതഃഉൽസർജന സംഭാവ്യത $U_\nu B_{nm}$ ആണ്. ഒരു അണുവ്യൂഹത്തിനു് ഊർജം അവശോഷണം ചെയ്ത് m എന്ന താഴ്ന്ന സ്ഥരത്തിൽ നിന്നും n എന്ന ഉയർന്ന സ്ഥരത്തിലേക്ക് പോകാം. അതിനു് പ്രസ്തുത വ്യൂഹത്തിന്മേലുള്ള ആപതിത വികിരണത്തിന്റെ ആവൃത്തി $\frac{E_n - E_m}{h}$ ആയിരിക്കണം.

അവശോഷണ സംഭാവ്യത $P_{mn} = U_\nu B_{mn}$ ആണ്. ഒരു ബാഹ്യവികിരണത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഒരു അണുവ്യൂഹത്തിൽ നിന്നുമുള്ള ഉൽസർജിത ഊർജത്തെ ഉൽസർജനത്തിന്റെ സ്വഭാവമനുസരിച്ച് രണ്ടു ഘടകങ്ങളായി തിരിക്കാം. (i) സ്വതഃഉൽസർജനം—ഇതിന്റെ തീവ്രത A_{nm} നു് ആനുപാതികമായിരിക്കും. ഇതിന്റെ ഫേസാകട്ടെ ബാഹ്യവികിരണവുമായി ഒരു തരത്തിലും ബന്ധപ്പെട്ടിട്ടുമില്ല. (ii) ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം—ഇതിന്റെ തീവ്രത $U B_{nm}$ നു് ആനുപാതികമാണ്. ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്ന ബാഹ്യവികിരണത്തിന്റെ ഫേസ് തന്നെയായിരിക്കും ഇതിനു്. ഈ ഫേസ് തുല്യത കൊണ്ടു് ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം വഴി വികിരണത്തെ പ്രവർധകമാക്കുവാൻ സാധിക്കും. ഈ തത്വത്തെ ആസ്പദമാക്കിയാണ് ലേസർ കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുള്ളതു്.

A_{nm}, B_{nm}, B_{mn} എന്നീ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണങ്ങളും അനുസരിച്ച് ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

$$B_{nm} = B_{mn} \qquad (11.1)$$

$$A_{nm} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} B_{nm}$$

ഇവിടെ, h = പ്ലാങ്ക് സ്ഥിരാങ്കം
c = പ്രകാശത്തിന്റെ വേഗം
ν = വികിരണ ആവൃത്തി

അപഭ്രഷ്ട ഊർജസ്തരങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ സംഗതമായ സമീകരണങ്ങളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$g_n B_{nm} = g_m B_{mn} \qquad (11.3)$$

$$A_{nm} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} B_{nm}$$

g_n -ഉം g_m -ഉം n-ഉം m-ഉം ഊർജസ്തരങ്ങളുടെ അപഭ്രംശത്തിന്റെ ഡിഗ്രിയെ കാണിക്കുന്നു. n, m എന്നീ ഊർജ സ്തരങ്ങളിലുള്ള അണുക്കളുടെ സംഖ്യ യഥാക്രമം N_n -ഉം N_m -ഉം ആണെങ്കിൽ

$$\frac{N_n}{g_n} = \frac{N_m}{g_m} e^{-(E_n - E_m)/KT} \qquad (11.4)$$

താപീയ സംതുലനാവസ്ഥ (thermal equilibrium) നിലവിൽ വരുമ്പോൾ താഴ്ന്ന ഊർജസ്തരങ്ങളിൽ ഉയർന്ന ഊർജസ്തരങ്ങളെ അപേക്ഷിച്ച് കൂടുതൽ അണുക്കൾ ഉണ്ടാകും. സാധാരണ താപനിലയിൽ ഒന്നാമത്തെ ഉത്തേജിത ഊർജ സ്തരത്തിൽ പോലും വളരെ കുറച്ച് അണുക്കളേ കാണുകയുള്ളൂ. അവശോഷണത്തിന്റെ ഫലമായി താപീയ സംതുലനാവസ്ഥക്ക് വിക്ഷോഭം സംഭവിക്കാം. ഏക വർണ വികിരണത്തെ അവശോഷണം ചെയ്യുന്നതിന്റെ ഫലമായി കുറെ അണുക്കൾ ആദ്യത്തെ ഉത്തേജിത ഊർജസ്തരത്തിനു മുകളിലുള്ള ഏതെങ്കിലും ഒരു ഊർജസ്തരത്തിലേക്ക് പോകുന്നുവെന്നു സങ്കൽപിക്കുക. ഈ അണുക്കൾക്ക് ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം വഴിയോ സ്വതഃ ഉൽസർജനം വഴിയോ നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിലേക്ക് തിരിച്ചു വരാം. അതല്ലെങ്കിൽ നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിനു മുകളിലുള്ള ഏതെങ്കിലും ഉത്തേജിത ഊർജ സ്തരത്തിലേക്ക് പോകാം. ഇങ്ങനെ അണുക്കൾ ഏതെങ്കിലും ഉന്നത ഊർജ സ്തരത്തിൽ നിന്ന് താഴെയുള്ള പല ഊർജസ്തരങ്ങളിലേക്ക് വന്നു ചേരുന്നതിന്റെ ഫലമായി നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിൽ നിന്ന് ഉയർന്ന ഊർജ സ്തരത്തിലേക്ക് ഉയർത്തിയ വികിരണത്തിന്റെ ആവൃത്തിയിൽ നിന്ന് ഭിന്നമായ ആവൃത്തിയോടു കൂടിയ വികിരണങ്ങൾ ഉൽസർജിക്കപ്പെടുന്നു. ഇപ്രകാരം ഉൽസർജിക്കപ്പെടുന്ന വികിരണത്തിന് ഫ്ളൂറസൻസ് (fluorescence) എന്നു പറയുന്നു. ഫ്ളൂറസൻറ് വികിരണത്തിന്റെ ആവൃത്തി ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്ന വികിരണത്തിന്റെ ആവൃത്തിയേക്കാൾ എപ്പോഴും കുറവായിരിക്കും.

n, m എന്നീ ഊർജസ്തരങ്ങളിൽ ($n > m$) ഏകക വ്യാപ്തത്തിൽ ഉള്ള അണുക്കളുടെ സംഖ്യ N_n -ഉം N_m -ഉം ആണെന്നിരിക്കട്ടെ. n സ്തരത്തിൽ നിന്ന് m സ്തരത്തിലേക്ക് (താഴോട്ട്) ഒരു സെക്കൻറിൽ ആകെയുള്ള സംക്രമണങ്ങൾ $(A_{nm} + U B_{nm}) N_n$ ആയിരിക്കും.

മുകളിലേക്കുള്ള സംക്രമണങ്ങൾ = $U B_{mn} N_m$. സാധാരണ ഗതിയിൽ N_n, N_m നെ അപേക്ഷിച്ച് കുറവായിരിക്കും. അങ്ങനെയുള്ള സാഹചര്യത്തിൽ ആപതിത വികിരണത്തിന് ഒരു സെക്കൻഡിൽ $(N_m - N_n) U B_{nm}$ കാണുങ്ങ

കൂടെ നഷ്ടം സംഭവിക്കുന്നു. ഈ കാരണങ്ങളാൽ പ്രകീർണ വികിരണം ആയി മാറുന്നു. അങ്ങനെ ഏതെങ്കിലും ഒരു വസ്തുവിൽ നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിലെ അണുക്കളുടെ എണ്ണം ഉത്തേജിത ഊർജസ്തരങ്ങളിലെ അണുക്കളുടെ എണ്ണത്തെക്കാളും കൂടുതലായിരുന്നാൽ ആ വസ്തുവിന്മേൽ നിപതിക്കുന്ന ഒരു കിരണ–പുഞ്ജത്തിന്റെ തീവ്രതക്കു കുറവു സംഭവിക്കുന്നു. ഉത്തേജിത ഊർജസ്തരത്തിലുള്ള അണുക്കളുടെ എണ്ണം (N_n) നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിലുള്ള അണുക്കളുടെ എണ്ണത്തെ (N_m) ക്കാളും കൂടുതലായിരിക്കുന്നതിനെ വിധത്തിൽ ഒരു വ്യൂഹം ആവിഷ്കരിച്ചാൽ, പ്രസ്തുത വ്യൂഹത്തിൽ ഒരു സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം (population inversion) അടങ്ങിയിരിക്കുന്നതായി പറയുന്നു. പ്രസ്തുത വ്യൂഹം ഒരിക്കലും താപീയ സംതുലനാവസ്ഥയിലല്ല. മേൽപറഞ്ഞ സാഹചര്യത്തിൽ സ്വത: ഉൽസർജനം വഴി പദാർഥത്തിൽ നിന്നു വികിരണം ഉണ്ടാകുന്നു.

അനുയോജ്യമായ ആവൃത്തിയോട് കൂടിയ (അതായതു് $\frac{E_n - E_m}{h}$ എന്ന ആവൃത്തിയോട് കൂടിയ) വികിരണം കൊണ്ടു് ഉത്തേജിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ പ്രസ്തുത പദാർഥം ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം വഴി വികിരണത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു ഉപാധിയായിത്തീരുന്നു. അതേ ആവൃത്തിയിൽ തന്നെയുള്ള സ്വത: ഉൽസർജന വികിരണം ഫേസു് വ്യത്യാസം കൊണ്ടു് പ്രവർധകത്തിലുള്ള ഒച്ച (noise) യായിത്തീരുന്നു. സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം നടക്കുമ്പോൾ ഒരു ഋണ ഊഷ്മാവസ്ഥ ഉണ്ടാകുന്നതായി കരുതാം. ബോൾട്സ്മാൻ സമീകരണമനുസരിച്ചു് അണുക്കളുടെ എണ്ണം ഉത്തേജിത ഊർജസ്തരത്തിൽ നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിലുള്ളതിനേക്കാളും കൂടുതലാകണമെങ്കിൽ താപനിലയുടെ മൂല്യം $0°\,K$ നെക്കാളും കുറവായിരിക്കണം. പക്ഷെ ഈ സന്ദർഭത്തിൽ താപനിലക്കു സാധാരണയുള്ള അർഥവ്യാപ്തിയല്ല ഉള്ളതു് ഇവിടെ ഋണ ഊഷ്മാവസ്ഥയുണ്ടായി എന്നതു കൊണ്ടു് വിവക്ഷിക്കുന്നതു് $E_n > E_m$ ആയിരിക്കെ $N_n > N_m$ എന്ന ഒരു അവസ്ഥാവിശേഷം സൃഷ്ടിക്കുന്നു എന്നതാണു്. സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം സംഭവിക്കുമ്പോൾ അവശോഷണ സ്ഥിരാങ്കത്തിനു് ഒരു ഋണ മൂല്യം ഉണ്ടാകുന്നു. അവശോഷണ സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ മൂല്യം ഋണമാണു് എന്നു പറയുന്നതിൽ നിന്നും മനസ്സിലാക്കേണ്ടതു് ഇവിടെ നടക്കുന്നതു് പ്രവർധന പ്രക്രിയയാണെന്നുള്ളതാണു്. ഈ സാഹചര്യത്തിൽ ആപതിത പ്രകാശത്തിന്റെ തീവ്രത $I = I_0 e^{\alpha x}$ എന്ന അളവിൽ വർധിച്ചു വരുന്നു. ഇതാണു് ലേസറിന്റെ പ്രവർത്തന തത്വം. മുകളിൽ വിവരിച്ച പരിഗണനകളുടെ വെളിച്ചത്തിൽ പ്രധാനപ്പെട്ട ചില ലേസറുകളുടെ പ്രവർത്തനം ഇനി നമുക്കു പരിശോധിക്കാം.

11.4 റൂബിലേസർ

ലേസർ ഉണ്ടാക്കുന്നതിനു് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന മൂന്നു കാതലായ പ്രശ്നങ്ങളും തൃപ്തികരമായി പരിഹരിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

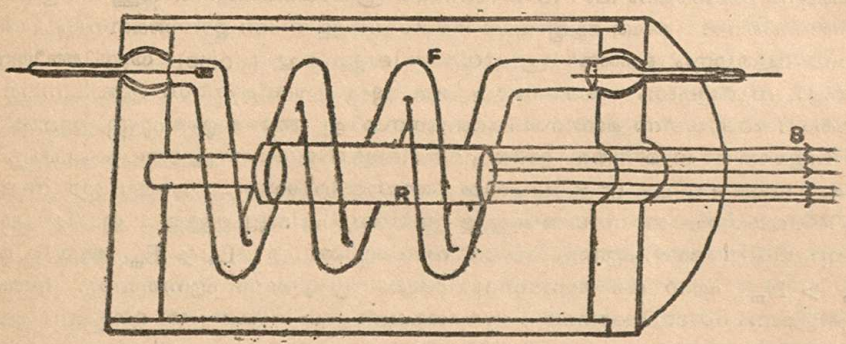
(i) നമുക്കു വേണ്ട ആവൃത്തിയിൽ ശക്തമായി വികിരണത്തെ ഉൽസർജനം ചെയ്യുന്ന ഒരു വസ്തു കണ്ടുപിടിക്കുക.

(ii) ഉത്തേജിത ഉത്സർജനം അവശോഷണത്തേക്കാളും കൂടുന്നതിനു വേണ്ടി സമഷ്ടിവ്യൽക്രമണം സാധിക്കുന്നതിനുള്ള ഒരു മാർഗം ആവിഷ്കരിക്കുക.

(iii) ഉത്തേജിത ഉത്സർജനം വഴി വികിരണത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്ന ഈ പ്രക്രിയയെ കൂടുതൽ തീവ്രമാക്കുക.

റൂബിയിൽ (Ruby) പ്രധാനമായും അലൂമിനിയം ഓക്സൈഡാണ് അടങ്ങിയിരിക്കുന്നത്. എന്നാൽ .05 ശതമാനത്തിൽ അലൂമിനിയം അണുക്കൾക്കു പകരം ക്രോമിയം അണുക്കൾ ആണ് ഉള്ളത്. ഇവയാണ് ഫ്ളൂറസൻസ് ഉളവാക്കുന്നത്.

ഏതാണ്ട് $\frac{1}{2}$ സെമി നും 1 സെമി നും ഇടയ്ക്കു വ്യാസമുള്ളതും 2 സെമി നും 10 സെമി നും ഇടയ്ക്കു നീളമുള്ളതും അറ്റങ്ങൾ സമാന്തരവും സമതലവുമായിട്ടുള്ള പിങ്ക് റൂബി (Pink ruby) കൊണ്ടുള്ള ഒരു സിലിണ്ടർ ആദ്യമേ നിർമിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഒരറ്റം പൂർണമായി പ്രകാശത്തെ പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്നതിനും മറ്റേ അറ്റം ഭാഗികമായി പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്നതിനും കഴിവുള്ളതാക്കി തീർക്കുന്നു, ഒർപ്പണങ്ങൾകൊണ്ട്. ഒരു ഫ്ളാഷ് ട്യൂബിൽ നിന്നുമുള്ള 1000 മുതൽ 2000 വരെ ജൂളിലുള്ള പ്രകാശ ഊർജം കൊണ്ട് പ്രസ്തുത റൂബിയുടെ വശങ്ങൾ കിരണിതമാക്കുന്നു. ചിത്രം 11.1 നോക്കുക.



ചിത്രം 11.1

റൂബി ലേസർ. R–റൂബി F–ഫ്ളാഷ് ട്യൂബ് B–ലേസർ ബീം

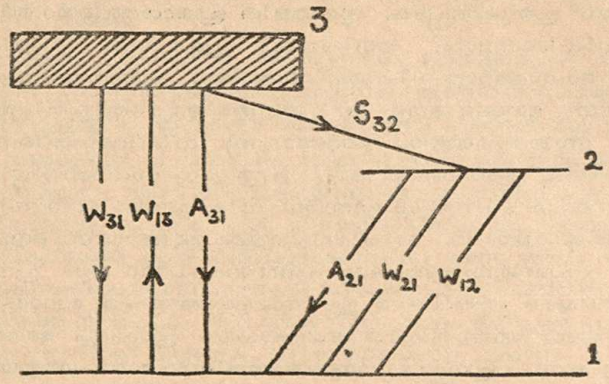
ഈ ഊർജത്തിൽ ഏറിയ ഭാഗവും താപമായി നഷ്ടപ്പെട്ടുപോകുന്നു. എന്നാൽ ഫ്ളാഷ് ട്യൂബിൽ നിന്നും ഉത്സർജിക്കപ്പെടുന്ന നീല, പച്ച എന്നീ വികിരണങ്ങളെ റൂബി അവശോഷണം ചെയ്യുകയും അതു അണുക്കളെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നതിനും സമഷ്ടിവ്യൂൽക്രമണത്തിനും ഉത്തേജിത ഉത്സർജനം വഴി പ്രകാശത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്നതിനും കാരണമാകുകയും ചെയ്യുന്നു. അങ്ങനെ വീതിയേറിയ ഒരു സ്പെക്ട്രരേഖയിൽ നിന്നും അവശോഷണം ചെയ്യുന്ന പ്രകാശ ഊർജത്തെ റൂബി ഇടുങ്ങിയതും തീവ്രവുമായ ഒരു ഉത്സർജന സ്പെക്ട്രരേഖയാക്കി മാറ്റുന്നു. ഇതിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യം ക്രോമിയം അയോണിന്റെ ഉത്സർജന സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ തരംഗദൈർഘ്യമായ 6943 Å ആണ്. പ്രസ്തുത വികിരണം ഭാഗികമായി പ്രകാശത്തെ പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്ന അറ്റം വഴി ഫേസ്സംസക്തമായി പുറത്തു വരുന്നു.

റൂബിയെ ഉത്തേജിപ്പിച്ചു തുടങ്ങുമ്പോൾ തന്നെ സംസക്തമായ ഈ വികിരണം പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നില്ല. ആദ്യം ക്രോമിയം അയോണുകളുടെ സ്വത:ഉത്സർജനം മൂലം

ഇതേ തരംഗദൈർഘ്യത്തോടുകൂടിയതും എന്നാൽ അസംസക്തവുമായ ഫ്ളൂറസൻറ് വികിരണമാണ് പ്രത്യക്ഷപ്പെടുക. ഉത്തേജിത പ്രകാശത്തിൻെറ തീവ്രത ഒരു പരിധിക്കപ്പുറം വർധിക്കുമ്പോൾ, ഭാഗികമായി പ്രകാശത്തെ പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്ന അറ്റത്തു കൂടി സംസക്തമായ വികിരണം ഉണ്ടാകുന്നു. പ്രസ്തുത സംസക്തമായ (ഉത്തേജിത ഉത്സർജനം മൂലമുണ്ടാകുന്ന) വികിരണത്തിൻെറ തീവ്രത അസംസക്തമായ ഫ്ളൂറസൻറ് (സ്വതഃഉത്സർജനം മൂലമുണ്ടാകുന്ന) വികിരണത്തിൻെറ തീവ്രതയെക്കാൾ വളരെ മടങ്ങ് കൂടുതലായിരിക്കും. മാത്രവുമല്ല സംസക്തമായ പ്രസ്തുത വികിരണത്തിൻെറ സ്പെക്ട്രവീതി ഫ്ളൂറസൻറ് വികിരണത്തിൻെറ വീതിയെ അപേക്ഷിച്ച് വളരെ കുറവുമാണ്. വികിരണം വളരെ ഇടുങ്ങിയ ഒരു സ്പെക്ട്രരേഖയിൽ നിൽക്കുന്നതു് ദർപ്പണങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്ന അനുനാദകാവിറിയുടെ പ്രവർത്തനഫലമായാണ്. റൂബിയുടെ അക്ഷത്തിൽ കൂടി സഞ്ചരിക്കുന്ന ഒരു ഫോട്ടോണിനെ അറ്റത്തുള്ള ദർപ്പണങ്ങൾ സെക്കൻഡിൽ അനേകായിരം പ്രാവശ്യം അങ്ങോട്ടുമിങ്ങോട്ടും പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്നു. പ്രസ്തുത ഫോട്ടോൺ അതിൻെറ ഓരോ യാത്രയിലും ആയിരക്കണക്കിന് പുതിയ ഫോട്ടോണുകളെ പുറത്തു കൊണ്ടുവരുന്നതിൻെറ ഫലമായി പ്രവർത്തനം കൂടുതൽ കൂടുതൽ തീവ്രമാകുകയും അങ്ങനെ അതിതീവ്രമായ പ്രകാശം ഉല്പാദിപ്പിക്കുന്നതിനു് കാരണമാകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇങ്ങനെ ദർപ്പണങ്ങൾ വികിരണ ഊർജത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്നു. ഇത്തരം ഒരു ലേസർ ഒരു ചതുരശ്ര സെൻറിമീറ്ററിൽ അനേകം കിലോവാട്ടോ, മേഗാവാട്ടോ വികിരണ ഊർജത്തെ പ്രദാനം ചെയ്യും. പ്രസ്തുത വികിരണ ഊർജത്തിൻെറ സ്പെക്ട്ര വീതിയാകട്ടെ 0.1 Å ൽ കുറവുമായിരിക്കും.

ഇങ്ങനെ നിർമിക്കുന്ന ലേസർ പ്രകാശ പുഞ്ജത്തിൻെറ തീവ്രത ക്രമമില്ലാതെ മാറുന്നതായി കാണുന്നു. ഉത്തേജനം ആരംഭിക്കുന്നതിനും സംസക്തമായ വികിരണം പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നതിനും ഇടയ്ക്കുള്ള കാലവിളംബം തന്നെ പലപ്പോഴും പരീക്ഷണ നിയന്ത്രണങ്ങളെ അതിലംഘിച്ച് വ്യത്യാസപ്പെട്ടു കൊണ്ടിരിക്കുന്നതായി കാണാം. സംസക്തമായ വികിരണം പ്രത്യക്ഷപ്പെട്ട ശേഷമാകട്ടെ പ്രസ്തുത പ്രകാശത്തിൻെറ തീവ്രതയ്ക്ക് ഗണനീയവും എന്നാൽ യാതൊരു ക്രമീകരണമില്ലാത്തതുമായ വ്യതിയാനങ്ങളും ഏതാണ്ട് ഒരു മൈക്രോ സെക്കൻഡ് സമയം നിലനിൽക്കുന്ന പരംസുകളിൽ (pulse) പ്രത്യക്ഷമാകുന്നു. പ്രസ്തുത പരംസുകളുടെ തീവ്രതയും ആവൃത്തിയും റൂബിയുടെ താപനിലയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. അങ്ങനെയും ഉത്തേജിതമാകുന്നതിനേക്കാൾ കൂടിയ നിരക്കിൽ ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം നടക്കുകയാണെങ്കിൽ, ഉയർന്ന ഊർജസ്തരത്തിൽ താഴ്ന്ന ഊർജസ്തരത്തെ അപേക്ഷിച്ച് അണുക്കളുടെ കുറയുകയും (സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം ഇല്ലാതാകുന്നു) തൽഫലമായി ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം നിൽക്കുകയും ചെയ്യുന്നു.

റൂബിയിൽ നടക്കുന്ന ഫ്ളൂറസൻസ്, ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം എന്നീ പ്രക്രിയകളുടെ ഒരു ഊർജസ്തര ആരേഖത്തിൻെറ സഹായത്തോടെ കൂടുതൽ വ്യക്തമായി മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിയും. ഒരു ത്രിസ്തര ആരേഖം ചിത്രം 11.2 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിനു് (1) എന്ന നമ്പർ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. അനുയോജ്യമായ ആവൃത്തിയോടു കൂടിയ വികിരണം കൊണ്ട് ഉത്തേജിതമാകുന്നതിൻെറ ഫലമായി അണുക്കളെ ഊർജം അവശോഷണം ചെയ്ത് സാമാന്യം വീതിയുള്ള (3) എന്ന ഊർജസ്തര



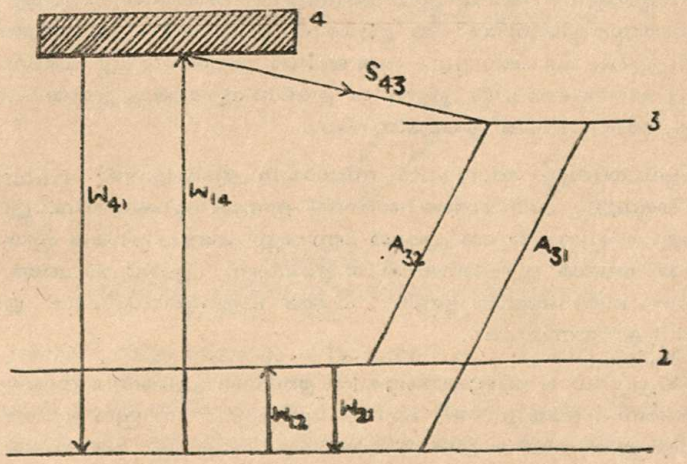
ചിത്രം 11.2
ത്രിസ്തര ലേസറിന്റെ ഊർജ സ്തരങ്ങൾ

ത്തിലേക്ക് നീങ്ങുന്നു. വികിരണമില്ലാത്ത സംക്രമണങ്ങളുടെ (radiationless transitions) ഫലമായി പ്രസ്തുത അണുക്കളും മിക്കവയും (3) എന്ന ഊർജസ്തരത്തിൽ നിന്നും വീതി കുറഞ്ഞതും മിതസ്ഥായിയും (meta stable) ആയ (2) എന്ന ഊർജസ്തരത്തിലേക്ക് പോകുന്നു. ഈ സംക്രമണത്തിന്റെ ഫലമായി അണുക്കളുടെ നഷ്ടപ്പെടുന്ന ഊർജം ജാലിക (lattice) യുടെ കമ്പന ഊർജമായി മാറുന്നു. ഊർജസ്തരം (2) ൽ നിന്നും (1) ലേക്ക് അണുക്കളും സ്വത: സംക്രമണം ചെയ്യുന്നതിന്റെ ഫലമായി ഉൽസർജിക്കപ്പെടുന്ന വികിരണമാണ് ഫ്ളറസൻസ്. ഉത്തേജനത്തിന്റെ തീവ്രത കുറവായിരിക്കുമ്പോഴാണ് ഫ്ളറസൻസ് പ്രത്യക്ഷപ്പെടുക. ഉത്തേജിത വികിരണത്തിന്റെ തീവ്രത ഒരു പടിയിൽ കൂടുതലാകുമ്പോൾ (2) എന്ന ഊർജ സ്തരത്തിൽ നിമ്നതമ ഊർജ സ്തരത്തിൽ (1) ഉള്ളതിൽ കൂടുതൽ അണുക്കളും ഉണ്ടാകുന്നതിനിടയാകും. അപ്പോൾ സ്വ:ത ഉൽസർജനം വഴി പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്ന ഫോട്ടോണിനു് ഉത്തേജിതമായ ഉൽസർജനം വഴി സംസക്തവും തീവ്രവുമായ വികിരണത്തെ ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്നതിനു് കഴിയും. അങ്ങനെ പ്രകാശത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്നതിനു് നമുക്കു സാധിക്കുന്നു. മിതസ്ഥായിയായ ഊർജ സ്തരത്തിൽ (2) അണുക്കളും എത്തിക്കഴിയുമ്പോൾ അവ അവിടെത്തന്നെ ഏതാണ്ടു് 3 മില്ലി സെക്കൻഡ് സമയം നിലനിൽക്കുന്നു. പ്രവർത്തനത്തിന്റെ വേഗം ഇപ്രകാരം കുറക്കുന്നതു കൊണ്ടും തീവ്രമായ ഉത്തേജിപ്പിക്കൽ കൊണ്ടും അണുക്കളുടെ സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം സാധിതമാകുകയും ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം വഴി പ്രകാശം പ്രവർധകമാകുകയും ചെയ്യുന്നു.

ഉത്തേജിത വികിരണം നീങ്ങുമ്പോൾ മിതസ്ഥായിയായ 2–ാം ഊർജ സ്തരം ഫ്ളറസൻസ് മുഖേന കാലിയാകുന്നു. സാധാരണ താപനിലയിൽ റൂബിയുടെ 2–ാം ഊർജസ്തരത്തിന്റെ ജീവിത കാലം 3 മില്ലിസെക്കൻഡാണ്.

റൂബിയെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുമ്പോൾ നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിൽ നിന്നു് പകുതിയിലധികം അണുക്കളും വീതി കൂടിയ 3–ാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്ക് ഉയർത്തപ്പെടുന്നു

ശേഷം മാത്രമെ ലേസർ രശ്മി ബഹിർഗമിക്കുന്നുള്ളൂ. ഈ ന്യൂനത എല്ലാ ത്രിസ്തര ലേസറിനും ഉണ്ട്. ഈ കുറവ് പരിഹരിക്കുന്നതിന് ലേസർ പ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുവാൻ കഴിവുള്ളതും നാല് ഊർജസ്തരങ്ങളോട് കൂടിയതുമായ ഒരു ദ്രവ്യം കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെയുള്ള വസ്തുക്കളിൽ മൂല ഊർജ സ്തരത്തിനു അല്പം മുകളിലായി (സാധാരണ കാര്യമായ അണുക്കളെ സ്ഥിതി ചെയ്യാത്ത) ഒരു ഊർജസ്തരം ഉണ്ടാകും. (ചിത്രം 11.3 നോക്കുക).



ചിത്രം 11.3
ചതുർ സ്തരലേസറിന്റെ ഊർജസ്തരങ്ങൾ

മിത സ്ഥായിയായ 3-ാം ഊർജസ്തരത്തിൽനിന്നും 2-ാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്ക് സംക്രമണം നടക്കാം. അതുകൊണ്ട് 3-ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ ധാരാളം അണുക്കളെ പ്രവേശിച്ചു കഴിഞ്ഞാലുടൻ ലേസർ പ്രവർത്തനം നടക്കും. നാല് ഊർജസ്തരങ്ങളോട് കൂടിയ ഒരു ലേസറിനു മൂന്നു ഊർജസ്തരങ്ങളുള്ള ലേസറിന്റെ മാതിരി ഊർജം നഷ്ടപ്പെട്ടുകൊണ്ട് ഒരിക്കലും പ്രവർത്തിക്കേണ്ടിവരുന്നതല്ല. സോറോക്കിനും സ്റ്റീവൻസണും (Zorokin and Stevenson) കാൽസ്യം ഫ്ളൂറൈഡ് ക്രിസ്റ്റലിൽ യുറേനിയത്തിന്റെയോ സമേറിയത്തിന്റെയോ അയോണുകളെ അന്തഃസ്ഥാപനം ചെയ്ത് ആണ് ആദ്യത്തെ ചതുർസ്തരലേസർ ഉണ്ടാക്കിയത്.

ലേസർ പ്രവർത്തനം ഉണ്ടാകുന്നതിന് വസ്തുവിനെ ഏതെങ്കിലും തരംഗ ദൈർഘ്യത്തിൽ പ്രവർധനം സാധിതമാകുന്ന ഒരു സാഹചര്യത്തിൽ വെയ്ക്കുകയും പ്രതിഫലകങ്ങൾ (reflectors) വഴി ഫീഡ്ബാക്ക് സ്ഥാപിക്കുകയും ചെയ്യേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഒരു ത്രി-സ്തര ലേസറിന്റെ കാര്യത്തിൽ വീതി കൂടിയ 3-ാം ഊർജ സ്തരത്തിൽനിന്നും മിതസ്ഥായിയായ 2-ാം ഊർജ സ്തരത്തിലേക്കുള്ള വികിരണമില്ലാത്ത സംക്രമണങ്ങളുടെ നിരക്ക് സ്വതഃസംക്രമണങ്ങളുടെ നിരക്കിനെക്കാൾ കൂടുതലായിരി

ക്കണം. ഒരു ചതുർസ്തരലേസറിന്റെ കാര്യത്തിൽ ഇതിനു പുറമേ ലേസറിന്റെ അന്ത്യ ഊർജസ്തരമായ (2) ൽ നിന്നും നിമ്നതമ ഊർജസ്തരത്തിലേക്ക് ദ്രുതമായി സ്വത: സംക്രമണം നടക്കണം. മാത്രവുമല്ല, ചതുർസ്തരലേസറിന്റെ കാര്യത്തിൽ താപവ്യതിയാനം കൊണ്ട് നിമ്നതമ ഊർജ സ്തരത്തിൽ നിന്നും (2) ാം ഊർജ സ്തരത്തിലേക്ക് അണുക്കളം അധികം പ്രവേശിക്കാതിരിക്കുകയും വേണം. അതിനു പ്രസ്തുത ഊർജ സ്തരങ്ങളം തമ്മിലുള്ള അകലം kT യിൽ കൂടുതലായിരിക്കണം

മറ്റ് ഊർജസ്തരങ്ങളെ അപേക്ഷിച്ച് ഉയർന്ന ഊർജസ്തരത്തിനു വീതി കൂടുതൽ നൽകുന്ന വസ്തുക്കളാണ് ലേസർ പ്രവർത്തനത്തിനു തിരഞ്ഞെടുക്കേണ്ടത്. സാധാരണ സ്രോതസ്സുകളിൽ നിന്നു ഒരു ഇടുങ്ങിയ ബാൻഡിൽ ആവശ്യത്തിനു മാത്രം വികിരണ ഊർജം ലഭിക്കുന്നില്ല. ഒരു ലേസർ ഉപയോഗിച്ച് മറൊരു ലേസർ ഉത്തേജിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ ഇടുങ്ങിയ ഉയർന്ന സ്തരത്തോടു കൂടിയ പദാർഥങ്ങളും ലേസർ പ്രവർത്തനത്തിനു ഉപയോഗിക്കാം.

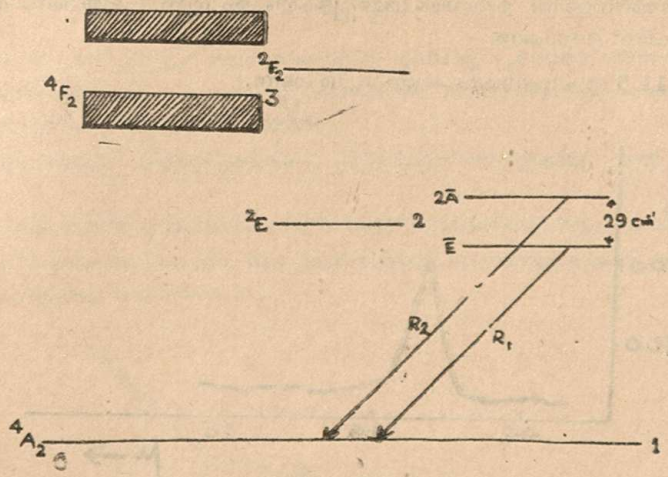
ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള ലേസറുകളം സാധാരണ ഇടവിട്ടാണ് (intermittently) പ്രവർത്തിക്കുന്നതു. ഒന്നാമതായി ഖരത്തെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നതിനു തുടരെ പ്രവർത്തിക്കുന്നതും തീവ്രവുമായ ഒരു പ്രകാശ സ്രോതസ്സ് കണ്ടുപിടിക്കുക പ്രയാസമാണ്. രണ്ടാമതായി ലേസർ പ്രവർത്തനത്തിൽ ഉണ്ടാകുന്ന ഏറിയ താപത്തെ ഉപകരണത്തിൽ നിന്നും മാറ്റേണ്ടതായിട്ടുണ്ട്. പക്ഷേ ചതുർസ്തരലേസറിനു തുടരെ പ്രവർത്തിക്കുവാൻ കഴിയുന്നതാണ്.

ലേസർ പ്രവർധനം തീവ്രമായ പ്രകാശം ഉത്പാദിപ്പിക്കുന്നതിനുള്ള ഉപാധിയുടെ ഒരു ഘടകമെന്ന നിലയിലാണ് കണക്കാക്കേണ്ടതു. തീവ്രത കുറഞ്ഞ ആപതിത പ്രകാശത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്നതിനു ലേസർ ഉപയുക്തമല്ല. അതിനുകാരണം ലേസറിൽ കാണുന്ന ഉയർന്ന ഒച്ചയാണ്. ഐൻസ്റ്റൈന്റെ സമീകരണമനുസരിച്ച് സ്വത: ഉത്സർജനത്തിന്റെ നിരക്കം ഉത്തേജിത ഉൽസർജനത്തിന്റെ നിരക്കുമായിട്ടുള്ള

ബന്ധം $\bar{\nu}^3$ നു ആനുപാതികമാണ്. ($\bar{\nu}$ = പ്രകാശത്തിന്റെ ആവൃത്തി). മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിൽ നിന്നും ദൃശ്യതരംഗമേഖലയിലേയ്ക്ക് വരുമ്പോൾ $\bar{\nu}$ കൂടുകയും $\bar{\nu}^3$ അതിവേഗം വർധിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഒരു പ്രവർധകത്തിൽ സ്വത: ഉത്സർജന വികിരണം ഒച്ചയും ഉത്തേജിത ഉത്സർജനവികിരണം പ്രവർധകമായ സിഗ്നലും ആണ്. ഈ സാഹചര്യത്തിൽ വലിയ ഒച്ച ഒരു പ്രതിബന്ധമല്ലാത്ത അവസരങ്ങളിൽ മാത്രമേ ലേസർ പ്രയോജനകരമായിരിക്കുകയുള്ളു. ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിൽ ഒച്ച താരതമ്യേന കുറവായതിനാൽ ലേസർ പ്രവർധനം മെച്ചപ്പെടുന്നു.

ഏകവർണമല്ലാത്ത ആപതന രശ്മികളുടെ കാര്യത്തിൽ റൂബി ലേസറിന്റെ കൂടുതൽ ശരിയായ ഊർജസ്തര ആരേഖം ചിത്രം 11.4 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

നിമ്നതമ സ്തരത്തിലുള്ള ചെറിയ വിജനം ഇവിടെ കാണിച്ചിട്ടില്ല. രണ്ടു വീതികൂടിയ അവശോഷണ ബാൻഡുകളും E സ്തരത്തിന്റെ വിജനവുമാണ് പ്രത്യേകം എടുത്തു പറയേണ്ട പ്രകൃതികം.

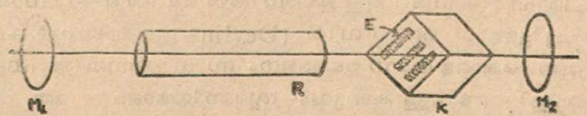


ചിത്രം 11.4

ക്രോമിയം റൂബിയുടെ ശരിയായ ഊർജസ്തരങ്ങളും

11.5 പൾസ് നിയന്ത്രണവും ഭീമ പൾസും (Giant pulse)

പ്രയോജനത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വീക്ഷിക്കുമ്പോൾ മെയ്മാൻ ലേസറിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന ക്രമീകൃതമല്ലാത്ത പ്രസ്കം അല്പം വൈഷമ്യം ഉണ്ടാക്കുന്നവയാണ്. പ്രത്യേകിച്ചും, വാർത്താവിനിമയത്തിനുപയോഗിക്കുമ്പോൾ പ്രകാശപുഞ്ജത്തിന്റെ തീവ്രത തികച്ചും നിയന്ത്രിതമായിരിക്കണം. ഈ അനിശ്ചിതത്വം ദൂരീകരിക്കുന്നതിനും അതേസമയം തന്നെ ഉച്ചതീവ്രത വർധിപ്പിക്കുന്നതിനും ലേസറിന്റെ പുനർയോജനം (regeneration) ക്രമീകരിച്ച് സാധിക്കുന്നതാണ്. ഹെൽവർത്തും (Hellwarth) മക്ക്ലങ്ങും (Mc Clung) പ്രതിഫലകങ്ങളെ റൂബിയിൽ നിന്നു വേർപെടുത്തുകയും അവയിൽ ഒന്നിനും റൂബിക്കുമിടക്ക് ഒരു അതിവേഗഷട്ടർ (fast shutter) വെയ്ക്കുകയും ചെയ്തു. ചിത്രം 11.5 നോക്കുക.

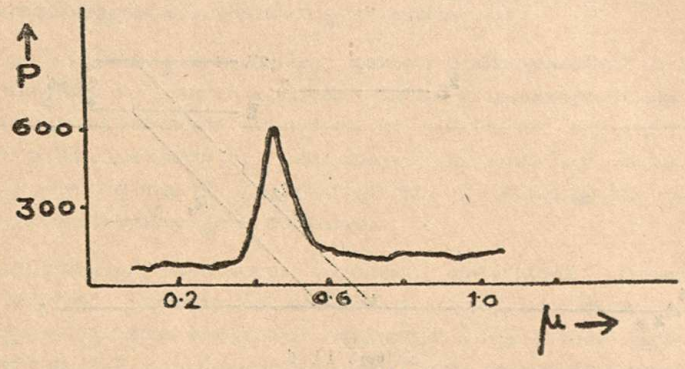


ചിത്രം 11.5

ഷട്ടർ ഇല്ലാത്ത അവസരത്തിൽ സാധിക്കുന്നതിൽ കൂടിയ അളവിൽ ഷട്ടർ അടച്ചുവച്ചുകൊണ്ട് പടിപടിയായി റൂബിയെ ഉത്തേജിപ്പിക്കാവുന്നതാണ്. ഒരു ഉച്ച ഉത്തേജനം ഉണ്ടാകുന്നതുവരെ ഷട്ടർ അടച്ചു വെച്ചതിനു ശേഷം തുറക്കുമ്പോൾ പെട്ടെന്നു വികിരണ ഊർജം ശക്തമാകുകയും കൂടുതലുണ്ടായ ഉത്തേജനം മുഴുവൻ വളരെ ഹ്രസ്വ

മായ സമയത്തിനുള്ളിൽ ഉൽസർജിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി ഒരു ഭീമ പൾസ് ഉണ്ടാകുന്നു.

ചിത്രം 11.6 ൽ പൾസുകൾ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 11.6
ഭീമ പൾസ്. p–ശക്തി (കി. വാട്സ്)

ഹെൽവർത്തും മക്ക്ലുങ്ങും വിദ്യുത് കാന്ത ഉപാധികളുപയോഗിച്ചുള്ള ഒരു ഷട്ടർ–കെർ സെൽ ഷട്ടർ (Kerr cell shutter)–ആണ് ഭീമപൾസു ലഭിക്കുന്നതിനു സജ്ജീകരിച്ചുള്ളത്. ഒരു ഗ്ലാൻ–തോംസൺ പ്രിസം (Glan-Thomson prism) റൂബിക്കും കെർ സെല്ലിനുമിടക്ക് വയ്ക്കുകയാണെങ്കിൽ 10 മെഗാവാട്ട് തീവ്രതയുള്ള ഭീമപൾസുണ്ടാക്കാൻ കഴിയും.

റൂബിലേസറിന്റെ രണ്ടു പരിമിതികളും താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

(i) തീവ്രവും സന്തതവുമായ ഉത്തേജനത്തിനുള്ള ബുദ്ധിമുട്ട്.

(ii) ഉത്തേജനത്തിന്റെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന താപത്തെ ഉപകരണത്തിൽ നിന്നു മാറ്റുന്നതിനുള്ള വൈഷമ്യം.

ഇവ രണ്ടും പരിഹരിക്കുന്നതിനുള്ള ഉപാധികളും ബെൽ ടെലഫോൺ ലാബറട്ടറിക്കാർ കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഡെവ്ലിൻ (Devlin) തുടങ്ങിയവർ കുറഞ്ഞ തീവ്രതയിലുള്ള വികിരണം കൊണ്ടു തന്നെ ഉത്തേജനം സാധിക്കുന്നതിനു ഫലപ്രദമായൊരു മാർഗം നിർദേശിച്ചിട്ടുണ്ടെന്നുള്ള കാര്യവും സ്മരണീയമാണ്. ഒരു ഡയലക്ട്രിക് വികിരണിതമാകുമ്പോൾ അതിന്റെ എല്ലാ ഭാഗവും ഒരേ തീവ്രതയിൽ പ്രദീപ്തമാകുന്നില്ല. ഉപരിതലത്തിലുള്ള അപവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായിട്ടാണ് ഈ വ്യത്യാസം ഉണ്ടാകുന്നത്. ഉപരിതലത്തേക്കാൾ മധ്യഭാഗം കൂടുതൽ പ്രദീപ്തമാകും. ഒരു സമ്മിശ്ര (Composite) ദണ്ഡുപയോഗിച്ച് പ്രകാശ തീവ്രത വർധിപ്പിക്കുന്നതിനു കഴിയും. സമ്മിശ്ര ദണ്ഡിന്റെ ഉംഭാഗം റൂബിയും പുറമെ സഫയറും (Sapphire) ആയിരിക്കും. സഫയർ ശുദ്ധ അലുമിനിയം ഓക്സൈഡാണ്. ഇത് ഒരു നല്ല താപസംവാഹകമായതുകൊണ്ട് ചൂട് നീക്കിക്കളയുന്നതിനും ഉപകരിക്കും.

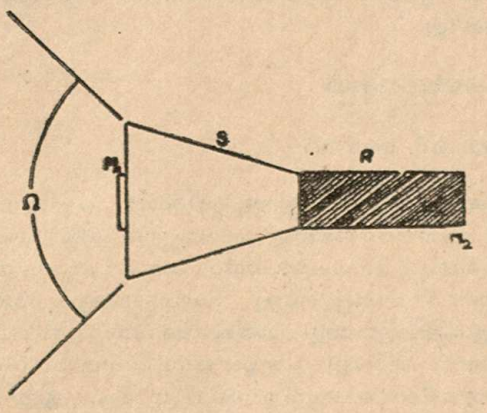
11.6 നെത്സൺ–ബോയിൽ അനുസ്യൂത തരംഗ റൂബിലേസർ

ഇതുവരെ വിവരിച്ച റൂബി ലേസറുകളെല്ലാം ഇടവിട്ട പ്രവർത്തിക്കുന്നവയാണു്. റൂബിയെ അനുസ്യൂതമായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നതിനു് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഉപാധികളും ആവിഷ്കരിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

(i) തീവ്രമായതും അനുസ്യൂതമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നതുമായ ഒരു പ്രകാശസ്രോതസ്സു്.

(ii) കിരണനത്തെ റൂബിയിൽ തന്നെ കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നതിനുള്ള ഉപകരണങ്ങളും.

(iii) വികിരണ രഹിതമായ സംക്രമണങ്ങളുടെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന താപം അകറ്റുന്നതിനാവശ്യമായ സംവിധാനം.



ചിത്രം 11.7

നെൽസൺ ബോയിൽ അനുസ്യൂത തരംഗ ലേസർ. S സഫയർ; R റൂബി

ഈ ഘടകങ്ങളെല്ലാം ഒന്നിച്ചിണക്കിച്ചേർത്തു് നെത്സണും ബോയിലും കൂടി അനുസ്യൂതമായി പ്രവർത്തിക്കുന്ന ഒരു റൂബി ലേസർ (continuous wave ruby laser) ഉണ്ടാക്കി (ചിത്രം 11.7 നോക്കുക). സഫയർ കൊണ്ടു നിർമിച്ചിരിക്കുന്ന ഒരു കോൺ (cone) റൂബി സിലിണ്ടർ എന്നിവയാണു് ഇതിന്റെ പ്രധാന ഭാഗങ്ങളും. പ്രകാശത്തെ സംഗ്രഹിച്ചു് റൂബിയിലേക്കു് കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നതിനു് കോൺ സഹായിക്കുന്നു. കോണിന്റെ വിസ്തൃതമായ അറ്റത്തു കൂടി പ്രവേശിക്കുന്ന പ്രകാശരശ്മികളും, കോണിന്റെ ഭംഗിയായി പോളിഷ് ചെയ്തിരിക്കുന്ന തലത്തിൽ പല പ്രാവശ്യം പ്രതിഫലനം നടത്തി അവസാനം കോണിന്റെ ഇടുങ്ങിയ വശത്തു കൂടി റൂബിയിൽ പ്രവേശിക്കുന്നു. കോണിൽ നിന്നു് റൂബിയിലേക്കു കടക്കുന്ന കിരണങ്ങളും സംപൂർണ ആന്തര പ്രതിഫലനം (total internal reflection) നടക്കത്തക്കവിധമാണു് കോൺ അവസാനിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നതു്. കിരണങ്ങളും റൂബിയുടെ അറ്റത്തുള്ള ദർപ്പണത്തിൽ പതിക്കുന്നിടം വരെ ഈ സംപൂർണ ആന്തര പ്രതിഫലനം നടന്നു കൊണ്ടേയിരിക്കും. രണ്ടു വക്രതല ദർപ്പണങ്ങളുടെ സഹായത്തോടെ മറ്റു മെർ

ക്കുറി ആർക്കിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന വികിരണം കോണിലേക്കു വീഴ്ത്തുന്നു. കോണിന്റെ മധ്യഭാഗത്തു കൂടി ഫോസ്സംസക്തമായ വികിരണം പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നു. ഇതിനു വേണ്ടി കോണിന്റെ പാരഗമ്യത 0.05 ആയ ഒരു പ്രതിഫലന വിലേപനം കൊണ്ട് ആവരണം ചെയ്തിരിക്കും. ആവശ്യമായ ഉത്തേജനം നടത്തുന്നതിനും സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം സാധിക്കുന്നതിനും 3500 Å — 6000 Å മേഖലയിൽ ഏതാണ്ട് 400 വാട്ട് ശക്തിയുള്ള മെർക്കുറി സ്രോതസ്സുപയോഗിക്കേണ്ടിവരും. താപനില സ്ഥിരമാക്കി നിർത്തുന്നതിനു ദ്രവീകരിച്ച നൈടജൻ ശീതളകാരി ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. ഇങ്ങനെ ചെയ്താൽ താപനില 77°K യിൽ സ്ഥിരമായി നിൽക്കുന്നതാണ്. ഈ താപനിലയിൽ ഏതാണ്ട് 4 മെഗാവാട്ട് ശക്തിയുള്ളതും 6934 Å തരംഗ ദൈർഘ്യമുള്ളതുമായ ഫോസ്സംസക്ത വികിരണം ലഭിക്കും. അനുസ്യൂതമായ ലേസർ പ്രവാഹം സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുമെങ്കിലും ഇത്തരം സംവിധാനം കൊണ്ട് സ്ഥിരമായ തീവ്രത ലഭിക്കുന്നതിനു സാധിക്കുകയില്ല.

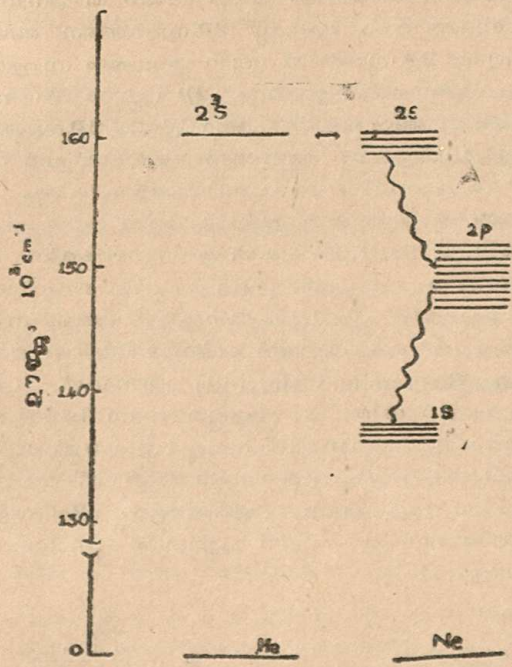
11.7. വാതക ലേസറുകൾ

ഹീലിയം—നിയോൺ ലേസർ

വാതക അണുക്കളെ എളുപ്പം ഉത്തേജിപ്പിക്കാൻ കഴിയുന്നതിനാൽ അവയെ ലേസർ വസ്തുവായി ഉപയോഗിക്കുന്നതു പലപ്പോഴും അഭികാമ്യമാണ്. കിരണനത്തിനു പുറമേ ഒരു വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ വേഗം കൂട്ടിയ ഇലക്ട്രോണുകളും, വാതക അണുക്കളുമായുള്ള സംഘട്ടനങ്ങളും ഉത്തേജിത അണുക്കളും അല്ലാത്തവയുമായുള്ള സംഘട്ടനങ്ങളും വാതക അണുക്കളെ ഉത്തേജിപ്പിക്കാൻ സഹായകമായ ഉപാധികളാണ്. മാത്രമല്ല, ഒരു ഊർജ സ്തരത്തിൽ നിന്നു ഈ പ്രക്രിയകൾ വഴി അണുക്കളെ നീക്കം ചെയ്യുന്നതിനും സാധിക്കും. ഇതു വളരെ പ്രധാനമായൊരു സംഗതിയാണ്. എന്തുകൊണ്ടെന്നാൽ രണ്ട് ഊർജ സ്തരങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ ഒരു ഋണ അവശോഷണം ഉയർന്ന സ്തരത്തിലുള്ള അണുക്കളുടെ എണ്ണം വർധിപ്പിച്ചു കൊണ്ടെന്നതു പോലെ താഴ്ന്ന സ്തരത്തിലെ അണുക്കളുടെ എണ്ണം കുറച്ചു കൊണ്ടും സാധിക്കാം. കൂടാതെ തീവ്രവും നേർത്തതുമായ സ്പെക്ട്രരേഖകളും ലഭിക്കുന്നതിനും വാതകങ്ങളാണ് കൂടുതൽ ഉത്തമമായിട്ടുള്ളതു്.

ഹീലിയം, നിയോൺ എന്നീ വാതകങ്ങളുടെ ഒരു മിശ്രണത്തിൽ ഹീലിയം അണുക്കളിൽ നിന്നു നിയോൺ അണുക്കളിലേക്കുള്ള ഊർജ കൈമാറ്റം വഴി സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം സാധിക്കാവുന്നതാണ്. ഈ മിശ്രണമാണ് ഹീലിയം—നിയോൺ ലേസറിലെ പ്രവർത്തന പദാർഥം. രണ്ട് വാതകങ്ങളും കൂട്ടി ഉചിതമായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നതായാൽ ഒരു വാതകത്തിന്റെ ഉത്തേജനം കൊണ്ട് മറ്റതു് വികിരണത്തെ പ്രവർധകമാക്കും. ഹീലിയം നിയോൺ ലേസറിന്റെ ഊർജസ്തര ആരേഖം 11.8-ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

ഹീലിയത്തിന്റെ 2^1S സ്തരം മിതസ്ഥായിയാണ്. ഇതിൽ നിന്നു നിമ്നതമ സ്തരത്തിലേക്ക് നേരിട്ടുള്ള സംക്രമണം അനുവദിക്കപ്പെട്ടിട്ടില്ല. ഇലക്ട്രോൺ സംഘട്ടനങ്ങളുടെ ഫലമായിട്ടാണ് ഹീലിയം അണുക്കളും 2^1S എന്ന ഉന്നത ഊർജ സ്തരത്തി

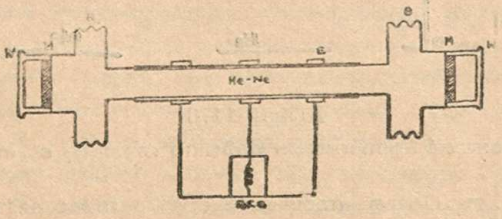


ചിത്രം 11.8

ഹീലിയം, നിയോൺ എന്നിവയുടെ ഊർജ സ്തരങ്ങളും ലേസർ സംക്രമണവും

ലെത്തിച്ചേരുന്നതു്. അവിടെ ചെന്നശേഷം പ്രസ്തുത അണുക്കൾക്കു് മറ്റു് ഏതെങ്കിലും അണുക്കളുമായുള്ള സംഘട്ടനത്തിലൂടെ അവയുടെ ഊർജം കൈമാറുവാൻ കഴിയും. 2^1S സ്തരത്തിലുള്ള ഹീലിയം അണുക്കളും മൂല ഊർജ സ്തരത്തിലുള്ള നിയോൺ അണുക്കളും തമ്മിൽ സംഘട്ടനം നടക്കുമ്പോഴും നിയോൺ അണുക്കളും ഹീലിയത്തിൽ നിന്നു് ഊർജം സ്വീകരിച്ചു് ഒരു $2S$ സ്തരത്തിലേക്കു മാറുന്നു. നിയോണിന്റെ ഏറ്റവും ഉയർന്ന $2S$ ഊർജസ്തരം ഹീലിയത്തിന്റെ 2^1S സ്തരത്തിനു് ഏതാണ്ടു് 300 (സെ മീ)$^{-1}$ മാത്രം താഴെയായി സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. നിയോണിനു് മൂല ഊർജ സ്തരത്തിനു പുറമേ നാലു് $1S$ സ്തരങ്ങളും പത്തു് $2P$ സ്തരങ്ങളും നാലു് $2S$ സ്തരങ്ങളുമാണുള്ളതു്. $2S$ സ്തരത്തിലുള്ള നിയോൺ അണുക്കൾക്കു് വികിരണ സംക്രമണങ്ങൾ വഴി $2P$ ഊർജസ്തരത്തിലേക്കു വരാവുന്നതാണു്. ഹീലിയത്തിന്റെ 2^1S സ്തരവും നിയോണിന്റെ $2P$ സ്തരവും തമ്മിലുള്ള ഊർജാന്തരം ഗണ്യമായതിനാൽ 2^1S സ്തരത്തിൽ നിന്നു് $2P$ സ്തരത്തിലേക്കു് നേരിട്ടു് സംഘട്ടനം വഴി ഊർജ കൈമാറ്റം സാധിക്കുകയില്ല. ആകയാൽ നിയോണിന്റെ $2P$ സ്തരത്തിൽ $2S$ സ്തരത്തെ അപേക്ഷിച്ചു് കുറച്ചു് അണുക്കളേ ഉണ്ടാകൂ എന്നുവരാം. യഥാർഥത്തിൽ നിയോണിന്റെ $2P$, $2S$

സ്തരങ്ങളിൽ ഒരു സമഷ്ടിവ്യൽക്രമണം നടക്കുമോ എന്നുള്ളതു് മിശ്രണത്തിലുള്ള ഹീലിയം നിയോൺ അനുപാതത്തേയും ഇലക്ട്രോൺ താപനിലയേയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. $2S$ സ്തരത്തിന്റെ ആയുസ്സു് $2P$ സ്തരത്തിനെ അപേക്ഷിച്ചു് കൂടുതലാണു്. ഇതിനു പുറമേ $2P$ സ്തരത്തിൽ വരുന്ന അണുക്കളം സംക്രമണങ്ങളം വഴി $1S$ സ്തരത്തിലേക്കു് പെട്ടെന്നു് മാറുന്നതുകൊണ്ടു് $2P$ സ്തരത്തിൽ അണുക്കളം ഒരിക്കലും പെരുകുന്നില്ല. ഈ കാരണങ്ങളം കൊണ്ടു് എല്ലാ $2S \longrightarrow 2P$ സംക്രമണങ്ങളുടെ കാര്യത്തിലു ഒരു സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം ഉണ്ടാകുന്നു. സെലക്ഷൻ നിയമമനുസരിച്ചു് മുപ്പതു് $2S \longrightarrow 2P$ സംക്രമണങ്ങളം അനുവദനീയങ്ങളായിരിക്കും. ഇതിൽ 5 സംക്രമണങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ ഉത്തേജിത ഉത്സർജനമാണു് നടക്കുന്നതു്. അതായതു് 1.118, 1.153, 1.160, 1.199, 1.207 എന്നീ മൈക്രോണുകളിൽ ഫോസു് സംസക്തമായ വികിരണം നടക്കുന്നു. ജവാന്റെ (Javan) ഹീലിയം നിയോൺ ലേസറിൽ 50 വാട്ടു് ശക്തി ഉപയോഗിച്ചു് 0.15 മെഗാവാട്ടു് ശക്തി നിർഗമിപ്പിക്കുവാൻ കഴിയും. 1960-ൽ ബെൽ ടെലിഫോൺ ലാബറട്ടറിയിലെ ജവാൻ, ബെന്നറ്റു്, ഹേറിയട്ടു് (Javan, Bennett and Herriott) എന്നിവർ പ്രവർത്തനക്ഷമമായ ആദ്യത്തെ വാതക ലേസർ നിർമിച്ചു. പ്രസ്തുത ലേസറിന്റെ ഭാഗങ്ങളം ചുവടെ വിവരിക്കുന്നു. ഏകദേശം 100 സെ മീ നീളവും 1.5 സെ മീ ഉൾവ്യാസവുമുള്ള ഒരു ഡിസ്ചാർജു് കുഴലിൽ 1 മി മീ മെർക്കുറി മർദത്തിൽ ഹീലിയവും 0.1 മിമീ മർദത്തിൽ നിയോണും നിറച്ചിരിക്കുന്നു. ചുരുക്കുകളുടെ (Bellows) സഹായത്താൽ ശരിക്കും സമാന്തരമാക്കാവുന്ന പ്രതിഫലന പ്ലേറ്റുകളം ട്യൂബിന്റെ അറ്റത്തു് ഘടിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 11.9).



ചിത്രം 11.9

ഹീലിയം നിയോൺ ലേസർ. M—പ്രതിഫലകം, W—കവാടം, B—പുരുതം
RFG-RF ജെനറേറ്റർ, E—ഇലക്ട്രോഡു്

ദർപ്പണങ്ങളെ സമാന്തരമാക്കുന്നതിനു് ചേർത്തിരിക്കുന്ന ചുരുക്കുകളം പല സാങ്കേതിക പ്രശ്നങ്ങളും സൃഷ്ടിക്കുന്നു. ഈ ബുദ്ധിമുട്ടുകളം പരിഹരിക്കുന്നതിനു് ബാഹ്യ പ്രതിഫലകങ്ങളം ഉപയോഗിച്ചാൽ മതിയാകും. പക്ഷെ ബാഹ്യപ്രതിഫലകങ്ങളം ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ കുഴലിന്റെ അറ്റത്തുള്ള ഗ്ലാസ്സുകൊണ്ടോ ക്വാർട്സുകൊണ്ടോ ഉണ്ടാക്കിയിട്ടുള്ള ജാലകങ്ങളിൽ നിന്നുമുള്ള പ്രതിഫലനം കുറയ്ക്കുന്നതിനു വേണ്ട ഉപാധികളം സ്വീകരിക്കേണ്ടതാണു്. ഇതിനുവേണ്ടി ട്യൂബിന്റെ അറ്റങ്ങളം ബ്രൂസ്റ്റർ കോണിൽ വച്ചിട്ടുള്ള സമതലമായ ഗ്ലാസ്സുകൊണ്ടു് അടച്ചിരിക്കുന്നു. മറ്റൊരു പരിഷ്കാരം സമതല പ്രതിഫലങ്ങൾക്കു പകരം ഗോളീയ പ്രതിഫലകങ്ങളം ഉപയോ

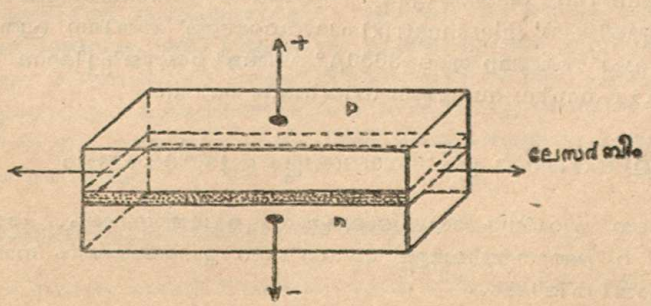
ഗിച്ചുവെന്നുള്ളതാണ്. ഇതിന്റെ ഫലമായി കാര്യക്ഷമത കൂട്ടുകയും ക്രമവല്ലരണം സുഗമമാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. സാധാരണ പ്രതിഫലകങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ദൂരം 100 സെ മീ ആയി പരിമിതപ്പെടുത്തുന്നു. ഏറ്റവും കൂടിയ പ്രതിഫലനീയത ഏകദേശം 99 ശതമാനം ആണ്.

ഹീലിയം—നിയോൺ മിശ്രണ അയോണികാരിയായ (ionizing) ഒരു റേഡിയോ ആവൃത്തി പൊട്ടൻഷ്യലിനു വിധേയമാക്കുന്നതിന്റെ ഫലമായി വളരെ അധികം ഹീലിയം അണുക്കളെ 2^3S എന്ന ഉന്നത ഊർജസ്ഥരത്തിലേക്കു തള്ളി വിടുന്നു.

താമസിയാതെ പ്രസ്തുത ഹീലിയം അണുക്കളും നിയോൺ അണുക്കളുമായി സംഘട്ടനം നടത്തുകയും അവയെ നിമ്നതമസ്ഥരത്തിൽ നിന്നും $2S$ എന്ന ഉച്ചസ്ഥരത്തിലേക്കു ഉയർത്തുകയും ചെയ്യുന്നു. $2S$ സ്ഥരത്തിൽ അണുക്കളും അല്പസമയം സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതുകൊണ്ട് പ്രസ്തുത സ്ഥരത്തിൽ അണുക്കളും കുന്നുകൂടുന്നു. അങ്ങനെ നിയോണിന്റെ $2S$ ഊർജസ്ഥരത്തിൽ തൊട്ടു താഴെയുള്ള $2P$ ഊർജസ്ഥരത്തെ അപേക്ഷിച്ചു വളരെ കൂടുതൽ അണുക്കളും വന്നുചേരുന്നതിന്റെ ഫലമായി സമഷ്ടിവ്യൽക്രമണം നടക്കുകയും ഉത്തേജിത ഉത്സർജനം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. പ്രതിഫലകങ്ങളും പ്രവർത്തനത്തെ പൂർവാധികം തീവ്രമാക്കുന്നു. ഒരു പ്രതിഫലകം അല്പം സുതാര്യമാക്കിയിട്ടുള്ളതാണ്. പ്രസ്തുത പ്രതിഫലകത്തിൽ കൂടി ഫോസ്സംസ്കൃതമായ വികിരണം പുറത്തേക്കു വരുന്നു. പ്രസ്തുത പ്രകാശപുഞ്ജമാകട്ടെ വളരെ നേർത്തതും തീവ്രവും ആയിരിക്കും.

11. അർധചാലക സന്ധി ലേസർ

അർധചാലകങ്ങളുടെ സ്വഭാവം ചാലകങ്ങളുടെയും രോധികളുടെയും (insulator) ഇടയ്ക്കു കിടക്കുന്നു. അർധചാലകവസ്തുക്കൾക്ക് ഒന്നുകിൽ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ വൈദ്യുതി അല്ലെങ്കിൽ ഒരു ദ്വാര വൈദ്യുതി (hole current) ഉണ്ടായിരിക്കും. ഇലക്ട്രോണുകൾ വഴി സംവഹനം നടക്കുന്ന അർധചാലകങ്ങളെ n–ടൈപ്പ് എന്നും ദ്വാരങ്ങൾ വഴി സംവഹനം നടക്കുന്നവയെ p–ടൈപ്പ് എന്നും പറയുന്നു. n–ടൈപ്പും p–ടൈപ്പും തമ്മിൽ ചേരുന്ന സന്ധിക്ക് p–n സന്ധി എന്നു പറയുന്നു. ഒരു അർധചാലക ലേസറിന്റെ ചിത്രം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 11.10).



ചിത്രം 11.10
അർധചാലക സന്ധി ലേസർ

വേണ്ടത്ര ശക്തിയുള്ള ഒരു ബാറ്ററി ഉപയോഗിച്ച് ഇലക്ട്രോണുകളെ n–ടൈപ്പിൽ കൂടി പദാർഥത്തിലേക്ക് കടത്തി വിടുന്നു. വൈദ്യുത പൊട്ടൻഷ്യൽ അവയെ സന്ധിയിലേക്ക് തള്ളിവിടുന്നു; പ്രസ്തുത വൈദ്യുതപൊട്ടൻഷ്യൽ തന്നെ p–ടൈപ്പിലുള്ള ദ്വാരങ്ങളേയും സന്ധിയിലേക്ക് തള്ളിവിടുന്നു. അങ്ങനെ സന്ധിയിൽ ഇലക്ട്രോണുകളും ദ്വാരങ്ങളും കൂട്ടിമുട്ടുകയും ഇലക്ട്രോണിന്റെ ഊർജം ഫോട്ടോണുകളായി ഉത്സർജിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ ഫോട്ടോണുകളും കൂടുതൽ ഊർജമുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളിൽ വന്നടിക്കുകയും അവയെ ഉത്തേജിപ്പിച്ച് ഫോട്ടോണുകളെ ഉത്സർജിക്കുന്നതിനിടയാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. പ്രവർത്തനം കൂടുതൽ തീവ്രമാക്കുന്നതിനു വേണ്ടി സന്ധിയുടെ എതിർവശങ്ങളും സമാന്തരവും പ്രതിഫലനാത്മകവും ആക്കിതീർക്കാം.

അർധ ചാലക ലേസറിനു പമ്പിംഗ് ആവശ്യമില്ല. ഈ ലേസറിന്റെ കാര്യക്ഷമത വളരെ കൂടുതലാണ്. നിർഗമ–വികിരണത്തിന്റെ ആവൃത്തി വ്യത്യാസപ്പെടുത്തുന്നതിനു ചാലകത്തിന്റെ ചേരുവയിൽ മാറ്റം വരുത്തിയാൽ മതിയാകും. ബാറ്ററിയുടെ ശക്തിയാൽ നിർഗമ–ശക്തി നിയന്ത്രിക്കാവുന്നതാണ്.

11.9 ദ്രാവക ലേസറുകൾ

ഖരങ്ങളിൽ ലേസർ പ്രവർത്തനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനു് യാതൊരു കേടുമില്ലാത്ത ഏകാത്മക ക്രിസ്റ്റലുകളും കിട്ടണം. ക്രിസ്റ്റലിലുള്ള അപൂർണത പ്രകീർണനത്തിനു് (scattering) ഇടയാക്കുകയും അങ്ങനെ ഫേസ് സംസക്തമായ പ്രകീർണനത്തിനു് പ്രതിബന്ധമായി നിൽക്കുകയും ചെയ്യും. ദ്രാവകങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ ഒരു ക്രിപ്ത വ്യാപ്തത്തിൽ ആവുന്നത്ര പദാർഥം യാതൊരപൂർണതയും ഇല്ലാതെ കിട്ടുന്നതാണ്. ആവശ്യമുള്ളത്ര വ്യാപ്തത്തിൽ ദ്രാവകം ഉപയോഗിക്കുകയും ചെയ്യാം. തണുപ്പിക്കൽ പ്രക്രിയ വളരെ സുഗമമാക്കാനും കഴിയും. പ്രവർത്തനത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന ദ്രാവകം തന്നെ തണുപ്പിക്കലിനും ഉപയോഗിക്കുവാൻ കഴിയുമെന്നൊരു സവിശേഷതയുമുണ്ട്. ദ്രാവകത്തിന്റെ ഘടകങ്ങളും എളുപ്പത്തിൽ മാറുവാൻ കഴിയും. ബെൻസോഫിനോനിലും (benzophenone) നാഫത്തലീനിലും (naphathalene) ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനു് കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനു് ഒരു 'ഗ്ലാസ് മെട്രിക്സിൻ' (glass matrix) പദാർഥമെടുത്തു് അതിനെ പ്രതിഫലകങ്ങളുടെ ഇടക്ക് വച്ച് മെർക്കുറിയുടെ 3650A° കൊണ്ട് ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നു. നാഫ്തലീൻ 4700A° ഫേസ് സംസക്തമായ വികിരണം നൽകുന്നു.

11.10 ലേസറിന്റെ ഉപയോഗങ്ങളും പ്രയോഗങ്ങളും

ലേസറിനെ പ്രവർധകമായും ദോലകമായും ഉപയോഗിക്കാം. ശാസ്ത്രത്തിലും സാങ്കേതിക വിജ്ഞാനത്തിലുമുള്ള ലേസറിന്റെ ഉപയോഗങ്ങളെ നാലു മൗലിക വിഭാഗങ്ങളായി തിരിക്കാം.

1. അതിതീവ്രമായ ഊർജപുഞ്ജം ഒരു ചെറിയ ഭാഗത്തേയ്ക്ക് പ്രക്ഷേപണം ചെയ്ത് ഉരുക്കുക, വിളക്കുക, ഛിദ്രീകരിക്കുക, ജ്വലിപ്പിക്കുക, നിർദിഷ്ട രാസപ്രവർത്തനം ഉണ്ടാക്കുക മുതലായ പ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക്.

2. പദാർഥങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനും അവയുടെ അവശോഷണ രീതി, പല ആവൃത്തികളിലുള്ള പാരദർശകത (transparency) മുതലായവ പഠിക്കുന്നതിനു്.

3. റഡാറിൽ (Radar) നിന്നും പ്രതിഫലിപ്പിക്കുന്ന സിഗ്നലുകളും ഉപയോഗിച്ചു് ദൂരെയുള്ള വസ്തുക്കളുടെ അകലം, വലുപ്പം, ആകൃതി, വേഗം, സഞ്ചാരദിശ ആദിയായവ മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു്.

4. ഒരു സ്ഥലത്തു നിന്നു് വേറൊരു സ്ഥലത്തേയ്ക്കു് സിഗ്നലുകളും (ശബ്ദം, ചിത്രം മുതലായവ) പ്രേഷണം ചെയ്യുന്നതിനു്.

ലേസർ സാധാരണ പ്രകാശത്തേക്കാളും വളരെ തീവ്രമായിരിക്കുന്നതിനു പുറമെ അതിനെ എളുപ്പത്തിലും കാര്യക്ഷമമായും ഫോക്കസ്സു് ചെയ്യുന്നതിനു കഴിയുന്നു.

ലോഹങ്ങളെ മുറിക്കുന്നതിനും ഉരുക്കുന്നതിനും ഛിദ്രീകരിക്കുന്നതിനും വളരെ ചെറിയ ഭാഗങ്ങളെ കൂട്ടിമുട്ടാതെ യോജിപ്പിക്കുന്നതിനും മറ്റും ലേസർ വളരെ പ്രയോജനകരമാണു്.

വളരെ വേഗത്തിൽ സഞ്ചരിക്കുന്ന വസ്തുക്കളുടെ ചിത്രം വളരെ കുറഞ്ഞ സമയത്തിൽ എടുക്കുന്നതിനും ഒരു വസ്തു ചലിക്കുകയോ ഉരുക്കുകയോ പൊട്ടുകയോ ചെയ്യുന്ന നിമിഷത്തിലെ ചിത്രം എടുക്കുന്നതിനും ലേസർ ജ്വാല കഴിവുറ്റതാണു്. അതിതീവ്രവും സംഗ്രഹിതവുമായ ഊർജപുഞ്ജം ശസ്ത്രക്രിയയിൽ രോഗം ബാധിച്ച ഭാഗത്തുള്ള കോശത്തെ നീക്കുന്നതിനും വിട്ടുപോന്ന ദൃഷ്ടിപടലത്തെ (Retina) അതിന്റെ യഥാസ്ഥാനത്തു് പുനഃസ്ഥാപിക്കുന്നതിനും ഉപയുക്തമാണു്.

ഇത്രയും ഉപയോഗങ്ങളും പൊതുവിൽ കണ്ടശേഷം ഇനി പല ശാഖകളിലുള്ള ഉപയോഗങ്ങളും പ്രത്യേകം പരിഗണിക്കാം.

രസതന്ത്രത്തിലുള്ള ഉപയോഗങ്ങൾ

ഭംഗിയായി ഫോക്കസ്സു് ചെയ്യാവുന്നതും ഏകവർണത്തോടു കൂടിയതുമായ ലേസർ വികിരണം തന്മാത്രാ—ഘടന, രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ സ്വഭാവം ആദിയായവ പഠിക്കുന്നതിനു് അത്യുത്തമമാണു്. വളരെയധികം രാസപ്രവർത്തനങ്ങളും നടത്തുന്നതിനു് കഴിവുള്ള ഒരു മിശ്രത്തിൽ ഏതെങ്കിലും ഒരു പ്രത്യേക രാസപ്രവർത്തനം മാത്രം തിരഞ്ഞെടുത്തു നടത്തുവാൻ ലേസറിനു കഴിയും. ഒരു വാതക മിശ്രത്തിൽ ഏതെങ്കിലും ഒരു വാതകത്തിൽ മറ്റു വാതകങ്ങളെ ബാധിക്കാതെയും യൗഗികങ്ങളിൽ ഒരു കൂട്ടം തന്മാത്രകളിൽ മറ്റവയെ ബാധിക്കാതെയും പ്രവർത്തിക്കുവാൻ ലേസറിനു് കഴിവുണ്ടു്.

സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിലെ ഉപയോഗങ്ങൾ

അതിതീവ്രമായ ലേസർ വികിരണം രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ ഉത്തേജിത—വികിരണമായി ഉപയോഗിക്കുന്നതു് വളരെ പ്രയോജനകരമാണു്. ഉത്തേജിത രാമൻ ഉൽസർജനം ഉപയോഗിച്ചു് ആവൃത്തി വളരെ കുറഞ്ഞ ലേസർ കിരണങ്ങളും ഉണ്ടാക്കുവാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ടു്.

ബഹിരാകാശത്തിലെ ഉപയോഗങ്ങൾ

ബഹിരാകാശ സഞ്ചാരത്തിന് ലേസർ പുതിയ ചക്രവാളങ്ങൾ തുറന്നു കാണിക്കുന്നു. പരിപൂർണമായി സമാന്തരമായിട്ടുള്ള ലേസർ വികിരണം ബഹിരാകാശത്തേക്കു ഫോക്കസ്സ് ചെയ്താൽ അതു് തീവ്രതക്കു് സാരമായ കുറവു തട്ടാതെ സഞ്ചരിച്ചു കൊണ്ടേയിരിക്കും. വിഭംഗന (diffraction) ത്തിന്റെ ഫലമായി ലേസർ പുഞ്ജത്തിനു് അൽപം വീതി കൂടുതലുണ്ടാകും.

ശക്തി പ്രേഷണത്തിനു്

ലേസറിനെ, ശക്തിനഷ്ടം തുലോം കുറവായ ഒരു ശക്തി പ്രേഷണലൈനായി പരിഗണിക്കാം. ഫോക്കസ്സ് ചെയ്യുന്നതിനുള്ള ലെൻസുകളും ഇടക്കിടെ ആവശ്യത്തിനു ചക്കുകയും അന്തരീക്ഷത്തിൽ കുഴപ്പങ്ങളും ഇല്ലാതിരിക്കുകയും ചെയ്താൽ 20 മൈലിൽ 0.05 ശതമാനം മാത്രം നഷ്ടത്തിൽ, പവർ, പ്രേഷണം ചെയ്യുവാൻ കഴിയും.

ഉപഗ്രഹങ്ങളെ നിയന്ത്രിക്കുന്നതിനു്

ലേസർ വികിരണത്തിനു് ഒരു ചതുരശ്ര സെ മീ. വലിയ ഒരു മർദ്ദം പ്രയോഗിക്കുവാൻ കഴിയും. ഉപഗ്രഹങ്ങളുടെ വേഗത കുറയുകയും അവ ഭൂമിയിലേക്കു് വലിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുമ്പോൾ ഭൂമിയിൽ നിന്നു് ഒരു ലേസർ പുഞ്ജം പ്രക്ഷേപിച്ചു് അതിനെ അതിന്റെ ആരം—കക്ഷ്യയിലേക്കു് തള്ളിവിടുന്നതിനു സാധിക്കുന്നു.

ഗ്രഹങ്ങൾ തമ്മിൽ ബന്ധം സ്ഥാപിക്കുന്നതിനു്

ഒരു ഗ്രഹത്തിൽ പോയി തിരിച്ചുവരുവാൻ തക്ക തീവ്രമായ പ്രകാശ സിഗ്നലുകൾ അയക്കുവാൻ ലേസറിനു കഴിയും. നക്ഷത്രങ്ങളിലേക്കു് പോലും അയക്കുവാൻ പറ്റിയ തീവ്രത ലേസറിനുണ്ടത്രെ.

റഡാറിൽ

റഡാറിൽ ലേസർ വികിരണം വളരെ പ്രയോജനകരമായി ഉപയോഗിക്കാം. റഡാർ ഉപയോഗിച്ചു് ഭൂമിയിൽ നിന്നു് ദൂരെയുള്ള വസ്തുക്കളുടെ അകലം, വേഗം, സഞ്ചാരദിശ, വലുപ്പം, ആകൃതി, ഉപരിതലത്തിന്റെ പ്രത്യേകതകൾ ഇവയെല്ലാം മനസ്സിലാക്കുവാൻ കഴിയുന്നു. മൈക്രോതരംഗ റഡാറുകൾ ഫലപ്രദമല്ലാത്തവണ്ണം അകലെയുള്ള വസ്തുക്കളിൽ നിന്നും നിർണയിക്കാവുന്ന പ്രതിഫലനം ഉണ്ടാക്കുവാൻ ലേസർ വികിരണം ഉപയോഗിക്കുന്ന റഡാറുകൾക്കു് കഴിയുന്നു. വസ്തുവിന്റെ വേഗവും മറ്റും ലേസർ ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ കൂടുതൽ കൃത്യമായി കിട്ടുന്നു.

പ്രകാശവേഗം

ലേസർ ഉപയോഗിച്ചു് പ്രകാശത്തിന്റെ വേഗം കൃത്യമായി നിർണയിക്കാൻ കഴിയും. പ്രകാശത്തിന്റെ വേഗം ഒരു സ്ഥിരാങ്കമാണോ എന്നു പരീക്ഷിക്കുന്നതിനും ലേസറുപയോഗിക്കാം. അതു് സ്ഥിരാങ്കം തന്നെയാണെന്നു് കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

ആശയ വിനിമയത്തിനു്

പ്രകാശമുപയോഗിച്ചു് ശബ്ദത്തെ ഒരു സ്ഥലത്തു നിന്നു് മറെറാരു സ്ഥലത്തേയ്ക്കു് പ്രേഷണം ചെയ്യാം. എന്നാൽ ലേസറുപയോഗിച്ചു് അനേകായിരം ശബ്ദങ്ങളെ ഒരേ സമയത്തു തന്നെ പ്രേഷണം ചെയ്യാം. പ്രകാശതരംഗങ്ങളെ സിഗ്നലുകൾകൊണ്ടു് മോഡുലനം ചെയ്യുന്നതിനുള്ള സാങ്കേതിക ഉപാധി ലേസർ പ്രദാനം ചെയ്യുന്നു. ലേസറിന്റെ ഉപയോഗങ്ങളിൽ പരമപ്രധാനമായ ഒന്നാണു് ആശയ വിനിമയത്തിനുള്ള അസാമാന്യമായ കഴിവു്.

11.11 മേസർ*

മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിൽ ഉത്തേജിത ഉത്സർജനം വഴി വികിരണത്തെ പ്രവർധകമാക്കുന്ന ഉപാധിക്കാണു് MASER എന്നു പറയുന്നതു്. മേസറിലും ലേസറിലും അന്തർവേധിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രവർത്തനതത്ത്വങ്ങൾ ഒന്നുതന്നെയാകയാൽ അവ ഇവിടെ ആവർത്തിക്കുന്നില്ല. 1954-ൽ ടൗൺസു് എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞന്റെ നേതൃത്വത്തിലുള്ള സംഘം ഉത്തേജിത-ഉത്സർജനം വഴി ഫേസു് സംസക്തവും തീവ്രവുമായ ഒരു വികിരണം മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലുണ്ടാക്കി. അതാണു് ആദ്യത്തെ മേസർ.

പരമ്പരാഗതമായ ക്ലിസ്ട്രോൺ (klystron) തുടങ്ങിയ മൈക്രോതരംഗ പ്രവർധകങ്ങളിലും ദോലകങ്ങളിലും ഒരു പ്രത്യാവർതി (alternating) വിദ്യുത്-കാന്തിക ക്ഷേത്രവും ഇലക്ട്രോണുകളും തമ്മിൽ പരസ്പരപ്രവർത്തനം നടക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോണുകൾ ശരിയായ ഫേസിൽ ആയിരുന്നാൽ മാത്രമേ പരസ്പരപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായി ഊർജവികിരണം ഉണ്ടാകുകയുള്ളു. ആയതിലേക്കു് ഇലക്ട്രോണിന്റെ വേഗം കുറക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

മേസറിലാകട്ടെ, അനുയോജ്യമായ ഒരു പദാർഥത്തെ ഉത്തേജിപ്പിച്ചു്, അതിന്റെ ഏതെങ്കിലും ഒരു ഉന്നത ഊർജസ്തരത്തിൽ, താഴെയുള്ള ഒരു ഊർജസ്തരത്തിലുള്ളതിൽ കൂടുതൽ അണുക്കളെ ഉണ്ടാക്കുന്നു. ആപതിത വികിരണം സംക്രമണസാധ്യതയെ വർധിപ്പിക്കുന്നു. തൽഫലമായി ആപതിത വികിരണത്തോടു് വ്യക്തമായ ഫേസു് ബന്ധമുള്ള വികിരണങ്ങളെ തന്മാത്രകൾ ഉത്സർജിക്കുന്നു. ഈ പ്രക്രിയക്കത്രേ ഉത്തേജിത ഉത്സർജനം എന്നു പറയുന്നതു്. പ്രസ്തുത പ്രവർത്തനം മൈക്രോതരംഗക്ഷേത്രത്തിൽ നടക്കുമ്പോൾ മേസർ എന്നു പറയുന്ന പ്രതിഭാസം ഉണ്ടാകുന്നു.

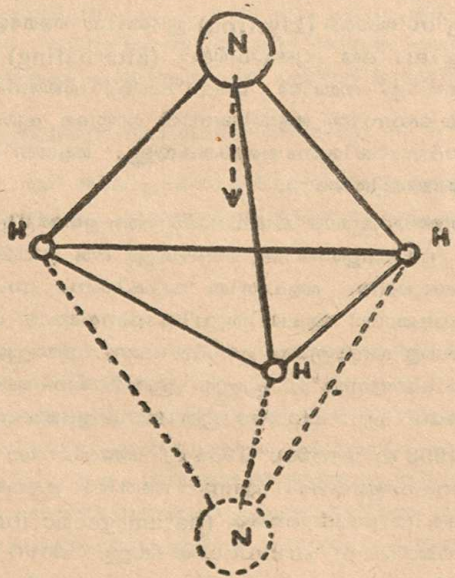
വെബർ (Weber) 1953 ലും ടൗൺസു് 1954 ലും അമോണിയ വാതകം ഉപയോഗിച്ചു് ആദ്യത്തെ മേസറുകൾ ഉണ്ടാക്കി. മൂന്നോ അതിൽ കൂടുതലോ ഊർജസ്തരങ്ങളോടു കൂടിയ പരാകാന്തകീയ അയോണുകൾ (paramagnetic ions) ഉപയോഗിച്ചു് അനുസ്യൂതമായി പ്രവർത്തിക്കുന്ന ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള മേസർ നിർമിക്കാമെന്നു് ബ്ലൂംബർഗൻ (Bloembergen) പണ്ടേ കാണിച്ചു. സ്കോവിൽ (Scovil), ഫെഹർ (Feher), സീഡൽ (Seidel) ഇവർ ഇമ്മാതിരിയൊരു പ്രവർധകം നിർമിച്ചു. 1959ൽ ഡിഗ്രേസ്സി (Degrasse) യും കൂട്ടരും ചേർന്നു് സഞ്ചാര തരംഗ മേസർ (travelling wave maser) ഉണ്ടാക്കി. സഞ്ചാര തരംഗ മേസറുകൾ ബഹിരാകാശ ആശയ വിനി

* Microwave Amplification by Stimulated emission of Radiation എന്നതിന്റെ ചുരുക്കപ്പേരു്.

മയത്തിനും, റഡാറിലും, റേഡിയോ ടെലസ്ക്കോപ്പിലും മറ്റും സർവ സാധാരണമായി ഉപയോഗിച്ചുവരുന്നു. രണ്ടു തരത്തിലായ ഉത്തേജനങ്ങളാണ് ഉള്ളത്. (i) അനുസ്യൂതമായ ഉത്തേജിപ്പിക്കൽ—അമോണിയാ മേസർ ഇതിനുദാഹരണമാണ്. (ii) ഇടവിട്ടുള്ള ഉത്തേജിപ്പിക്കൽ—മൂന്ന് ഊർജ സ്തരങ്ങളുള്ള ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള മേസറുകളും ഈ വിഭാഗത്തിൽപ്പെടുന്നു.

11.12. വാതകമേസറുകൾ:— അമോണിയാ മേസർ

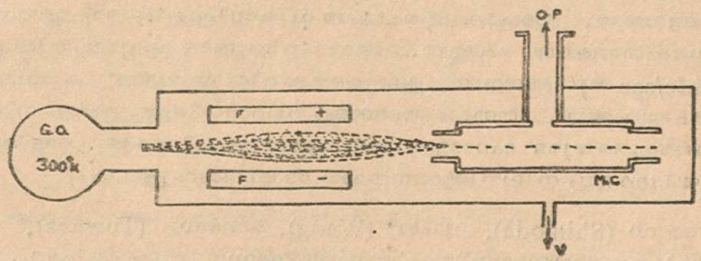
മീല്ലിമീറ്റർ കണക്കിൽ തരംഗ ദൈർഘ്യമുള്ള തീവ്രമായ ഒരു വികിരണത്തെ പ്രദാനം ചെയ്യുന്ന ഒരു സംവിധാനം നിർമിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗങ്ങളും ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ ആരാഞ്ഞു കൊണ്ടിരുന്നു. ഈ തരംഗ മേഖലയിൽ അമോണിയാ തന്മാത്രകളും തീവ്രമായ സ്പെക്ട്രരേഖകളും നൽകുന്നുവെന്നവർ കണ്ടുപിടിച്ചു. പക്ഷെ അത്തരം വികിരണത്തെ ഫലപ്രദമായി കൈകാര്യം ചെയ്യുന്നതിനാവശ്യമായ സാങ്കേതിക വിജ്ഞാനം അന്നു കൈവന്നിരുന്നില്ല. അമോണിയാ തന്മാത്രകളും പിരമിഡിന്റെ ആകൃതിയിലുള്ളതും സിമട്രിക് ടോപ്പ വിഭാഗത്തിൽ പെടുന്നവയുമാണ്. തന്മാത്രയുടെ ഘടന ചിത്രം 11.11 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. അമോണിയാ തന്മാത്രയിലെ നൈട്രജൻ അണു



ചിത്രം 11.11

വിനു് വ്യൽക്രമണം നടത്താമെന്നും വ്യൽക്രമണ ആവൃത്തി ഏതാണ്ട് 24000 Mc/sec (തരംഗ ദൈർഘ്യം 1.3 സെ മീ) ആണെന്നും കാണുകയുണ്ടായി. വ്യൽക്രമണത്തിന്റെ ഫലമായി അമോണിയായുടെ ഏറ്റവും താഴ്ന്ന ഊർജസ്തരം രണ്ടു ഊർജസ്തരങ്ങളായി വിഭേദിക്കപ്പെടുന്നു.

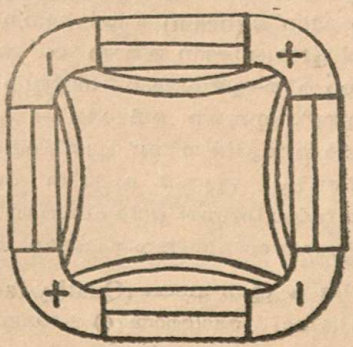
നമ്മെ അഭിമുഖീകരിക്കുന്ന പ്രധാന പ്രശ്നം, സമഷ്ടിവ്യൽക്രമണം സാധിച്ച് ഉയർന്ന ഒരു ഊർജസ്ഥരത്തിൽ താഴെയുള്ള ഊർജസ്ഥരത്തെക്കാൾ കൂടുതൽ തന്മാത്രകളെ ഉണ്ടാക്കുകയെന്നുള്ളതാണ്. അമോണിയ തന്മാത്രകളെ ഒരു വിദ്യുത് ക്ഷേത്രത്തിൽ വസ്തുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായി ഉയർന്ന ഊർജസ്ഥരത്തിന്റെ ഊർജം കൂട്ടുകയും താഴ്ന്ന ഊർജസ്ഥരത്തിന്റെ ഊർജം കുറയുകയും ചെയ്യുന്നു. തൽഫലമായി പ്രസ്തുത ഊർജസ്ഥരങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അകലം വർധിക്കുന്നു. അനുയോജ്യമായ ഒരു വൈദ്യുതക്ഷേത്രം ഊർജസ്ഥരങ്ങളെ അകറ്റുന്നതിനു പുറമേ തന്മാത്രകളെ ഫോക്കസ്സ് ചെയ്യുന്നുമുണ്ട്. ഒരു അമോണിയാ മേസറിന്റെ ഭാഗങ്ങൾ ചിത്രം 11.12-ൽ കാണി



ചിത്രം 11.12

അമോണിയാ മേസർ Go-ഗ്യാസ് ഓവൻ F-ഫോക്കസർ V-ശൂന്യപ്പമ്പ്; Mc-മൈക്രോതരംഗക്യാവിറ്റി op-ഔട്പുട്

ച്ചിരിക്കുന്നു. ചൂടുള്ള അമോണിയാവാതകത്തെ സമ്മർദ്ദ വ്യത്യാസത്താൽ ഒരു ഫോക്കസ്സറിലേയ്ക്ക് കടത്തിവിടുന്നു. തന്മാത്രകളെ ഒരു വൈദ്യുതക്ഷേത്രത്തിനു വിധേയമാക്കിയാണ് ഫോക്കസ്സ് ചെയ്യുന്നത്. ഊർജം കൂടിയ തന്മാത്രകൾ സിലിണ്ടറിന്റെ അക്ഷത്തിൽ കൂടി ഫോക്കസ്സ് ചെയ്യപ്പെട്ട് അനുനാദ ക്യാവിറ്റിയിലേയ്ക്കു പ്രവേശിക്കുന്നു. എന്നാൽ ഊർജം കുറഞ്ഞ തന്മാത്രകളാകട്ടെ സിലിണ്ടറിന്റെ വശങ്ങളിലേയ്ക്കു



ചിത്രം 11.13

ഫോക്കസ്സറിന്റെ കുറുന്തല.

വലിക്കപ്പെടുന്നു. തൽഫലമായി ഊർജം കൂടിയ തന്മാത്രകൾ മാത്രമേ മൈക്രോതരംഗ കാവിറ്റിയിൽ പ്രവേശിച്ച് പ്രവർധ പ്രക്രിയയിൽ ഏർപ്പെടുന്നുള്ളൂ. ഫോക്കസ്സറിന്റെ ഒരു ക്രമീകരണരൂപം ചിത്രം 11.13-ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

അനുനാദ കാവിറ്റിയിൽ ഊർജം കൂടിയ തന്മാത്രകൾ അധികമാവുമ്പോൾ പ്രസ്തുത കാവിറ്റി മേസർ പ്രവർത്തനത്തിനൊരുങ്ങിക്കഴിഞ്ഞു. ഊർജം നിറഞ്ഞു നിൽക്കുന്ന ഈ മൈക്രോതരംഗ കാവിറ്റിയിൽ ഈയവസരത്തിൽ പ്രവേശിക്കുന്ന ഏകദേശം 24000 Mc/scc (കൃത്യമായി പറഞ്ഞാൽ 23 870 Mc/sec) ആവൃത്തിയുള്ള ഒരു ഫോട്ടോൺ പെട്ടെന്ന് അതേ ആവൃത്തിയുള്ള മറ്റൊരു ഫോട്ടോണിനെ തട്ടിപ്പുറത്തുകൊണ്ടുവരുന്നു. ഈ പ്രക്രിയ പെട്ടെന്നു വികസിക്കുകയും തൽഫലമായി പ്രവർധനം സാധിതമാകുകയും ചെയ്യുന്നു. അമോണിയായുടെ ആവൃത്തിയിൽ (അതായത് 23870 Mc/sec ൽ) അനുനാദം ഉണ്ടാകത്തക്കരീതിയിലാണ് ക്യാവിറ്റി സംവിധാനം ചെയ്തിട്ടുള്ളത്. തന്മൂലം അനുനാദകാവിറ്റിയിലുള്ള ഊർജം നിറഞ്ഞു നിൽക്കുന്ന വാതകത്തിലൂടെ ഫോട്ടോണിനെ മുമ്പോട്ടും പിറകോട്ടും ഓടിക്കുന്നതിന്റെ ഫലമായി ശക്തവും നിലനിൽക്കുന്നതുമായ ദോലനങ്ങൾ ഉണ്ടാകും.

ഷിമോഡ (Shimoda), വാംഗ് (Wang), ടൗൺസ് (Townes), ഗോർഡൺ (Gordon) മുതലായവരാണ് അമോണിയാ മേസർ കണ്ടുപിടിച്ചത്. ഫോക്കസ്സ് ചെയ്യുന്ന ഇലക്ട്രോഡുകളുടെ മദ്ധ്യ അക്ഷത്തിൽ നിന്നുമുള്ള ദൂരം കൂടുന്നതനുസരിച്ച് (അതായത് വശങ്ങളിലേക്കടുക്കുമ്പോൾ) വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിന്റെ തീവ്രത കൂടുന്നു. ഒരു തന്മാത്രയിന്മേൽ പ്രയോഗിക്കപ്പെടുന്ന ബലം, $f = -\frac{\partial w}{\partial r}$ എന്ന സമീകരണ പ്രകാരം അക്ഷത്തിൽ നിന്നുമുള്ള ദൂരമനുസരിച്ച് മാറുന്നതുകൊണ്ടും ഉയർന്ന സ്ഥിതിയിലുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ഊർജം വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിന്റെ തീവ്രത കൂടുന്നതനുസരിച്ച് വർദ്ധിക്കുന്നതുകൊണ്ടും പ്രസ്തുത തന്മാത്രകളെ ഫോക്കസ്സറിന്റെ മദ്ധ്യത്തിലേക്ക് ഫോക്കസ്സ് ചെയ്യപ്പെടുന്നു. അതേ സമയം ഊർജം കുറഞ്ഞ തന്മാത്രകളാകട്ടെ ഫോക്കസ്സറിന്റെ മദ്ധ്യഭാഗത്തു നിന്നും വശങ്ങളിലേക്ക് തള്ളപ്പെടുന്നു. ഊർജം കൂടിയ തന്മാത്രകൾ ഒരു ഒതുങ്ങിയ പുഞ്ജ (beam) മായി അനുനാദകാവിറ്റിയിൽ പ്രവേശിക്കുന്നു. കാവിറ്റിയിൽ പ്രവേശിക്കുന്ന തന്മാത്രകൾ, അവിടെയുള്ള താപ വികിരണത്തിന്റെ ഫലമായി പ്രേരിത-ഉൽസർജനം നടത്തുന്നതിന് പെരുതെങ്കിലും ക്ലിപ്തമായ ഒരു സാദ്ധ്യതയുണ്ട്. ഇങ്ങനെ ഉൽസർജിക്കപ്പെടുന്ന വികിരണം മൈക്രോതരംഗ കാവിറ്റിയുടെ വശങ്ങളിൽ നിന്ന് പ്രതിഫലിപ്പിക്കപ്പെടുകയും അവ മറ്റു തന്മാത്രകളിൽ പ്രവർത്തിച്ച് കൂടുതൽ പ്രേരിത സംക്രമണങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പ്രക്രിയ വർദ്ധിക്കുന്നതിന്റെ ഫലമായി ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം കൂടുതൽ തീവ്രമാകുന്നു. അങ്ങനെ ദോലനങ്ങൾ പെട്ടെന്നു ശക്തമാകുന്നു.

അനുനാദകാവിറ്റിയുടെ ഗുണഘടകം (Quality factor) (Q) കൂടുതലാണെങ്കിൽ ശക്തിനഷ്ടം കുറഞ്ഞിരിക്കും. മോശമായ (Q കുറവായ) ഒരു കാവിറ്റി r. f. ഊർജത്തിന്റെ ഒരു ഭാഗത്തെ മാത്രമേ പ്രതിഫലിപ്പിക്കുകയുള്ളൂ. അപ്പോൾ ശക്തവും നിലനിൽക്കുന്നതുമായ ദോലനങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നതിന് കൂടുതൽ തന്മാത്രകൾ ആവശ്യമായിത്തീരും. മാത്രമല്ല തന്മാത്രാ-സംക്രമണങ്ങൾ ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നതിന് കാവി

റഠിയിലുള്ള റേഡിയോ (r. f.) വൈദ്യുത ക്ഷേത്രം അനുയോജ്യമായ വിധത്തിൽ അടിവിന്യസ്സവുമായിരിക്കണം.

വാതക തന്മാത്രകൾക്ക് r. f. വൈദ്യുത ക്ഷേത്രവുമായി കൂടുതൽ സമയം പരസ്പര പ്രവർത്തനം നടത്തുന്നതിനുള്ള സൗകര്യം കിട്ടുന്നതിനു വേണ്ടി നീളം കൂടിയതും ഇടുങ്ങിയതുമായ ഒരു കാവിറ്റിയാണ് ഉത്തമം. അതായത് കാവിറ്റിയുടെ സെൻസിറ്റിവിറ്റി $\frac{QL}{A}$ (L നീളവും A ഛേദിന്നതല വിസ്തീർണവുമാണ്) കൂടുതലായിരിക്കണം.

ദോലന ആവൃത്തി അമോണിയാ തന്മാത്രയുടെ സ്വതസ്സിദ്ധമായ ആവൃത്തിക്കു തുല്യമായതുകൊണ്ട് അത് അനിതര സാധാരണമായ സ്ഥിരത നിലനിർത്തുന്നു. സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ വീതി വളരെ കുറവായതുകൊണ്ട് ഒരു പ്രവർധകമെന്ന നിലയിൽ മേസറിനുള്ള ഉപയോഗങ്ങളും വളരെ കൂടുതലായിട്ടില്ല. പക്ഷെ മേസർ പ്രവർധകത്തിലുള്ള ഒച്ച വളരെ കുറവാണെന്നൊരു മെച്ചമുണ്ട്.

നിർഗമ വികിരണത്തിന്റെ ശക്തി ഒരു സെക്കൻറിൽ അനുനാദകാവിറ്റിയിൽ പ്രവേശിക്കുന്ന തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.

മേസർ പ്രവർത്തനത്തിനു സംഘടിപ്പിക്കേണ്ട മൂന്നു പ്രധാന ഘടകങ്ങളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയാണ്.

(i) നമുക്കു വേണ്ട ആവൃത്തിയിൽ ശക്തമായി വികിരണത്തെ ഉത്സർജനം ചെയ്യുന്ന ഒരു പദാർഥത്തെ കണ്ടു പിടിക്കുക (അമോണിയാ മേസറിൽ അമോണിയ തന്മാത്രകൾ 24000 Mc/sec ൽ ഉത്സർജനം നടത്തുന്നു).

(ii) അണുക്കളുടെ സമഷ്ടിവ്യൽക്രമണം സാധിക്കുന്നതിനും അങ്ങനെ ഉത്തേജിത ഉത്സർജനത്തെ അവശോഷണത്തിക്കാൾ ഏറെ ശക്തമാക്കുന്നതിനും കഴിയുക (അമോണിയ മേസറിൽ ഊർജം കുറഞ്ഞ തന്മാത്രകളെ കൂടിയവയിൽ നിന്നും വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിന്റെ സഹായത്താൽ അകറ്റി ഇതു സാധിക്കുന്നു).

(iii) പ്രവർത്തനം കൂടുതൽ തീവ്രമാക്കുക (അമോണിയാ മേസറിൽ ഒരു അനുനാദ കാവിറ്റിയുടെ സഹായത്താൽ പ്രവർത്തനം പ്രവർധകമാക്കുന്നു).

11.13 ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള മേസറുകൾ

(a) ദ്വി–സ്ഥര ഖരമേസറുകൾ

പരാകാന്തിക ക്രിസ്റ്റലുകൾ (paramagnetic crystals) ഉപയോഗിച്ച് ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള മേസറുകൾ നിർമിക്കാവുന്നതാണ്. ഖരമേസറുകളുടെ പ്രവർത്തനം വാതക മേസറുകളേതിനെക്കാൾ കൂടുതൽ സങ്കീർണമാണ്. ഒരു ദ്വി–സ്ഥരമേസറിൽ രണ്ട് ഊർജസ്ഥരങ്ങളാണുണ്ടാവുക. രണ്ടിൽ കൂടുതൽ ഊർജസ്ഥരങ്ങളുള്ള ക്രിസ്റ്റലുകളുടെ കാര്യത്തിൽ രണ്ടു സ്ഥരങ്ങൾ മാത്രമേ ഉപയോഗപ്രദമായിരിക്കുകയുള്ളൂ. അധികമുള്ള ഊർജസ്ഥരങ്ങൾ, ലഭ്യമായ ഇലക്ട്രോൺ സ്പിന്നുകൾ മുഴുവൻ ഫലപ്രദമായ പ്രവർധനത്തിനുപയോഗിക്കുന്നതിനു പ്രതിബന്ധമായി നില്ക്കുന്നു. കൂടാതെ അവ അനുനാദ സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ വീതി കൂട്ടുന്നതിനും കാരണമാകുന്നു. ഉപയോഗിക്കുന്ന രണ്ടു ഊർജസ്ഥര

ങ്ങളിൽ, ശക്തമായ ഒരു കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിന്റെ ദിശക്ക് സമാന്തരമോ പ്രതിസമാന്തരമോ ആയ ചക്രണങ്ങളോട് കൂടിയ സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണുകൾ (free electrons) ആണ് സാധാരണയുണ്ടാവുക. ഫെഹറും (Feher) കൂട്ടരും ചെസ്റ്ററും (Chester) കൂട്ടരും മഗ്നീഷ്യം ഓക്സൈഡ്, സിലിക്കോൺ ഓക്സൈഡ് എന്നിവയാണ് ദ്വി–സ്ഥര മേസറിൽ ഉപയോഗിച്ചത്.

പ്രവർധനമോ ദോലനമോ ഉണ്ടാകുന്നതിന് സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം അനിവാര്യമാണ്, സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം സുസാധ്യമാകുന്നതിന് മൂന്ന് പദ്ധതികളാണ് നിർദ്ദേശിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളത്.

(i) 180° യിലുള്ള പംസ് വ്യൽക്രമണം

(ii) അഡയബാററിക് (adiabatic) കാന്തിക വ്യൽക്രമണം

(iii) പെട്ടെന്നുള്ള ക്ഷേത്ര ഉൽക്രമണം (field reversal) കൊണ്ടുള്ള സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം.

ദ്വി–സ്ഥര പ്രവർധകം ഇടമുറിഞ്ഞാണ് പ്രവർത്തിക്കുന്നത്. സമഷ്ടിവ്യൽക്രമണം സാധിച്ചു കഴിഞ്ഞാൽ ഊർജസ്ഥരങ്ങളിലുള്ള അണുക്കളെ സംതുലിതാവസ്ഥയിലേക്ക് കൊണ്ടു വരുന്നതിന് മൂന്ന് പ്രക്രിയകളും പരസ്പരം മത്സരിക്കുന്നു. പ്രേരിത ഉൽസർജനം, ചക്രണ–ജാലിക വിശ്രാന്തി (spin lattice relaxation), സ്വത: ഉൽസർജനം ഇവയാണ് ആ മൂന്ന് പ്രക്രിയകളും ഇവയിൽ സ്വത: ഉൽസർജനം പ്രവർധകത്തിൽ ഒച്ച ഉണ്ടാക്കുന്നതിനെ ഉപകരിക്കൂ. അതു അവഗണിക്കാം. മറ്റു രണ്ടു ഘടകങ്ങളുടെ പ്രവർത്തനം കൊണ്ട് സ്ഥിരമായ നിർഗമം വളരെ നേരിയ ഒരു സമയത്തേക്ക് മാത്രമെ ഉണ്ടാകുന്നുള്ളൂ. ഈ സമയം കഴിഞ്ഞാൽ ക്രിസ്റ്റലിനെ അതിന്റെ പ്രസാമാന്യ വിതരത്തിലേക്ക് വേഗത്തിൽ തിരിച്ചു വിടുന്നതു പ്രയോജനകരമായിരിക്കും. അങ്ങനെയെങ്കിൽ വ്യൽക്രമണത്തിന്റെയും പ്രവർധനത്തിന്റെയും പുനരാവർത്തന നിരക്ക് വളരെ കൂടിയിരിക്കും. പക്ഷെ സമതുലിതാവസ്ഥയിലേക്കുള്ള ഈ തിരിച്ചുപോക്കിന് പ്രവർത്തന സമയത്തെ അപേക്ഷിച്ച് വളരെ കൂടുതൽ സമയം എടുക്കുന്നതായി കാണുന്നു. പ്രവർധനം കഴിഞ്ഞയുടനെ തന്നെ ക്രിസ്റ്റലിനെ കിരണനം ചെയ്ത് ഈ സമയം കുറക്കുവാൻ കഴിയുന്നതാണ്.

ദ്വി–സ്ഥര മേസറിനെ ഒരു പ്രായോഗിക പ്രവർധകമായി പ്രവർത്തിപ്പിക്കുക ബുദ്ധിമുട്ടാണ്. നിർഗമവികിരണം പംസുകളാണെന്നു മാത്രമല്ല, പ്രവർത്തന സമയം സംതുലിതാവസ്ഥ പുന: പ്രാപിക്കുന്നതിനുള്ള സമയത്തെക്കാളും വളരെ കുറവുമാണ്. ഒരു പ്രവർധകമെന്ന നിലയിൽ ദ്വി–സ്ഥരമേസറിനുള്ള സാധ്യതകളും മില്ലിമീറ്ററും അതിൽ കുറഞ്ഞതുമായ തരംഗദൈർഘ്യ മേഖലയിൽ ഒതുങ്ങി നിൽക്കുന്നു. ഇവിടെ ത്രി–സ്ഥര മേസറുകളും അത്ര പ്രായോഗികമല്ലാത്തതു കൊണ്ടാണ് ദ്വി–സ്ഥര മേസറുകൾക്ക് ഒരു സ്ഥാനമുള്ളതു.

പംസുകളുടെ ഉച്ച തീവ്രത താരതമ്യേന കൂടുതലായിരിക്കുമെന്നുള്ള ഒരു സവിശേഷത ദ്വി–സ്ഥരമേസറുകൾക്കുണ്ട്.

11.14. ത്രി–സ്ഥര കാവിററി മേസർ

1956 ൽ ബ്ലംബർഗൻ എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ താത്വികമായി മൂന്ന് ഊർജസ്ഥരങ്ങളോട് കൂടിയ ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള മേസർ നിർദ്ദേശിച്ചു. 0.5% ഗഡോലിനം അടങ്ങി

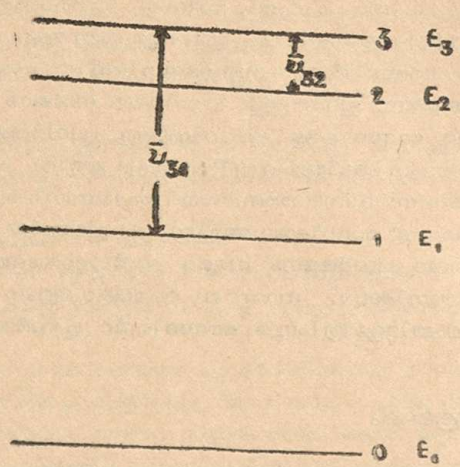
യിരിക്കുന്ന ലന്താനം ഈതയിൽ സംഫേറേ (lantharum ethyl sulphate) ക്രിസ്റ്റൽ ഉപയോഗിച്ച് സ്റ്റോവിൽ, ഫെഹർ, സീഡൽ ഇവർ ആദ്യത്തെ ത്രി-സ്പര മേസർ ഉണ്ടാക്കി. പിന്നീട് വളരെയധികം ത്രി-സ്പര മേസറുകളും പലതും പ്രവർത്തിപ്പിച്ചു തുടങ്ങി. ത്രി-സ്പര മേസറിൽ ദ്വി-സ്പര മേസറിനെ അപേക്ഷിച്ച് ഒച്ച കുറവാണ്. കാരണം ദ്വി-സ്പര മേസർ ഇടവിട്ടുള്ള പംസുകളം നൽകുന്ന ഒരു പ്രവർധകമാണ്. എന്നാൽ ത്രി-സ്പര മേസറാകട്ടെ ഇടമുറിയാതെ പ്രവർത്തിക്കുന്ന ഒരു പ്രവർധകമാണ്. മൈക്രോതരംഗ അഭിഗ്രാഹി (Receiver) കളിൽ പൂർവ പ്രവർധകമായിട്ട് ത്രി-സ്പര മേസറുകളം സർവസാധാരണയായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ത്രി-സ്പര മേസറിനു ഒച്ച കുറവായതു കൊണ്ട് റേഡിയോ അഭിഗ്രാഹി തുടങ്ങിയ മൈക്രോതരംഗ ഉപകരണങ്ങളിൽ ഇതിന്റെ പ്രവർത്തനം വളരെ മേന്മയുള്ളതാണ്. ത്രി-സ്പരഖര മേസർ റഡാറിലും ഉപയോഗിക്കുന്നു. വാണിജ്യ മൈക്രോ തരംഗ ഉപകരണങ്ങളിൽ ഒരു പൂർവ പ്രവർധകമായിട്ടുള്ള ത്രി-സ്പര മേസറിന്റെ പ്രവർത്തനം വളരെ മെച്ചപ്പെട്ട താണ്.

സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം

ഉത്തേജിത ഉൽസർജനവും പ്രവർധനവും സാധിതമാക്കുന്നതിനു നമുക്ക് ഊർജ സ്തരങ്ങളുടെ സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം ഉണ്ടാക്കുവാൻ കഴിയണം. ത്രി-സ്പര മേസറുകളിൽ ഉപയോഗിക്കുന്ന ക്രിസ്റ്റലിനു ഉപയോഗപ്രദമായ മൂന്ന് ഊർജസ്തരങ്ങളും ഉണ്ടാകണം.

പ്രവർധകമാക്കേണ്ട ആവൃത്തി $\bar{\nu}$ ആണെങ്കിൽ ക്രിസ്റ്റലിന്റെ ഏതെങ്കിലും രണ്ട് ഊർജ സ്തരങ്ങളും തമ്മിലുള്ള അകലം $h\bar{\nu}$ ആയിരിക്കണം. ഈ അന്തരത്തെക്കാളും കൂടുതൽ അകലത്തിലുള്ള രണ്ട് ഊർജ സ്തരങ്ങളെ ആവശ്യമുള്ള ഊർജം ക്രിസ്റ്റലിലേക്ക് പമ്പു ചെയ്ത് പൂരിതമാക്കുന്നു. വളരെയധികം ഊർജം അനുയോജ്യമായ ആവൃത്തിയിൽ ക്രിസ്റ്റലിലേക്ക് വരുന്നതിന്റെ ഫലമായി ഊർജസ്തരങ്ങളും പ്രസാമാന്യ വിതരണത്തിലേക്ക് വരുന്നതിനെ തടഞ്ഞു നിർത്തുവാൻ കഴിയുന്നു. ഉദാഹരണത്തിനു $K_3 Cr (CN)_6$ ക്രിസ്റ്റലിന്റെ ഊർജ സ്തരങ്ങളുടെ സ്ഥാനവും മറ്റും ചിത്രം 11.14ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

1-ഉം 3-ഉം ഊർജ സ്തരങ്ങൾക്കിടക്കുള്ള ആവൃത്തിയിലാണ് ($\bar{\nu}_{31}$) ഊർജം ക്രിസ്റ്റലിലേക്ക് പമ്പു ചെയ്യുന്നത്. ശക്തമായി പമ്പു ചെയ്യുന്നതിന്റെ ഫലമായി 1-ഉം 3-ഉം സ്പിൻ ഊർജ സ്തരങ്ങളിൽ ഏതാണ്ട് ഒരേ അളവിൽ അണുക്കൾ എത്തിച്ചേരുന്നു. പൂരണത്തിന്റെ ഫലമായി 1-ഉം 3-ഉം ഊർജ സ്തരങ്ങളിൽ അണുക്കളുടെ എണ്ണം സമമാകുമ്പോൾ, 3-ാം സ്തരത്തിലുള്ള ചക്രണങ്ങളുടെ സംഖ്യ 2-ാം ഊർജ സ്തരത്തിലേതിനെക്കാൾ കൂടുതലാകുന്നു. അങ്ങനെ സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം കരഗതമാകുകയും 3-ാം ഊർജ സ്തരത്തിൽ നിന്നും 2-ാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്ക് ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം നടക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പരിതസ്ഥിതിയിൽ, ഒരു ഗണിത-പരിഗണനയുടെ വെളിച്ചത്തിൽ ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം നടക്കുന്നതിനു നടുവിലത്തെ ഊർജ സ്തരം ഒന്നും മൂന്നും ഊർജ സ്തരങ്ങളുടെ മദ്ധ്യത്തിനു മുകളിലായി സ്ഥിതി ചെയ്യണമെന്നു കാണിക്കുവാൻ കഴിയും. എന്നാൽ 2-ാം ഊർജ സ്തരത്തിൽ നിന്നും 1-ാം



ചിത്രം 11.14

ഊർജ സ്തരത്തിലേക്കാണ് ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം നടക്കേണ്ടതെങ്കിൽ 2-ാം സ്തരം ഒന്നും മൂന്നും സ്തരങ്ങളുടെ മദ്ധ്യത്തിനു താഴെയായിരിക്കണം.

നിർഗമ ശക്തി

മുകളിൽ വിവരിച്ച ഉദാഹരണങ്ങളിൽ നിർഗമവികിരണത്തിന്റെ ശക്തികിട്ടുന്നതിനുള്ള സമീകരണം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

$$P = (n_3 - n_2)\, h\, \nu_{32}\, W_{32}$$

ഇവിടെ

n_3 = 3 ാം ഊർജസ്തരത്തിലെ ചക്രണങ്ങളുടെ എണ്ണം

n_2 = 2 ാം ഊർജസ്തരത്തിലെ ചക്രണങ്ങളുടെ എണ്ണം

ν_{32} = 3–2 സംക്രണ ആവൃത്തി

W_{32} = ഉത്തേജിത ഉൽസർജത്തിനുള്ള സാധ്യത

നിർഗമ ശക്തി പരമാവധി വർധിപ്പിക്കുന്നതിനു് 1–ഉം 3–ഉം ഊർജസ്തരങ്ങൾ ചക്രണങ്ങളാൽ പൂരിതമാകത്തക്ക വിധത്തിൽ ശക്തമായി പമ്പു ചെയ്യേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. മിശ്രാന്തികാലം കുറഞ്ഞ ക്രിസ്റ്റലുകളുപയോഗിച്ചാൽ നിർഗമശക്തി കൂടുതലായിരിക്കും. പക്ഷേ, അപ്പോഴും കൂടുതൽ ശക്തമായി പമ്പുചെയ്യേണ്ടിവരുകയും തൽഫലമായി ക്രിസ്റ്ററൽ ചൂടാകുന്നതിനു് ഇടവരുകയും ചെയ്യുന്നതാണ്.

നിർഗമ വികിരണത്തിന്റെ ശക്തി വർധിപ്പിക്കുന്നതിനു് അനുയോജ്യമായ വ്യവസ്ഥകൾ ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.

(i) പമ്പ്–ആവൃത്തി പ്രവർധക–ആവൃത്തിയെക്കാൾ വളരെ കൂടുതലായിരിക്കണം

(ii) പ്രവർധക ആവൃത്തി കൂടിയിരുന്നാൽ നല്ലതാണു്. പക്ഷേ അപ്പോഴും പമ്പു് ആവൃത്തിയും കൂടുതലായിരിക്കണം.

(iii) കുറഞ്ഞ താപനിലയിൽ മേസറിനെ പ്രവർത്തിപ്പിക്കുന്നതാണുത്തമം.

(iv) ക്രിസ്റ്റലിന്റെ ബാൻഡ്–വീതി കുറഞ്ഞിരുന്നാൽ നല്ലതാണു്. പക്ഷേ ബാൻഡ് വീതി കുറയുമ്പോഴും ചക്രണ സാന്ദ്രതയും കുറയുന്നതിനിടയാകുന്നു.

(v) ലഭ്യമായ ചക്രണങ്ങളുടെ എണ്ണം കൂടുതലായിരിക്കണം.

അനുയോജ്യമായ ക്രിസ്റ്റൽ തിരഞ്ഞെടുക്കുന്നതിനു് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഗുണങ്ങളും ഉണ്ടോയെന്നു നോക്കണം.

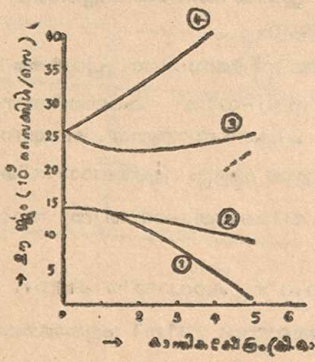
(i) ഡയിലക്ട്രിക് നഷ്ടം കുറവായിരിക്കണം.

(ii) അനുനാദ സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ വീതി ഏകാത്മകമായിരിക്കണം. (homogeneous).

(iii) ചക്രണ–സാന്ദ്രത കൂടുതലായിരിക്കണം. Cr^{3+}, Fe^{3+}, Gd^{+} തുടങ്ങിയ പരാകാന്തകീയ അണുക്കളാണു്. കാവിറ്റി മേസറിൽ നിന്നു് കിട്ടുന്ന വികിരണത്തിന്റെ ബാൻഡുവീതി വളരെ കുറവാണു്. അനുകാന്തകീയ അയോണുകളുടെ സാന്ദ്രത കൂട്ടി ബാൻഡുവീതി വർധിപ്പിക്കാവുന്നതാണു്. പക്ഷേ അപ്പോഴും ഊർജനഷ്ടം ഉണ്ടാകുന്നു.

11.15 സഞ്ചാര–തരംഗ മേസറുകൾ

അനുകാന്തകീയ ക്രിസ്റ്റലുകളാണു് സഞ്ചാര തരംഗമേസറുകളിലും ഉപയോഗിക്കുന്നതു്. പക്ഷേ ഈ ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ ഏതാനും ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളും ഉണ്ടായിരിക്കണം. ഈ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളും ഒരു ആന്തരകാന്തിക ആഘൂർണം ഉണ്ടാക്കുന്നു. ആകയാൽ ഈ ഇലക്ട്രോണുകളും ഒരു ചെറിയ ദണ്ഡകാന്തം (bar magnet) പോലെ പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഒരു കാന്തക്ഷേത്രത്തിന്റെ സാന്നിധ്യത്തിൽ ഈ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾക്കു് കുറെ ഊർജം ഉണ്ടാകും. ഈ ഊർജത്തിന്റെ അളവു് കാന്തക്ഷേത്രത്തിന്റെയും ഇലക്ട്രോൺ കാന്തത്തിന്റെയും ദിശകൾക്കിടക്കുള്ള കോണിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ആന്തര കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിന്റെ സാന്നിധ്യം കൊണ്ടു് ഈ ഇലക്ട്രോൺ കാന്തങ്ങൾക്കു് രണ്ടു് വ്യത്യസ്ത ഊർജസ്തരങ്ങൾ ഉണ്ടാവുന്നുണ്ടു്. ഒരു ബാഹ്യ കാന്തികക്ഷേത്രം കൂടി അനുപ്രയുക്തമാകുമ്പോൾ ഈ ഇലക്ട്രോൺ കാന്തങ്ങൾക്കു് സ്വീകരിക്കാവുന്ന നാലു് ഊർജസ്തരങ്ങൾ ഉണ്ടാകും. അങ്ങനെ അനുയോജ്യമായ ഒരു പരാകാന്തകീയക്രിസ്റ്റൽ ഉപയോഗിക്കുകയും ഒരു ബാഹ്യകാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിൽ അതിനെ വെയ്ക്കുകയും ചെയ്താൽ നമുക്കു് നാലു് ഊർജസ്തരങ്ങൾ കിട്ടും. മാത്രമല്ല ഈ ഊർജസ്തരങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അകലം മൈക്രോതരംഗ ആവൃത്തിക്കു് അനുരൂപവുമാണു്. അനുപ്രയുക്ത കാന്തികക്ഷേത്രത്തിന്റെ തീവ്രത വ്യത്യാസപ്പെടുത്തി ഈ ഊർജസ്തരങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള അകലത്തിനു് കാര്യമായ മാറ്റം വരുത്താവുന്നതുമാണു്. ബാഹ്യകാന്തക്ഷേത്രത്തിന്റെ തീവ്രതയനുസരിച്ചു് ഊർജസ്തരങ്ങളുടെ സ്ഥാനത്തിനുണ്ടാകുന്ന മാറ്റം ചിത്രം 11.15 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 11.15

കാന്തക്ഷേത്രത്തോടടുത്തു് ഊർജസ്തരങ്ങൾക്കുണ്ടാകുന്ന മാറ്റം.

അനുയോജ്യമായ ഒരു കാന്തികക്ഷേത്രമുപയോഗിച്ചു് ഈ സംവിധാനത്തെ ഏതു് ആവൃത്തിക്കു വേണമെങ്കിലും സമസ്വരണം ചെയ്യിടുക്കാം.

തക്ക ഊർജമുള്ള ഒരു ഫോട്ടോണിനെ കടത്തിവിട്ടു് ഒരു അണുവിനെ 1-ാംസ്തരത്തിൽ നിന്നും (ചിത്രം 11.16 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരം) ഏതെങ്കിലും ഉയർന്ന ഊർജസ്തരത്തിലേക്കു്, ഉദാഹരണത്തിനു് 3-ാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്കു് ഉയർത്താം. ഈ അണു അതിന്റെ ഊർജം ബഹിഷ്ക്കരിക്കുന്നതിന്റെ ഫലമായി നമുക്കു് സംക്രമണങ്ങൾ (ഉദാഹരണത്തിനു് സ്തരം 2-ൽ നിന്നും 1-ലേക്കു്) കിട്ടുന്നു. പ്രവർധനമുണ്ടാകുന്നതിനു് നമുക്കു് മുകളിലുള്ള ഊർജ സ്തരങ്ങളിൽ ഒന്നിൽ അസ്ഥിരാവസ്ഥയായ ഒരു അണുപ്പെരുപ്പം ഉണ്ടാക്കണം. അതായതു് സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണം സാധിക്കണം.

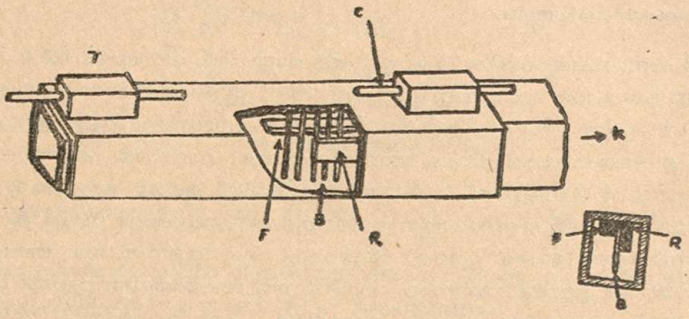
പിങ്ക് റൂബി അനുയോജ്യമായ ഒരു ക്രിസ്റ്റലാണു്. വളരെ നേരിയ ഒരു ശതമാനം ക്രോമിയം അണുക്കൾ റൂബിയിലുണ്ടെന്നു് പ്രസ്താവിച്ചിട്ടുണ്ടല്ലോ. ആവശ്യത്തിനു് ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളെ ഈ ക്രോമിയം അയോണുകൾ പ്രദാനം ചെയ്യുന്നു. ഈ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സാന്നിധ്യം സമഷ്ടി വ്യൽക്രമണത്തിനു് അത്യന്താപേക്ഷിതമാണു്. 2-ഉം 1-ഉം ഊർജസ്തരങ്ങൾ (ചിത്രം 11.16 നോക്കുക) തമ്മിലുള്ള അന്തരത്തിനു് സംഗതമായ ആവൃത്തിയിൽ പ്രവർധനം ഉണ്ടാകുന്നതിനു് ക്രോമിയം അണുക്കളുടെ ആധിക്യം 2-ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ സൃഷ്ടിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഇതിലേക്കുള്ള ആദ്യപടിയായി ക്രിസ്റ്റലിന്റെ 1-ഉം 3-ഉം സ്തരങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ഊർജാന്തരത്തിനു തുല്യമായ ഊർജത്തോടു കൂടിയ ഫോട്ടോൺ ധാരയെ ക്രിസ്റ്റലിൽ ആപതിപ്പിക്കുന്നു. തൽഫലമായി 1-ാം ഊർജസ്തരത്തിലുള്ള ധാരാളം ക്രോമിയം അണുക്കൾ 3-ാം സ്തരത്തിലേക്കു് ഉയർത്തപ്പെടുന്നു. ഈ രീതിയിൽ ഊർജം ചെലവഴിക്കുന്നതിനുള്ള ശ്രമഫലമായി ഫോട്ടോണുകളെ ഉൽസർജിച്ചുകൊണ്ടു് ക്രോമിയം അണുക്കൾ 2-ാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്കു വരുന്നു. ഇങ്ങനെ 2-ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ ക്രോമിയം അണുക്കളുടെ ഒരു വിതരണം കൃത്രിമമായിട്ടുണ്ടാക്കു

വാൻ നമുക്കു കഴിയുന്നു. എന്നാൽ 2–ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ എത്തുന്ന ക്രോമിയം അണുക്കളിൽ ഏതിയിൽ ഒന്നാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്കു ചാടുകയാണെങ്കിൽ 2–ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ അണുക്കളുടെ സംഖ്യ കാര്യമായി വർധിക്കുകയില്ല. ഭാഗ്യവശാൽ, റൂബിയുടെ കാര്യത്തിൽ, 2–ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ അണുക്കൾ ചെന്നു കഴിഞ്ഞാൽ ഏതാണ്ട് 0.15 സെക്കൻഡുസമയം അവിടെ തങ്ങിയതിനു ശേഷമാണ് ഒന്നാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്കു ചാടുന്നത്. ഈ കാലവിളംബത്തിനുള്ളിൽ 2–ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ അണുക്കൾ കുന്നുകൂടുകയും ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം വഴി പ്രവർധനത്തിനു് അവ ലഭ്യമാകുകയും ചെയ്യുന്നു.

എന്നാൽ പമ്പു ചെയ്യുന്നതിന്റെ മാത്രം ഫലമായി വേണ്ട അളവിൽ 2–ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ അണുക്കൾ പെരുകുന്നില്ല. അതായതു് നിലനിൽക്കുന്നതും ശക്തവുമായ പ്രവർധനമുണ്ടാക്കാൻ പമ്പു ചെയ്യുന്നതു കൊണ്ടുമാത്രം സാധിക്കുന്നില്ല. കൂടുതൽ അണുക്കൾ രണ്ടാം ഊർജസ്തരത്തിൽ കുമിയുന്നതിനുവേണ്ടി റൂബിയെ കടത്തുതണുപ്പിനു വിധേയമാക്കുന്നു. തൽഫലമായി 1–ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ കൂടുതൽ അണുക്കൾ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതിനും അങ്ങനെ പമ്പു ചെയ്യുന്നതിനു് കൂടുതൽ അണുക്കളെ ലഭ്യമാകുന്നതിനും, 3–ാം ഊർജസ്തരത്തിലേക്കു് കൂടുതൽ അണുക്കളെ ഉയർത്തുന്നതിനും തദ്വാരാ 2–ാം ഊർജസ്തരത്തിൽ കൂടുതൽ അണുക്കൾ പെരുകുന്നതിനും അങ്ങനെ കൂടുതൽ ശക്തമായ പ്രവർധനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിനും അവസരം ലഭിക്കുന്നു. ഏറ്റവും കൂടുതൽ നേട്ടമുണ്ടാക്കുന്നതിനു വേണ്ടി ക്രിസ്റ്റലിനെ പ്രായോഗികമായി ലഭ്യമാകുന്ന ഏറ്റവും താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ—ഹീലിയം ദ്രാവകത്തിൽ—വയ്ക്കുന്നു.

പ്രവർധനം ഉണ്ടാക്കുന്നതിൽ വിജയിച്ച സ്ഥിതിക്ക് ഇനി മേസർ പ്രവർത്തനം കൂടുതൽ തീവ്രമാക്കുവാനുള്ള മാർഗങ്ങളാരായേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. വികിരണത്തെ ഒരു അനുനാദ കാവിറ്റിയിൽ കൂടി മുമ്പോട്ടും പിറകോട്ടും ഓടിച്ചാണ് അമോണിയാ മേസറിന്റെ പ്രവർത്തനം തീവ്രമാക്കുന്നതു്. കാവിറ്റി ഒരു പ്രത്യേക ആവൃത്തിക്കു സമസ്വരണം ചെയ്തിരിക്കുന്നതു കൊണ്ട് നിർഗമ വികിരണം വളരെ ഇടുങ്ങിയ ഒരു ബാൻഡിൽ ഒതുങ്ങിനിൽക്കുന്നു. ടി. വി. പ്രക്ഷേപണത്തിനും മറ്റും പറ്റിയതരത്തിൽ വീതികൂടിയ ഒരു ബാൻഡിൽ നിർഗമ വികിരണം കിട്ടുന്നതിനു് മറ്റൊരു പാധി ഇവിടെ പ്രയോഗിക്കുന്നു. പ്രസ്തുത ഉപാധിയെ സഞ്ചാരതരംഗ ട്യൂബ് എന്നു വിശേഷിപ്പിക്കാം. സഞ്ചാരതരംഗട്യൂബിൽ സിഗ്നൽ–തരംഗങ്ങളെ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ധാരയുമായി പരസ്പരപ്രവർത്തനം നടത്തിച്ചാണ് പ്രവർധനം സാധിക്കുന്നതു്. തരംഗങ്ങളും ഇലക്ട്രോണുകളെക്കാൾ വളരെ വേഗത്തിൽ സഞ്ചരിക്കുന്നതു കൊണ്ട് കൂടുതൽ ഫലപ്രദമായ വിധത്തിൽ പരസ്പരപ്രവർത്തനം ഉണ്ടാകുന്നതിനു വേണ്ടി തരംഗങ്ങളെ ഒരു ചുരുളിൽ കൂടി സഞ്ചരിപ്പിച്ചു് ഫലത്തിൽ അവയുടെ വേഗത കുറയ്ക്കുന്നു. ഇലക്ട്രോണുകളെയാകട്ടെ ചുരുളിന്റെ അക്ഷത്തിൽക്കൂടി സഞ്ചരിപ്പിക്കുന്നു. കൂടാതെ ഒരു കൂട്ടം ലോഹദണ്ഡുകളും വേലിക്കമ്പുകളും പോലെ റൂബിയുടെ നീളമുള്ള വശത്തു വച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവ ബ്രേക്കുപോലെ പ്രവർത്തിക്കുകയും ഫോട്ടോണിന്റെ ഗമനം സാവധാനത്തിലാക്കുകയും ചെയ്യുന്നതിന്റെ ഫലമായി പ്രസ്തുത ഫോട്ടോണുകൾക്കു് ഉത്തേജിത അണുക്കളായി ഏറ്റമുട്ടുന്നതിനും വികിരണം ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നതിനുമുള്ള സമയം ലഭിക്കുന്നു. ഈ ലോഹവേലിയുടെ ചുവട്ടിലായി

ഒരു പംക്തി ഫെറൈറ്റ് മണികം (fertite beads) വച്ച് തരംഗത്തിന്റെ പ്രതിഫലനം ഇല്ലാതാക്കുന്നു. തരംഗങ്ങളുടെ സഞ്ചാരദിശ ഫെറൈറിന്റെ കാന്തികപ്രവർത്തനം കൊണ്ട് നിയന്ത്രിച്ചാണ് പ്രതിഫലനം ഇല്ലാതാകുന്നത്. അങ്ങനെ ഈ ഫെറൈറ്റ് മണികം കാവിറ്റിയെ ഒരു ഏകപക്ഷീയപഥമാക്കി മാറ്റുന്നു. സിഗ്നലുകൾ മിക്കവാറും പ്രതിഫലനം കൂടാതെ ട്യൂബിയിൽക്കൂടി പോകുന്നു. സഞ്ചാരതരംഗട്യൂബ് മേസറിന്റെ പ്രധാനഭാഗങ്ങൾ ചിത്രം 11.16 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു (കാന്തവും തണുപ്പിക്കുന്നതിനുള്ള ക്രമീകരണവും കാണിച്ചിട്ടില്ല).



ചിത്രം 11.16

സഞ്ചാരതരംഗമേസർ R–റൂബി; F–ഫെറൈറ്റ് ബീഡ് B–ദണ്ഡുകം; T–മാച്ചിങ് ട്രാൻസ്ഫോർമർ; K–ക്ലിസ്ട്രോൺ സിഗ്നൽ; C–കോആക്സിയൽ കേബിൾ

വർധിച്ച ബാൻഡുവീതി, ഒച്ചക്കുറവ്, കൂടിയ നിർഗമശക്തി ഇവ കിട്ടുകയെന്ന പ്രശ്നം സഞ്ചാരതരംഗമേസർ എന്നെന്നേക്കുമായി പരിഹരിച്ചിരിക്കുന്നു.

അമോണിയാ മേസറിലാണെങ്കിൽ വികിരണ ആവൃത്തി അമോണിയായുടെ സ്വതഃസിദ്ധമായ ആവൃത്തിയാണ്. സഞ്ചാരതരംഗ മേസറിലാകട്ടെ കാന്തിക ക്ഷേത്രമാണ് അതു് എന്തെന്നു നിശ്ചയിക്കുന്നതു്. ആകയാൽ കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിന്റെ തീവ്രതയും പമ്പ്–ആവൃത്തിയും വ്യത്യാസപ്പെടുത്തി വികിരണ ആവൃത്തിക്കു സാരമായ മാറ്റം വരുത്താം. മാത്രവുമല്ല, കാന്തിക ക്ഷേത്രം മാറ്റാതെ തന്നെ ഒരു വർധിച്ച ബാൻഡു വീതി ലഭിക്കാവുന്നതാണ്. ഇതിന്റെ കാരണം ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളിന്മേൽ പ്രവർത്തിക്കുന്ന അനുപ്രയുക്ത കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിനു്, സമീപത്തുള്ള അണുക്കളെ ഏല്പിക്കുന്ന കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിന്റെ ഫലമായി ഉണ്ടാകുന്ന മാറ്റമാണ്. തന്മൂലം ഒരു ഇലക്ട്രോൺ മറ്റൊരു ഇലക്ട്രോണിൽ നിന്നും വിഭിന്നമായ കാന്തിക ക്ഷേത്രത്തിനു വിധേയമായി അൽപം വ്യത്യസ്തമായ ഊർജസ്തരങ്ങളെ ആവൃത്തിയും നൽകുന്നതിനിടയാകുന്നു. അങ്ങനെ ഏതാണ്ട് 25 Mcs വരെ ബാൻഡു വീതി വർദ്ധിപ്പിക്കാവുന്നതാണ്. ഈ ബാൻഡു വീതിയിൽ ഏതാണ്ട് 7000 ശബ്ദചോനലുകൾ പ്രവർധകമാക്കാവുന്നതാണ്. അല്ലെങ്കിൽ അഞ്ചു് ടി. വി. പ്രക്ഷേപണങ്ങളും ഒരേ സമയത്തു നടത്താം.

റൂബിയിൽ കടക്കുന്ന ഓരോ ഫോട്ടോണും ആയിരക്കണക്കിനു ഫോട്ടോണുകളെ തട്ടി ചാടിച്ചുകൊണ്ട് പ്രവർത്തനം വ്യാപിപ്പിക്കുന്നു. തൽഫലമായി നിഗ്രഹത്തിന്റെ

ശക്തി 10,000 മടങ്ങ് അതായത് 40 ഡസിബൽ വരെ വർദ്ധിപ്പിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നു.

മറ്റൊരു മെച്ചം സഞ്ചാരതരംഗ പ്രവർധകം 'ഒച്ച'യിൽ നിന്നു വിമുക്തമാണെന്നുള്ളതാണ്. ഈ സവിശേഷത കൊണ്ട് ഇതു റേഡിയോ അഭിഗ്രാഹികളിലും മറ്റും പൂർവ്വ പ്രവർധകങ്ങളായി (pre amplifier) ഉപയോഗിക്കുവാൻ ഏറ്റവും യോജിച്ചതായാണ്.

സഞ്ചാരതരംഗ മേസർ ഒരു ക്രിസ്തര മേസറാണ്. മൂന്ന് ഊർജ സ്തരങ്ങളാണ് പ്രവർത്തനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നത്. അനുസൃതമായും ക്ലിപ്തമായ ആയാമത്തിലും പ്രവർധനം ഉണ്ടാക്കുവാൻ അതിനു കഴിയുന്നു.

ചുരുക്കത്തിൽ, സഞ്ചാര തരംഗ മേസറിന്റെ പ്രവർത്തനത്തിലന്തർവേചിച്ചിരിക്കുന്ന മൂന്നു പ്രധാന കാര്യങ്ങളും താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

(i) ഒരു കാന്തിക ക്ഷേത്രമുപയോഗിച്ച് മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിൽ പറ്റിയ ഊർജ സ്തരങ്ങളും ഉണ്ടാക്കുക.

(ii) ഒരു മൈക്രോ തരംഗ ജനറേറ്ററിൽ നിന്നു ഊർജം പമ്പു ചെയ്ത് അണുക്കളുടെ സമഷ്ടി വ്യൂൽക്രമണം സാധിക്കുക. ഈ പ്രക്രിയ കൂടുതൽ ശക്തമാക്കുന്നതിനു വേണ്ടി ക്രിസ്റ്റലിനെ ഹീലിയം ദ്രാവകത്തിൽ വച്ച് തണുപ്പിക്കുക.

(iii) ഫോട്ടോണുകളെ ഫലത്തിൽ പതിയെ സഞ്ചരിപ്പിച്ച്, ഉത്തേജിത അണുക്കളും ഫോട്ടോണുകളുമായുള്ള പരസ്പര പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സമയം വർദ്ധിപ്പിച്ച്, പ്രവർത്തനം കൂടുതൽ തീവ്രമാക്കുക.

11.16 മേസറിന്റെ ഉപയോഗങ്ങളും പ്രയോഗങ്ങളും

ഒരു ദോലകമായിട്ടോ പ്രവർധകമായിട്ടോ പ്രയോജനകരമായ വിധത്തിൽ മേസർ ഉപയോഗിക്കാം. സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിലും സമയം നിർണയിക്കുന്നതിനും റേഡിയോ അഭിഗ്രാഹികളിലും മേസർ ഉപയോഗിക്കുമ്പോഴും പല മേന്മകളുണ്ടാകുന്നു.

അമോണിയാ മേസറിൽ ദോലനങ്ങളുടെ ആവൃത്തി സ്ഥിരമായിട്ടു നിൽക്കുന്നു. ഈ ആവൃത്തിയുപയോഗിച്ച് സമയം സൂക്ഷ്മമായി നിർണയിക്കുവാൻ കഴിയും.

അമോണിയാ മേസർ പ്രദാനം ചെയ്യുന്നതിലും കൂടുതൽ സൂക്ഷ്മമായ ആവൃത്തി ഹൈഡ്രജൻ അണുവിന്റെ സംക്രമണമുപയോഗിക്കുന്ന ഒരു മേസറിൽ നിന്നും കിട്ടുന്നതാണ്. അങ്ങനെയുള്ള അതിപരിശുദ്ധ ദോലനങ്ങളും സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിൽ മൈക്രോ തരംഗ മേഖലയിലുള്ള ഉത്സർജന അവശോഷണ സ്പെക്ട്രാ രേഖകളുടെ ആവൃത്തികളും നിർണയിക്കുന്നതിനു ഏറ്റവും ഉത്തമമാണ്.

ഒരു പ്രവർധകമെന്ന നിലയിൽ മറ്റെല്ലാ ഉപാധികളെയും തീർത്തും നിഷ്പ്രഭമാക്കുന്ന നേട്ടമാണ് മേസറിനു കൈവന്നത്. ഏറ്റവും ദുർബലമായ റേഡിയോ സിഗ്നലുകളെപ്പോലും നന്നായി അഭിഗ്രഹിക്കുന്നതിനു ആന്തരഒച്ച വളരെ കുറവായ സഞ്ചാരതരംഗ മേസറിനു കഴിയും. ഉപഗ്രഹ ആശയവിനിമയത്തിൽ ഇതിനുള്ള സ്ഥാനം സുവിദിതമാണ്. ബാഹ്യാകാശത്തു നിന്നു വരുന്ന റേഡിയോ മർമരശബ്ദം

അറിയുന്നതിന് പരിപൂർണ നിശ്ശബ്ദത ആവശ്യമാണ്. സഞ്ചാരതരംഗമേസർ ഇതിന തീർത്തും യോജിച്ചതാണ്. ടെൽസ്റ്റാർ (telstar) അഭിഗ്രാഹിയിലും മറ്റും മേസറിന്റെ സഹായത്താൽ വളരെ സൂക്ഷ്മമായ സിഗ്നലുകൾ വരെ നിദർശിക്കുവാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. ആവൃത്തിയും ബാൻഡുവീതിയും കുറച്ചാൽ കൂടുതൽ ദുർബലമായ സിഗ്നലുകളെയും സൂചിപ്പിക്കാം.

സംചരണ ഉപാധികളിൽ (transmitting devices) സഞ്ചാരതരംഗ മേസറിന് ഫലപ്രദമായി പ്രവർത്തിക്കുവാൻ കഴിയും. സഞ്ചാരതരംഗ മേസർ ഒരു വിസ്തൃത ബാൻഡിലുള്ള ആവൃത്തികളെ പ്രവർധകമാക്കുവാൻ പര്യാപ്തമായതിനാൽ ഒരേ സമയത്തു് ഏതാണ്ടു് അഞ്ചു് ടി. വി. പരിപാടികളും നടത്തുന്നതിനു് കഴിയുന്നതാണു്.

റഫറൻസ്

1. 'An Introduction to Masers and Lasers'
   T. P. MELIA
   Chapman and Hall Ltd: London. (1967)
2. Masers and Lasers
   J. S. THORP
   Macmillan and Company Ltd. London. (1967)
3. Masers
   J. R. SINGER
   Wiley (1959)
4. Lasers
   B. A. LENGYEL
   Wiley (1962)
5. Optical Masers
   O. S. HEAVENS
   Methuen (1964)
6. Masers and Lasers
   M. BROTHERTON
   Mc Graw-Hill Book Company (1964)

12

N. M. R. സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി

12.1 ഉപക്രമം

ഒരു പരമാണു കേന്ദ്രത്തിനു് സ്ഥായിയായ ധനവൈദ്യുതിക്കു പുറമെ ഒരു കാന്തിക്ഷണം കൂടി ചിലപ്പോൾ ഉണ്ടായേക്കാം. അങ്ങിനെയുള്ള പരമാണു കേന്ദ്രങ്ങൾ ചെറിയ കാന്തങ്ങളെപ്പോലെ പ്രവർത്തിക്കുന്നു. ഒരു കാന്തിക മണ്ഡലത്തിൽ ഈ പരമാണു കേന്ദ്രങ്ങളെല്ലാം കാന്തരേഖകൾക്കു സമാന്തരമായി അണിനിരക്കും. ഈ പ്രതിഭാസം നേരിട്ടു് വീക്ഷിക്കുക അസാധ്യമാണു്. എന്നാൽ ദോലനം ചെയ്യുന്ന ഒരു കാന്തമണ്ഡലം വേണ്ടപോലെ സജ്ജമാക്കിയാൽ അതിൽ നിന്നും ഊർജം അവശോഷണം ചെയ്യാൻ ഈ ചെറുകാന്തങ്ങൾക്കു കഴിയും. ഈ ദോലനം ചെയ്യുന്ന കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ആവൃത്തി റേഡിയോ തരംഗമേഖലയിൽ പെട്ടതായിരിക്കണം. ഇപ്രകാരമുള്ള ഊർജഅവശോഷണം മൂലമുണ്ടാകുന്ന സ്പെക്ട്രത്തിനു് ന്യൂക്ലിയർ മാഗ്നറിക് സ്പെക്ട്രം (Nuclear Magnetic Spectrum) എന്നു പറയുന്നു. (N M R സ്പെക്ട്രം എന്ന പേരിലാണു് ഇതു സാധാരണയായി അറിയപ്പെടുന്നതു്). കാന്തികഘൂർണമില്ലാത്ത അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്കു് N M R സ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാകുകയില്ലെന്നു് പ്രത്യേകം പറയേണ്ടതില്ലല്ലോ. ആദ്യമായി ഈ പ്രതിഭാസം 1945-ൽ പൌണ്ട് (Pound), പർസൽ (Purcell), ബ്ലോക്ക് (Bloch) തുടങ്ങിയവർ പാരഫിൻ, ജലം എന്നീ വസ്തുക്കളിൽ വിജയകരമായി നിരീക്ഷിച്ചു.

N M R പരീക്ഷണങ്ങളിൽ പരമാണു കേന്ദ്രം യഥാർഥത്തിൽ ഒരു കറാനേഷകനപ്പോലെയാണു് പെരുമാറുന്നതു്. ഒരു തന്മാത്രയിലെ അണുകേന്ദ്രത്തിനു ചുറ്റുമുള്ള കാന്തികമണ്ഡലത്തെക്കുറിച്ചു് അതു് വിവരങ്ങൾ നൽകുന്നു. ഈ കാന്തികമണ്ഡലമാകട്ടെ തന്മാത്രയുടെ രാസഘടനയെ ആശ്രയിച്ചാണിരിക്കുന്നതു്. അതുകൊണ്ടു് തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോണിക ഘടനകളെക്കുറിച്ചും ഭൌതിക സാഹചര്യത്തെക്കു

റിച്ചും ഉള്ള വിലയേറിയ വിവരങ്ങൾ N M R സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു് നേടാൻ കഴിയും. ഈ സാദ്ധ്യതയാണു് N M R ടെക്നിക്കിനെ മൌലിക ഗവേഷണത്തിൽ ശക്തിയേറിയ ഒരായുധമാക്കി ഉയർത്തിയിരിക്കുന്നതു്.

12.2 ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ കാന്തിക ഗുണങ്ങൾ

ഒരു പരമാണുവിന്റെ ന്യൂക്ലിയസ്സിനെ കാന്തികാനുഗുണമായി തരംതിരിക്കുന്നതിനു് ഉപയോഗിക്കാവുന്ന രണ്ടു സവിശേഷതകളാണു്. ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ കാന്തികാഘൂർണവും അതിന്റെ സ്പിന്നും (അഥവാ ചക്രണവും) ഒരു ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ സ്പിൻ കാണ്ഡം സംഖ്യ I ആണെന്നുമിരിക്കട്ടെ. കാണ്ഡം ബലതന്ത്രത്തിലെ നിയമങ്ങളനുസരിച്ചു് അതിന്റെ കോണീയ സംവേഗം $\vec{P} = I \frac{h}{2\pi}$ ആയിരിക്കും.*

ഇവിടെ h എന്നതു് പ്ലാങ്കു് സ്ഥിരാങ്കമാണു്. സ്പിൻ കാണ്ഡം സംഖ്യ I പൂർണ സംഖ്യയോ അർധപൂർണ സംഖ്യയോ ആകാം. ഏതെങ്കിലും ഒരു പ്രത്യേക ദിശയെ ആധാരമാക്കി കോണീയ സംവേഗത്തിനു് വ്യത്യസ്തമായ (2I + 1) വിന്യാസങ്ങളുണ്ടാകാം. ഈ ദിശക്കു സമാന്തരമായുള്ള കോണീയ സംവേഗത്തിന്റെ ഘടകങ്ങളുടെ മൂല്യം $I \frac{h}{2\pi}, (I-1) \frac{h}{2\pi}, \ldots\ldots\ldots\ldots, (-I+1) \frac{h}{2\pi}, -I \frac{h}{2\pi}$ എന്നിങ്ങനെ ആയിരിക്കും. പുറമെ നിന്നുള്ള കാന്തിക വിദ്യുത് ക്ഷേത്രങ്ങളുടെ അഭാവത്തിൽ ഈ വ്യത്യസ്ത വിന്യാസങ്ങൾക്കെല്ലാം ഒരേ ഊർജം തന്നെയാണു് ഉണ്ടായിരിക്കുക.

ധനവൈദ്യുതിയുള്ള അണുകേന്ദ്രത്തിനു് അതിന്റെ ചക്രണം കൊണ്ടു് ഒരു കാന്തികാഘൂർണം ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതാകട്ടെ കോണീയ സംവേഗത്തിനു് ആനുപാതികമാണു്. അതായതു്, കാന്തികാഘൂർണത്തെ $\vec{\mu}$ കൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ,

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P} = \gamma \vec{I} \frac{h}{2\pi} \qquad (12.1)$$

ഇവിടെ γ എന്നതു് അനുപാത സ്ഥിരാങ്കമാണു്. ഇതിനെ കാന്തിക പരിണാമ അനുപാതം (magnetogyric ratio) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ചാർജു് e യും ദ്രവ്യമാനം M ഉം ആയിട്ടുള്ള ലളിതമായ കണികകൾക്കു് $\gamma = \frac{e}{2Mc}$ ആണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. (c = പ്രകാശ വേഗം). എല്ലാ സാഹചര്യത്തിലും γ യുടെ മൂല്യം മേൽ കൊടുത്ത സമവാക്യത്തിൽ നിന്നും ലഭിച്ചു എന്നു വരില്ല. അതുകൊണ്ടു് സാധാരണയായി

---

* കൃത്യമായി പറഞ്ഞാൽ $P = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$ എന്നാണു് എഴുതേണ്ടതു്. ഇവിടെ $\vec{I}$ എന്ന വെക്ടറിന്റെ മോഡുലസ് $\sqrt{I(I+1)}$ ഉള്ളതായി കരുതാം.

$\gamma = g \frac{e}{2Mc}$ എന്നാണെഴുതാറ്. g യെ ന്യൂക്ലിയർ g ഘടകം (nuclear g factor) എന്നു വിളിക്കുന്നു. g ഘടകം കൂടി പരിഗണിക്കുമ്പോൾ കാന്തികാഘൂർണത്തിനുള്ള സമവാക്യം

$$\vec{\mu} = g \frac{ed}{2Mc} \frac{h}{2\pi} \vec{I} \qquad (12.2)$$

എന്നാകുന്നു. ഇതിനെ താഴെ കൊടുത്തിട്ടുള്ള വിധത്തിൽ രൂപാന്തരപ്പെടുത്തി എഴുതാം.

$$\vec{\mu} = g \frac{eh}{4\pi Mc} \vec{I}$$

$$= g \beta_N \vec{I} \qquad (12.3)$$

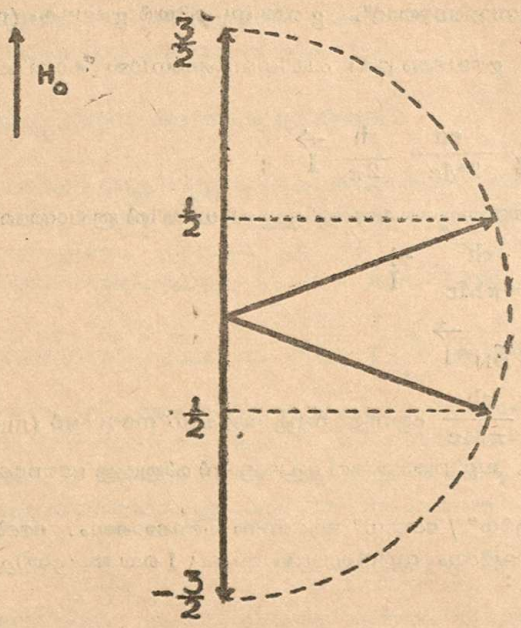
ഇവിടെ $\beta_N = \frac{eh}{4\pi Mc}$ എന്നതു് ന്യൂക്ലിയർ മാഗ്നറ്റോൺ (nuclear magneton) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. ലളിതമായ ഒരു പ്രോട്ടോൺ മാത്രമുള്ള അണുകേന്ദ്രത്തിനു് $\beta_N = 5.050 \times 10^{-24}$ എർഗ് / ഗോസ് ആണെന്നു കണക്കാക്കാം. മേൽ കൊടുത്തവയിൽ നിന്നും കാന്തികാഘൂർണം സ്പിൻകാണ്ടം സംഖ്യ I യെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു എന്നു് വ്യക്തമാണു്.

12.3 ന്യൂക്ലിയർ ആഘൂർണവും കാന്തക്ഷേത്രവും തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനം

പുറമെ നിന്നു് ശക്തിയേറിയ ഒരു ഏകാത്മക കാന്തക്ഷേത്രം H_0 പ്രയോഗിക്കുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ. കാന്തക്ഷേത്രത്തിന്റെ ദിശയും സ്പിൻവെക്ടറും തമ്മിലുള്ള കോൺ θ ആണെങ്കിൽ സ്പിൻ വെക്ടറിന്റെ കാന്തക്ഷേത്രദിശയിലുള്ള ഘടകം $I \cos\theta$ ആയിരിക്കും. കാണ്ടം സിദ്ധാന്തത്തിലെ നിയമങ്ങളനുസരിച്ചു് θ ചില പ്രത്യേക മൂല്യങ്ങളും മാത്രം സ്വീകരിക്കുന്നതിനാൽ $I \cos\theta$ ഒരു പൂർണസംഖ്യയോ അർധപൂർണസംഖ്യയോ ആയിരിക്കും.

ഈ സംഖ്യയെ കാന്തിക കാണ്ടം (m) എന്നു വിളിക്കുന്നു. മുൻപു പ്രസ്താവിച്ച പോലെ $-I$ മുതൽ $+I$ വരെ $(2I+1)$ മൂല്യങ്ങളും സ്വീകരിക്കാൻ m നു് കഴിയും. ഉദാഹരണത്തിനു് (ചിത്രം 12.1) $I = \frac{3}{2}$ ആണെങ്കിൽ $m = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}$ എന്നിങ്ങനെ $(2 \times \frac{3}{2} + 1)$. അതായതു് m നു് 4 മൂല്യങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും.

കാന്തക്ഷേത്രവും ന്യൂക്ലിയർ കാന്തവും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായി കാന്തക്ഷേത്രത്തിൽ വർത്തിക്കുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്കു് അധികമായി പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം കൂടിയുണ്ടാകുന്നു. ഈ അധികോർജത്തെ E_m കൊണ്ടു് സൂചിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ,



ചിത്രം 12.1

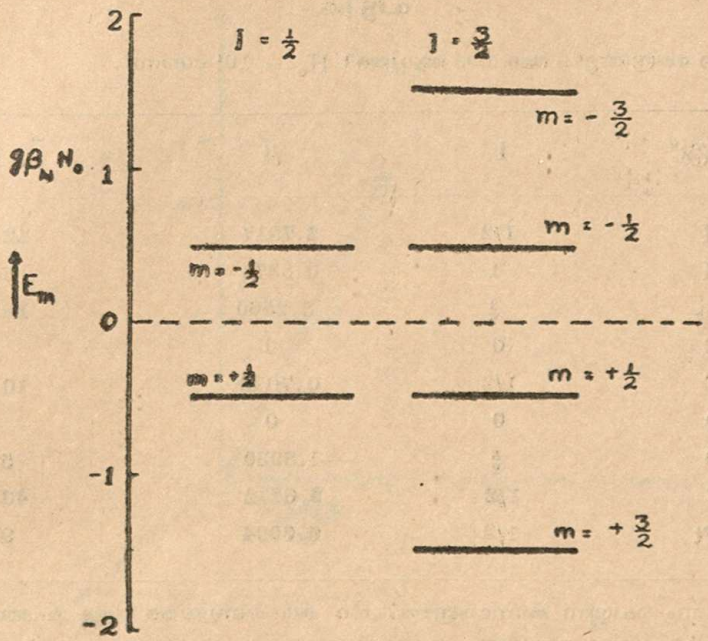
കാന്തികമണ്ഡലത്തിൽ സ്പിൻ വെക്ടറിനുള്ള അഭിവിന്യാസങ്ങൾ (I = 3/2)

$$E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H_0}$$
$$= -\mu H_0 \cos\theta$$
$$= -H_0 g \beta_N I \cos\theta$$
$$= -H_0 g m \beta_N \qquad (12.4)$$

ഇങ്ങനെ ഊർജം (E_m) കാന്തികക്വാണ്ടം സംഖ്യ (m) യെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. m നു് (2 I + 1) വ്യത്യസ്തമൂല്യങ്ങൾ സ്വീകരിക്കാൻ സാധിക്കുന്നതുകൊണ്ടു് അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്കു് ഒരു ബാഹ്യ കാന്തമണ്ഡലത്തിൽ (2 I + 1) വ്യത്യസ്ത ഊർജനിലകൾ ഉണ്ടായിരിക്കും. $I = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$ എന്നീ രണ്ടു് സ്പിന്നകാംക്കു് കാന്തക്ഷേത്രത്തിലുണ്ടാകാവുന്ന ഊർജനിലകൾ ചിത്രം 12.2 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

അണുകേന്ദ്രം ഒരു ഊർജനില (E_m) യിൽ നിന്നും മറ്റൊന്നിലേക്കു് സംക്രമിക്കുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ. ബോറിന്റെ വ്യവസ്ഥയനുസരിച്ചു് (Bohr's frequency rule) അവശോഷണം ചെയ്യുന്നതോ ഉത്സർജിക്കുന്നതോ ആയ ഊർജം,

$$h\bar{\nu}_0 = E_m - E_{m'} \qquad (12.5)$$



ചിത്രം 12.2

ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലത്തിൽ $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ എന്നീ രണ്ടു മൂല്യങ്ങളുടെ ഊർജ്ജസ്തരങ്ങൾ

ആയിരിക്കും. ഏതേതു് സംക്രമണങ്ങളാണു് അനുവദനീയങ്ങളെന്നു് നിശ്ചയിക്കുന്നതു് $\Delta m = \pm 1$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമമനുസരിച്ചാണു്, അതുകൊണ്ടു്

$$\begin{aligned} h\bar{\nu}_0 &= E_m - E_{m+1} \\ &= -H_0 \beta_N g m + H_0 g \beta_N (m+1) \\ &= H_0 g \beta_N \end{aligned} \tag{12.6}$$

ഈ വ്യവസ്ഥ അനുസരിക്കുമ്പോൾ $h\bar{\nu}_0$ എന്ന ക്വാണ്ടത്തിനു് ഒരു ഊർജ്ജനിലയിൽ നിന്നു് മറ്റൊന്നിലേക്കു് പരമാണു കേന്ദ്രത്തെ മാറ്റുവാൻ സാധിക്കും. ഇങ്ങനെയുള്ള പരിതസ്ഥിതിയിൽ ന്യൂക്ലിയർ അനുനാദം (nuclear resonance) സംഭവിക്കുന്നു. ഒരു നിമ്നസ്തരത്തിൽ നിന്നു് ഉന്നതസ്തരത്തിലേക്കു് ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ എണ്ണം എതിരെയുള്ള മാറ്റം സംഭവിക്കുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ എണ്ണം എതിരെയുള്ള മാറ്റം സംഭവിക്കുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ എണ്ണത്തെക്കാൾ കൂടുതലാണെങ്കിൽ മൊത്തത്തിൽ ഫലം ഊർജാവശോഷണമായിരിക്കുകയും NMR സ്പെക്ട്രം ലഭ്യമാകുകയും ചെയ്യും. $H_0 = 10^4$ ഗോസു് ആയിരിക്കുമ്പോൾ ചില പരമാണു കേന്ദ്രങ്ങൾക്കുള്ള $\bar{\nu}_0$ വിന്റെ മൂല്യം 1–ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 1

പരമാണു കേന്ദ്രങ്ങളുടെ അനുനാദ ആവൃത്തി $H_0 = 10^4$ ഗോസ്.

ന്യൂക്ലിയസ്സ്	I	μ	$\bar{\nu}_0$ (Mc/s)
^1H	1/2	2.7917	42.577
^2H	1	0.8574	6.536
^7Li	3/2	3.2560	16.547
^{12}C	0	0	—
^{13}C	1/2	0.7022	10.705
^{16}O	0	0	—
^{17}O	5/2	—1.8930	5.772
^{19}F	1/2	2.6272	40.045
^{195}Pt	1/2	0.6004	9.153

ചക്രണം ചെയ്യുന്ന അണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ കാന്തമണ്ഡലത്തിലുള്ള പെരുമാറ്റത്തെക്കുറിച്ച് കുറച്ചു കൂടി കാര്യങ്ങൾ കണക്കിലെടുക്കേണ്ടതു് ആവശ്യമാണു്. ശക്തിയേറിയ ഒരു ഏകാത്മക കാന്തമണ്ഡല ($\vec{H}_0$) ത്തിൽ അണു കേന്ദ്രം സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു എന്നു വിചാരിക്കുക. $\vec{\mu} = \gamma \vec{p}$ ആണു് ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ കാന്തികാഘൂർണമെങ്കിൽ അതിന്മേലുള്ള ബലയുഗ്മം (couple),

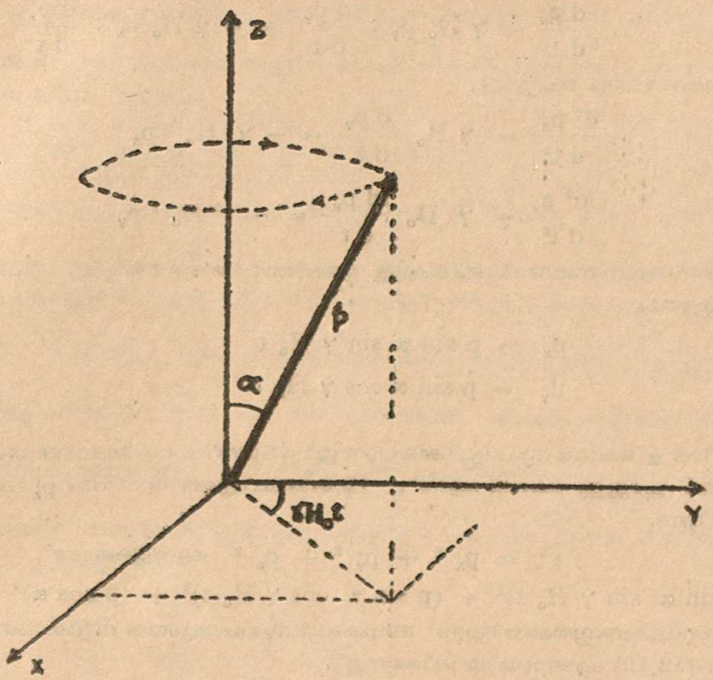
$$\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0$$ ആയിരിക്കും.

ന്യൂട്ടന്റെ നിയമമനുസരിച്ചു് $$\frac{\vec{dp}}{dt} = \vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{H}_0$$

അതായതു് $\frac{\vec{dp}}{dt}$ ഏല്പായ്പോഴും $\vec{\mu}$, $\vec{H}_0$ എന്നിവക്കു് ലംബമായിരിക്കും.

ഇതിന്റെ ഫലം $\vec{p}$ വെക്ടർ $\vec{H}_0$ വിനെ പ്രസ്സരണം ചെയ്യുമെന്നുള്ളതാണു്.

$\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ എന്നിവ x, y, z



ചിത്രം 12.3
ന്യൂക്ലിയർ ആഘൂർണത്തിന്റെ പുരസ്സരണം.

അക്ഷങ്ങളിലുള്ള യൂണിറ്റ് വെക്ടറുകളാണെങ്കിൽ $\frac{\vec{d\,p}}{d\,t}$ യെ താഴെ പറയും പ്രകാരം എഴുതാം

$$\frac{\vec{d\,p}}{d\,t} = \gamma\, \vec{p} \times \vec{H_0} = \gamma \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ p_x & p_y & p \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix}$$

$\vec{H_0}$, z അക്ഷത്തിനു സമാന്തരമായിരിക്കുമ്പോൾ

$$H_x = H_y = 0;\ H_z = H_0 \qquad (12.7)$$

അതുകൊണ്ട് $\frac{\vec{d\,p}}{d\,t} = \gamma\, \vec{p} \times \vec{H_0} = \gamma H_0 p_y \vec{i} - \gamma H_0 p_x \vec{j}$ (12.8)

$$\therefore \quad \frac{d p_x}{d t} = \gamma H_0 p_y ; \frac{d p_y}{d t} = - \gamma H_0 p_x ; \frac{d p_z}{d t} = 0$$

ഇവയെ അവകലനം ചെയ്താൽ,

$$\frac{d^2 p_x}{d t^2} = \gamma H_0 \frac{d p_y}{d t} = - \gamma^2 H_0^2 p_x$$

$$\frac{d^2 p_y}{d t^2} = \gamma H_0 \frac{d p_x}{d t} = - \gamma^2 H_0^2 p_y$$

ഈ അവകലന സമവാക്യങ്ങൾക്കുള്ള ഉത്തരങ്ങൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വിധത്തിൽ എഴുതാം.

$$p_x = p \sin \alpha \sin \gamma H_0 t \qquad (12.9)$$

$$p_y = p \sin \alpha \cos \gamma H_0 t \qquad (12.10)$$

ഇവിടെ α കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കപ്പെടുന്നത് കോണീയ സംവേഗത്തിനും $\vec{(p)}$ z അക്ഷത്തിനും ഇടയ്ക്കുള്ള കോൺ ആണ്. 12.3-ാം ചിത്രത്തിൽ നിന്നും $p_z = p \cos \alpha$ എന്നു കിട്ടുന്നു.

$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ ആയതുകൊണ്ട്

$(p \sin \alpha \sin \gamma H_0 t)^2 + (p \sin \alpha \cos \gamma H_0 t)^2 + (p \cos \alpha)^2 = p^2$

ഈ വ്യവസ്ഥക്കനുസൃതമായിട്ടാണ് അവകലന സമവാക്യങ്ങൾ നിർധാരണം ചെയ്ത് (12.9), (12.10) എന്നിവ ലഭിച്ചിരിക്കുന്നത്.

(12.9), (12.10) എന്നീ സമവാക്യങ്ങൾ രണ്ട് ലളിത ഹാർമോണിക ചലനങ്ങളെ പ്രതിനിധീകരിക്കുന്നു. ഇവയുടെ പരിണത ആവൃത്തി $\vec{\omega_0} = \gamma \vec{H_0}$ ആയുള്ള ഒരു ഒരു വൃത്തചലനമാണ്. ഈ സമവാക്യങ്ങളിൽ നിന്ന് കോണീയ സംവേഗം $\vec{P}$ $\vec{H_0}$ വിനെ ആധാരമാക്കി ഇടത്തോട്ട് പുരസ്സരണം ചെയ്യുന്നു എന്നു കാണാം. (ചിത്രം 12.3 നോക്കുക). $\vec{H_0}$ വിനെ ആധാരമാക്കിയുള്ള അണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ ഇപ്രകാരമുള്ള ചലനത്തിനു ലാർമർ പുരസ്സരണം (Larmour precession) എന്നാണ് പറയുന്നത്. കാന്തമണ്ഡലത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്ക് വിവിധ ഊർജസ്തരങ്ങൾ (E) ഉണ്ടായിത്തീരാനുള്ള കാരണം ലാർമർ പുരസ്സരണമാണ്.

12.4 കാന്തിക അനുനാദം

അടുത്തതായി x y തലത്തിൽ H_0 വിനെ ചുറ്റുന്ന ഒരു ഉർബലകാന്തമണ്ഡലം (H_1) ഉണ്ടെങ്കിൽ അതിനു ഈ ഘടനയിലുള്ള സ്വാധീനത്തെക്കുറിച്ച് ചിന്തിക്കാം. ഇതിനുവേണ്ടി ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന കാർട്ടീഷ്യൻ അക്ഷങ്ങൾ (rotating cartesion coordinate system) കണക്കിലെടുക്കുന്നത് കൂടുതൽ സൌകര്യപ്രദമായിരിക്കും.

z അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കി ω എന്ന ആവൃത്തിയോടെ ആണ് ഭ്രമണം നടക്കുന്നതു് എങ്കിൽ dt എന്ന സമയത്തിനുള്ളിൽ വെക്ടർ $\vec{p}$ ക്കുണ്ടാകുന്ന മാറ്റം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വിധം എഴുതാം.

$$\vec{dp'} = \vec{dp} - \vec{\omega} \times \vec{p}\, dt \qquad (12.11)$$

ഇവിടെ $\vec{dp'}$ എന്നതു് dt സമയത്തിനുള്ളിൽ വെക്ടർ $\vec{p}$ ക്കു്, ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന അക്ഷത്തെ ആസ്പദമാക്കിയുള്ള മാറ്റവും $\vec{dp}$ യഥാർഥത്തിലുള്ള മാറ്റവും ആണു്. ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന അക്ഷത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ഒരു നിരീക്ഷകൻ dt സമയംകൊണ്ടു് $\vec{\omega} \times \vec{p}\, dt$ ദൂരം സഞ്ചരിച്ചിട്ടുണ്ടാകുമല്ലൊ. അതുകൊണ്ടു് $\vec{dp}$ എന്ന യഥാർഥത്തിലുള്ള മാറ്റം ഈ നിരീക്ഷകനു് $\vec{dp'}$ ആയി അനുഭവപ്പെടുന്നു. $\vec{dp'}$ ആകട്ടെ യഥാർഥ മാറ്റത്തിൽ $\left(\frac{\vec{dp}}{dt}\right)$ നിന്നും നിരീക്ഷകന്റെ സ്ഥാനമാറ്റം കുറച്ചാൽ ഉണ്ടാകുന്നതാണു്. അതിനാൽ സമവാക്യം (12.11) $\vec{dp'}$ ഉം $\vec{dp}$ യും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം തരുന്നു. ഇതിൽ നിന്നു്

$$\frac{\vec{dp'}}{dt} = \frac{\vec{dp}}{dt} - \vec{\omega} \times \vec{p}$$

$$= \frac{\vec{dp}}{dt} + \vec{p} \times \vec{\omega}$$

$$= \gamma\, \vec{p} \times \vec{H_0} + \vec{p} \times \vec{\omega}$$

$$= \gamma\, \vec{p} \times \left(\vec{H_0} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right)$$

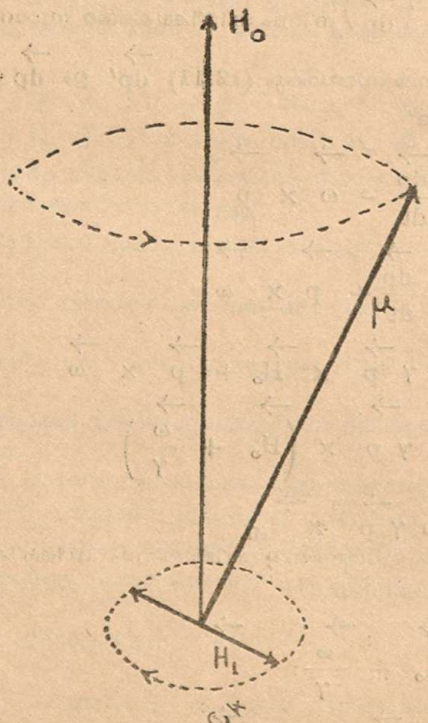
$$= \gamma\, \vec{p} \times \vec{H_{eff}}$$

അതായതു് ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന നിലയിൽ നിന്നും വീക്ഷിക്കുമ്പോഴും ന്യൂക്ലിയസ്സിനനുഭവപ്പെടുന്ന കാന്തമണ്ഡലം

$$\vec{H_{eff}} = \vec{H_0} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \qquad (12.12)$$

ആയിരിക്കും. $\vec{\omega} = \vec{\omega_0} = -\gamma \vec{H_0}$ ആണെങ്കിൽ പരിണത കാന്തമണ്ഡലം (H_{eff}) അപ്രത്യക്ഷമാകയും അണുകേന്ദ്രം ഒരു സ്ഥിരവെക്ടറിനെപ്പോലെ കാന്തമണ്ഡലത്തിൽ നിലനിൽക്കുകയും ചെയ്യും.

അടുത്തതായി xy തലത്തിൽ ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന ഒരു ലഘു കാന്തമണ്ഡലം (H_1) പ്രയോഗിക്കുന്നുവെന്നു കരുതുക. ഇതു $\vec{H}_0$ നു് ലംബമായിരിക്കുമെന്നു വ്യക്തമാണല്ലൊ. H_1 ന്റെ ആവൃത്തി ലാർമർ ആവൃത്തിയിൽ നിന്നു് വ്യത്യസ്തമാണെന്നു വിചാരിക്കുക. $\vec{H}_0$ നു് ലംബമായ ഒരു തലത്തിലേക്കു് ന്യൂക്ലിയർ ആഘൂർണത്തെ തട്ടിയിടാൻ ശ്രമിക്കുന്ന ഒരു ടോർക്കു് (torque) $\vec{\mu} \times \vec{H}_1$ ഉണ്ടായിരിക്കുക എന്നതാണു് ഇതിന്റെ ഫലം. ആവൃത്തി വ്യത്യസ്തമായതു കൊണ്ടു് ലാർമർ ആവൃത്തിയിൽ ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന അക്ഷാംശങ്ങളിൽ നിന്നു് നോക്കുമ്പോഴും $\vec{H}_1$ ന്റെ ദിശ എല്ലായ്പ്പോഴും മാറിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്ന ഒന്നായിരിക്കും. അതുകൊണ്ടു് ടോർക്കും ധ്രുതഗതിയിൽ മാറിക്കൊണ്ടിരിക്കും. ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ പ്രശാന്തമായുള്ള പുരസ്സരണത്തെ ഈ ടോർക്കു് ചെറിയ തോതിൽ ശല്യപ്പെടുത്തുകയും ഇളകിക്കൊണ്ടുള്ള പുരസ്സരണത്തിനു് (wobbling motion) വഴിവെയ്ക്കുകയും ചെയ്യും.



ചിത്രം 12.4

H_0 ആധാരമാക്കി കാന്തിക ആഘൂർണത്തിന്റെ പുരസ്സരണം. XY തലത്തിൽ പുരസ്സരണം ചെയ്യുന്ന കാന്തമണ്ഡലമാണു് H_1.

ഇനി H_1 ലാർമർ ആവൃത്തിയിൽ തിരിഞ്ഞുകൊണ്ടിരിക്കുകയാണെന്നിരിക്കട്ടെ. ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന അക്ഷത്തിൽ നിന്നു നോക്കുമ്പോൾ $\vec{H_1}$ ന്റെ ദിശ സ്ഥിരമായിരിക്കും. അതിനാൽ $\vec{H_1}$ ഒരു സ്ഥിരകാന്തമണ്ഡലത്തെപ്പോലെ പ്രവർത്തിക്കുകയും ടോർക്കിന്റെ ദിശ എല്ലായ്പ്പോഴും ഒരിടത്തേക്കു തന്നെ ആയിരിക്കുകയും ചെയ്യും. $\vec{\mu}$ വിനും $\vec{H_0}$ വിനും ഇടക്കുള്ള കോണിനു വലിയ ദോലനം സംഭവിക്കുവാൻ ഇതു കാരണമാകുന്നു. H_1 ന്റെ ആവൃത്തി സാവധാനം മാറിക്കൊണ്ടിരിക്കുകയാണെങ്കിൽ ലാർമർ ആവൃത്തിയിൽ എത്തുമ്പോൾ ഈ ദോലനങ്ങൾക്കു പരമാവധി വിസ്തൃതിയുണ്ടായിരിക്കും. അതായതു റെസണൻസ് അഥവാ അനുനാദപ്രതിഭാസം സംഭവിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ H_1 ന്റെ കോണീയ ആവൃത്തി $\omega_0 = \gamma H_0$ ആകുമ്പോൾ ഊർജ്ജമാറ്റങ്ങൾ പ്രേരിപ്പിക്കപ്പെടുന്നു.

H_1 ന്റെ ആവൃത്തി

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

$$= \frac{g\beta_N H_0}{h}$$

$$= \frac{\mu H_0}{I h} \qquad (12.13)$$

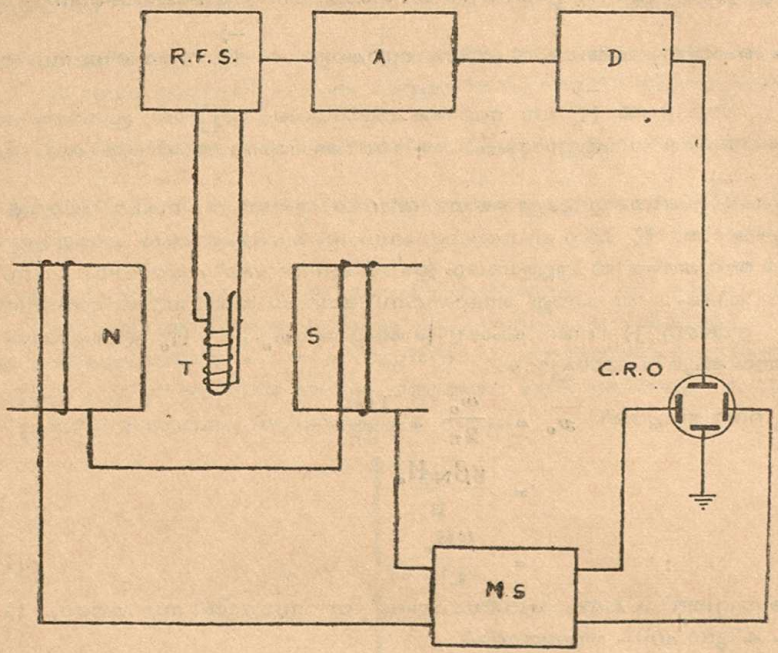
ഈ ആവൃത്തി കാണലും വ്യവസ്ഥകൾക്കു അനുസൃതമായി സമീകരണം (12.6) ൽ നിന്നും കിട്ടുന്ന ഫലം തന്നെയാണു.

റാബി (Rabi), ഷ്വിങ്കർ (Schwinger) എന്നിവർ ന്യൂക്ലിയർ കാന്തങ്ങളുടെ ഈ ഊർജാവശോഷണത്തെ കാണലും ബലതന്ത്രത്തിലെ സിദ്ധാന്തങ്ങളുപയോഗിച്ചു വിശദീകരിച്ചിട്ടുണ്ടു. അവരുടെ വിശകലനങ്ങളിൽ നിന്നു കിട്ടുന്ന അന്തിമഫലം (12.13) ൽ നിന്നും കിട്ടുന്നതു തന്നെയാണു.

12.5 പരീക്ഷണ സമ്പ്രദായങ്ങൾ

NMR സ്പെക്ട്രം നിരീക്ഷിക്കുന്നതിനു വേണ്ട ലളിതമായ ഒരു പരീക്ഷണസംവിധാനം താഴെ വിവരിച്ചിരിക്കുന്നു. പർസൽ (Purcell), ടോറി (Torry) പൌണ്ട് (Pound) എന്നിവർ ആദ്യമായി NMR അവശോഷണം നിരീക്ഷിക്കുന്നതിനുപയോഗിച്ച ക്ലാസ്സിക്കൽ സംവിധാനമാണിതു.

നിരീക്ഷിക്കപ്പെടേണ്ടുന്ന വസ്തു ശക്തിയേറിയ ഒരു വൈദ്യുത കാന്തത്തിന്റെ ധ്രുവങ്ങൾക്കിടക്കു വക്കുന്നു. സാമ്പിളിനെ ചുറ്റിയുള്ള ഒരു ചെറിയ കമ്പിച്ചുരുൾ (coil) T, ഒരു റേഡിയോ ഫ്രീക്വൻസി ജെനറേറ്ററിനോടു ഘടിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു (12.5–ാം ചിത്രം നോക്കുക). ഈ കമ്പിച്ചുരുളിന്റെ അക്ഷം പ്രധാന കാന്തമണ്ഡലമായ $\vec{H_0}$ വിന്റെ ദിശക്കു ലംബമായാണു സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതു. ഇപ്രകാരം റേഡിയോ ഫ്രീക്വൻസി വൈദ്യുതി ഈ കമ്പിച്ചുരുളിൽ കൂടി പ്രവഹിക്കുമ്പോൾ ദോലനം ചെയ്യുന്ന ഒരു കാന്തമണ്ഡലം (H_1) ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതും വൈദ്യുത കാന്തം



ചിത്രം 12.5

N M R അവശോഷണം നിരീക്ഷിക്കുവാനുള്ള പരീക്ഷണ സംവിധാനം
R F S റേഡിയോ ആവൃത്തി സ്രോതസ്സ്; A. പരിവർധകം
D. ഡയോഡ്; M S മോഡുലീകരണ സ്രോതസ്സ്; T. കോയിൽ

ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്ന ശക്തിയേറിയ കാന്തമണ്ഡലം H_0 വും പരസ്പരം ലംബമായ ദിശയിലായിരിക്കുമല്ലോ. H_0 , H_1 എന്നിവയുടെ പരിമാണങ്ങളും അനുകൂലമായ മൂല്യങ്ങളിലെത്തുമ്പോൾ ന്യൂക്ലിയർ ഊർജനിലകളിൽ മാറ്റങ്ങളുണ്ടാകുകയും റേഡിയോ തരംഗങ്ങളുടെ ഊർജം അവശോഷണം ചെയ്യപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. കമ്പിച്ചുരുളിന്റെ അഗ്രങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള വോൾട്ടതയ്യിൽ ഈ അവശോഷണം മൂലം മാറ്റം സംഭവിക്കുന്നു. ഈ വോൾട്ടതാ മാറ്റമാണ് NMR സിഗ്നൽ. ഈ സിഗ്നലിനെ പരിവർധകങ്ങൾ (amplifiers) ഉപയോഗിച്ച് ശക്തിപ്പെടുത്തിയശേഷം ഒരു ഡിറ്റെക്ടർ (detector) ഉപയോഗിച്ച് ഓസിലോസ്കോപ്പിന്റെ സ്ക്രീനിൽ പ്രദർശിപ്പിക്കാവുന്നതാണ്.

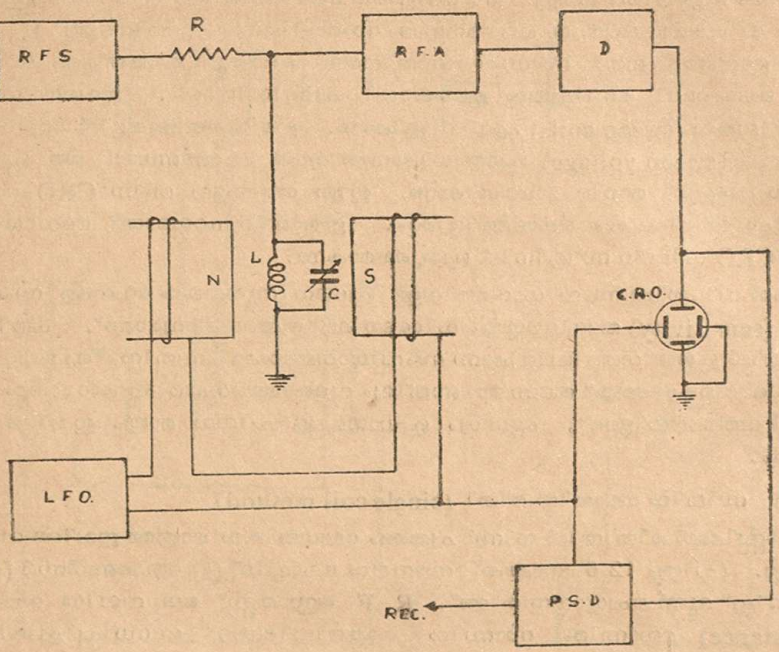
H_0 വിനെ ഒരു നിശ്ചിത അളവിൽ പ്രയോഗിച്ച ശേഷം റേഡിയോ ആവൃത്തി സാവധാനം മാറ്റിക്കൊണ്ടിരുന്നാൽ $\bar{\nu}_0 = \frac{\mu H_0}{I h}$ എന്ന വ്യവസ്ഥ സഫലീകരിക്കുന്ന അവസരത്തിൽ അനുനാദം ഉണ്ടാകുന്നു. എന്നാൽ സാധാരണയായി അവ

ലംബിക്കാറുള്ള രീതി ഇതല്ല. സാമ്പിളിനെ സ്ഥിരമായ ഒരു റേഡിയോ ഫ്രീക്വൻസിക്കു വിധേയമാക്കിയ ശേഷം അനുനാദം സംഭവിക്കുന്ന ഘട്ടത്തിനടുത്തു H_0 സാവധാനം മാറ്റുന്നു. ഇതു് സാധ്യമാക്കുന്നതിനായി വൈദ്യുത കാന്തങ്ങളുടെ ധ്രുവങ്ങളിൽ ഒരുജോഡി കമ്പിച്ചുരുൾ കൂട്ടലായി ചുറ്റിയിരിക്കും. ഇവയെ സ്വീപ്പ് കോയിലുകൾ (sweep coils) എന്നു വിളിക്കുന്നു. ഈ കോയിലുകളിൽ ഒരു സ്വീപ്പ് വോൾട്ടത (sweep voltage) പ്രയോഗിക്കുന്നതിനാൽ കാന്തമണ്ഡലം ഒരു പ്രത്യേക പരിധിക്കുള്ളിൽ മാറിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇതേ വോൾട്ടത തന്നെ CRO വിന്റെ X—പ്ലേറ്റുകളിലേക്കും കൊടുത്തിരിക്കും. ഇതിന്റെ ഫലമായി അവശോഷണ ലേഖ CRO വിന്റെ സ്ക്രീനിൽ പ്രത്യക്ഷമാകുന്നു.

മേൽ വിവരിച്ച സംവിധാനത്തിനുള്ള പ്രധാന ന്യൂനതകളും വേണ്ടത്ര സംവേദനശീല (sensitivity) തമില്ലായ്മയും വിഭേദന ക്ഷമതയുടെ കുറവുമാണു്. പരീക്ഷണശാലയിൽ പ്രയോഗത്തിലിരിക്കുന്ന സംവിധാനങ്ങൾക്കു പലതിനും പൊതുവായുള്ള തത്വം മേൽകൊടുത്തതു് തന്നെയാണെങ്കിലും വളരെയേറെ പരിഷ്ക്കാരങ്ങൾ കൂട്ടലായി വരുത്തിയിട്ടുണ്ടു്, ഏറ്റവും പ്രധാനപ്പെട്ട ചിലവ മാത്രം ഇവിടെ വിവരിക്കാം.

a) സിങ്കിൾ കോയിൽ രീതി (single coil method)

ക്ലാസ്സിക്കൽ രീതിയിൽ നിന്നു് ചുരുക്കം ഭേദഗതികളും മാത്രമേ ഇവിടെ വരുത്തിയിട്ടുള്ളു. (ചിത്രം 12.6 നോക്കുക). സാമ്പിൾ കോയിൽ (s) ഒരു കണ്ടൻസർ (c) ഉപയോഗിച്ചു് ട്യൂൺ ചെയ്യാവുന്നതാണു്. R. F സ്രോതസ്സു് ഒരു വലിയ രോധം R (resistance) മുഖാന്തിരം സാമ്പിൾ കോയിലിനോടു് ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. കോയിലിനു് സ്ഥിരമായ ഒരു പരിവാഹം (constant current) ലഭ്യമാക്കുക എന്നതാണു് ഇതിന്റെ ഉദ്ദേശം. s ൽ ഉളവാകുന്ന, രേഖീയമായി ദോലനം ചെയ്യുന്ന R. F മണ്ഡലം xy തലത്തിൽ എതിർ ദിശകളിലേക്കു തിരിയുന്ന രണ്ടു മണ്ഡലങ്ങളുടെ ആകത്തുകയാണെന്നു കരുതാവുന്നതാണു്. ശരിയായ ദിശയിൽ ക്രമണം ചെയ്യുന്ന ഘടകം മാത്രമെ സാമ്പിൾ കോയിലുള്ള വസ്തുവിന്റെ ന്യൂക്ലിയസ്സിനെ ബാധിക്കുന്നുള്ളു. മറ്റെ ഘടകത്തെ അവഗണിക്കാവുന്നതാണു്. പ്രധാന കാന്തമണ്ഡലം H_0, R. F മണ്ഡലം H_1 എന്നിവ അനുകൂലമാകുമ്പോൾ അനുനാദം സംഭവിക്കുന്നു. സാമ്പിൾ കോയിലിനു വിലങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന വോൾട്ടേജ് മാറ്റം പരിവർധകത്തിലൂടെയും ഡയോഡിലൂടെയും (diode) കടത്തിവിട്ടശേഷം CRO വിന്റെ Y പ്ലേറ്റുകളിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ഒരു ജോഡി സ്വീപ്പുകോയിലുകളിലൂടെ താഴ്ന്ന ആവൃത്തിയുള്ള A. C കടത്തിവിടുന്നതിനാൽ കാന്തമണ്ഡലം മോഡുലേറ്റ് ചെയ്യപ്പെടുകയും സാമ്പിൾ ഒരു സൈക്കളിൽ രണ്ടുപ്രാവശ്യം റെസണൻസിനകത്തുകൂടെ കടന്നു പോകയും ചെയ്യും. ഇതേ വോൾട്ടത തന്നെ CRO വിന്റെ ടൈം ബേസായി (time base) ഉപയോഗിക്കുന്നതു മൂലം അവശോഷണ ലേഖ CRO വിൽ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നു. ലേഖ വളരെ വീതിയുള്ളതാണെങ്കിൽ കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ മോഡുലേഷനു് ലേഖയെക്കാൾ കുറഞ്ഞ വിസ്തൃതി ഉപയോഗിക്കുന്നതായിരിക്കും നല്ലതു്. അങ്ങനെയാകുമ്പോൾ R. F പരിവർധകത്തിന്റെ ഡിറ്റക്ടറിൽ നിന്നും കിട്ടുന്നതു് ഒരു സൈൻ വോൾട്ടത (sine voltage) യായിരിക്കും. ഇതിനെ കൃത്യമായി ട്യൂൺ ചെയ്തിട്ടുള്ള ഒരു ആമ്പ്ലിഫയറും (tuned amplifier) ഒരു ഫേസ് സെൻസിറ്റീവു് ഡിറ്റെക്ടറും (phase sensitive



ചിത്രം 12.6

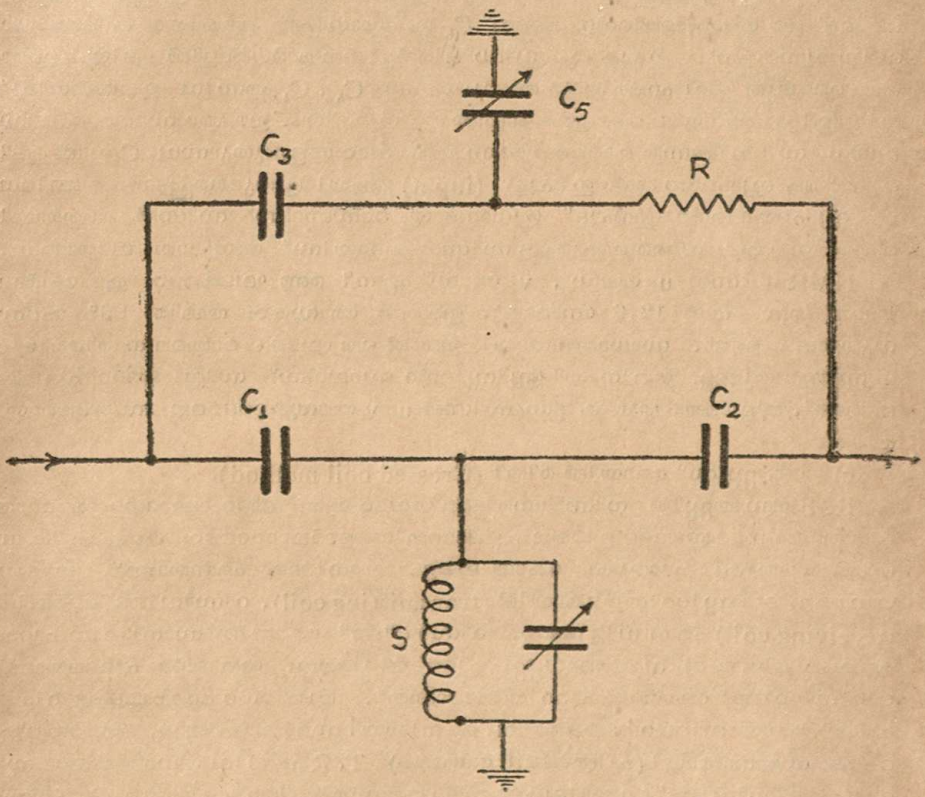
സിങ്കിയം കോയിൽ സംവിധാനം.
R. F. S—റേഡിയോ ആവൃത്തി സ്രോതസ്സ്
R. F. A—R. F പരിവർധകം; D ഡയോഡ്
P. S. D—ഫേസ് സെൻസിറ്റീവ് ഡിറ്റക്ടർ
R. E. C—അഭിലേഖി
L. F O—L. F ഓസിലേറ്റർ

detector) ഉപയോഗിച്ച് ഒരു അഭിലേഖി (recorder) യിലേക്ക പ്രയോഗിക്കാം. അഭിലേഖിയിൽ വരക്കപ്പെട്ടന്ന രേഖ യഥാർഥത്തിലുള്ള അവശോഷണ ലേഖയുടെ ഒന്നാം അവകലജമായിരിക്കും (first derivative). ട്യൂൺഡ് ആംപ്ലിഫയർ, ഫേസ് സെൻസിറ്റീവ് റെക്കോർഡർ എന്നിവ ഉപയോഗിക്കുന്നതു കൊണ്ട് വളരെ മെച്ചപ്പെട്ട സിഗ്നൽ—നോയിസ് അനുപാതം (signal to noise ratio) ലഭ്യമാകുന്നു.

R. F ആംപ്ലിഫയർ സാമ്പിയം കോയിലിനു വിലങ്ങനെയുള്ള മുഴുവൻ വോൾട്ടേജും കൈകാര്യം ചെയ്യണമെന്നുള്ളതാണ് ഈ സംവിധാനത്തിന്റെ ഒരു ന്യൂനതയാണ്. ആകെയുള്ള വോൾട്ടേജിന്റെ ഒരു ചെറിയ അംശമായി മാത്രമെ അനുനാദസിഗ്നൽ (resonance signal) പ്രത്യക്ഷപ്പെടുകയുള്ളു. ഈ വിഷമത തരണം ചെയ്യുന്നതിനു മറ്റു രീതികൾ അവലംബിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

b) ബ്രിഡ്ജ് സംവിധാനം (Bridge method).

ഒരു ബ്രിഡ്ജ് സർക്യൂട്ട് ഉപയോഗിക്കുന്ന പക്ഷം R. F സ്രോതസ്സിൽ നിന്നു് നേരിട്ടു് പരിവർധകത്തിൽ എത്തുന്ന R. F വോൾട്ടേജിനെ നിർമാർജനം ചെയ്യാവുന്നതാണു്. ഇതിനായി ലളിതവും പരക്കെ ഉപയോഗിക്കപ്പെടുന്നതുമായ ഒരു സർക്യൂട്ട് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 12.7
ബ്രിഡ്ജ് സർക്യൂട്ട്

C_1, C_3, C_2 എന്നീ കണ്ടൻസറുകൾ സ്ഥിരമൂല്യമുള്ളവയും C_4, C_5 എന്നിവ മൂല്യം മാറ്റാവുന്ന കണ്ടൻസറുകളും (variable condensers) ആണു്. റേഡിയോ ഫ്രീക്വൻസി വോൾട്ടേജ് C_1, C_2 എന്നീ കണ്ടൻസറുകളിൽ കൂടി കടന്നു പോകുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ (ചിത്രം 12.7 നോക്കുക). ഓരോ കണ്ടൻസറിൽ കൂടി കടന്നു പോകുമ്പോഴും വോൾട്ടേജിനു് 180° ഫേസുമാറ്റം ഉണ്ടാകുന്നു. C_4ന്റെ മൂല്യം മാറ്റുന്നതിനനുസരിച്ചു് കോയിലിനു് (s) വിലങ്ങനെയുള്ള വോൾട്ടേജിന്റെ ഫേസിനും മാറ്റം

സംഭവിക്കുന്നു. റേഡിയോ ഫ്രീക്വൻസി സ്രോതസ്സിലെ R. F വോൾട്ടേജിനും C_3 വിൽ കൂടി കടന്നുപോകുന്ന വോൾട്ടേജിനും തമ്മിലുള്ള ഫേസുവ്യത്യാസം 180 + 180 = 360°, അതായത് 0° ആയിരിക്കും. കണ്ടൻസർ C_4 ഉപയോഗിച്ച് ഇത് ഇരുവശങ്ങളിലേക്കും സ്വല്പം മാറാവുന്നതാണ്. മറെറ വഴിക്കു കടന്നുപോകുന്ന വോൾട്ടേജിനാകട്ടെ C_5, R എന്നിവയിൽ കൂടി കടക്കുമ്പോൾ 180° ഫേസു വ്യത്യാസം സംഭവിക്കുന്നു. C_3, C_5 എന്നിവ കൂടി ഒരു വോൾട്ടേജ് വിഭാജകമായി പ്രവർത്തിക്കുന്നതു കൊണ്ട് ഈ വോൾട്ടേജിന്റെ അളവ് C_5 ഉപയോഗിച്ച് കൂട്ടുകയോ കുറക്കുകയോ ചെയ്യാവുന്നതാണ്. ഇപ്രകാരം ബ്രിഡ്ജിന്റെ ഇരു മാർഗങ്ങളിൽ കൂടിയും ഉണ്ടാകുന്ന വൈദ്യുത പ്രവാഹത്തിന്റെ അളവും ഫേസും C_3, C_4 എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് നിയന്ത്രിച്ച് അവയുടെ ആകത്തുക ഇല്ലാതാക്കാൻ കഴിയും. ഈ അവസരത്തിൽ റെസണൻസ് സംഭവിക്കുന്നതു കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന ഏതു വോൾട്ടേജുവ്യത്യാസവും C_2വിൽ കൂടി കടന്ന് ആംപ്ലിഫയറിന്റെ ഇൻപുട്ട് (input) ആയി പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നു. ഇങ്ങിനെ ആംപ്ലിഫയറിന്റെ ഇൻപുട്ട് പ്രധാനമായും റെസണൻസ് സിഗ്നൽ മാത്രമായിരിക്കും. ഇതു മൂലം വളരെ മെച്ചപ്പെട്ട സിഗ്നൽ–നോയിസ് അനുപാതം ലഭ്യമാകുന്നു.

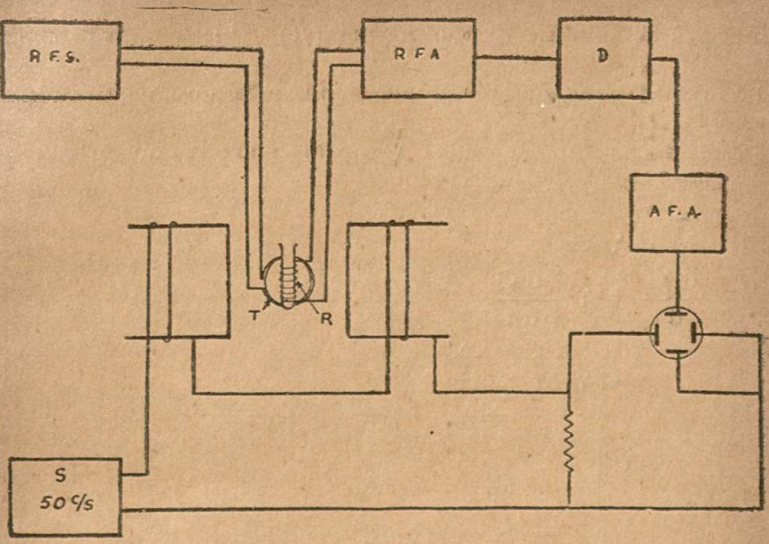
NMR സിഗ്നൽ u മോഡ്, v മോഡ് എന്നീ രണ്ടു ഘടകങ്ങൾ കൂടിച്ചേർന്നതാണ് (സെക്ഷൻ 12.6 നോക്കുക). ഈ രണ്ടു മോഡുകളും തമ്മിൽ 90° ഫേസുവ്യത്യാസം ഉണ്ട്. സാധാരണയായി ഇതിൽ ഒരു ഘടകം മാത്രമെ നിരീക്ഷിക്കേണ്ടുന്ന ആവശ്യമുള്ളൂ. ഇതിനായി ബ്രിഡ്ജിന്റെ ബാലൻസ് സ്വല്പം തെറ്റിച്ചുവക്കേണ്ടതുണ്ട്. അല്ലാത്ത പക്ഷം കിട്ടുന്ന സിഗ്നൽ u, v മോഡുകളുടെ ഒരു സംയുക്തമായിരിക്കും.

c) ക്രോസ്ഡ് കോയിൽ രീതി (Crossed coil method).

R. F സ്രോതസ്സിൽ നിന്ന് നേരിട്ടുള്ള വോൾട്ടേജ് ഒഴിവാക്കാനുള്ള മറെറാരു പദ്ധതി അണുകേന്ദ്രങ്ങളെ ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നതിനും ഊർജമാറ്റങ്ങളും കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനും പ്രത്യേകം പ്രത്യേകം കോയിലുകളുപയോഗിക്കുക എന്നതാണ്. ഇവയെ യഥാക്രമം ട്രാൻസ്മിറ്റിങ്ങ് കോയിൽ (transmitting coil), റിസീവിങ്ങ് കോയിൽ (receiving coil) എന്നു വിളിക്കുന്നു. റിസീവിങ്ങ് കോയിൽ സാമ്പിളിനു ചുറ്റും അക്ഷം y ദിശയിൽ വരത്തക്കവണ്ണം ചുറ്റിയിരിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ പുറമെയാണ് ട്രാൻസ്മിറ്റിങ്ങ് കോയിൽ ചുറ്റിയിരിക്കുന്നതു്. അതിന്റെ അക്ഷമാകട്ടെ റിസീവിങ്ങ് കോയിലിന്റെ അക്ഷത്തിനു ലംബമായി സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു, അതായത് x ദിശക്കു സമാന്തരമായി (ചിത്രം 12.8 നോക്കുക). T, R എന്നിവ യഥാക്രമം ട്രാൻസ്മിറ്റിങ്ങ് റിസീവിങ്ങ് കോയിലുകളാണ്. ട്രാൻസ്മിറ്റിങ്ങ് കോയിൽ, R. F സ്രോതസ്സിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്ന ഊർജം ഉപയോഗിച്ച് അണുകേന്ദ്രങ്ങളെ താഴ്ന്ന ഊർജനിലയിൽ നിന്നും ഉയർന്ന നിലകളിലേക്കു ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നു. പ്രധാന കാന്തമണ്ഡലം $\vec{H_0}$, z ദിശയിലാണ് പ്രയോഗിച്ചിരിക്കുക. ഊർജമാറ്റങ്ങളുടെ സിഗ്നലുകൾ R നെ ബാധിക്കുന്നു. ഇവയെ ''ന്യൂക്ലിയർ ഇൻഡക്ഷൻ സിഗ്നൽ'' (nuclear induction signal) എന്നാണ് വിളിക്കുന്നതു്. ഇതു് ആംപ്ലിഫയർ, ഡിറെക്ടർ എന്നിവയുപയോഗിച്ച് റെക്കോഡ് ചെയ്യപ്പെടുന്നു.

റിസീവർ കോയിലും ട്രാൻസ്മിറ്റിങ്ങ് കോയിലും തമ്മിൽ നേരിട്ടുള്ള വൈദ്യുതബന്ധം തടയുന്നതിനു് വിവിധ തരത്തിലുള്ള പാഡിലുകൾ (paddles) ഉപയോ

ഗിക്കാറുണ്ട്. രണ്ട കോയിലുകളുടെയും അക്ഷങ്ങളം തികച്ചും ലംബമല്ലാതിരിക്കുന്നതുകൊണ്ടുള്ള അപാകതകളം പരിഹരിക്കുന്നതിനും ഈ പാഡിലുകളം സഹായിക്കുന്നു.



ചിത്രം 12.8
ക്രോസ്ഡ് കോയിൽ സംവിധാനം

ഉയർന്ന വിഭേദനക്ഷമതയ്ക്ക് ഏറ്റവും ആവശ്യമായ വസ്തുത കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ സ്ഥിരതയാണ്. R. F. സ്രോതസ്സുകളും അത്യന്തം ശ്രദ്ധമായിരിക്കണം. 20,000 ഗോസ് കാന്തമണ്ഡലം തരുന്ന ഒരു വൈദ്യുത കാന്തത്തിന് 10 K W വൈദ്യുതോർജം ആവശ്യമായി വരും. കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ഏകാത്മകത അത്യുന്നത നിലവാരം പുലർത്തണം. സ്ഥിരകാന്തങ്ങളം ഉപയോഗിക്കുന്ന പക്ഷം വൈദ്യുതോർജം ആവശ്യമായി വരികയില്ല എന്നൊരു മെച്ചമുണ്ട്. കാന്തമണ്ഡലത്തിന് 10^{8} ൽ ഒന്ന് എന്നതോതിലുള്ള സ്ഥിരത ലഭിക്കുന്നതിന് താപനിയന്ത്രണം (temperature control) ആവശ്യമായി വരും. വാണിജ്യപരമായി ലഭ്യമാകുന്ന NMR സ്പെക്ടോമീറ്ററുകളം അത്യധികം സങ്കീർണതയുൾക്കൊള്ളുന്നു, കാന്തമണ്ഡലം R. F. ഊർജം എന്നിവയുടെ സ്ഥിരീകരണത്തിനാവശ്യമായ ബൃഹത്തായ ഇലക്ട്രോണിക് സംവിധാനങ്ങളം, സ്വയം പ്രവർത്തക സ്കാനിംഗ് (automatic scanning) സമ്പ്രദായം, താപനിയന്ത്രണോപാധികളം എന്നിവ ഈ ആധുനിക NMR സ്പെക്ടോമീറ്ററുകളുടെ സവിശേഷതകളാണ്.

12.6 ബ്ലോക്ക് സമീകരണങ്ങൾ

കാന്തിക അനുനാദത്തെ പ്രതിഭാസാത്മകങ്ങളായ ചില സമവാക്യങ്ങളിലൂടെ (phenominological equations) ബ്ലോക്ക് എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ വിശദീകരിച്ചിട്ടുണ്ട്.

റെസണൻസ് ഉണ്ടാകുമ്പോഴും സ്ഥൂലമായ കാന്തികം വസ്തുവിനെന്തു സംഭവിക്കുന്നു എന്നറിയാൻ ഈ സമവാക്യങ്ങളും അറിഞ്ഞിരിക്കേണ്ടതാവശ്യമാണ്.

അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ കാന്തികാംഘൂർണങ്ങളും ($\vec{\mu}$) എല്ലാം ചേർന്ന് ഒരു പരിണത കാന്തി വെക്ടർ $\vec{M}$ ഉണ്ടാകുന്നതായും അവയുടെ കോണീയ സംവേഗതകളും ($\vec{p}$) എല്ലാം കൂടിച്ചേർന്ന് ഒരു പരിണതസംവേഗം $\vec{G}$ ഉത്ഭവിക്കുന്നതായും സങ്കല്പിക്കുക. $\vec{M}$, $\vec{G}$ ക്കു ആനുപാതികമായതുകൊണ്ട്

$$\vec{M} = \gamma \vec{G}$$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{G}}{dt}$$

$$= \gamma \vec{M} \times \vec{H}$$

$$= \gamma \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ M_x & M_y & M_z \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix} \qquad (12.13)$$

ഇവിടെ $\vec{H}$ എന്നു വിവക്ഷിച്ചിട്ടുള്ളതു രണ്ടു കാന്തമണ്ഡലങ്ങളും കൂടി ചേർന്നു ഉണ്ടാവുന്നതാണു. Z ദിശയിൽ പ്രയോഗിച്ചിട്ടുള്ള ശക്തിയേറിയ ഏകാത്മക കാന്തമണ്ഡലം $\vec{H_0}$ ആണു ഒന്നു. മറേതാകട്ടെ xy തലത്തിൽ ω കോണീയ ആവൃത്തിയോടു കൂടി തിരിഞ്ഞുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന H_1 ന്റെ ആണു. അതിനാൽ $\vec{H}$ ന്റെ മൂന്നു അക്ഷങ്ങളിലും ഉള്ള ഘടകങ്ങളെ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു പോലെ എഴുതാം.

$$H_x = H_1 \cos \omega t$$
$$H_y = H_1 \sin \omega t$$
$$H_z = H_0$$

ഇവയെ സമവാക്യം (12.13) ൽ ഉപയോഗിക്കുമ്പോൾ,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \Big[\vec{i} \, (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \vec{j} \, (M_x H_0 - M_z H_1 \cos \omega t) + \vec{k} \, (-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t \Big]$$

അതായത്,

$$\left.\begin{aligned}\frac{d M_x}{d t} &= \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t)\\ \frac{d M_y}{d t} &= \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0)\\ \frac{d M_z}{d t} &= -\gamma (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t)\end{aligned}\right\} \quad (12.14)$$

ഈ സമവാക്യങ്ങളും സ്പിന്നുകളും തമ്മിലും സ്പിന്നും ലാറ്റിസ്സും തമ്മിലുമുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും (spin-spin and spin–lattice interactions) മൂലമുളവാകുന്ന അവമന്ദിതഫലങ്ങളും (damping effects) കണക്കിലെടുക്കുന്നില്ല. ഇവയിൽ സ്പിൻ–ലാറ്റിസ് പ്രതിപ്രവർത്തനം $\frac{d M_z}{d t}$ യെയും സ്പിൻ-സ്പിൻ വിശ്രാന്തി (സെക്ഷൻ 12.7, 12.8 ഇവ നോക്കുക). $\frac{d M_x}{d t}$, $\frac{d M_y}{d t}$ എന്നിവയേയും ബാധിക്കുന്നു. ഇവ കൂടി കണക്കിലെടുത്തു് സമീകരണങ്ങൾ (12.14) ഭേദഗതി ചെയ്യുമ്പോൾ അവ യഥാക്രമം,

$$\frac{d M_x}{d t} = \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t - \frac{M_x}{T_2} \quad (12.15)$$

$$\frac{d M_y}{d t} = \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad (12.16)$$

$$\frac{d M_z}{d t} = -\gamma (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t) + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (12.17)$$

എന്നിങ്ങനെയായിത്തീരുന്നു. ഇവിടെ T_1 , T_2 ഇവ യഥാക്രമം സ്പിൻ ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി സമയവും സ്പിൻ സ്പിൻ വിശ്രാന്തി സമയവുമാകുന്നു.

സമീകരണങ്ങൾ (12.15) , (12.16) , (12.17) ബ്ലോക്ക് സമീകരണങ്ങൾ എന്ന പേരിൽ അറിയപ്പെടുന്നു. ഇവയെ സ്ഥിരസ്ഥിതിയിൽ (steady state) നിർദ്ധാരണം ചെയ്യേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. M_z സ്ഥിരമായിട്ടും മറ്റു രണ്ടു ഘടകങ്ങളും H_1 നോടു് ഒപ്പം ഭ്രമണം ചെയ്യുന്നതായിട്ടും കാണിക്കുന്ന ഉത്തരങ്ങൾ മാത്രമെ സ്വീകാര്യങ്ങളായിരിക്കുകയുള്ളൂ.

കാന്തനവിധേയത (susceptibility) $\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$ എന്നു നിർവചിക്കുകയാണെങ്കിൽ ബ്ലോക്ക സമീകരണങ്ങൾക്കുള്ള ഉത്തരങ്ങൾ താഴെ പറയുന്നവയാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു.

$$M_x = \chi_0 H_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (12.18)$$

$$M_x = \tfrac{1}{2}\chi_0\,\omega_0\,T_2\,\frac{(2H_1\cos\omega t)\,T_2(\omega_0-\omega)+2H_1\sin\omega t}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \qquad (12.19)$$

M_x ൽ ഫേസിലും ഫേസിലല്ലാതെയുള്ള രണ്ടു ഘടകങ്ങളും അടങ്ങിയിട്ടുണ്ടെന്നും കാണാം. യഥാർഥവും, സാങ്കല്പികവുമായ കാന്തനവിധേയതകളുപയോഗിച്ച് χ നെ ഒരു സങ്കീർണ രാശിയാക്കുകയാണെങ്കിൽ (Complex quantity).

$$\chi = \chi' - i\chi''$$

എന്നെഴുതാം.

കാന്തീകരണത്തെ $\chi = H_1 e^{i\omega t}$ എന്നെഴുതി അതിന്റെ യഥാർഥ ഘടകം M_x ആണെന്നു കരുതുക.

അപ്പോൾ,

$$M_x = (\chi' - i\chi'')\,(2H_1\cos\omega t + i\,2H_1\sin\omega t)$$ (യഥാർഥ ഭാഗം)

അതായതു്

$$M_x = \chi'\,2H_1\cos\omega t + \chi''\,2H_1\sin\omega t \qquad (12.20)$$

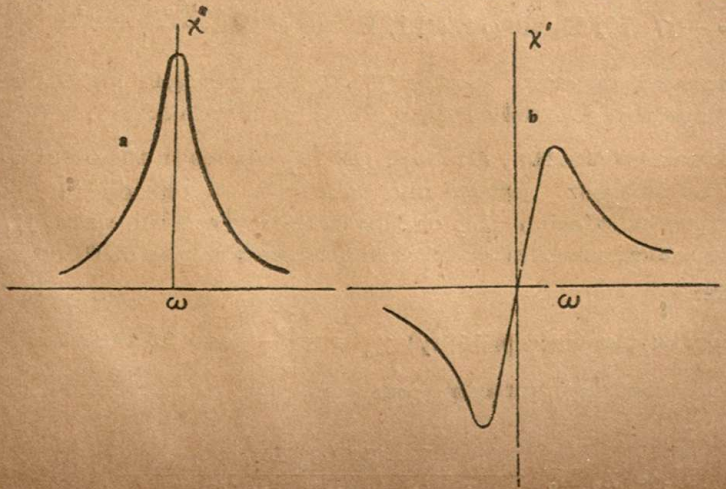
(12.19) ഉം (12.20) ഉം തമ്മിൽ തുലനം ചെയ്യുമ്പോൾ

$$\chi' = \tfrac{1}{2}\chi_0\,\omega_0\,T_2\,\frac{T_2(\omega_0-\omega)}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2H_1T_1T_2} \qquad (12.21)$$

$$\chi'' = \tfrac{1}{2}\chi_0\,\omega_0\,T_2\,\frac{1}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2H_1^2T_1T_2} \qquad (12.22)$$

എന്നു കിട്ടുന്നു. ഇവയെ ബ്ലോക്ക് വിധേയത (Block susceptibility) എന്നു പറയുന്നു.

യൂണിറ്റ് വ്യാപ്തത്തിലുണ്ടാകുന്ന ഊർജ അവശോഷണത്തിന്റെ നിരക്ക് χ_0 വിന്റെ ഫേസിലല്ലാത്ത ഘടകത്തെ മാത്രമാശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു; അതായതു് χ''നെ.



ചിത്രം 12.9

പരീക്ഷണസംവിധാനം വേണ്ടപോലെ ക്രമപ്പെടുത്തി χ'നെയോ χ''നെ
ക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്. ഫേസിലല്ലാത്ത ഘടകം അവശോഷണ ലേഖയെയോ നിരീ
തരുന്നു. ഇതിനെ v മോഡ് അഥവാ അവശോഷണമോഡ് (absorptis ആകൃതി
എന്നും, ഫേസിലുള്ള χ' നെ പരിക്ഷേപണമോഡ് (dispersion mode on mode)
u മോഡ് എന്നും വിളിക്കുന്നു. (ചിത്രം 12.9) ി അഥവാ

12.7 സ്പിൻ–ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി

സ്പിൻ $\frac{1}{2}$ ആയിട്ടുള്ള ഒരു ന്യൂക്ലിയസ് ഒരു സ്ഥിരകാന്തമണ്ഡലത്തിൽ (H_0) സ്ഥിതിചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ അതിനു രണ്ടു ഊർജനിലകളുണ്ടാകും. അവ തമ്മി
ലുള്ള ഊർജവ്യത്യാസം $2\mu H_0$ ആണ്. T എന്ന താപനിലയിൽ, താപ സമതുല
നാവസ്ഥയിലുള്ള കുറെ അണുകേന്ദ്രങ്ങളെ പരിഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ അവയിൽ കൂട
തൽ എണ്ണവും അധമോർജനിലയിലായിരിക്കും. ഏകവ്യാപ്തത്തിൽ ഉന്നതോർജനി
ലയിലും അധമോർജനിലയിലുമുള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സംഖ്യകളെ യഥാക്രമം n_-
എന്നും n_+ എന്നും സൂചിപ്പിച്ചാൽ അവയുടെ അനുപാതം

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{2\mu H_0 / kT} \tag{12.22}$$

എന്ന ബോൾട്സ്മാൻ ഘടകം (Boltzman factor) മൂലം ലഭിക്കാവുന്നതാണ്. (k = ബോൾട്സ്മാൻ സ്ഥിരാങ്കം). 10,000 ഗോസ് ശക്തിയുള്ള കാന്തമണ്ഡല
ത്തിൽ സാധാരണ താപനിലയിൽ $\frac{2\mu H_0}{kT} < 10^{-5}$ ആണ്. അതായത് $\frac{2\mu H_0}{kT}$ വളരെ ചെറിയ സംഖ്യയായിരിക്കും. അണുകേന്ദ്രം ഉന്നതോർജനില
യിലോ അധമോർജനിലയിലോ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതിനുള്ള സാധ്യത യഥാക്രമം,

$$\left.\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}(1 - \mu H_0 / kT) \\ &\tfrac{1}{2}(1 + \mu H_0 / kT) \end{aligned}\right\} \tag{12.23}$$

എന്നിങ്ങനെ ആയിരിക്കും. സ്പിൻ ക്വാണ്ടംസംഖ്യ I ആയിട്ടുള്ള അണുകേന്ദ്രത്തിനു ഊർജവ്യത്യാസം $\mu H_0 / IKT$ വീതമുള്ള $(2I + 1)$ ഊർജസ്തരങ്ങളുമുണ്ടായിരിക്കും. അണുകേന്ദ്രം അവയിലോരോന്നിലും സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതിനുള്ള സാധ്യത

$$\frac{1}{2I+1}\left(1 - \frac{m\mu H_0}{I\,k\,T}\right) \tag{12.24}$$

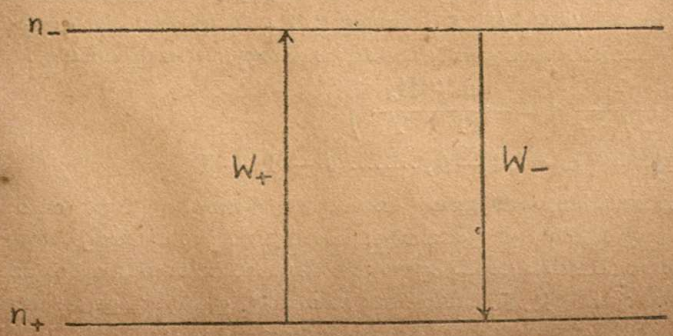
ആണ്. ഇവിടെ $m = I, I-1, \ldots\ldots 1-I, -I$

ഊർജ അവശോഷണത്തിന്റെ ഫലമായി അണുകേന്ദ്രങ്ങൾ അധമസ്തരത്തിൽ നിന്നും ഉന്നതസ്തരത്തിലേയ്ക്ക് ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ. എല്ലാ അണുകേ
ന്ദ്രങ്ങളും ഉന്നതോർജ നിലയിൽ എത്തിക്കഴിഞ്ഞാൽ അധമനിലയിൽ അണുകേന്ദ്രങ്ങ
ളുടെ അഭാവം മൂലം R. F. മണ്ഡലത്തിൽ നിന്ന് തുടർന്ന് ഊർജ അവശോഷണം അസാധ്യമാകുന്നു. ഇങ്ങനെയൊരു സ്ഥിതിവിശേഷം സംഭവിച്ചാൽ NMR സിഗ്നൽ ഉടനെ നിൽക്കുന്നു. R. F. മണ്ഡലം പ്രയോഗിച്ചിരിക്കുന്ന സമയമത്രയും അവശോ

ഷണം ഉണ്ടായിക്കൊണ്ടിരിക്കണമെങ്കിൽ ഉന്നതോർജ നിലയിൽ നിന്നും അധമോർജനിലയിലേയ്ക്കും അണുകേന്ദ്രങ്ങളെ തിരിച്ചു കൊണ്ടുവരുന്ന ഏതെങ്കിലും പ്രക്രിയകളും പ്രവർത്തിച്ചുകൊണ്ടിരിക്കേണ്ടതുണ്ട്. ഇപ്രകാരം അണുകേന്ദ്രങ്ങളെ താഴ്ന്ന ഊർജനിലയിലേയ്ക്കും മാറ്റപ്പെടുമ്പോൾ ഉത്സർജിതമാകുന്ന അധികോർജം പുറത്തുള്ള ദ്രവ്യമാണ് സ്വീകരിക്കേണ്ടത്. അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്കു പുറത്തുള്ള ദ്രവ്യത്തിനു പൊതുവായി 'ലാറ്റിസ്' (lattice) എന്നു പറയാം. ഈ ലാറ്റിസ് ഖര, ദ്രവ വാതകരൂപങ്ങളിലേതെങ്കിലും ഒരു അവസ്ഥയിലായിരിക്കാം. അണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ സ്പിന്നും ലാറ്റിസുമായിട്ടുള്ള അന്യോന്യക്രിയയ്ക്കു സ്പിൻ-ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി (spin–lattice relaxation) എന്നു പറയുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ അധികോർജം ലാറ്റിസുമായി കൈമാറ്റം ചെയ്യപ്പെടുകയും തന്മൂലം ഉയർന്ന ഊർജ നിലയിൽ എപ്പോഴും ഒഴിവുകൾ ഉണ്ടായിക്കൊണ്ടിരിക്കുകയും ചെയ്യും. ഇതിനാൽ R. F. മണ്ഡലത്തിൽ നിന്നും ഊർജാവശോഷണം തുടർച്ചയായി സംഭവിച്ചുകൊണ്ടിരിക്കും.

ഉന്നതസ്തരത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ ആധിക്യം $(n_+ - n_-)$ സമതുലിതാവസ്ഥ സംജാതമാകുന്നതോടുകൂടി n_{eq} എന്ന സ്ഥിരമൂല്യത്തിലേക്കു മാറുന്നു. അതായതു് സമതുലിതാവസ്ഥയിൽ $(n_+ - n_-) = n_{eq}$. ഈ അവസ്ഥയിൽ R. F. ഊർജാവശോഷണ ഫലമായി ഉന്നതസ്തരത്തിൽ പ്രവേശിച്ചുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സംഖ്യയും ലാറ്റിസ്സിലേക്കു് ഊർജം നഷ്ടപ്പെടുകനിമിത്തം അധമനിലയിലേക്കു പതിച്ചുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സംഖ്യയും തുല്യമായിരിക്കും.

ഉന്നതനിലയിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ അധികസംഖ്യയും $(n_+ - n_-)$ ഈ സംഖ്യയും സമതുലിതാവസ്ഥയിലുള്ള മൂല്യവും (n_{eq}) തമ്മിലുള്ള വ്യത്യാസം ഒരു നിശ്ചിത സമയത്തിനു ശേഷം (T_1), e എന്ന തോതിൽ കുറയുന്നതാണു് (അതായതു് ''എക്സ്പൊണൻഷ്യൽ'' രീതിയിൽ കുറയുന്നു). ലാറ്റിസ് മണ്ഡല (lattice systems) വുമായി സ്പിൻമണ്ഡലം (spin system) താപ സമതുലിതാവസ്ഥയിൽ (thermal equilibrium) എത്തുന്നതിനു വേണ്ട ഈ അഭിലക്ഷണ സമ



ചിത്രം 12.10

യത്തെ (characteristic time) സ്പിൻ-ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി സമയം (spin-lattice relaxation time), T_1 എന്നു പറയുന്നു.

സ്പിൻ 1/2 ആയിട്ടുള്ള ഒരു പറ്റം അണുകേന്ദ്രങ്ങളുണ്ട് എന്നിരിക്കട്ടെ. രണ്ട് സ്പിൻ നിലകളിലും $(+ 1/2, - 1/2)$ ഉള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സംഖ്യ തുല്യമായിരിക്കും. പുറമെ നിന്ന് കാന്തമണ്ഡലം (H_0) പ്രയോഗിക്കുന്നതോടെ ഇവ രണ്ട് ഊർജസ്തരങ്ങളിലായി വേർതിരിയുന്നു. അധമസ്തരത്തിലായിരിക്കും അണുകേന്ദ്രങ്ങളും കൂടുതലുണ്ടാകുക. മേലോട്ടുള്ള മാറ്റത്തിന്റെ സാധ്യത w_+, കീഴ്പ്പോട്ടുള്ളത് w_- എന്നിങ്ങനെയാണെങ്കിൽ താപ സമതുലിതാവസ്ഥ എത്തിക്കഴിഞ്ഞാൽ

$$w_+ n_+ = w_- n_-$$

(12.23) ലെ ഫലം ഉപയോഗിച്ചാൽ,

$$\frac{w_+}{w_-} = \frac{\frac{1}{2}(1 - \mu H_0 / kT)}{\frac{1}{2}(1 + \mu H_0 / kT)} \approx 1 - \frac{2\mu H_0}{kT}$$

$$\therefore \left(\frac{w_+}{w_-}\right)_{eq} = \left(\frac{n_-}{n_+}\right)_{eq} = \exp(-2\mu H_0 / kT) \qquad (12.25)$$

ലാറ്റിസ് ഘടനയെ സരളാവർത്ത ദോലകങ്ങളുടെ ഒരു സംഘമായി വീക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്. ഇതിനെ ഒരു താപീയ വാപി (thermal reservoir) ആയി കണക്കാക്കാം. സ്പിൻമണ്ഡലത്തെ താപീയ വാപിയോട് ഘടിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു എന്നു സങ്കല്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ സ്പിൻമണ്ഡലത്തിലുണ്ടാകുന്ന ഓരോ ഊർജ മാറ്റവും താപീയ വാപിയിൽ ബന്ധപ്പെട്ട ഒരു ഊർജ മാറ്റമുണ്ടാക്കും. ഒരു അണുകേന്ദ്രം ഉന്നത സ്തരത്തിൽ നിന്നും താഴേക്കു സംക്രമിക്കുമ്പോഴും അതിനനുസരണമായി താപീയ വാപിയിലെ ഒരു ദോലകം (thermal oscillator) താഴ്ന്ന ഊർജ നിലയിൽ നിന്നും ഉന്നതോർജ നിലയിലേക്കുയർത്തപ്പെടുന്നു $(\upsilon \rightarrow \upsilon + 1)$. ഒരു നിശ്ചിത അണുകേന്ദ്രം താപീയവാപിയുമായി ഊർജം കൈമാറുന്നതിനുള്ള സാധ്യത, മാറ്റത്തിനു തയ്യാറുള്ള ദോലകങ്ങളുടെ സംഖ്യക്ക് ആനുപാതികമായിരിക്കും. എല്ലാ ദോലകങ്ങൾക്കും ഉയർന്ന ഊർജ നിലകളിലേക്കുള്ള മാറ്റം സാധ്യമാണ്. എന്നാൽ $\upsilon = 0$ എന്ന നിമ്നതമ സ്ഥിതിയിൽ (ground state) ഉള്ള ദോലകങ്ങൾക്ക് കീഴ്പ്പോട്ടുള്ള സംക്രമണം അസാധ്യമാണല്ലൊ. തന്മൂലം ഉപരിനിലകളിലേക്ക് ഉയർത്തപ്പെടാൻ സാധ്യതയുള്ള ദോലകങ്ങളുടെ എണ്ണം താരതമ്യേന എപ്പോഴും കൂടുതലായിരിക്കും. കമ്പന നില(vibrational state) υ ആയുള്ള ദോലകങ്ങളുടെ എണ്ണം m_υ ആണെങ്കിൽ

$$m_\upsilon = C e^{-\frac{\upsilon h \nu}{kT}} \qquad (12.26)$$

C എന്നത് താപനിലയെ ആശ്രയിച്ചുള്ള ഒരു സ്ഥിരാങ്കമാണ്,

$$\therefore w_+ \propto \sum_{\upsilon=1}^{\infty} m_\upsilon = B \sum_{\upsilon=1}^{\infty} m_\upsilon$$

$$= BC \sum_{\upsilon=1}^{\infty} e^{-\frac{\upsilon h \nu}{kT}}$$

അതുപോലെ,

$$w_- = BC \sum_{\upsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\upsilon h \nu}{kT}}$$

$$\therefore \frac{w_+}{w_-} = \frac{e^{-h\nu/kT}}{e^{-2\mu H_0 / kT}} \qquad (12.27)$$

ഇതു് സമീകരണം (12.25) ൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്ന ഫലം തന്നെയാണു്. NMR പരീക്ഷണങ്ങളിൽ സാധാരണയായി $\frac{\mu H_0}{I} << kT$ ആയതുകൊണ്ടു് w_+, w_- ഇവയുടെ വ്യത്യാസം വളരെ ചെറുതായിരിക്കും.

അതിനാൽ
$$\left.\begin{aligned} w_+ &= w\, e^{-2\mu H_0 / kT} \\ w_- &= w\, e^{-2\mu H_0 / kT} \end{aligned}\right\} \qquad (12.28)$$

എന്നു് സൗകര്യപ്രദമായി എഴുതാം.

രണ്ടു് ഊർജസ്തരങ്ങളിലും ഉള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സംഖ്യ, താപസമതുലിതാവസ്ഥയിലുള്ള അവയുടെ മൂല്യങ്ങളിലേക്കു് മാറിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നതിന്റെ നിരക്കു് (rate) ഇനി കണക്കാക്കാം. താണനിലയിൽ നിന്നു് ഉന്നതനിലയിലേക്കു് നഷ്ടപ്പെട്ടുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സംഖ്യ = $w_+ n_+$ / സെക്കൻഡു്. അതേ സമയത്തു് ഉന്നതനിലയിൽ നിന്നും സംക്രമണം കൊണ്ടു് താണ നിലയിലേക്കു് വന്നുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സംഖ്യ = $w_- n_-$ / സെക്കൻഡു്. അതുകൊണ്ടു്

$$\frac{dn_+}{dt} = -w_+ n_+ + w_- n_-$$

അതുപോലെ $\frac{dn_-}{dt} = -w_- n_- + w_+ n_+$

$$\therefore \frac{dn_+}{dt} = -\frac{dn_-}{dt} = n_- w_- - n_+ w_+$$

$$= w\left[n_- e^{2\mu H_0 / kT} - n_+ e^{-2\mu H_0 / kT}\right]$$

$\frac{d}{dt}(n_+ - n_-)$ ആണു് നമുക്കു് കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടതായിട്ടുള്ളതു്. n_+, n_- എന്നിവയിൽ ഏതെങ്കിലും ഒന്നു മാറിയാൽ $(n_+ - n_-)$ ന്റെ മൂല്യത്തിലുള്ള മാറ്റം രണ്ടായിരിക്കുമല്ലോ. അപ്പോഴും,

$$\frac{d}{dt}(n_+ - n_-) = 2w\left[n_- e^{2\mu H_0 / kT} - n_+ e^{-2\mu H_0 / kT}\right]$$

$$= 2w \left[-(n_+ - n_-) + (n_- + n_+) \frac{2\mu H_o}{kT} \right]$$

$$= 2w \left[-(n_+ - n_-) + N \frac{2\mu H_o}{kT} \right]$$

$[(n_- + n_+) = N$, അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ ആകെ എണ്ണം$]$

സമതുലിതാവസ്ഥ സംജാതമായിക്കഴിഞ്ഞാൽ n_+, n_- എന്നിവയുടെ മൂല്യം വളരെ വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുകയില്ല. സമീകരണം (12.22) കൂടി പ്രയോജനപ്പെടുത്തി

$n_+ = \frac{N}{2}\left(1 + \frac{2\mu H_o}{kT}\right)$; $n_- = \frac{N}{2}\left(1 - \frac{2\mu H_o}{kT}\right)$ എന്നെഴുതുന്നതു് അപ്പോഴും നീതീകരിക്കാവുന്നതാണു്. ഇതിൽ നിന്നു് $N \frac{2\mu H_o}{kT} = (n_+ - n_-)$ എന്നു കിട്ടുന്നു.

$(n_+ - n_-)$ന്റെ സമതുലിതാവസ്ഥയിലുള്ള മൂല്യത്തെ $(n_+ - n_-)_o = n_o$ എന്നും $(n_+ - n_-) = n$ എന്നും സൂചിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ,

$$\frac{dn}{dt} = 2w(n_o - n) \qquad (12.29)$$

എന്നു കിട്ടുന്നു. ഇതു് ഒന്നാം ഓർഡറിലുള്ള ഒരു റേറ്റ് സമീകരണമാണു് (rate equation). ഇതിനുള്ള നിർധാരണം,

$$2wt = \log_n \left(\frac{n_o - n_i}{n_o - n} \right) \qquad (12.30)$$

അഥവാ $$n = n_o \left[1 - \frac{n_o - n_i}{n_o} e^{-2wt} \right] \qquad (12.31)$$

എന്നാണു്. ഇവിടെ n_i എന്നതു് $(n^+ - n_-)$ന്റെ പ്രാരംഭാവസ്ഥയിലുള്ള മൂല്യത്തെ (intial value) സൂചിപ്പിക്കുന്നു. സമീകരണം (12.31), $(n_+ - n_-)$ന്റെ t സമയം. കഴിഞ്ഞുള്ള മൂല്യം (n) തരുന്നു. ഇതനുസരിച്ചു് അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ രണ്ടു സ്പിന്നുകളിലുമുള്ള സംഖ്യാ വ്യത്യാസം (n) അതിന്റെ പ്രാരംഭമൂല്യമായ n_i യിൽ നിന്നും സമതുലിതാവസ്ഥയിലുള്ള n_o വിലേക്കു് ഒരു അഭിലക്ഷണസമയത്തോടെ മാറുന്നു. ഈ അഭിലക്ഷണ സമയമാണു്; സ്പിൻ–ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി സമയം T_1

$$T_1 = \frac{1}{2w} \qquad (12.32)$$

z ദിശയിലുള്ള കാന്തീകരണത്തിന്റെ ആകത്തുക

$$M_z = \mu(n_+ - n_-) = \mu n$$

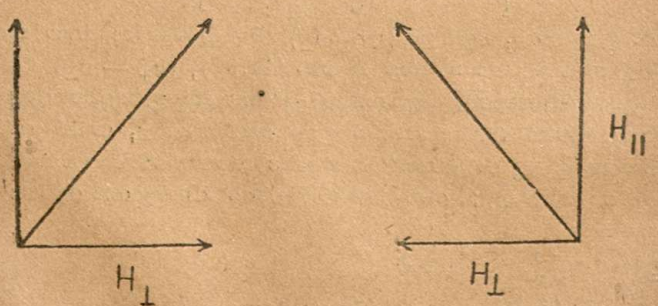
ആയതുകൊണ്ടു് M_z നു് ഉണ്ടാകുന്ന മാറ്റം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണം കൊണ്ടു് വിശദീകരിക്കാം.

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1}(M_o - M_z) \qquad (12.33)$$

ബ്ലൂംബെർഗൻ (Bloembergen), പർസൽ (Purcell), പൗണ്ട് (Pound) എന്നിവർ T_1 ന്റെ മൂല്യം താത്വികമായി കണക്കാക്കിയിട്ടുണ്ട്. പരീക്ഷണ ലഭ്യങ്ങളായ മൂല്യങ്ങളുമായി ഇവയ്ക്ക് നല്ല അടുപ്പം ഉണ്ട്. T_1 ന്റെ മൂല്യം ചില ലായനികളിൽ 10^{-5} സെ ആണെങ്കിൽ ചില ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ കുറെ മണിക്കൂറുകളോളം ആണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇങ്ങിനെ ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ തരവും ചുറ്റുപാടും അനുസരിച്ച് T_1 വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുന്നു. പ്രോട്ടോണുകൾക്കും സ്പിൻ 1/2 ആയിട്ടുള്ള മറ്റു അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്കും ലാറ്റിസ്സുമായി സമ്പർക്കത്തിനുള്ള ഒരേ ഒരു വഴി അവയുടെ അനിയതമായ താപീയ ചലനംമൂലം ചഞ്ചലിച്ചു കൊണ്ടിരിക്കുന്ന കാന്തമണ്ഡലത്തിലൂടെയാണ്. അനിയതമായി ചഞ്ചലിക്കുന്ന ഈ കാന്തമണ്ഡലത്തിന് ലാർമർ ആവൃത്തിക്കടുത്തുള്ള ഘടകങ്ങളും കണ്ടേക്കും. ഈ ഘടകങ്ങൾ ന്യൂക്ലിയർ ഊർജനിലയിൽ മാറ്റങ്ങൾ ഉത്തേജിപ്പിക്കുന്നതിൽ വിജയിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ചിട്ടയില്ലാത്ത താപീയ ചലനം മൂലം അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്ക് ലാറ്റിസുമായി ഊർജം കൈമാറുന്നതിന് സാധ്യമാകുന്നു. സ്പിൻ ഒന്നോ അതിൽ കൂടുതലോ ആയിട്ടുള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്ക് ഒരു ക്വാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണം ഉണ്ടായിരിക്കും. ഈ ക്വാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണം താപീയ ചലനം മൂലം ഉളവാകുന്ന ചഞ്ചലിക്കുന്ന വൈദ്യുത ക്ഷേത്രവുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നു (ഈ പ്രവർത്തനത്തെക്കുറിച്ച് കൂടുതലായി NQR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ അധ്യായത്തിൽ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ട്). ക്വാഡ്രുപ്പോൾ പ്രതിപ്രവർത്തനം മൂലം സ്പിൻ ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി സമയം T_1, കുറയാനിടയാകുന്നു.

12.3 സ്പിൻ–സ്പിൻ വിശ്രാന്തി

അണുകേന്ദ്രങ്ങൾ ചെറുകാന്തങ്ങളെപ്പോലെ പ്രവർത്തിക്കാൻ കഴിവുള്ളവയാണെന്നു പ്രസ്താവിച്ചുവല്ലൊ. അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ കാന്തിക ദ്വിധ്രുവങ്ങൾ തമ്മിൽ അന്യോന്യ പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് ഇതു വഴിവെക്കുന്നു. ഒരു നിശ്ചിത അണുകേന്ദ്രത്തിനു അനുഭവപ്പെടുന്ന യഥാർഥ കാന്തമണ്ഡലം, H_0 വിനു പുറമെ, ചുറ്റുപാടുമുള്ള ദ്വിധ്രുവങ്ങളുടെ സംഭാവനയുംകൂടി ചേർന്നതാണ്. പൂരസ്സരണം ചെയ്തുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന ന്യൂക്ലിയർ ആഘൂർണത്തെ H_0 വിനു സമാന്തരമായും ലംബമായും വിഘടിക്കാം. സമാന്തര ഘടകം $H_\parallel$ ലോക്കൽ കാന്തമണ്ഡലത്തെ അല്പം ഭേദഗതി



ചിത്രം 12.11

ചെയ്യുന്നു. ലംബഘടകം (H_1) ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന ഒന്നാണെന്നു വ്യക്തമാണല്ലൊ. ലാർമർ ആവൃത്തിയിലുള്ള ഈ ഘടകം അടുത്തുള്ള മറൊരു ദിധ്രുവത്തിനു് ഒരു പ്രത്യാവർത്തിത കാന്തമണ്ഡലമായി അനുഭവപ്പെടുന്നു. രണ്ടണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെയും സ്പിൻ വിപരീത ദിശയിലാണെങ്കിൽ അവ തമ്മിൽ ഊർജം കൈമാറാൻ ഈ പ്രതികരണം മൂലം സാധ്യമാണു്. ഈ ഊർജ കൈമാറ്റത്തോടൊപ്പം സ്പിൻ ദിശയും കൈമാറപ്പെടുന്നു. ഇങ്ങിനെ അടുത്തടുത്തുള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങളും തമ്മിൽ ഊർജവും ദിശയും പരസ്പരംവെച്ചുമാറുന്നതിനു് സ്പിൻ–സ്പിൻ പ്രതിപ്രവർത്തനം അഥവാ സ്പിൻ–സ്പിൻ വിശ്രാന്തി (spin–spin interaction or spin–spin relaxation) എന്നു പറയുന്നു. ഇതിലന്തർവേചിച്ചിട്ടുള്ള സ്പിൻ–സ്പിൻ വിശ്രാന്തി സമയം (spin–spin relaxation time) താഴെ പറയുംപ്രകാരം വ്യക്തമാക്കാം. ഭ്രമണം ചെയ്യുന്ന കാന്തമണ്ഡലം H_1 പ്രയോഗിച്ചു് കുറച്ചുനേരം കഴിഞ്ഞാൽ അണുകേന്ദ്രങ്ങളെല്ലാം H_1 ഉം ആയി ഫേസിലാകും. അതായതു് അവയെല്ലാം ഒരേ ഫേസിൽ ഭ്രമണം ചെയ്തുകൊണ്ടിരിക്കും. H_1 പിൻവലിച്ച കഴിഞ്ഞാൽ പ്രാദേശിക കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ വ്യത്യാസമനുസരിച്ചു് ചിലതു് വേഗത്തിലും ചിലതു് സാവധാനത്തിലും പൂർവസ്ഥിതി പ്രാപിക്കുവാൻ ആരംഭിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ പൂർവസ്ഥിതിയുടെ ഫേസ് സാവധാനത്തിൽ നഷ്ടപ്പെടുന്നു. കാന്തമണ്ഡലമൂല്യത്തിന്റെ വ്യത്യാസങ്ങളിലുള്ള പരിധി (range) H_{local} ആണെങ്കിൽ ലാർമർ ആവൃത്തിയിലുള്ള വ്യത്യാസങ്ങൾ γH_{local} നു് ഇടയിലായിരിക്കും.

$$\text{സ്പിൻ–സ്പിൻ വിശ്രാന്തിസമയം, } T_2 = \frac{1}{\gamma H_{local}} \qquad (12.34)$$

ആയി നിർവചിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതു് ഫേസ് നഷ്ടപ്പെടുന്നതിനു് സ്പിൻ മണ്ഡലത്തിനാവശ്യമായ അഭിലക്ഷണസമയമാണു്. H_0 ഏകാത്മകമാണെങ്കിൽ അവശോഷണലേഖയുടെ വീതിയുടെ അളവിൽ നിന്നു് T_2 ഗണിച്ചെടുക്കാവുന്നതാണു്.

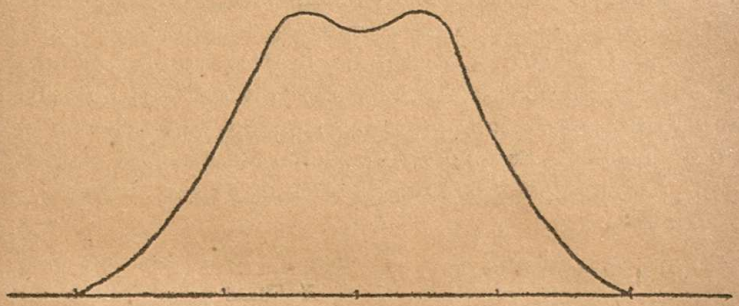
12.9 രേഖാരൂപം

ഒരു പദാർഥത്തിന്റെ NMR സ്പെക്ട്രം അതിലെ അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ രാസപരമായ ചുറ്റുപാടുകളെക്കുറിച്ചു് ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. NMR സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ രൂപം ഇപ്രകാരം രാസപരിതസ്ഥിതികളെക്കുറിച്ചു് വിവരം നൽകാൻ കഴിവുള്ള ഒന്നാണു്. ഒരു അണുകേന്ദ്രത്തിനു ചുറ്റുമുള്ള കാന്തക്ഷേത്രത്തെ ബാധിക്കുന്ന പ്രധാന ഘടകം ചുറ്റുപാടുമുള്ള മറ്റു് അണുകേന്ദ്രങ്ങളാലുളവാകുന്ന കാന്തമണ്ഡലങ്ങളാണു്.

ഉദാഹരണത്തിനു് 1 Å ദൂരത്തുള്ള ഒരു പ്രോട്ടോൺ 10 ഗോസ് കാന്തമണ്ഡലം ഉളവാക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ചുറ്റുപാടുകളിൽ നിന്നുമുള്ള കാന്തമണ്ഡലങ്ങളുംകൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ പല അണുകേന്ദ്രങ്ങളും വ്യത്യസ്തമായ കാന്തമണ്ഡലങ്ങളിലാണു് സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതു് എന്നു കാണാം. ഇതിന്റെ ഫലം ഏതെങ്കിലും ഒരു പ്രത്യേക ആവൃത്തിയിൽ അനുനാദം സംഭവിക്കുക എന്നതിനു പകരം കുറച്ചു വിസ്തൃതമായ ഒരു മേഖലക്കുള്ളിൽ റെസണൻസ് ഉണ്ടാകുക എന്നതാണു്. ഇങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നതിനു് രേഖാവിസ്തൃതി (line broadening) എന്നു പറയുന്നു. ഖരവസ്തുക്കളിലും അധികം കൊഴുത്ത ദ്രവവസ്തുക്കളിലും (Viscous fluids) അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ ആപേക്ഷിക

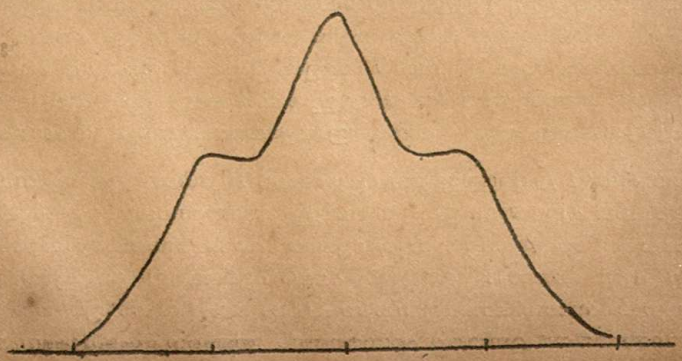
സ്ഥാനങ്ങൾ സ്ഥിരമായിരിക്കുന്നു. ഇതു് രേഖാവിസ്തൃതിക്കു് സഹായകമാണു്. എന്നാൽ ദ്രവങ്ങളിലും വാതകങ്ങളിലും തന്മാത്രകളുടെ ഭ്രമണങ്ങളും തട്ടിത്തെറിക്കലുകളും (tumbling motion) എല്ലാം കാരണം ഏതെങ്കിലും ഒരു ന്യൂക്ലിയസ്സിന്മേൽ ചുറ്റുപാടുമുള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ ശരാശരി സ്വാധീനം തിരോഭവിക്കുന്നു. അതിനാൽ രേഖാവിസ്തൃതി ഉണ്ടാകുന്നില്ല.

ക്രിസ്റ്റലുകളുടെ രേഖയുടെ വിസ്തൃതി അവയിലെ തന്മാത്രകളുടെ ഘടന മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു് അത്യധികം സഹായകമാണു്. ഉദാഹരണമായി ഒരേ ജാതിയിലുള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ ജോഡികൾ ക്രിസ്റ്റലിലുണ്ടു് എന്നിരിക്കട്ടെ. പൊടിയായുള്ള സാമ്പിളുകളിൽ ഉണ്ടാകുന്ന NMR ലേഖ ചിത്രത്തിൽ (12.12) കൊടുത്തിട്ടുള്ള പോലെ ആയിരിക്കും.



ചിത്രം 12.12

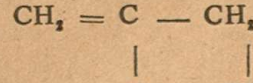
അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്കിടക്കുള്ള ദൂരം r ആണെങ്കിൽ രണ്ടു മാക്സിമങ്ങൾക്കിടക്കുള്ള അകലം $\frac{1}{r^3}$ നെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു.



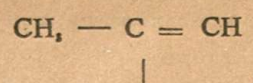
ചിത്രം 12.13)

ഇങ്ങനെ അവശോഷണ ലേഖയിൽ നിന്നും r കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണ്. ഒരു സമ ത്രിജ്യകോണത്തിന്റെ മൂലകളിൽ ആണ് അണുകോന്ദ്രങ്ങളും സംവിധാനം ചെയ്തിരി ക്കുന്നതു് എങ്കിൽ ഉണ്ടാകുന്ന ലേഖ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 12.13).

ഇവിടെയും r ലേഖയുടെ അളവുകളിൽ നിന്നും ഗണിച്ചെടുക്കാവുന്നതാണ്. കൂടുതൽ വിഷമകരമായ സംവിധാന ക്രമങ്ങളിലും ലേഖയുടെ ആകൃതിയെക്കുറിച്ചു് വിസ്തരി ച്ചുള്ള പഠനങ്ങളും നടന്നിട്ടുണ്ട്. ഇങ്ങനെ ലേഖയുടെ ആകൃതി മാത്രം ആധാരമാക്കി രാസഘടനകളും തിരിച്ചറിയാൻ സാധ്യമാണ്. ഉദാഹരണത്തിനു് ക്രിസ്റ്റലീയ മായ ഡൈകെറ്റീൻ (diketene) എടുക്കാം. ഈ രാസവസ്തുവിലെ പ്രോട്ടോണുക ളെല്ലാം ജോഡികളായാണ് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതെന്നു് ലേഖയുടെ യുഗ്മത്തിൽ (doublet) നിന്നു് റിച്ചാർഡ്സ് (Richards) കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. അതിനാൽ ഇതിന്റെ ഘടന

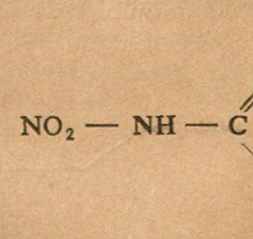


ആണെന്നും

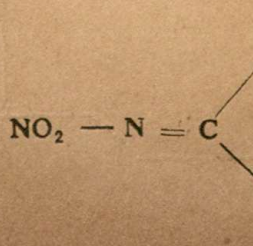


അല്ലെന്നും സ്ഥാപിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

ക്രിസ്റ്റലിയ നൈട്രോ ഗ്വാനൈഡി (Nitro guanide) ന്റെ കാര്യത്തിൽ ലേഖ ഒരു യുഗ്മകം ആണെന്നു റിച്ചാർഡ്സും യോർക്കും (Yorke) കണ്ടിരിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ടു് ഈ രാസവസ്തുവിന്റെ ഘടന



എന്നതിനു പകരം



എന്നായിരിക്കണം.

ഹൈഡ്രജനോ ഫ്ളൂറിനോ പോലുള്ള പരമാണുക്കൾ താരതമ്യേന ഒറ്റപ്പെട്ട ഗ്രൂപ്പുകളിൽ ഉണ്ടാകുമ്പോൾ മാത്രമെ ഈ പദ്ധതി വിജയകരമായി പ്രയോഗിക്കാൻ സാധിക്കുകയുള്ളൂ. കൂടുതൽസങ്കീർണമായ സംവിധാനങ്ങളിലും മോമൻറ് തിയറി (moment theory) പ്രയോഗിച്ചാൽ ഉപയോഗപ്രദമായ വിവരങ്ങൾ ലഭിക്കുമെന്നു വാൻ വ്ളെക്ക് (Van Vleck) എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്.

രേഖാവിസ്തൃതിക്കുള്ള മറ്റൊരു കാരണം ക്വാഡ്റുപ്പോൾ പ്രതിപ്രവർത്തനം (quadrupole interaction) ആണ്. $I > 1/2$ ആയിട്ടുള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്ക് ഒരു ക്വാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണ (quadrupole moment) മുണ്ടായിരിക്കും. ഇങ്ങനെയുള്ള അണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ ഊർജം വൈദ്യുതമണ്ഡല ഗ്രേഡിയൻറും (electric field gradient) ക്വാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണവും തമ്മിലുള്ള ചെരിവിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ഇതുമൂലം ഒറ്റ റെസണൻസ് ലേഖയ്ക്കു പകരം ഊർജവ്യത്യാസമുള്ള മറ്റു പല ലേഖകളും ഉണ്ടാകുന്നു. പരിണതഫലം വീതിയേറിയ ഒരു NMR ലേഖ ഉണ്ടാകുക എന്നതാണ്.

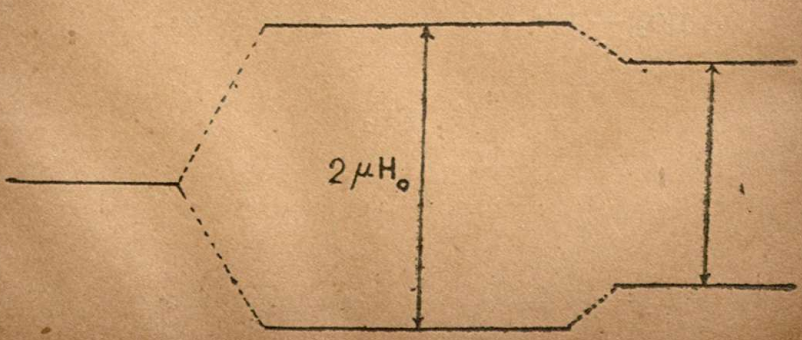
12.10 രാസനീക്കം

ഒരു പരമാണുവോ തന്മാത്രയോ കാന്തമണ്ഡലത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ അണുകേന്ദ്രത്തിനു ചുറ്റുമുള്ള ഇലക്ട്രോൺ മേഘത്തിൽ ദുർബലമായ വിദ്യുത്പ്രവാഹം ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതുമൂലമുണ്ടാകുന്ന കാന്തികാഘൂർണം പുറമെനിന്നും പ്രയോഗിച്ചിട്ടുള്ള കാന്തമണ്ഡലത്തിനെതിരായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് പരമാണുകേന്ദ്രത്തിനനുഭവപ്പെടുന്ന കാന്തമണ്ഡലം H_0 വിനെക്കാൾ കുറഞ്ഞിരിക്കും. ഈ കാന്തമണ്ഡലത്തെ H_{local} എന്നു സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$H_{local} = H_0 \ (1 - \sigma) \qquad (12.35)$$

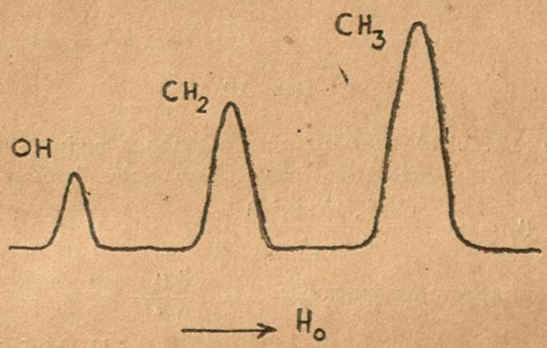
σ യെ ആവരണസ്ഥിരാങ്കമെന്നു (screening constant) വിളിക്കുന്നു.

ഇതിന്റെ മൂല്യം 10^{-2} മുതൽ 10^{-5} വരെ ആകാം. സീമൻ ഊർജസ്തരങ്ങളെ (Zeeman levels) അടുപ്പിക്കുന്നു എന്നതാണ് ആവരണ സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ വിശേഷത. (ചിത്രം 12.14). തന്മൂലം താഴ്ന്ന ആവൃത്തിയിലായിരിക്കും റെസണൻസ് സംഭവിക്കുന്നതു്. ആവൃത്തി സ്ഥിരമാക്കി നിർത്തുകയാണെങ്കിൽ റെസണൻസിനാ



ചിത്രം 12.14

വശ്യമായ കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ മൂല്യം കൂട്ടുതലായിരിക്കും. അണുകേന്ദ്രം പല തന്മാത്രകളിലോ ഒരു തന്മാത്രയിൽ തന്നെ വിവിധ സ്ഥാനങ്ങളിലോ സ്ഥിതിചെയ്യുമ്പോഴും അതിനു ചുറ്റുമുള്ള രാസപരിതസ്ഥിതികളും വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുമല്ലോ. σ യുടെ മൂല്യവും അതനുസരിച്ച് വ്യത്യസ്തമായിരിക്കും. അതിനാൽ രാസപരമായി വ്യത്യസ്തമായ ഓരോ സ്ഥാനത്തിനും (Chemically nonequivalent site) സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വിവിധ ഭാഗങ്ങളിലായിരിക്കും റെസൊണൻസ് സംഭവിക്കുക. ഇപ്രകാരം രാസപരിതസ്ഥിതികളനുസരിച്ച് ആവരണസ്ഥിരാങ്കത്തിനുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യാസം മൂലം NMR സിഗ്നലിൽ വരുന്ന സ്ഥാനമാറ്റത്തിനു് രാസനീക്കം (Chemical shift) എന്നു പറയുന്നു. ഇതിനൊരൊന്നാംതരം ഉദാഹരണമാണു് ഈഥൈൽ ആൽക്കഹോളിന്റെ (ethyl alcohol) NMR സ്പെക്ട്രം. (ചിത്രം 12.15) നോക്കുക. ഈ രാസ

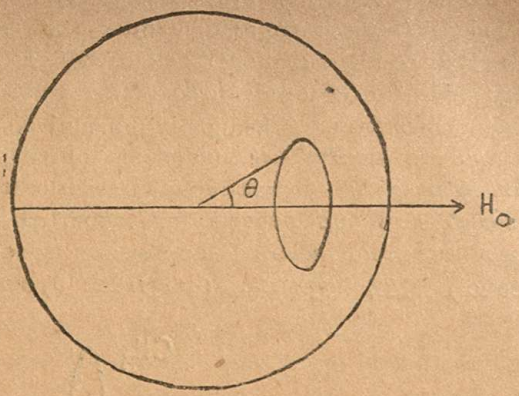


ചിത്രം 12.15

യൌഗിക ($CH_3 CH_2 OH$) ത്തിൽ മൂന്നു വ്യത്യസ്തതരത്തിൽപെട്ട പ്രോട്ടോണുകളുണ്ടു്. വെവ്വേറെയുള്ള മൂന്നു സിഗ്നലുകളും സ്പെക്ട്രത്തിൽ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നു. അവയുടെ തീവ്രതയുടെ അനുപാതമാകട്ടെ 3: 2: 1 എന്നായതുകൊണ്ടു് ഏതു പ്രോട്ടോൺ ഗ്രൂപ്പിനെ ഏതു രേഖയുമായി ബന്ധപ്പെടുത്താമെന്നുള്ളതു് വ്യക്തമാണു്.

ഗോളീയ പരമാണുക്കൾക്കു് σ ക്കുള്ള ഫോർമുല താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വിധത്തിൽ ലഭിക്കാവുന്നതാണു്.

പരമാണു ഏകാത്മകമായ ഒരു ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡല ($\vec{H_0}$) ത്തിലാണെന്നിരിക്കട്ടെ. ഇതിന്റെ ഫലം പരമാണുവിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ ഘടനയാകെ $\vec{H_0}$ നെ ആലംബമാക്കി തിരിക്കുക എന്നതാണു്. ഈ ഭ്രമണത്തിന്റെ കോണീയ ആവൃത്തി $\frac{eH_0}{2mc}$ ആയിരിക്കും. ഭ്രമണഫലമായി ഉളവാകുന്ന വൈദ്യുതി പ്രവാഹം ദ്വിതീയ കാന്തമണ്ഡലങ്ങൾ സംജാതമാക്കുന്നു. ഈ കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ അളവാകട്ടെ $\frac{-e^2H_0}{4\pi mc}$



ചിത്രം 12.16

ആണ്. ചിത്രം (12.16)ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നപോലെ $r \sin\theta$ വ്യാസാർധമായുള്ള ഒരു വളയം കണക്കിലെടുത്താൽ അതിന്റെ കാന്തികാ ഘൂർണം.

$$\mu = -\frac{e^2 H_0 r^2 \sin^2\theta}{4 m c^2} \qquad (12.36)$$

ഇതിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന കാന്തമണ്ഡലം $= \frac{2\mu}{r^3}$

$$= -\frac{e^2 H_0 \sin^2\theta}{2 m c^2 r}$$

θ യുടെ എല്ലാ മൂല്യങ്ങളും കണക്കിലെടുത്തു പരിണത കാന്തമണ്ഡലത്തെ താഴെ പറയും പ്രകാരം എഴുതാം.

$$H_{local} = H_0 - \frac{e^2 H_0}{3 mc^2} \sum_i \left(\overline{\frac{1}{r_i}}\right) \qquad (12.37)$$

$$= H_0 (1-\sigma)$$

അതുകൊണ്ട്,

$$\sigma = \frac{e^2}{3 m c^2} \sum_i \left(\overline{\frac{1}{r_i}}\right)$$

$$= \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\rho(r)}{r} d\tau$$

($d\tau$ എന്നതു സൂക്ഷ്മവ്യാപ്തം)

അതായതു

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{3 mc^2} \int_0^\infty r [\rho(r)] dr \qquad (12.38)$$

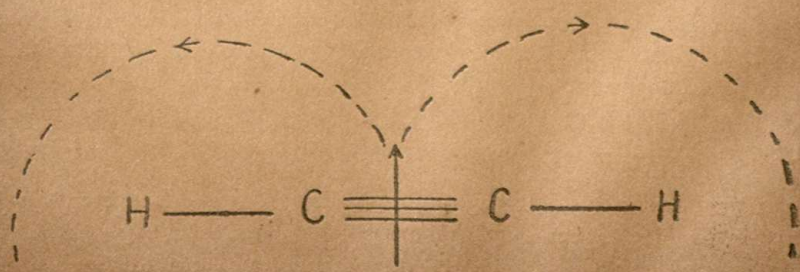
ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ കേന്ദ്രത്തിൽ നിന്നു r ദൂരത്തിലുള്ള ബിന്ദുവിലെ ഇലക്ട്രോൺ ഘനത്വമാണു ρ (r).

സമീകരണം (12.38) നു ലാംബ് ഫോർമുല (Lamb formula) എന്നു പറയുന്നു. വൃത്ത ചലനം സാധ്യമാവാത്ത തന്മാത്രകളിലെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ കാര്യത്തിൽ σ വളരെ സങ്കീർണമായിത്തീരുന്നു. ഒറ്റപ്പെട്ട തന്മാത്രക്കു പൊതുവായി

$$\sigma = D - P \qquad (12.39)$$

എന്നു റാംസെ (Ramsay) കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഇതിൽ ആദ്യപദം ലാംബ് ഫോർമുലക്കു സമാനമാണു. രണ്ടാമത്തെ ടേം, P, മറ്റു പരമാണുക്കളുടെ സാന്നിധ്യംമൂലം ഇലക്ട്രോൺ ചലനത്തിനു നേരിടുന്ന തടസ്സം കാണിക്കുന്നു. ഇതു ധ്രുണസംഖ്യ ആയിരിക്കും. ഹൈഡ്രജനു $\sigma = 10^{-5}$ ആണു. കോബാൾട്ട് യൗഗികങ്ങളിലാണു ഏറ്റവും കൂടുതൽ വ്യതിചലനം (shift) കണ്ടിട്ടുള്ളതു. ഇതു രണ്ടു ശതമാനത്തോളം വരും. മിക്ക ഫ്ലോറിൻ യൗഗികങ്ങളിലും രാസനീക്കത്തിനുള്ള പ്രധാനകാരണം P–യുടെ വ്യത്യാസമാണു. ഇതുമൂലമുള്ള നീക്കം താഴ്ന്ന കാന്തമണ്ഡലത്തിലേക്കായിരിക്കും. കോവലൻറ് (covalent) ബോണ്ടുകളിലായിരിക്കും ഇതേറ്റവും കൂടുതൽ.

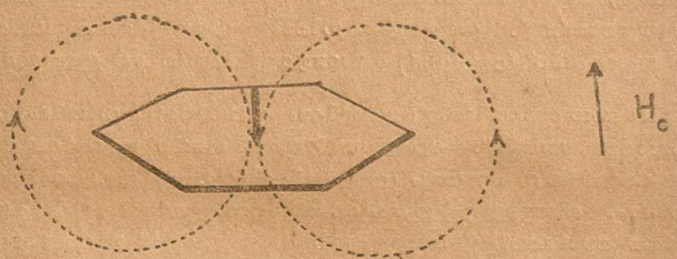
പ്രോട്ടോൺ അനുനാദത്തിന്റെ രാസനീക്കം സാധാരണ ഗതിയിൽ വ്യാഖ്യാനിക്കാൻ വിഷമമുള്ള ഒന്നാണു. ഹൈഡ്രജൻ അണുവിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ ഘനത്വം കുറവാകുമൂലം കാന്തിക നിരോധവും (magnetic shielding) തദ്വാരാ രാസനീക്കവും കുറവായിരിക്കും. തൊട്ടടുത്തുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളാൽ ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന കാന്തികാഘൂർണത്തെ അപേക്ഷിച്ചു തന്മാത്രയുടെ വിദൂരഭാഗത്തു ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന ആഘൂർണത്താൽ ഉളവാകുന്ന കാന്തമണ്ഡലം അവഗണിക്കാവുന്നതല്ല. ഈഥേൻ (ethane), എഥിലീൻ (ethylene), അസെറിലീൻ (acetylene) എന്നിവയിലെ രാസനീക്കം പരിഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ അസെറിലീനിൽ ഹൈഡ്രജൻ അണു ഏറ്റവും കുറച്ചു മാത്രവും എഥിലീനിൽ മധ്യമനിലവാരത്തിലും ഈഥേനിൽ ഏറ്റവും കൂടുതലായും ആവൃതമായിരിക്കുമെന്നു പ്രതീക്ഷിക്കാം. പക്ഷേ യഥാർഥത്തിൽ അസെറിലീനിൽ ഹൈഡ്രജൻ ആറും ഈഥേനെക്കാളും അല്പം മാത്രം കുറവായും എഥിലീനെക്കാളും സൽപം കൂടുതലായും ആവൃതമായിരിക്കും.



ചിത്രം 12.17

അസിറ്റിലീൻ ഒരു രേഖീയ തന്മാത്രയാണല്ലോ. അക്ഷം $\vec{H_0}$ വിനു് ലംബമായിരിക്കുമ്പോഴും ഉളവാകുന്ന ഇലക്ട്രോൺ പ്രവാഹം കുറവായിരിക്കും. ഇതിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന കാന്തമണ്ഡലം ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെ സമീപത്തിൽ $\vec{H_0}$ വിനു് എതിരെ ആയിരിക്കും. ഇക്കാരണത്താൽ ആവരണം വർധിക്കുകയും പ്രോട്ടോൺ റെസണൻസ് പ്രതീക്ഷിക്കുന്നതിലും ഉയർന്ന കാന്തമണ്ഡലത്തിൽ സംഭവിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അതുകൊണ്ടു് ഈ മൂന്നു് തന്മാത്രകളിലും രാസനീക്കം പ്രത്യേകമായി ഒരു ക്രമവും പാലിക്കുന്നില്ല.

ചില തന്മാത്രകളിൽ ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന ശക്തമായ കാന്തികാഘൂർണം രാസനീക്കത്തെ സാരമായ തോതിൽ ബാധിക്കുന്നു. റിംഗ് ഘടനയുള്ള ബെൻസിൻ (benzene) പോലത്തെ അരോമാറ്റിക് തന്മാത്രകളുടെ സ്ഥിതി ഇതാണു്.

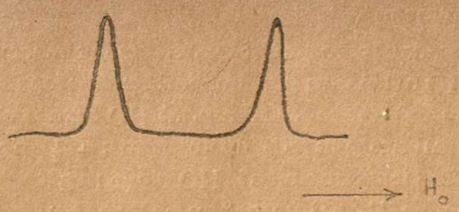


ചിത്രം 12.18
ബൻസിന്റെ ഡയാമാഗ്നറ്റിക് ആഘൂർണം

$\vec{H_0}$ വിന്റെ ഫലമായി റിങ്ങിനു ചുറ്റുമുണ്ടാകുന്ന പ്രവാഹം റിങ്ങ് തലത്തിൽ ലംബമായി ശക്തിയേറിയ ഒരു ആഘൂർണം സംജാതമാക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി റിങ്ങിലെ ഹൈഡ്രജൻ അണുവിനു സമീപത്തുണ്ടാകുന്ന കാന്തബല രേഖകളും ബാഹ്യമായി പ്രയോഗിച്ചിട്ടുള്ള കാന്തമണ്ഡലത്തെ സഹായിക്കുന്ന തരത്തിലുള്ളതാണു്. ഇതു് കാന്തികാവരണത്തെ കുറക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ആലിഫാറ്റിക്ക് യൗഗികങ്ങളെക്കാളും കാന്തികാവരണം അരോമാറ്റിക്കുകളിൽ കുറഞ്ഞിരിക്കും. വളരെയധികം തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോണിക് ഘടനകളും രാസനീക്കപഠനങ്ങളിൽ നിന്നും മനസ്സിലാക്കാൻ സാധിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

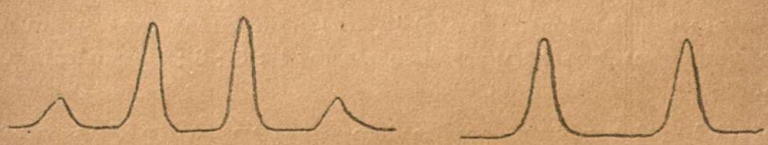
12.11 സ്പിൻ–സ്പിൻ യുഗ്മനം

ചില ദ്രാവകങ്ങളും N M R സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി മുഖാന്തരം പരിശോധിച്ചപ്പോഴും മേൽവിവരിച്ച ലളിതമായ പരിഗണനകൾക്കു് വിരുദ്ധമായി കൂടുതൽ രേഖകളും കാണപ്പെട്ടു. ഉദാഹരണമായി $POCl_2F$ എന്ന രാസവസ്തുവിലെ ഫ്ളോറിൻ റെസണൻസ് എടുക്കാം. ഇതിൽ ഒരു ഫ്ളോറിൻ പരമാണുവേ ഉള്ളുവെങ്കിലും തുല്യതീവ്രതയുള്ള രണ്ടു രേഖകളും സ്പെക്ട്രത്തിൽ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നു.



ചിത്രം 12.19
ഫ്ളൂറിൻ റെസണൻസ് ($POCl_2F$)

മറെറാരുദാഹരണമായി അസിറ്റാൽഡിഹൈഡ് (acetaldehyde) എന്ന രാസവസ്തു (CH_3CHO) എടുക്കുകയാണെങ്കിൽ മീത്തൈൽ ഗ്രൂപ്പു മൂലം ഒന്നും (തീവ്രത മൂന്നു ഏകകം) CHO ഗ്രൂപ്പുമൂലം ഒന്നും (തീവ്രത ഒരു ഏകകം) ആയി ആകെ രണ്ടു രേഖകളും മാത്രമേ പ്രതീക്ഷിക്കേണ്ടതുള്ളൂ. പക്ഷേ ഉയർന്ന വിഭേദനക്ഷമതയിൽ ഇതിന്റെ NMR സ്പെക്ട്രം പരിശോധിച്ചാൽ രണ്ടു സിഗ്നലുകളും കൂടുതൽ സങ്കീർണമാണെന്നു കാണും. CHO സിഗ്നലിൽ തീവ്രതാനുപാതം 1:3:3:1 ആയിട്ടുള്ള നാലു രേഖകളും CH_3 സിഗ്നലിൽ തുല്യതീവ്രതയുള്ള രണ്ടു രേഖകളും ഉണ്ടായിരിക്കും.



ചിത്രം 12 20

ഈ ബഹുലതക്ക് (multiplicity) കാരണം ന്യൂക്ലിയർ സ്പിന്നുകൾ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനമാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇപ്രകാരമുള്ള സ്പിൻ–സ്പിൻ യുഗ്മനത്തിന്റെ (spin-spin coupling) പാത തന്മാത്രകളിലെ കെമിക്കൽ ബോണ്ട് (chemical bond) കളിൽ ഉൾപ്പെട്ടിട്ടുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളിലൂടെയാണ്. അടുത്തുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സ്പിൻ, ന്യൂക്ലിയർ സ്പിന്നുമായുള്ള യുഗ്മനം മൂലം പ്രത്യേക ദിശയിൽ അഭിവിന്യസിക്കാൻ ഇടയാകുന്നു. ഈ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സ്പിൻ അഭിവിന്യാസം മറ്റു ഇലക്ട്രോണുകളെ ബാധിക്കുന്നു. അവയാകട്ടെ അടുത്തുള്ള മറ്റു അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സ്പിന്നിനെ സ്വാധീനിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ നേരിട്ടല്ലാതെ അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സ്പിന്നുകൾ ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഈ സ്പിൻ–സ്പിൻ യുഗ്മനത്തിന്റെ ഊർജം ഒരു ആവൃത്തിയോട് ബന്ധപ്പെടുത്തി പ്രകാശിപ്പിക്കാം. $\vec{I_i}$, $\vec{I_j}$ എന്നിവയാണ് രണ്ടു സ്പിൻ വെക്ടറുകളെങ്കിൽ ഈ ഊർജം $J_{ij}\,\vec{I_i}\,\vec{I_j}$ ആയിരിക്കും. J_{ij} യെ യുഗ്മനസ്ഥിരാങ്കമെന്നു വിളിക്കുന്നു (ഏകകം c/s). സ്പിന്നുകളുടെ നേരിട്ടുള്ള അന്യോന്യക്രിയയെപ്പോലെ (dipole-dipole coupling) ഈ ഊർജം

തന്മാത്രാ ഭ്രമണം മൂലം ഇല്ലാതാകുന്നില്ല. അതുകൊണ്ട് ഇതിന്റെ ഫലം ദ്രാവകങ്ങളിലും വീക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്.

അസിറാൽഡിഹൈഡിന്റെ സ്പെക്ട്രം താഴെ പറയും പ്രകാരം വിശദീകരിക്കാം. CH_3 CHO വിൽ രണ്ടു കൂട്ടം സമാനമായ പ്രോട്ടോണുകളുണ്ടല്ലോ. CH_3 ഗ്രൂപ്പിനെ ആകെ ഒന്നായി എടുക്കുകയാണെങ്കിൽ HO വിലെ പ്രോട്ടോണിന് രണ്ട് കാന്തിക കപാണ്ടം സംഖ്യകൾ ഉണ്ടാകുക സാധ്യമാണ്; $+\frac{1}{2}$ അല്ലെങ്കിൽ $-\frac{1}{2}$. അതായത് CH_3 യിലെ പ്രോട്ടോണുകൾക്ക് HO ഗ്രൂപ്പുകളിൽ രണ്ടു വിധത്തിലുള്ള പ്രോട്ടോണുകളെ ''കാണാം''. ചിലവക്ക് സ്പിൻ $+\frac{1}{2}$ ഉം മറ്റു ചിലവക്ക് $-\frac{1}{2}$ ഉം ആയിരിക്കും. രണ്ടിനും തുല്യ തീവ്രതയുള്ള രണ്ടു രേഖകൾ CH_3 സൈഗ്നൽസിനുണ്ടാകുന്നു.

HO വിന്റെ പ്രോട്ടോണിന്റെ വീക്ഷണ കോണിൽ കൂടി ദർശിക്കുമ്പോൾ CH_3 യിലെ പ്രോട്ടോണുകളുടെ കാന്തിക കപാണ്ടം സംഖ്യകൾ താഴെ പറയുന്ന മൂല്യങ്ങളുണ്ടാകാം.

$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;
$-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$; $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

അതായത് ആകെ കാന്തിക കപാണ്ടം സംഖ്യ $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ എന്നിങ്ങനെ നാലു വ്യത്യസ്ത മൂല്യങ്ങളും സ്വീകരിക്കുന്നു. അതനുസരിച്ച് CHO സ്പെക്ട്രത്തിൽ നാലു രേഖകളുണ്ടായിരിക്കും. ഇതിൽ $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ എന്നിവക്ക് മൂന്നിരട്ടി സാധ്യതയുള്ളതു കൊണ്ട് രേഖകളുടെ തീവ്രതയുടെ അനുപാതം 1 : 3 : 3 : 1 എന്നിങ്ങനെ ആയിരിക്കും.

സ്പിൻ–സ്പിൻ യുഗ്മനം മൂലമുണ്ടാകുന്ന ബഹുലത തന്മാത്രകളുടെ രാസഘടന നിർണയിക്കാൻ വളരെ ഉപയോഗപ്രദമാണ്. ഫലന ഗ്രൂപ്പുകൾ (functional groups) പരസ്പരം ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നതെപ്രകാരമാണെന്നു മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു് ഇതുപകരിക്കുന്നു. യുഗ്മനസ്ഥിരാങ്കങ്ങളുടെ (J_{ij}) മൂല്യത്തിൽ നിന്നും തന്മാത്രയുടെ ജ്യാമിതിയെക്കുറിച്ച് വിലയേറിയ വിവരങ്ങളും ലഭിക്കുന്നു.

12.12 NMR സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ മറ്റുപയോഗങ്ങൾ

തന്മാത്രകളുടെ ഘടനാനിർണയത്തിനു പുറമെ മൗലിക ഗവേഷണത്തിന്റെ മറ്റു പല രംഗങ്ങളിലും NMR ടെക്നിക്ക് അത്യന്തം ഫലപ്രദമാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. രാസനീക്കങ്ങളിൽ നിന്നും യുഗ്മനസ്ഥിരാങ്കങ്ങളിൽ നിന്നും തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോൺചാർജ് വിതരണത്തെക്കുറിച്ചും രാസബന്ധങ്ങളെക്കുറിച്ചും പഠിക്കുന്നതിനു സാധ്യമാകുന്നു. ചില പരീക്ഷണങ്ങളിൽ രാസപ്രവർത്തനങ്ങളുടെ തോതു് (rate of chemical reactions) കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് NMR പദ്ധതി ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. ഐസോമറിസം (isomerism), ആന്തരികഭ്രമണം (internal rotation), കൺഫർമേഷൻ വിശകലനം (conformation analysis) ടോട്ടോമറിസം (tautomerism) എന്നീ മണ്ഡലങ്ങളിൽ NMR സ്പെക്ട്രം വിജയപ്രദമായി ഉപയോഗിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഹൈഡ്രജൻബോണ്ട് (hydrogen bond) കളെ കുറിച്ചുള്ള പഠനത്തിനു

NMR പരീക്ഷണങ്ങളും വളരെയധികം ഉപയോഗപ്രദമാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. വളരെ ദുർബലങ്ങളായ ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടുകളും പോലും ഈ പരീക്ഷണങ്ങളാൽ കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. അമ്ലങ്ങളുടെയും ക്ഷാരങ്ങളുടെയും വിഘടന സമതുലനം (dissociation equilibrium) പ്രോട്ടോൺ കൈമാറ്റ പ്രതിഭാസങ്ങളും (proton exchange phenomenon) എന്നിവയുടെ പഠനങ്ങളിലും NMR പദ്ധതി ഉപകരിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഐസോട്ടോപ്പുകളുടെ ബാഹുല്യം (abundance) കൃത്യമായി നിർണയിക്കുന്നതിനു NMR ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. സാധാരണ ജലത്തിന്റെയും (H_2O) ഘനജലത്തിന്റെയും (D_2O) ഒരു മിശ്രിതത്തിലെ H, D അനുപാതം ഇപ്രകാരം വളരെ എളുപ്പത്തിലും സൂക്ഷ്മമായും കണ്ടുപിടിക്കാം.

റഫറൻസ്

1. Advances in Spectroscopy Vol II
   H. W. Thomson (ed)
   Interscience Publishers inc. New York 1961.
2. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance
   Pople J. A., Bernstein S. J. and Schneider W. G.
   McGraw Hill New York 1959.
3. Nuclear Magnetic Resonance
   Andrew E. R.
   Cambridge University Press 1955.
4. Principles of Magnetic Resonance
   Slichter C. P.
   Hasper International student reprint 1963
5. Molecular structure–The Physical Approach
   Brand J. C. D and Speakman J. C.
   Edward Arnold Ltd. London 1960.
6. The Determination of Molecular Structure
   Wheatley P. J.
   Oxford University Pess 1959.

13

ന്യൂക്ളിയർ ക്വാഡ്റുപ്പോൾ അനുനാദം

13.1 ഉപക്രമം

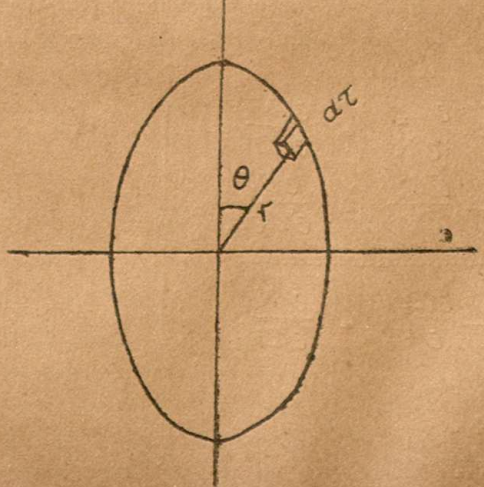
സ്പിൻ ക്വാണ്ടം സംഖ്യ $I > \frac{1}{2}$ ആയ പരമാണു കേന്ദ്രങ്ങൾക്ക് ഒരു ക്വാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണം ഉണ്ടായിരിക്കുമെന്നു് നമുക്കറിയാം. പരമാണു കേന്ദ്രത്തിന്റെ ധന വൈദ്യുതി (ചാർജ്) വിതരണം ഗോളീയ സമമിതിയിൽ നിന്നു വ്യതിചലിക്കുമ്പോഴാണു് ക്വാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണം ഉണ്ടാകുക. വൈദ്യുതി, ദീർഘാക്ഷ ഗോളാകൃതിയിലായിരുന്നാൽ ക്വാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണം ധനവും (+), ലഘു അക്ഷഗോളാകൃതിയിലായിരുന്നാൽ ഋണവും (−) ആയിരിക്കും. ഗോളീയ സമമിതിയുള്ളപ്പോഴാകട്ടെ ക്വാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണം പൂജ്യവുമായിരിക്കും (ചിത്രം 13.1നോക്കുക).



ചിത്രം 13.1
ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ ചാർജ് വിതരണത്തെ അടിസ്ഥാനപ്പെടുത്തി ക്വാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണം തരം തിരിക്കുന്ന വിധം

ഒരു ക്രിസ്റ്റലിലെ വൈദ്യുത മണ്ഡലം സമമിതമല്ലാതിരിക്കുമ്പോം അതിന്റെ ന്യൂക്ലിയസ്സുകം ഒരു വൈദ്യുത ക്ഷേത്രഗ്രേഡിയന്റിൽ ആയിരിക്കും സ്ഥിതിചെയ്യുക. ഒരു പരമാണുവിലെ ഇലക്ട്രോണുകം വ്യത്യസ്ത ഭ്രമണ പഥങ്ങളിൽ—കാണ്ടം ബലതന്ത്ര ഭാഷയിൽ ഓർബിറ്റലുകളിൽ—ആയി വിതരണം ചെയ്യപ്പെട്ടിരിക്കുകയാണല്ലോ. ക്രിസ്റ്റലിലെ ക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയന്റിന്റെ ഘടകങ്ങം പ്രധാനമായും P ടൈപ്പ് ഓർബിറ്റലിലെ വിതരണത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. പരമാണു കേന്ദ്രത്തിന്റെ കാഡ്റുപ്പോം ആഘൂർണവും ക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയന്റും തമ്മിൽ അന്യോന്യ ക്രിയയുണ്ടാകുന്നതിന്റെ ഫലമായി വ്യത്യസ്ത ഊർജ സ്തരങ്ങളുണ്ടാകുന്നു. ദോലനം ചെയ്യുന്ന ഒരു കാന്തമണ്ഡലം (H_1) പ്രയോഗിക്കുമ്പോം ഊർജ സ്തരങ്ങൾക്കിടയിൽ സംക്രമണം നടക്കുകയും ഊർജ അവശോഷണം സംഭവിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ പ്രതിഭാസത്തിന് ന്യൂക്ലിയർ കാഡ്റുപ്പോം റസണൻസ് (N Q R എന്നു ചുരുക്കം) എന്നു പറയുന്നു. N M R ലേതു പോലെ ഒരു സ്ഥിര കാന്തമണ്ഡലം N Q R ൽ ആവശ്യമില്ല. ഡെമൽറ്റ് (Dehmelt), ക്രൂഗർ (Kruger) എന്നിവർ 1950 ൽ ശുദ്ധ കാഡ്റുപ്പോം റസണൻസ് ആദ്യമായി നിരീക്ഷിച്ചു. ഈ പ്രതിഭാസത്തിൽ ഊർജ സ്തരങ്ങളുടെ വിജനം ഗണനീയമായ തോതിൽ സംഭവിക്കുന്നു. ന്യൂക്ലിയസ്സും, കാന്തമണ്ഡലവും തമ്മിലുള്ള പ്രവർത്തനംമൂലം ഉളവാകുന്ന സീമൻ വിഭജനവുമായി ഇതു താരതമ്യപ്പെടുത്താവുന്നതാണ്.

13.2 ന്യൂക്ലിയർ കാഡ്റുപ്പോൾ ആഘൂർണം



ചിത്രം 13.2

കാഡ്റുപ്പോം ആഘൂർണം കണക്കാക്കുന്നതിനുള്ള അക്ഷങ്ങൾ

സ്ഥിര അക്ഷങ്ങളെ ആധാരമാക്കി ന്യൂക്ലിയസ്സിലെ ചാർജ് വിതരണത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ക്വാഡ്രുപ്പോം ആഘൂർണം eQ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണം കൊണ്ട് നിർവചിക്കാം:

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1)\, d\tau \qquad (13.1)$$

ഇവിടെ e എന്നത് പ്രോട്ടോണിന്റെ ചാർജും, ρ ചാർജ് ഘനത്വവും (charge density) ആണ്. ചിത്രം 13.2 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ $d\tau$ എന്ന വ്യാപ്താംശം മൂലബിന്ദുവിൽ നിന്ന് r ദൂരത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. r-ഉം Z-അക്ഷവും തമ്മിലുള്ള കോൺ ആണ് θ.

13.3 വൈദ്യുതക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയൻറ്

കാർട്ടീഷ്യൻ അക്ഷങ്ങളുടെ മൂലബിന്ദുവിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുന്ന ഒരു പരമാണു കേന്ദ്രത്തെ കണക്കിലെടുക്കുക. എല്ലാ ചാർജുകളും കൂടി മൂലബിന്ദുവിൽ ഉളവാക്കുന്ന വൈദ്യുത പൊട്ടൻഷ്യൽ V എന്നിരിക്കട്ടെ. വൈദ്യുതക്ഷേത്രം പൊട്ടൻഷ്യലിന്റെ ഋണ അവകലജമാകയാൽ ന്യൂക്ലിയസ്സിനു പുറമെയുള്ള വൈദ്യുതക്ഷേത്രം

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{i}E_x + \vec{J}E_y + \vec{K}E_z \\ &= -\left(\vec{i}\frac{\partial V}{dx} + \vec{j}\frac{\partial V}{\partial y} + \vec{K}\frac{\partial V}{\partial z}\right)\end{aligned} \qquad (13.2)$$

എന്നെഴുതാം. വൈദ്യുതക്ഷേത്രത്തിന്റെ ഗ്രേഡിയൻറിനു 9 ഘടകങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഇവയെ ഒരു സമമിത ടെൻസറിന്റെ ഘടകങ്ങളായി താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ പ്രദർശിപ്പിക്കാം.

$$\left.\begin{aligned} q_{xx} &= -\frac{\partial E_x}{\partial X} = \frac{\partial^2 V}{\partial X^2} \\ q_{xy} &= -\frac{\partial E_x}{\partial Y} = \frac{\partial^2 V}{\partial Y\, \partial X} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ q_{zz} &= -\frac{\partial E_z}{\partial Z} = \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \end{aligned}\right\} \qquad (13.3)$$

സമമിതിയുള്ളതുകൊണ്ട് ഇവയിൽ

$$\left.\begin{aligned} q_{xy} &= q_{yx} \\ q_{zx} &= q_{xz} \\ q_{yz} &= q_{zy} \end{aligned}\right\} \qquad (13.4)$$

കൂടാതെ ലാപ്ലാഷ്യൻ സമീകരണത്തിൽ നിന്ന്

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0 \qquad (13.5)$$

13.4, 13.5 എന്നീ സമീകരണങ്ങളും കൂടി ഉപയോഗപ്പെടുത്തുമ്പോൾ 9 ഘടകങ്ങളിൽ 5 എണ്ണം മാത്രമേ സ്വതന്ത്രങ്ങളായിട്ടുള്ളൂ എന്നു കാണാം. x y z അക്ഷങ്ങളുടെ ചില പ്രത്യേക വിന്യാസങ്ങളിൽ കർണേതര ഘടകങ്ങൾ (off diagonal elements) അപ്രത്യക്ഷമാകും എന്നതു് സമമിതി ടെൻസറുകളുടെ പ്രത്യേകതയാണു്. ഈ അക്ഷങ്ങൾക്കു് മുഖ്യ–അക്ഷങ്ങൾ എന്നു പറയുന്നു, മുഖ്യ അക്ഷങ്ങളിൽ

$$| q_{xx} | \leq | q_{yy} | \leq | q_{zz} | \qquad (13.6)$$

വൈദ്യുത മണ്ഡല വിതരണത്തിലുള്ള അസമമിതിയെ ഒരു അസിമട്ടി പരാമീറ്റർ ഉപയോഗിച്ചു സൂചിപ്പിക്കാറുണ്ടു്. അസിമട്ടി പരാമീറ്റർ

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \qquad (13.7)$$

എന്നു നിർവചിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. 13.5, 13.6, 13.7 എന്നിവയിൽ നിന്നു് η യുടെ മൂല്യം 0,1 എന്നിവക്കിടക്കായിരിക്കുമെന്നു കാണാം. $\eta = 0$ എങ്കിൽ z നെ പുറ്റി അക്ഷീയസമമിതി ഉണ്ടായിരിക്കും. കൂടാതെ

$$q_{xx} = q_{yy} = -\frac{q}{2} \qquad (13.8)$$

(ഇവിടെ $q = q_{zz}$)

വൈദ്യുത ഗ്രേഡിയൻറിൽ നിന്നു് തന്മാത്രാ ക്രിസ്റ്റലുകളുടെ ഘടനകളെപ്പറ്റിയുള്ള വിവരങ്ങൾ ശേഖരിക്കാവുന്നതാണു്. ഇതിനു് മുഖ്യഅക്ഷങ്ങളുടെ വിന്യാസം അറിഞ്ഞിരിക്കണം. മൂന്നു് ഓയിലേറിയൻ കോണുകൾ (Eulerian angles) α, β, γ എന്നിവയിലൂടെയാണു് ഇതു് സാധാരണ സാധ്യമാക്കാറുള്ളതു്. ഈ മൂന്നു കോണുകളുടെ പുറമെ q, η എന്നിവയും കൂടി ആകെ 5 പരിമാണങ്ങളിലൂടെ വൈദ്യുതക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയൻറ് കുറിക്കാവുന്നതാണു്.

13.4 ന്യൂക്ലിയർ ക്വാഡ്റുപ്പോൾ സ്പെക്ട്രം

ക്വാഡ്റുപ്പോം ഒരു ഏകാത്മ വൈദ്യുത ക്ഷേത്രത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ, ക്വാഡ്റുപ്പോം ആഘൂർണവും വൈദ്യുതക്ഷേത്രവും തമ്മിൽ അന്യോന്യക്രിയ നടക്കുന്നില്ല. പൂർണമായും ക്യൂബിക് സമമിതിയുള്ള ഒരു ക്രിസ്റ്റലിൻറെ കാര്യത്തിൽ ഇതായിരിക്കും ഫലം. ഇവിടെ ന്യൂക്ലിയസ്സു് ഒരു വൈദ്യുത ക്ഷേത്രഗ്രേഡിയൻറിൽ ആയിരിക്കുകയില്ല.

പക്ഷേ വൈദ്യുതക്ഷേത്രം ഏകാത്മകമല്ലാതെ വരുമ്പോൾ (അതായതു് ബലരേഖകൾ സമാന്തരമല്ലാതിരുന്നാൽ) പരമാണു കേന്ദ്രത്തിൻറെ ക്വാഡ്റുപ്പോം ആഘൂർണവും ഗ്രേഡിയൻറും തമ്മിലുള്ള പ്രതിവർത്തന ഫലമായി വിവിധ ഊർജനിലകളുണ്ടാവുന്നു. ഈ പ്രതിവർത്തനോർജം വൈദ്യുത ബലരേഖകളെ അപേക്ഷിച്ചു് ക്വാഡ്റുപ്പോം ആഘൂർണത്തിനുള്ള വിന്യാസത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കും.

അക്ഷീയ സമമിതി ഉള്ള വൈദ്യുത ഗ്രേഡിയൻറ് പരിഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ $\eta = 0$ ആയിരിക്കും. പരമാണുകേന്ദ്രത്തിൻറെ സ്പിൻക്വാണ്ടംസംഖ്യ I ആണെന്നു

രിക്കട്ടെ. കാഡ്രുപ്പോൾ പ്രതിവർത്തനം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന വ്യത്യസ്ത ഊർജനിലകൾ

$$E_m = \frac{eQq}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \qquad (13.9)$$

എന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നു ലഭ്യമാകുന്നു. ഇവിടെ m, പരമാണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ കാന്തിക കാണ്ഡം സംഖ്യയാണ്. $[m = I, (I-1) \ldots\ldots, -I]$. സമീകരണം 13.9-ൽ $+m$, $-m$ എന്നീ കാന്തിക കാണ്ഡം സംഖ്യകൾക്ക് ഒരേ ഊർജനിലതന്നെ ഉളവാകുന്നതിനാൽ ഓരോ ഊർജനിലയും ദ്വിഗുണ അപഭ്രഷ്ടമാണ്. eQq-വിനെ കാഡ്രുപ്പോൾ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കം (quadrupole coupling constant) എന്നു പറയുന്നു. ഇതു സാധാരണ ആവൃത്തി രൂപത്തിലാണ് പ്രകാശിപ്പിക്കാറുള്ളത്. ഊർജനിലകൾ തമ്മിലുള്ള സംക്രമണങ്ങൾ, $\Delta m = \pm 1$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമമനുസരിക്കുന്നു. ഈ മാറ്റത്തിനാവശ്യമായ ആവൃത്തി

$$\bar{\nu} = \frac{E_m' - E_m}{h} \text{ എന്നെഴുതാം.}$$

$m' = m + 1$ എന്നെടുക്കുകയാണെങ്കിൽ

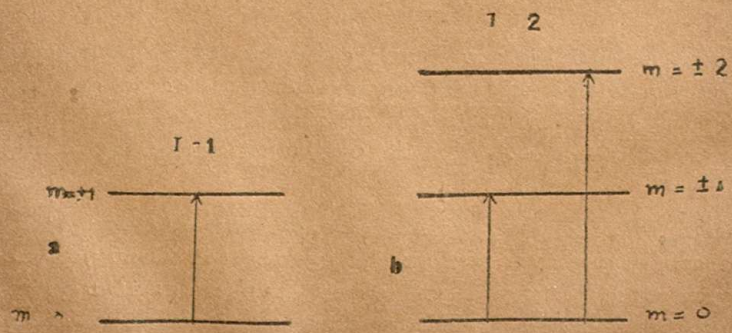
$$\bar{\nu} = \frac{E_m' - E_m}{h} = \frac{3A}{h}\left[3(m+1)^2 - I(I+1)\right] - \frac{3A}{h}\left[3m^2 - I(I+1)\right]$$

$$= \frac{3A}{h}(2m+1) \qquad (13.11)$$

ആവൃത്തിയുടെ കേവല മൂല്യം മാത്രം എഴുതുമ്പോൾ

$$\bar{\nu} = \frac{3A}{h}\left[2|m|+1\right] \qquad (13.12)$$

$$\left(\text{ഇവിടെ } A = \frac{eQq}{4I(2I-1)} \text{ ആണ്}\right)$$



ചിത്രം 13.3
കാഡ്രുപ്പോൾ നിരങ്ങളും സംക്രമണവും

$I = 1$ ആയിരിക്കുമ്പോം $+1$, -1 എന്ന രണ്ട് m മൂല്യങ്ങംക്കും കൂടി ഒരു ഊർജ നില മാത്രമേ ഉണ്ടായിരിക്കൂ. $m = 0$, $m = \pm 1$ എന്നീ മൂല്യങ്ങംക്കനുസൃതമായി ലഭിക്കുന്ന സ്പന്ദങ്ങംക്കിടയിലെ ഊർജമാറ്റം ഒരു ആവൃത്തി മാത്രമെ ഉണ്ടാക്കുകയുള്ളൂ (ചിത്രം 13.3 a). അതുപോലെ $I = 2$, $I = 5/2$ എന്നീ മൂല്യങ്ങം രണ്ട് ആവൃത്തികളുണ്ടാക്കുന്നു. [$m = 0 \rightarrow m = \pm 1$, $m = 0 \rightarrow m = \pm 2$ (ചിത്രം 13.3b); $m = \pm \frac{1}{2} \rightarrow m = \pm \frac{3}{2}$, $m = \pm \frac{1}{2}, \rightarrow m = \pm \frac{5}{2}$] $I = 3$, $I = \frac{7}{2}$ എന്നിവ മൂന്നു ആവൃത്തികം സൃഷ്ടിക്കുന്നു.

ആവൃത്തികളുടെ മൂല്യം പരീക്ഷണങ്ങം വഴി അളക്കുവാൻ സാധിച്ചാൽ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കം ഗണിച്ചെടുക്കാം. ആവൃത്തി യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കത്തിന്റെ മൂല്യത്തിനു് ആനുപാതികമായതുകൊണ്ടാണിതു് സാധിക്കുന്നതു്. ഒന്നിലധികം ആവൃത്തികളുണ്ടായിരിക്കുമ്പോം അവ ഏതേതു കാന്തിക കാണ്ഡം സംഖ്യയോടു ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു എന്നറിയുന്നതിനു് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണം ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണു്.

$$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} = \frac{2\,|\,m_1\,|\,+1}{2\,|\,m_2\,|\,+1} \qquad (13.13)$$

അനനാദരേഖയുടെ തീവ്രത R. F. മണ്ഡലത്തിന്റെ കാന്തികഘടകവും വൈദ്യുത ക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയന്റിന്റെ സിമട്രി അക്ഷവും തമ്മിലുള്ള കോണിനെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. പ്രസ്തുത കോൺ $90°$ ആകുമ്പോം പരമാവധി തീവ്രത ലഭിക്കുന്നു. പൂജ്യം ഡിഗ്രി ആകുമ്പോം അനനാദ സ്പെക്ട്രരേഖകം പാടേ അപ്രത്യക്ഷമാവും. ഇപ്രകാരം ഒരു ക്രിസ്റ്റലീയ പദാർഥത്തിൽ നടത്തുന്ന തീവ്രതാ നിരീക്ഷണങ്ങം ഉപയോഗപ്പെടുത്തി ക്രിസ്റ്റലിലെ വൈദ്യുതക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയന്റിന്റെ സിമട്രി അക്ഷം കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയുന്നതാണു്.

അക്ഷീയ സമമിതി ഇല്ലാതാകുന്ന അവസരത്തിൽ $\eta \neq 0$ ആയിരിക്കും. ഈ പരിതസ്ഥിതിയിൽ ലഭിക്കുന്ന സ്പെക്ട്രം കൂടുതൽ സങ്കീർണമായിരിക്കും. $I = 3/2$ ആകുമ്പോം ദ്വിഗുണ അപഭ്രഷ്ടങ്ങളായ രണ്ടു ഊർജസ്തരങ്ങം കിട്ടുന്നു. ഇവ യഥാക്രമം

$$\left.\begin{aligned} E_{\pm 3/2} &= 3A\left(1 + \eta^{2/3}\right)^{1/2} \\ E_{\pm 1/2} &= -3A\left(1 + \eta^{2/3}\right)^{1/2} \end{aligned}\right\} \qquad (13.14)$$

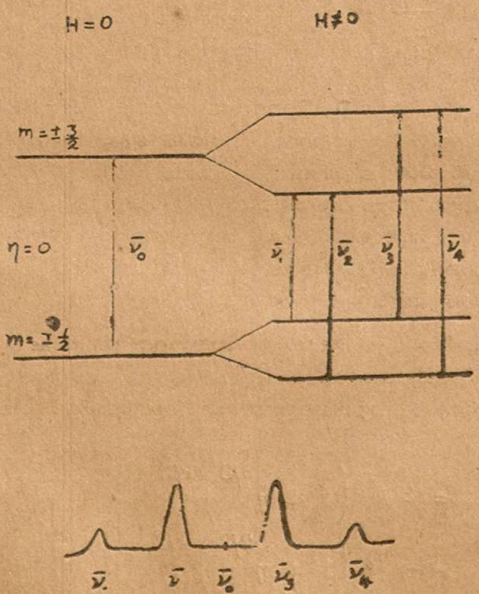
എന്നിങ്ങനെ ആയിരിക്കും. ഇവക്കിടയിലുള്ള ഊർജ മാറ്റത്തിന്റെ ഫലമായുണ്ടാകുന്ന രേഖയുടെ ആവൃത്തി

$$\bar{\nu} = \frac{eQq}{2h}\left(1 + \eta^{2/3}\right)^{1/2} \qquad (13.15)$$

ആയിരിക്കും. 13.15–ാം സമീകരണം മാത്രമുപയോഗിച്ചു് eQq, η എന്നീ രണ്ടു പരിമാണങ്ങം ഗണിച്ചെടുക്കാൻ സാധിക്കുകയില്ല. ക്രിസ്റ്റലിന്റെ ഘടനാപരമായ

പരിഗണനകളിൽ നിന്ന് η യുടെ മൂല്യം അറിയാമെങ്കിൽ, ആവൃത്തിയിൽ നിന്ന് eQq കണ്ടുപിടിക്കാം.

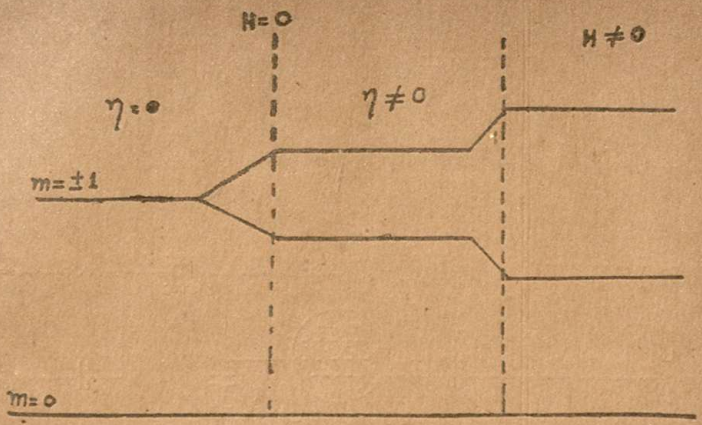
$I = 1, 2, \frac{5}{2}$ –ഓ അതിലധികമോ ആണെങ്കിൽ eQq, η എന്നിവ ശുദ്ധ ക്വാഡ്റുപ്പോം സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നുമാത്രം കണക്കാക്കാൻ കഴിയും. ഒരു ലഘുകാന്തമണ്ഡലം പ്രയോഗിക്കുന്നപക്ഷം ക്വാഡ്റുപ്പോം ഊർജ നിലകൾക്ക് പൊതുവായ ഒരു ചലനമുണ്ടാകുന്നതും അപഭ്രഷ്ടത നീങ്ങിപ്പോകുന്നതുമാണ്. ഇതിനു കാരണം ന്യൂക്ലിയസ്സും കാന്തമണ്ഡലവും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ m ന്റെ അളവിനു പുറമേ അടയാളവും കൂടി ഉൾപ്പെട്ടതെന്നതാണ്. ന്യൂക്ലിയസ്സിന്റെ സ്പിൻ നിർണയിക്കുന്നതിനും, മോഡുലീകരണത്തിനും മറ്റുമായി ഈ വിഭജനം പ്രയോജനപ്പെടുത്താവുന്നതാണ്. ഈ വിഭജനവും തന്മൂലമുണ്ടാകുന്ന സ്പെക്ട്രവും 13.4–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 13.4

കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ഭാവത്തിലും അഭാവത്തിലുമുള്ള സംക്രമണം $\eta = 0$; $I = \frac{3}{2}$

$\eta \neq 0$ ആണെങ്കിൽ ഊർജ സ്തരങ്ങൾ അപഭ്രഷ്ടങ്ങളല്ല. കാന്തമണ്ഡലം പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ അവയുടെ ഇടയകലം വർധിക്കുന്നതല്ലാതെ പുതിയ അവശോഷണ രേഖകൾ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നില്ല (ചിത്രം 13.5 നോക്കുക)



ചിത്രം 13.5

$\eta \neq 0$ ആകുമ്പോം കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ പ്രഭാവം I = 1

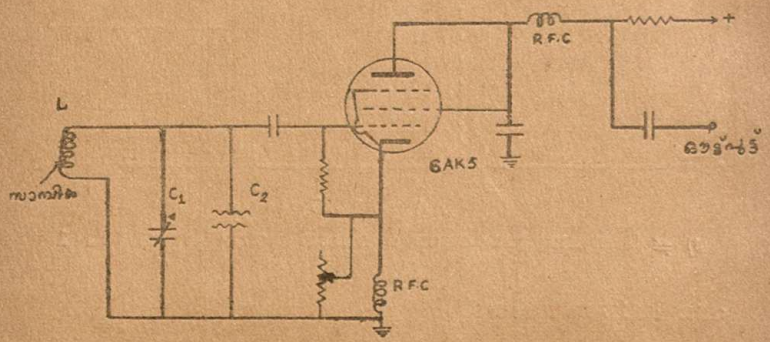
13.5 പരീക്ഷണരീതികൾ

ശുദ്ധ കാഡ്റ്റപ്പോം റസണൻസ് 1 Mc/s മുതൽ 1000 Mc/s വരെയുള്ള ബ്രഹത്തായ R. F. മേഖലക്കുള്ളിലാണ് സ്ഥാപിക്കുക. നേരത്തെ പറഞ്ഞതുപോലെ ഇതിന്റെ സ്ഥാനം നിശ്ചയിക്കുന്നത് ക്രിസ്റ്റൽഘടനയും കാഡ്റ്റപ്പോം മോമന്റും കൂടിയാണ്. മുൻകൂട്ടി സ്ഥാനമറിയാത്ത ഒരു അവശോഷണരേഖ കണ്ടുപിടിക്കണമെങ്കിൽ റേഡിയോ തരംഗമേഖലയുടെ സാമാന്യം വിസ്തൃതമായ ഒരു പരിധിക്കുള്ളിൽ തിരച്ചൽ നടത്തേണ്ടി വരുന്നതിനാൽ പരീക്ഷണ പദ്ധതികളം പ്രായേണ ദുഷ്കരങ്ങളാണ്. NMR സ്പെക്ട്രത്തിനും NQR സ്പെക്ട്രത്തിനും പരീക്ഷണപരമായി പൊതു സ്വഭാവങ്ങളുണ്ടെങ്കിലും ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലം പ്രയോഗിച്ച് NMR അവശോഷണം സൗകര്യപ്രദമായ ഒരു സ്ഥിര ആവൃത്തിയിലേയ്ക്കു കൊണ്ടുവരാമെന്നതു് NMR-ന്റെ ഒരു മെച്ചമാണ്. NMR-ൽ ഉപയോഗിക്കുന്ന ബ്രിഡ്ജ് രീതി, ക്രോസ്ഡ് കോയിൽരീതി എന്നിവ NQR പരീക്ഷണങ്ങൾക്ക് അനുയോജ്യങ്ങളല്ല. NQR അവശോഷണത്തെ വിസ്തൃതമായൊരു മേഖല മുഴുവൻ താണ്ടി കണ്ടുപിടിക്കുക എന്നതിനു പുറമെ ഉപകരണം പ്രസ്തുത മേഖലയ്ക്കുള്ളിൽ മുഴുവൻ സ്ഥിരമായും സൂക്ഷ്മമായും പ്രവർത്തിക്കുന്ന രീതിയിൽ സംവിധാനം ചെയ്യേണ്ടിവരുമെന്നുള്ളതും ശ്രദ്ധേയമാണ്.

റേഡിയോ ആവൃത്തിയിലുള്ള വോൾട്ടേജ് പ്രയോഗിച്ചിട്ടുള്ള നിരീക്ഷണവസ്തുവിന്റെ സാമ്പിളം ഒരു കമ്പിച്ചുരുളിനകത്തു് വച്ചിരിക്കുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ. പ്രയോഗിച്ചിരിക്കുന്ന വോൾട്ടേജിന്റെ ആവൃത്തി സാവധാനം മാറ്റി അനുനാദ ആവൃത്തിയിലെത്തുമ്പോം സാമ്പിളിൽ ഉണ്ടാകുന്ന ഊർജാവശോഷണംമൂലം കമ്പിച്ചുരുളിന്റെ വിലങ്ങനെയുള്ള വോൾട്ടേജ് വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. ഈ വ്യത്യാസത്തെ അനുയോജ്യ

മായ ഇലക്ട്രോണിക് സർക്യൂട്ടുകളുപയോഗിച്ച് വർധിപ്പിച്ചു നിരീക്ഷിക്കാം. NQR ഉപകരണത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനതത്വം ഇതാണ്.

വിവിധ രീതിയിലുള്ള റീജനറേറ്റീവ് ഓസിലേറ്റുകളും (regenerative oscillator) NQR പഠനത്തിന് ഉപയോഗപ്പെട്ടത്താറുണ്ട്. സാമ്പിളിനെ പുറന്നിയുള്ള കമ്പിച്ചുരുളും ഇത്തരം ഓസിലേറ്ററിന്റെ ഒരു ഭാഗമായിരിക്കും. ഇപ്രകാരമുള്ള ഒരു സർക്യൂട്ട് 13.6–ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 13.6

റീജനറേറ്റീവ് ഓസിലേറ്റർ സർക്യൂട്ട്

L, C_1, C_2 എന്നിവ ഓസിലേറ്ററിന്റെ ടാങ്ക് സർക്യൂട്ട് ആയി പ്രവർത്തിക്കുന്നു. വാൽവിലെ വിവിധ ഇലക്ട്രോഡുകളും തമ്മിലുള്ള കപ്പാസിറ്റൻസ് വഴി ഉണ്ടാകുന്ന ഫീഡ്ബാക് മുഖാന്തരമാണ് ഓസിലേഷൻ സാധ്യമാകുന്നത്. മൂല്യം മാറാവുന്ന C_1 ഉപയോഗിച്ച് 15 Mc/s മുതൽ 50 mc/s വരെ ഓസിലേറ്റർ ട്യൂൺ ചെയ്യാം. C_2 കപ്പാസിറ്റൻസറാണ്. ടാങ്ക് സർക്യൂട്ടിന്റെ ആവൃത്തി ഒരു പെറിയ പരിധിക്കുള്ളിൽ സ്വയം മോഡുലേറ്റ് ചെയ്യുന്നതിന് C_2 സഹായിക്കുന്നു. അവശോഷണത്തിനുള്ള തിരച്ചിൽ നടത്തുന്നത് C_1 നിയന്ത്രിച്ചാണ്. അനുനാദ ആവൃത്തിയിലെത്തിക്കഴിഞ്ഞാൽ ദോലനവിസ്തൃതി കുറയുകയും ഈ മാറ്റം ഒരു ഔട്പുട് സിഗ്നൽ ആയി പ്രത്യക്ഷപ്പെടുകയും ചെയ്യും. ഈ സിഗ്നൽ പ്രവർധകങ്ങളുപയോഗിച്ച് തീവ്രമാക്കി ഓസിലോസ്കോപ്പിൽ കാണിക്കാം.

പ്രയോഗത്തിലിരിക്കുന്ന NQR സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുകളുടെ മേൽ വിവരിച്ച സരളമായ സംവിധാനത്തിൽ നിന്ന് കാര്യമായ ഭേദഗതികളും വരുത്തിയിട്ടുണ്ട്. ഇവ പ്രധാനമായും സൂക്ഷ്മത വർധിപ്പിക്കുക, വിസ്തൃതമായ റേഡിയോ തരംഗ മേഖലകളിൽ സ്ഥിരതയുണ്ടാക്കുക എന്നീ ലക്ഷ്യങ്ങളും വച്ചുകൊണ്ടാണ് നടത്തുന്നത്. സാധാരണ താപനിലയിൽ പല വസ്തുക്കളിലും ഉണ്ടാകുന്ന NQR സിഗ്നൽ വളരെ ദുർബലമായിരിക്കും. സാമ്പിളിനെ താണ താപനിലയിൽ നിറുത്തുന്നതിനു വേണ്ടി ഓസിലേറ്ററിന്റെ, കമ്പിച്ചുരുളും അടക്കമുള്ള ഭാഗം ഡീവാർ (Dewar) ഫ്ളാസ്കിൽ വെക്കാറുണ്ട്.

13.6 NQR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ

വൈദ്യുത ക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയൻറിന്റെ ഘടകങ്ങളും നിർണയിക്കുന്നതിൽ പ്രധാന പങ്കു വഹിക്കുന്നതു് p ടൈപ്പ് ഓർബിറ്റുകളിലുള്ള ഇലക്ട്രോൺ ചാർജ്ജു വിതരണമാണെന്നു മുമ്പു സൂചിപ്പിച്ചുവല്ലോ. ബോണ്ടുകളുടെ രൂപവൽക്കരണത്തിൽ ഈ ഓർബിറ്റുകളും വഹിക്കുന്ന പങ്കു് എന്താണെന്നു് കൃത്യമായറിയുന്നതു് രാസബന്ധ പഠനങ്ങൾക്കു് വളരെ സഹായകമാവും. ഇക്കാരണം കൊണ്ടാണു് കാഡ്രുപ്പോൾ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും രാസപരമായി വളരെ പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നതു്. ഇതു കൂടാതെ ക്രിസ്റ്റലുകളിലെ ബന്ധങ്ങളുടെ ദിശാനിർണയത്തിനും കാഡ്രുപ്പോൾ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും ഉപയോഗപ്രദമാണു്. ശുദ്ധ കാഡ്രുപ്പോൾ റസണൻസു് പഠനങ്ങളും അതിനോടനുബന്ധിച്ചു നടത്തുന്ന എക്സ്-റേ പഠനങ്ങളും ഘടന നിർണയിക്കുന്നതിനു് പ്രയോജനപ്പെടും.

സംക്രമണ ആവൃത്തികളുടെ മൂല്യം പരീക്ഷണങ്ങളാൽ നിർണയിക്കപ്പെടുകയും, തദ്വാരാ യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും കണക്കാക്കിയെടുക്കുകയും ചെയ്യാവുന്നതാണു്. പക്ഷേ ഇതിൽ നിന്നു് കാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണമോ വൈദ്യുത ക്ഷേത്ര ഗ്രേഡിയന്റോ വെവ്വേറെ ലഭിക്കുക അസാധ്യമാണു്. വൈദ്യുത ക്ഷേത്രഗ്രേഡിയൻറു് ഐസോടോപ്പിക് ആ ദേശത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നില്ല. അതുകൊണ്ടു് രണ്ടു് ഐസോടോപ്പുകൾക്കുള്ള യുഗ്മനസ്ഥിരാങ്കങ്ങളുടെ അനുപാതം നിർണയിച്ചാൽ അതു് അവയുടെ അണുകേന്ദ്ര കാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണങ്ങളുടെ അനുപാതം തന്നെയായിരിക്കും. രണ്ടു് ഐസോടോപ്പുകൾക്കും ഒരേ സ്പിൻ ആയിരിക്കുമ്പോൾ ഈ അനുപാതം അവയുടെ സംക്രമണ ആവൃത്തികളുടെ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും. ചില സന്ദർഭങ്ങളിൽ വാതക രൂപത്തിലുള്ള വസ്തുക്കളുടെ കാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണം മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലുള്ള ശുദ്ധ ഘൂർണനസ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്നതാണു്. ഇതുപയോഗിച്ചു് വൈദ്യുത ക്ഷേത്രഗ്രേഡിയൻറു് കണക്കാക്കിയെടുക്കാം. താത്വികമായി ഗ്രേഡിയൻറു് ഗണിച്ചെടുക്കുന്ന പദ്ധതികളും നിർദേശിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടു്. തന്മാത്രീയ ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ ഗ്രേഡിയൻറിന്റെ ഏറിയ പങ്കും തന്മാത്രകൾക്കകത്തുള്ള ബന്ധങ്ങളിലെ ചാർജ്ജുവിതരണത്തിൽ നിന്നും ഉത്ഭവിക്കുന്നതാണു്. ആന്തര ബന്ധങ്ങളിൽ നിന്നുള്ള സംഭാവന താരതമ്യേന കുറവായിരിക്കും. ഒന്നിലധികം രീതിയിലുള്ള സംക്രമണങ്ങളും ചിലപ്പോൾ നിരീക്ഷിക്കപ്പെടാറുണ്ടു്. അനുനാദത്തിനു കാരണഭൂതമായ അണുകേന്ദ്രം സർവസമമല്ലാത്ത വ്യത്യസ്ത ക്രിസ്റ്റലോഗ്രാഫിക് സ്ഥാനങ്ങളിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുമ്പോഴാണു് ഇപ്രകാരം സംഭവിക്കുക. ഇപ്രകാരമുള്ള സംക്രമണങ്ങളുടെ ബഹുലത വിശകലനം ചെയ്താൽ വിലയേറിയ ക്രിസ്റ്റലോഗ്രാഫിക വിവരങ്ങളും ശേഖരിക്കാം. ഉദാഹരണമായി ഓ—ഡൈക്ലോറോ ബെൻസിൻ (O—dichlorobenzene) എന്ന രാസവസ്തുവിന്റെ സ്പെക്ട്രം പരിഗണിക്കാം – 20°C മുതൽ – 70°C വരെ Cl^{35} അണുകേന്ദ്രത്തിനു് വളരെ അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ടു രേഖകളും മാത്രമേ കാണുന്നുള്ളൂ. എന്നാൽ – 70°C ക്കു കീഴിൽ ഉള്ള താപനിലയിൽ പെട്ടെന്നു് നാലു രേഖകളും ഉണ്ടാകുന്നു. വളരെ താണ താപനിലയിൽ യൂണിറ്റു് സെല്ലിൽ സർവസമമല്ലാത്ത നാലു് ക്ലോറിൻ പരമാണുക്കളും – 70°C സ്സിനു മീതെ രണ്ടു് ക്ലോറിൻ പരമാണുക്കളും ഉണ്ടായിരിക്കണമെന്നു് ഇതു സൂചിപ്പിക്കുന്നു. താപനിലയനുസരിച്ചു് ക്രിസ്റ്റൽ ഫേയ്സിനുണ്ടാകുന്ന മാറ്റം ഇപ്രകാരം നിരീക്ഷിക്കപ്പെടാവുന്നതാണു്.

ഒരു അണുകേന്ദ്രം തന്നെ രാസപരമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഒരു കുടുംബത്തിലെ വ്യത്യസ്ത സംയുക്തങ്ങളിൽ അടങ്ങിയിരിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഫലങ്ങളെക്കുറിച്ച് പഠനങ്ങൾ നടന്നിട്ടുണ്ട്. ഇവിടെ അണുകേന്ദ്രത്തെ തന്മാത്രകണങ്ങളെ ചാർജ്ജുവിതരണത്തെക്കുറിച്ച് വിവരം നൽകുന്ന ഒരു കരുവായി കരുതാം. യഗ്മന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളിലുണ്ടാകുന്ന മൂല്യവ്യത്യാസം ബന്ധങ്ങളുടെ തരത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് 20° K യിൽ CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 എന്നിവയുള്ള $|eqQ|$ യഥാക്രമം 68.4 , 72.37 , 76.98 , 81.85 Mc/s എന്നിങ്ങനെയാണ്. ഇവിടെ $|eqQ|$ വിന്റെ മൂല്യത്തിലുള്ള ക്രമമായ വർധന പ്രധാനമായും C–Cl ബന്ധത്തിലെ അയോണിക സ്വഭാവം അനുക്രമം കുറയുന്നതുകൊണ്ടാണ് ഉണ്ടാകുന്നതെന്ന് കരുതാം. മറ്റൊരുദാഹരണമായി ടൈക്ലോറോഅസെറ്റിക് അമ്ലം എടുക്കാം. 40 Mc/s നു അടുത്തതായി മൂന്നു രേഖകളുടെ ഒരു പഠനം Cl^{35} അണുകേന്ദ്രം മുഖാന്തരം ഉണ്ടാകുന്നതായി കണക്കാക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഈ സംയുക്തത്തിലെ മൂന്ന് ക്ലോറിൻ പരമാണുക്കളും സർവസമമല്ലാത്ത സ്ഥാനങ്ങളിലാണ് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതെന്നു ഇതു സൂചിപ്പിക്കുന്നു. മറ്റൊരു ക്ലോറിൻ സംയുക്തമായ ടൈക്ലോറോ അസെറ്റിൽ ക്ലോറൈഡിലാകട്ടെ 40 Mc/s നു അടുത്തുള്ള മൂന്നു രേഖകൾക്കു പുറമെ 33.72 Mc/s ൽ മറ്റൊരു രേഖകൂടി പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നുണ്ട്. ഇതിനു കാരണം അസെറ്റിൽ ക്ലോറിനാണെന്നും, ഈ അണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ ചുറ്റുപാടിനു കൂടുതൽ അയോണിക സ്വഭാവമുണ്ടെന്നും ഇതു വ്യക്തമാക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ കാഡ്രുപ്പോൾ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഉപയോഗങ്ങളധികവും രാസബന്ധങ്ങളുടെ ഗുണഗണങ്ങൾ പഠിക്കുന്നതിനു വേണ്ടിയുള്ളതാണെന്നു കാണാം.

റഫറൻസ്

1. Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy
   Das T. P. and Hahn E. L.
   Academic Press Inc. New York 1958
2. Methods of Experimental Physics Vol. III Molecular Physics
   Williams D. (ed)
   Academic Press. New York 1962
3. Determination of organic structures by Physical Methods Vol 2
   Nachod F. C. and Phillips (ed).
   Academic Press. New York 1962
4. Molecular Structure–The Physical Approach
   Brand J. C. D and Speakman J. C.
   Edward Arnold Ltd. London 1960.

14

ഇലക്ട്രോൺ സ്പിൻ അനുനാദം

14.1 ഉപക്രമം

ഇലക്ട്രോണിന്റെ സ്വന്തം അക്ഷത്തെ ആധാരമാക്കിയുള്ള ചക്രണത്തിനാണു് ഇലക്ട്രോൺ സ്പിൻ എന്നു പറയുന്നതു്. ഇലക്ട്രോൺ വൈദ്യുത ചാർജ് കൂടി വഹിക്കുന്നതു കൊണ്ടു് സ്പിൻ മൂലം ഒരു കാന്തിക ദ്വിധ്രുവം ഉണ്ടാകുന്നു. അനുയോജ്യമായ ഒരു കാന്തമണ്ഡലത്തിൽ വെച്ചു് വിദ്യുത് കാന്തിക വികിരണങ്ങൾക്കു് വിധേയമാക്കിയാൽ ഈ കാന്തിക ദ്വിധ്രുവങ്ങൾക്കു് അനുനാദവിധേയമായ പുനർവിന്യാസം ഉണ്ടാകാം. ഇതിനു് ഇലക്ട്രോൺ സ്പിൻ അനുനാദം (Electron Spin Resonance) അഥവാ ESR എന്നു പറയുന്നു.* ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളെ (unpaired electrons) അടങ്ങുന്ന പാരാമാഗ്നറിക്കു് വസ്തുക്കളിൽ ESR ടെക്നിക്കുപയോഗിച്ചു് പല വിധത്തിലുള്ള പഠനങ്ങൾ നടന്നിട്ടുണ്ടു്. പൊതുതത്ത്വങ്ങളിലും പരീക്ഷണരീതികളിലും ഇതിനു് NMR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുമായി സാദൃശ്യങ്ങളുണ്ടു്.

14.2 അനുനാദ നിബന്ധന

പാരാമാഗ്നറിക്കു് വസ്തുവിലെ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുടെ സ്പിൻ കാന്തങ്ങൾ സംഖ്യ S ആണെന്നിരിക്കട്ടെ. ഇതിൽനിന്നുത്ഭവിക്കുന്ന സ്പിൻ കോണീയ സംവേഗം $\sqrt{S(S+1)}\ \frac{h}{2\pi}$ ആയിരിക്കും. കാന്തികാഘൂർണം μ_S, സ്പിൻ കോണീയ സംവേഗത്തിനു് ആനുപാതികമായിരിക്കും. അതിപ്രകാരം സൂചിപ്പിക്കാം:

---

* PMR (Para Magnetic Resonance)
EPR (Electron Paramagnetic Resonance) എന്നീ പേരുകളിലും ഇതറിയപ്പെടുന്നുണ്ടു്.

$$\mu_S = -g_S \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)} \qquad (14.1)$$

$\frac{eh}{4\pi mc}$ എന്നതു് ബോർമാഗ്നറോൺ β ആയതു കൊണ്ടു്,

$$\mu_S = -g_S \beta \sqrt{S(S+1)} \qquad (14.2)$$

g_S, സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണിന്റെ ''g–ഫാക്ടർ'' (g-factor) എന്നറിയപ്പെടുന്നു. S നിലയിലുള്ള (അതായതു് $L = 0$) പരമാണുക്കളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം ഇതിന്റെ മൂല്യം 2.0023 ആയിരിക്കും. ഈ സമീകരണങ്ങളിൽ e, m, c എന്നിവ യഥാക്രമം ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചാർജ്ജം ദ്രവ്യമാനവും പ്രകാശവേഗവും ആണു്. ന്യൂന ചിഹ്നം ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചാർജ് ഋണമായതു കൊണ്ടു് ഉത്ഭവിക്കുന്നതാണു്.

ഇനി Z ദിശയിൽ H_o ഓസ്റ്റെഡ് ശക്തിയുള്ള ഒരു കാന്തമണ്ഡലം പ്രയോഗിച്ചിരിക്കുന്നതായി കരുതുക. ഈ കാന്തമണ്ഡലം പ്രവർത്തിക്കുമ്പോൾ ദ്വിധ്രുവങ്ങളെല്ലാം കാന്തമണ്ഡല ദിശയിൽ അഭിവിന്യാസമുണ്ടാകാൻ തുടങ്ങും. ദ്വിധ്രുവത്തിനും കാന്തമണ്ഡലദിശയ്ക്കും ഇടയ്ക്കുള്ള കോൺ θ ആണെങ്കിൽ കാന്തമണ്ഡലത്തിലുള്ള ദ്വിധ്രുവങ്ങളുടെ ഊർജം,

$$E_H = E_o - (\mu_s \cos\theta) H_o \qquad (14.3)$$

ആയിരിക്കും. ഇവിടെ E_o കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ അഭാവത്തിലുള്ള ഊർജമാണു്. ക്വാണ്ടം നിയമങ്ങളനുസരിച്ചു് θ-ക്കു് ചില നിശ്ചിതമൂല്യങ്ങളം മാത്രമേ സ്വീകരിക്കുവാൻ കഴിയുകയുള്ളൂ. കാന്തികാഘൂർണത്തിന്റെ Z ദിശയിലുള്ള ഘടകം

$$\mu_H = \mu_s \cos\theta$$

അതുകൊണ്ടു്,

$$E_H = E_o \mu_H H_o \qquad (14.4)$$

μ_H കാന്തിക ക്വാണ്ടം സംഖ്യയായ M_S നെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു

$$\mu_H = -g_s \beta M_S \qquad (14.5)$$

അതുകൊണ്ടു് സമീകരണം (14.4) നെ ഇപ്രകാരമെഴുതാം:

$$E_H = E_o + g_s \beta M_S H_o$$

$E_H^{\,1}$, $E_H^{\,11}$ എന്നിവ കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ രണ്ടു ഊർജ നിലകളാണെന്നിരിക്കട്ടെ. അവയെ യഥാക്രമം,

$$\left.\begin{aligned} E_H^{\,1} &= E_o + g_s \beta M_S^{\,1} H_o \\ E_H^{\,11} &= E_o + g_s \beta M_S^{\,11} H_o \end{aligned}\right\} \qquad (14.6)$$

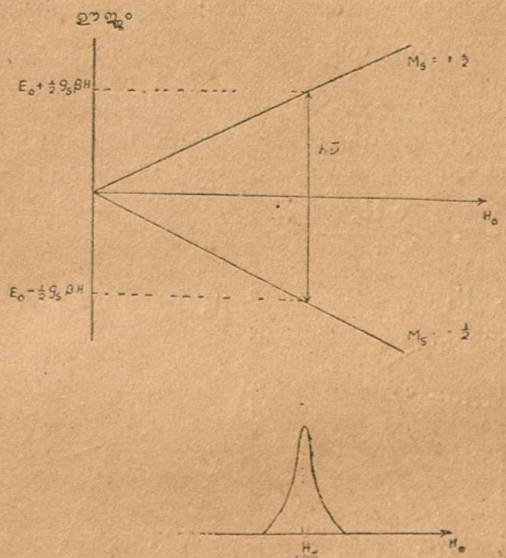
എന്നെഴുതാം. $M_S^{\,1}$, $M_S^{\,11}$ എന്നിവ രണ്ടു സ്പന്ദനങ്ങളോടനുബന്ധിച്ചുള്ള കാന്തിക സ്പിൻ ക്വാണ്ടം സംഖ്യകളാണു്. ബോറിന്റെ ആവൃത്തി നിയമമനുസരിച്ചു് $\bar{\nu}$ ആണു് ഈ സ്പന്ദനങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള സംക്രമണ ആവൃത്തിയെങ്കിൽ

$$\begin{aligned} E_H^{\,1} - E_H^{\,11} &= h\bar{\nu} \\ &= (E_o - E_o) + g_s \beta (M_S^{\,1} - M_S^{\,11}) H_o \end{aligned} \qquad (14.7)$$

സെലക്ഷൻ നിയമമനുസരിച്ച് $\Delta M_S = \pm 1$ ആയിരിക്കും.

അപ്പോൾ $h\bar{\nu} = g_s \beta H_0$ (14.8)

അതായത് ഒരു അവശോഷണ സംക്രമണം ഉണ്ടാകണമെങ്കിൽ രണ്ടു കാന്തിക സ്തരങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള ഊർജവ്യത്യാസം, $g_s \beta H$, ഉൽപതിക്കുന്ന വികിരണത്തിന്റെ ഒരു ക്വാണ്ടത്തിന് $(h\bar{\nu})$ സമമായിരിക്കണം. ഇതാണ് ഇലക്ട്രോൺസ്പിൻ റെസണൻസ് സംഭവിക്കുന്നതിനാവശ്യമായ നിബന്ധന.



ചിത്രം 14.1

ഇലക്ട്രോൺസ്പിൻ അനുനാദസംക്രമണവും അവശോഷണരേഖയും

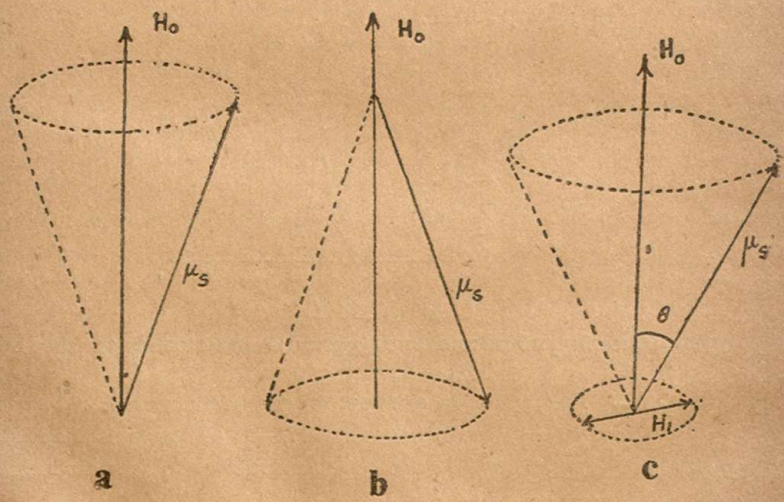
$M_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ എന്നീ രണ്ടു മൂല്യങ്ങൾക്കുള്ള ഊർജസ്തരങ്ങൾ കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ശക്തിയനുസരിച്ച് മാറുന്നവിധം 14.1–ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. പ്രയോഗിച്ചിട്ടുള്ള വിദ്യുത്കാന്തവികിരണത്തിന്റെ ഊർജക്വാണ്ടത്തിനു് $(h\bar{\nu})$ അനുസരിച്ചു് റെസണൻസ് സംഭവിക്കുന്ന കാന്തമണ്ഡലം (H_r) ഉണ്ടാകുന്നതു് എങ്ങനെയെന്നു് അതിൽ നിന്നു് എളുപ്പം മനസ്സിലാക്കാം. വിദ്യുത്കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ആവൃത്തി $\bar{\nu}'$ എന്നൊരു മൂല്യത്തിലേയ്ക്കു മാറ്റുകയാണെങ്കിൽ തദനുസൃതമായി H_r' എന്ന മറ്റൊരു കാന്തമണ്ഡലത്തിലായിരിക്കും അനുനാദം സംഭവിക്കുക.

ആവൃത്തി $\bar{\nu}$ സ്ഥിരമാക്കി നിർത്തി അതനുസരിച്ച് അവശോഷണം ഉണ്ടാകുന്ന കാന്തമണ്ഡലം H കണ്ടുപിടിക്കുക എന്നതാണ് സാധാരണ പരീക്ഷണരീതി. കാന്ത

മണ്ഡലം ഏതാനും കിലൊ ഓസ്റ്റെഡ് ആണെങ്കിൽ അവശോഷണ ആവൃത്തി മൈക്രോതരംഗ മേഖലയിലായിരിക്കും. അവശോഷണത്തിന്റെ തീവ്രത കൂടുതലായിരിക്കുമെന്നതുകൊണ്ട് ESR പഠനങ്ങൾക്ക് ഏതാണ്ട് എല്ലായ്പ്പോഴും തന്നെ മൈക്രോതരംഗ മേഖലകളാണ് ഉപയോഗിക്കാറ്. അതിനാൽ ESR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയെ ഒരു തരത്തിലുള്ള മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയെന്ന നിലയിൽ വീക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്. എന്നാൽ പഠനത്തിന്റെ വ്യത്യസ്ത സ്വഭാവം, സ്ഥിരആവൃത്തി, കാന്തമണ്ഡലം എന്നിവയുടെ ഉപയോഗം, ജോടിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ അടങ്ങിയ ഘടനകൾക്ക് മാത്രമുള്ള പ്രയോഗം എന്നിവകൊണ്ട് ESR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിൽ നിന്നും തികച്ചും വിഭിന്നമാണ്.

സ്പിൻ പുനർവിന്യാസം സംഭവിക്കുന്നതിന്റെ വിശദീകരണം താഴെ പറയും പ്രകാരമാണ്. ഒറ്റപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോണിന്റെ കാന്തിക ആഘൂർണം $\vec{H}_o$ വിനെ ആധാരമാക്കി പുരസ്സരണം ചെയ്യുന്നു. ഇതിന് ലാർമർ പുരസ്സരണം (Larmour precession) എന്നു പറയുന്നു. ലാർമർ പുരസ്സരണത്തിന്റെ ആവൃത്തി ആയിരിക്കും.

$$\bar{\nu}_L = g_s \frac{e H_o}{4 \pi mc} \qquad (14.9)$$



ചിത്രം 14.2

ബാഹ്യകാന്ത മണ്ഡലത്തെ ആധാരമാക്കി കാന്തിക ഘൂർണത്തിന്റെ പുരസ്സരണം

ആയിരിക്കും. $M_S = \pm \frac{1}{2}$ ആയിട്ടുള്ള രണ്ട് നിലകൾക്കുള്ള പുരസ്സരണം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. കാന്തിക ദ്വിധ്രുവത്തെ H_o വിനു സമാന്തരമായും ലംബമായും വിഘടിക്കാം. മൈക്രോ തരംഗങ്ങളിലെ ദോലനം ചെയ്യുന്ന കാന്തമണ്ഡലം $(\vec{H}_1)$.

$\vec{H_0}$ വിനു് ലംബമായാണു് പ്രയോഗിച്ചിരിക്കുന്നതു്. ഇതിനെ $\vec{H_0}$ വിനു ചുറ്റുമുള്ള രണ്ടു തുല്യ വൃത്ത ചലനങ്ങളായി കരുതാം. കാന്തിക ദ്വിധ്രുവത്തിന്റെ ലംബ ഘടകവും ഇതേ തലത്തിലാണു് ഭ്രമണം ചെയ്യുകൊണ്ടിരിക്കുന്നതു്. ലാർമർ ആവൃത്തിയും മൈക്രോ തരംഗങ്ങളുടെ ആവൃത്തിയും തുല്യമാകുമ്പോൾ, യുഗ്മനം ഉളവാകുകമൂലം ദ്വിധ്രുവത്തിനു് പുനർവിന്യാസമുണ്ടാകുന്നു. (കൂടുതൽ വിശദീകരണം N M R അധ്യായത്തിൽ ചേർത്തിട്ടുണ്ടു്). ഇപ്രകാരം അനുനാദ നിബന്ധന

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_L \quad g_s \quad \frac{e H_0}{4\pi m c}$$

അഥവാ $h\bar{\nu} = g_s \frac{eh}{4\pi mc} H_0 = g_s \beta H_0$

എന്നു കിട്ടുന്നു. ഇതു സമീകരണം (14.8) ൽ നിന്നും ലഭിച്ച ഫലം തന്നെയാണു്.

അനുനാദം ഉണ്ടാവുമ്പോൾ ഊർജത്തിന്റെ അവശോഷണത്തോടൊപ്പം ഉത്സർജനവും ഉണ്ടാകുന്നുണ്ടു്. പക്ഷേ സാധാരണ താപനിലയിൽ അധമോർജ നിലയിൽ വർത്തിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം, N_1, ഉന്നതോർജ നിലയിലുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം N_2 വിനേക്കാൾ കൂടിയിരിക്കുക നിമിത്തം മൊത്തത്തിൽ ഊർജാവശോഷണം തന്നെ സംഭവിക്കുന്നു. N_1, N_2 എന്നിവയുടെ അനുപാതം നിശ്ചയിക്കുന്നതു് ബോൾട്ട്സ്മാൻ ഘടകമാണു്.

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \qquad 14.10$$

ഇവിടെ ΔE എന്നതു് നിലകം തമ്മിലുള്ള ഊർജാന്തരം, k ബോൾട്ട്സ്മാൻ സ്ഥിരാങ്കം, T കേവല താപനില എന്നിവ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഇതിൽ നിന്നും താണ താപനിലയിൽ അധമോർജനിലയിലുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളുടെ അപേക്ഷിക എണ്ണം കൂടുതലാണെന്നു് കാണാം. അതിനാൽ താണ താപനിലയിൽ കൂടുതൽ അവശോഷണം സംഭവിക്കുകയും പരീക്ഷണത്തിന്റെ സംവേദന ശീലതം (sensitivity) വർധിക്കുകയും ചെയ്യും.

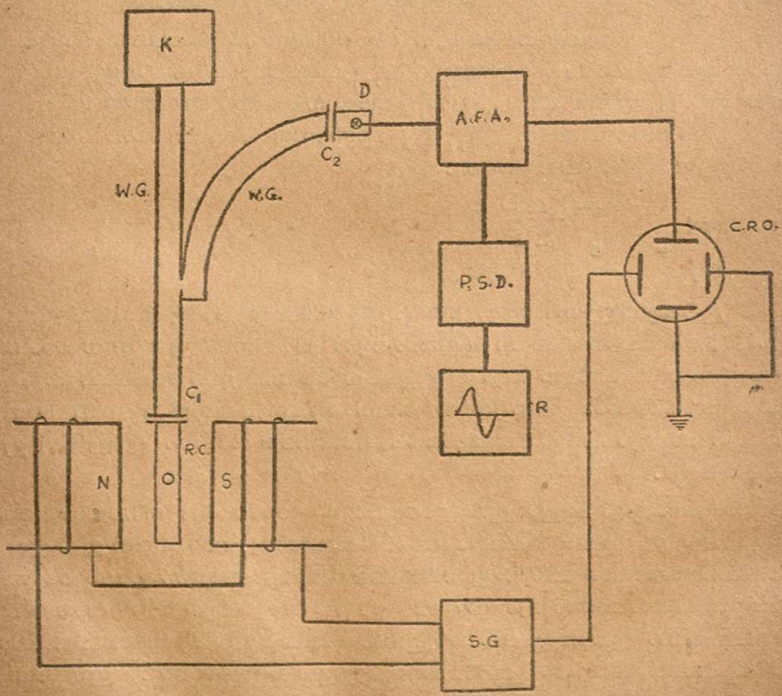
അവശോഷണം മൂലം എല്ലാ ഇലക്ട്രോണുകളും ഉന്നതോർജ നിലയിലെത്തിക്കഴിഞ്ഞാൽ പിന്നീടു് അവശോഷണം സംഭവിക്കുകയില്ല. അതിനാൽ തുടർച്ചയായി അവശോഷണം ഉണ്ടാകണമെങ്കിൽ ഉന്നത ഊർജനിലയിലെത്തുന്ന ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉത്സർജനമല്ലാത്ത മറ്റേതെങ്കിലും വഴിക്കു് ഊർജം നഷ്ടപ്പെട്ടശേഷം വീണ്ടും അധമ നിലയിലെത്തണം. ഇതിനുള്ള ഒരുവഴി ഇലക്ട്രോണുകളുടെ കാന്തികോർജം ലാറ്റിസിന്റെ താപീയോർജമായി പരിണാമപ്പെടുത്തുക എന്നതാണു്. ഇങ്ങിനെയുള്ള ഊർജക്കൈമാറ്റങ്ങൾക്കു് സ്പിൻ–ലാറ്റിസ് വിശ്രാന്തി (spin–lattice relaxation) എന്നു പറയുന്നു. ഈ പ്രതിഭാസം കൂടുതൽ ഗഹനമായി NMR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ അധ്യായത്തിൽ വിവരിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

പരമാണുക്കളെപ്പറ്റി പഠനങ്ങൾക്കു് വളരെ വിരളമായി മാത്രമെ ESR പരീക്ഷണങ്ങളും പ്രയോഗയോഗ്യങ്ങളാകയുള്ളു. ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം ഒറ്റസംഖ്യയായി

ട്ടുള്ള തന്മാത്രകളും, സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകളും (free radicals), ലോഹങ്ങളും, വികിരണ വിധേയമാക്കപ്പെട്ട ക്രിസ്റ്റലുകളും (irradiated crystals) എന്നിവയുടെ പഠനങ്ങൾക്കും ESR പരീക്ഷണങ്ങളും ഉപകരിച്ചിട്ടുണ്ട്. പാരാമാഗ്നറിക്ക വസ്തുക്കൾക്ക മാത്രമെ ESR പദ്ധതി പ്രായോഗികമാവൂ എന്ന വസ്തുത ഓർത്തിരിക്കേണ്ടതുണ്ട്.

14.3 പരീക്ഷണ രീതികൾ

ESR പരീക്ഷണ രീതികളും NMR സംവിധാനങ്ങളുമായി വളരെയേറെ സാദൃശ്യങ്ങളുണ്ടെങ്കിലും റേഡിയോ തരംഗങ്ങൾക്കുപകരം മൈക്രോ തരംഗങ്ങളാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നതു് എന്ന സാരമായ വ്യത്യാസമുണ്ട്. അതുകൊണ്ടു് മൈക്രോ തരംഗങ്ങളുടെ ഉൽപാദനത്തിനു് ആവശ്യമായ ക്ലൈസ്ട്രോൺ സ്രോതസ്സും (clystron source) അവയോടു ഘടിപ്പിക്കുന്നതിനുള്ള വേവ്ഗൈഡുകളും ESR സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുകളുടെ ഒഴിച്ചു കൂടാനാവാത്ത ഭാഗങ്ങളാണ്. സാമ്പിളിനെ പ്രത്യേകം അവ



ചിത്രം 14.3

ESR സ്പെക്ട്രോമീറ്റർ. K ക്ലൈസ്ട്രോൺ; W G തരംഗ ഗൈഡ്; C_1, C_2 കപ്ലിംഗ് ഫ്ളാഞ്ച്; R. C. അനുനാദകാവിറ്റി; A. F. A.–A F പരിവർധകം PSD ഫേസ്സെൻസിറ്റീവ് ഡിറ്റക്ടർ; D ക്രിസ്റ്റൽ ഡിറ്റക്ടർ; R അഭിലേഖി SG സ്വീപ്ജനറേറ്റർ.

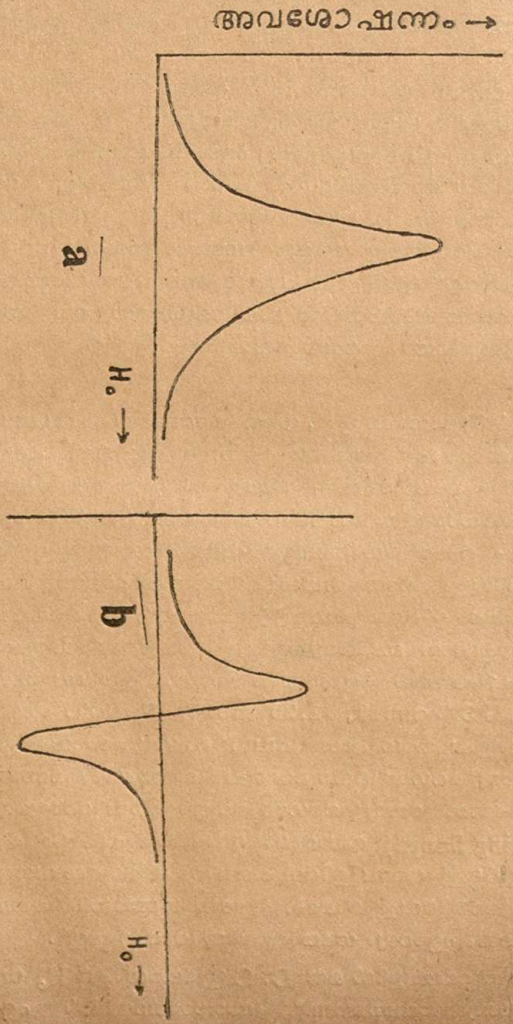
ശോഷണ സെല്ലിൽ സൂക്ഷിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഏതാനും ആയിരം ഓസ്റ്റെഡ് കാന്തമണ്ഡലം തരുന്ന വൈദ്യുതകാന്തം, അവശോഷണം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള ക്രിസ്റ്റൽ ഡിറ്റെക്ടർ (crystal detector), അഭിലേഖി അഥവാ ഓസിലോസ്ക്കോപ്പ് എന്നിവയാണ് മറ്റു പ്രധാന പരീക്ഷണോപാധികൾ.

ഒരു ESR സ്പെക്ട്രോമീറ്ററിന്റെ പ്രധാന ഘടകങ്ങളുടെ സംവിധാനം 14.3–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ക്ലൈസ്ട്രോൺ ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്ന സ്ഥിര ആവൃത്തിയുള്ള മൈക്രോതരംഗങ്ങളും വേവ് ഗൈഡിലൂടെ അനുനാദ കാവിറ്റിയിലെത്തുന്നു. വൈദ്യുത കാന്തത്തിന്റെ ധ്രുവങ്ങൾക്കിടക്കുള്ള ഏകാത്മക കാന്തമണ്ഡലത്തിലാണ് കാവിറ്റി സ്ഥിതിചെയ്യുന്നത്. ഒരു ജോഡി മോഡുലേഷൻ കോയിലുകൾ (modulation coils) ഉപയോഗിച്ച് കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ശക്തി ഒരു നിശ്ചിത പരിധിക്കുള്ളിൽ വ്യത്യാസപ്പെടുത്താവുന്നതാണ്. മൈക്രോതരംഗത്തിലെ കാന്തിക ഘടകം (magnetic component) ഏറ്റവും ശക്തിമത്തായിരിക്കുന്ന സ്ഥാനത്താണ് അനുനാദ കാവിറ്റിയിൽ സാമ്പിൾ വെക്കേണ്ടത്. സാമ്പിൾ മൈക്രോതരംഗങ്ങളെ അവശോഷണം ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ കാവിറ്റിയിൽ നിന്നും പ്രതിഫലിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന തരംഗങ്ങൾക്ക് തീവ്രത കുറയുന്നു. ഈ സിഗ്നലിനെ ഒരു ക്രിസ്റ്റൽ ഉപയോഗിച്ച് ഡിറ്റെക്ട് (detect) ചെയ്ത ശേഷം പരിവർദ്ധകങ്ങളുപയോഗിച്ച് ശക്തിപ്പെടുത്തുന്നു. അനന്തരം അവശോഷണ മേഖലയെ ഒരു അഭിലേഖിയുപയോഗിച്ച് രേഖപ്പെടുത്തുകയോ ഓസിലോസ്ക്കോപ്പിൽ അവതരിപ്പിക്കുകയോ ആവാം.

സമീകരണം (14.8) അനുസരിച്ച്, ശക്തികുറഞ്ഞ കാന്തമണ്ഡലം ഉപയോഗിക്കുകയാണെങ്കിൽ അതനുസരിച്ച് അവശോഷണ ആവൃത്തിയും കുറയുമെന്നു കാണാം. പക്ഷേ വീതിയേറിയ അവശോഷണ രേഖകളോ തീരെ ദുർബലങ്ങളായ അവശോഷണങ്ങളോ പരിശോധിക്കേണ്ടി വരുമ്പോഴും ഏതാനും ആയിരം ഓസ്റ്റെഡ് ശക്തിയുള്ള കാന്തമണ്ഡലം ഉപയോഗിക്കുന്നതു വളരെ സൗകര്യപ്രദമാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇത്രശക്തിയുള്ള കാന്തമണ്ഡലമുപയോഗിക്കുമ്പോഴും അനുനാദ ആവൃത്തി മൈക്രോതരംഗ മേഖലകളിലെത്തുന്നു. X ബാൻഡ്, K ബാൻഡ്, Q ബാൻഡ് എന്നിങ്ങനെ മൂന്നു പ്രധാന ബാൻഡുകളിലുള്ള ക്ലൈസ്ട്രോണുകളാണ് മൈക്രോതരംഗങ്ങളുൽപാദിപ്പിക്കുവാൻ ഉപഗോഗിക്കാറ്. ഈ ബാൻഡുകളിലെ തരംഗദൈർഘ്യം യഥാക്രമം 3.2 സെമീ, 1.25 സെമീ, 8 മിമീ. എന്നിങ്ങനെയാണ്. ഓരോ ബാൻഡിലും ഉപയോഗിക്കുന്ന വേവ് ഗൈഡുകൾ വ്യത്യസ്ത അളവുകളുള്ളവയിയാരിക്കും. വേവ് ഗൈഡിന്റെ ഒരു ചെറിയ അംശം തന്നെ അനുനാദകാവിറ്റിയായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. വേവ് ഗൈഡിനെയും കാവിറ്റിയേയും ഒരു കപ്പിങ്ങ് ഫ്ളാഞ്ച് (coupling flange) മുഖാന്തരം സംയോജിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഗ്ലാസ് കഴലിൽ അടക്കം ചെയ്തിട്ടുള്ള സാമ്പിളിനെ കാവിറ്റിയുടെ ഒരു വശത്തുള്ള ദ്വാരത്തിൽകൂടി അകത്തേക്കു കടത്തിവെച്ചിരിക്കും. ഈ ഭാഗത്തായിരിക്കണം മൈക്രോതരംഗങ്ങളിലെ കാന്തഘടകം ഏറ്റവും ശക്തിമത്തായിരിക്കേണ്ടത്.

വൈദ്യുത കാന്തധ്രുവങ്ങളിൽ ഒരു D.C പ്രയോഗിച്ച് H_0 വിനെ ആവശ്യമുള്ള പരിധിയിൽ കൊണ്ടുവരാവുന്നതാണ് (സാധാരണയായി ഏതാനും ആയിരം ഓസ്റ്റെഡ്). ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലത്തെ ഒരു ചെറിയ പരിധിക്കുള്ളിൽ താഴ്ന്ന

ആവൃത്തിയിൽ മാറ്റിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നതിനാണ് ഒരു ജോഡി ദ്വിതീയ സ്വിപ്പ് കോയിലുകൾ (Sweep Coils) കാന്തധ്രുവങ്ങളിൽ ചുറ്റിയിരിക്കുന്നത്. ഇവയെ 50 c/s ൽ ഉള്ള സാധാരണ A. C യോട് ഘടിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ ഒരു പ്രധാന D.C. കാന്തമണ്ഡലത്തിനുമീതെ ചെറിയ ഒരു A. C. കാന്തമണ്ഡലം കൂട്ടിച്ചേർത്തിരിക്കുന്നു. പ്രധാന കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ദിശ മൈക്രോ തരംഗങ്ങളിലെ കാന്തിക ഘടകത്തിന്റെ ദിശക്ക് ലംബമായിട്ടാണ് സംവിധാനം ചെയ്തിരിക്കുന്നത്.



ചിത്രം 14.4

കാവിറ്റിയിൽ നിന്നു പ്രതിഫലിക്കുന്ന മൈക്രോതരംഗ ഊർജം ഒരു ഡയറക്ഷനൽ കപ്ലർ (directional coupler) വഴി ക്രിസ്റ്റൽഡിറ്റെക്ടറിൽ പതിക്കുന്നു. ക്രിസ്റ്റൽ നൽകുന്ന സ്ഥിരധാര (D. C.) അതിൽ വീഴുന്ന മൈക്രോ തരംഗതീവ്രതക്കു് ആനുപാതികമാണു്. കാവിറ്റിയിലുള്ള സാമ്പിയം ഊർജം അവശോഷണം ചെയ്യുമ്പോഴും പ്രതിഫലിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന ഊർജം കൂടുകയും അതനുസരിച്ചു് ക്രിസ്റ്റലിന്റെ വോൾട്ടതക്ക വ്യത്യാസം വരുകയും ചെയ്യുന്നു. ഈ വോൾട്ടതാവ്യത്യാസമാണു് ESR സിഗ്നൽ. വേണ്ടത്ര പരിവർധകങ്ങളുപയോഗിച്ചു് ഈ സിഗ്നലിനെ ശക്തിപ്പെടുത്തിയ ശേഷം ESR സ്പെക്ട്രത്തെ ഓസിലോസ്കോപ്പിൽ ചിത്രീകരിക്കാം. ചിലയവസരങ്ങളിൽ ഒരു ഫേസ്സെൻസിറ്റീവു് ഡിറ്റെക്ടർ (phase sensitive detector) ഉപയോഗിച്ചു് അഭിലേഖനം ചെയ്യുന്നതു് കൂടുതൽ സൗകര്യപ്രദമാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇങ്ങിനെയാകുമ്പോൾ റെക്കോഡ് ചെയ്യപ്പെടുന്നതു് യഥാർഥ അവശോഷണലേഖയെ അവകലജം ചെയ്യുകിട്ടുന്ന രേഖ (derivative trace) ആയിരിക്കും. കൂടുതൽ സൂക്ഷ്മതയും വിഭേദനവും ആവശ്യമായി വരുമ്പോൾ ഇപ്രകാരം അഭിലേഖനം ചെയ്യുന്നതാണു് ഉത്തമം. ഒരു അവശോഷണലേഖയും അതിന്റെ അവകലജലേഖയും 14.4-ാം ചിത്രത്തിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

ഉപയോഗങ്ങളും പ്രയോഗങ്ങളും

ചർച്ച ചെയ്യുന്നതിനുള്ള സൗകര്യത്തിനായി ഇനിയുള്ള ഭാഗങ്ങളെ മൂന്നായി തിരിച്ചിരിക്കുന്നു. അവ യഥാക്രമം,

1) ക്രിസ്റ്റലീയ ഖരപദാർഥങ്ങൾ (crystalline solids),
2) ലായനികളിലെ സ്വതന്ത്രറാഡിക്കലുകൾ (free radicals in solutions).
3) ESR പഠനങ്ങളുടെ മറ്റു വശങ്ങൾ

എന്നിങ്ങനെയാണു്.

14.4 ക്രിസ്റ്റലീയ ഖരപദാർഥങ്ങൾ

ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ അടങ്ങുന്ന പാരാമാഗ്നറ്റിക്ക് ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ ധാരാളം ESR പരീക്ഷണങ്ങൾ നടന്നിട്ടുണ്ടു്. ഈ പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്ന ഒരു പ്രധാന വിവരം g ഘടകമാണു്. $L = 0$, $S = \frac{1}{2}$ എന്നീ ക്വാണ്ടം സംഖ്യകളുള്ള ഒരു പരമാണുവിനു് $g_J = g_S = 2$ ആയിരിക്കും. (ക്വാണ്ടം സംഖ്യകളെക്കുറിച്ചുള്ള വിവരണത്തിനു് 2-ാം അധ്യായം നോക്കുക). ഒരു സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണിനു് ഇപ്പോൾ അംഗീകരിച്ചിട്ടുള്ള g മൂല്യം 2.0023 ആണു്. M_n^{2+}, F_e^{2+} എന്നിവയുടെ ലവണക്രിസ്റ്റലുകളിൽ g-യുടെ മൂല്യം രണ്ടിനോടു് വളരെ അടുത്തിരിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ സൂചന ഈ അയണുകൾക്ക് ഓർബിറ്റൽ ക്വാണ്ടം സംഖ്യ $L = 0$ ആണെന്നാണു് (ഈ അയണുകളുടെ നിമ്നതമസ്ഥിരം $^6S_{5/2}$ ആയിരിക്കും). ഖരങ്ങളിൽ ശക്തിയേറിയ ആന്തരവൈദ്യുത മണ്ഡലങ്ങൾ നിലനിൽക്കുന്ന ചില അവസരങ്ങളിൽ ഓർബിറ്റൽ ആഘൂർണവും സ്പിൻ ആഘൂർണവും തമ്മിലുള്ള യുഗ്മനം എത്രയുണ്ടു് പൂർണമായി ഉടയുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി g യുടെ മൂല്യം രണ്ടിനോടു് അടുത്തുവരാൻ ഇടയാകുന്നു. ചില പാരമാഗ്നറ്റിക് ഖരങ്ങളിൽ

g യുടെ മൂല്യം രണ്ടിൽ നിന്നും വളരെ വ്യക്തമാകാവുണ്ട്. ആന്തരിക വൈദ്യുത മണ്ഡലങ്ങളുള്ള ഭ്രമണഭാഗം ക്രിസ്റ്റലുകളിലും ഓർബിറ്റൽ—സ്പിൻ ആഘൂർണങ്ങളും തമ്മിലുള്ള യുഗ്മനം പരിപൂർണമായി ഇല്ലാതാകാറില്ല. അതുകൊണ്ട് ഊർജസ്തരങ്ങളും, സ്പിൻ ഓർബിറ്റൽ ആഘൂർണങ്ങളുടെ സങ്കീർണമായ ഒരു മിശ്രിതമാകുന്നു. g യുടെ മൂല്യം കണക്കാക്കുന്നതിനു H_0 , $\bar{\nu}$ എന്നിവയുടെ പരീക്ഷണ ലഭ്യമായ മൂല്യങ്ങളും സമീകരണം (14.8) ൽ ഉപയോഗിച്ചാൽ മതിയാകും. ഇങ്ങനെ കിട്ടുന്ന മൂല്യത്തെ സ്പക്ടോസ്കോപ്പിക വിഭേദന ഘടകം (spectroscopic splitting factor) എന്നു വിളിക്കുന്നു. (അനുലിപിയില്ലാതെ g എന്ന അക്ഷരം കൊണ്ടുമാത്രം ഇതു സൂചിപ്പിക്കപ്പെടുന്നു), സ്വതന്ത്ര ഹൈഡ്രജൻ പരമാണുവിന്റെ കാര്യത്തിൽ g യുടെ മൂല്യം രണ്ടിനോടു വളരെ അടുത്താണെന്നു കണ്ടിട്ടുണ്ട്. H_3PO_4 , H_2SO_4 , $HClO_3$ എന്നീ അമ്ലങ്ങളും ദ്രാവകവായുവിന്റെ താപനിലയിൽ ഗാമാവികിരണത്തിനു വിധേയമാക്കിയ ശേഷം നടത്തിയ ESR പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നുമാണ് ഈ നിഗമനം. പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നും ലഭിച്ച g യുടെ മൂല്യം 2.0022, 2.0025 എന്നിവക്കിടയിലാണ്. ഇതു സ്വതന്ത്രസ്പിൻ (free spin) മൂല്യത്തിനു വളരെ അടുത്തിരിക്കുന്നു. ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള ചില ഓർഗാനിക് സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളിലും g യുടെ മൂല്യം രണ്ടിനു വളരെ അടുത്താണെന്നു നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. ഉദാഹരണത്തിനു 1, 1 ഡൈഫീനൈൽ—2— പിക്രിൽ ഹൈഡ്രാസിൽ (1, 1 diphenyle—2—picryl hydrazyl) എന്ന രാസവസ്തുവിന്റെ പോളിക്രിസ്റ്റലൈൻ സാമ്പിളുകളിൽ നടത്തിയ E S R പരീക്ഷണങ്ങളിൽ g യുടെ മൂല്യം 2.0036 ആണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണിന്റെ g മൂല്യമായ 2.0023—ഉം ആയി ഇതു താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ ഈ രാസവസ്തുവിലെ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോൺ ഏതാണ്ടു മുഴുവനായും സ്വതന്ത്രാവസ്ഥയിലാണെന്നു കരുതാം; അതായതു ഇലക്ട്രോണിന്റെ ഓർബിറ്റൽ കോണീയസംവേഗം പൂർണമായും അമർച്ച ചെയ്തിരിക്കുന്നതുപോലെ. പക്ഷേ ഈ രാസവസ്തുവിന്റെ തന്നെ ഒറ്റപരലുകളുള്ള ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ നടത്തിയ പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നും ഇതിന്റെ g ഫാക്ടർ കുറെക്കൂടി സങ്കീർണമാണെന്നു കാണുകയുണ്ടായി. ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലത്തെ ആധാരമാക്കി ക്രിസ്റ്റലിനുള്ള വിവിധ അഭിവിന്യാസങ്ങൾക്കു അനുസരണമായി g യുടെ മൂല്യം മാറുന്നതായി കാണപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ആന്തര വൈദ്യുത മണ്ഡലങ്ങളും ഉള്ള ചില ക്രിസ്റ്റലുകൾക്കും, ഈ വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ അക്ഷവും ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ ദിശയും തമ്മിലുള്ള കോൺ അനുസരിച്ചു g യുടെ മൂല്യം വ്യത്യാസപ്പെടുന്നു. g യുടെ ഈ കോണീയ വ്യതിയാനത്തിൽ നിന്നും ഉയർന്ന ഓർബിറ്റൽ സ്തരങ്ങളെക്കുറിച്ചു വിലയേറിയ വിവരങ്ങളും ലഭിച്ചിട്ടുണ്ട്.

ആന്തര വൈദ്യുതമണ്ഡലം പ്രധാനമായും ഓർബിറ്റൽ കോണീയ സംവേഗത്തെയാണു ബാധിക്കുന്നതു. ഈ വൈദ്യുതമണ്ഡലം സുശക്തമായിരിക്കുമ്പോൾ അതു L-S യുഗ്മനത്തെ വിടർത്താൻ പര്യാപ്തമായിരിക്കും. ആന്തരവൈദ്യുതമണ്ഡലവും ഓർബിറ്റൽ കോണീയ സംവേഗവും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയതയുടെ ഫലമായി ഓർബിറ്റൽ സംവേഗത്തിനു (2L + 1) വ്യത്യസ്ത അഭിവിന്യാസങ്ങൾ ഉളവാകുന്നു. എന്നാൽ ആന്തരവൈദ്യുത മണ്ഡലവും സ്പിൻ ആഘൂർണവും തമ്മിൽ അന്യോന്യക്രിയ സാധ്യമല്ലാത്തതിനാൽ സ്പിൻ വെക്ടർ സ്വതന്ത്രമായി നിലകൊള്ളുന്നു. അതുകൊണ്ട് ഓരോ ഓർബിറ്റൽ സ്തരവും (2S + 1) പ്രാവശ്യം അപഭ്രഷ്ടമാണ്.

ബാഹ്യമായ ഒരു കാന്തമണ്ഡലം പ്രയോഗിക്കുന്നതോടെ സ്പിൻവൈകട്ടർ കാന്തമണ്ഡല ദിശയെ ആധാരമാക്കി പുരസ്സരണം ചെയ്യാൻ തുടങ്ങുന്നു. ഇതിനു് (2S + 1) വ്യത്യസ്ത അഭിവിന്യാസങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഇങ്ങനെ ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലം സ്പിൻ അപഭ്രംശം ഇല്ലാതാകുന്നു.

ആന്തരവൈദ്യുതമണ്ഡലം അതിന്റെ തീവ്രതയനുസരിച്ചു് L–S യുഗ്മനത്തെ മൂന്നു വ്യത്യസ്ത വിധത്തിൽ ബാധിക്കാം.

i) ആന്തരവൈദ്യുതമണ്ഡലം തീരെ ദുർബലമായിരിക്കുന്ന അവസരത്തിൽ അതു് L–S യുഗ്മനത്തെ വിടർത്താൻ പര്യപ്തമായിരിക്കയില്ല. L,S എന്നിവ സംയോജിച്ചു് ആകെയുള്ള കോണീയ സംവേഗം J ആയിത്തീരുകയും ഇതു് വൈദ്യുതമണ്ഡലത്തെ ആധാരമാക്കി പുരസ്സരണം ചെയ്യുകയും ചെയ്യുന്നു. റെയർഎർത്തു് മൂലകങ്ങളും അടങ്ങിയ ലവണങ്ങളും ഇതിനുദാഹരണമാണു്. ഈ മൂലകങ്ങളിൽ ജോടിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളും അകമെയുള്ള ഷെല്ലുകളിലാണു് നിലകൊള്ളുന്നതു്. ഇവയാകട്ടെ ക്രിസ്റ്റൽ മണ്ഡലങ്ങളിൽ (crystal fields) നിന്നും നല്ലപോലെ മറയ്ക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നവയുമാണു്. അതുകൊണ്ടു് സ്പിൻ ഓർബിറ്റു് യുഗ്മനത്തെ വിടർത്താൻ ക്രിസ്റ്റൽ മണ്ഡലത്തിനു സാധ്യമാകുന്നില്ല.

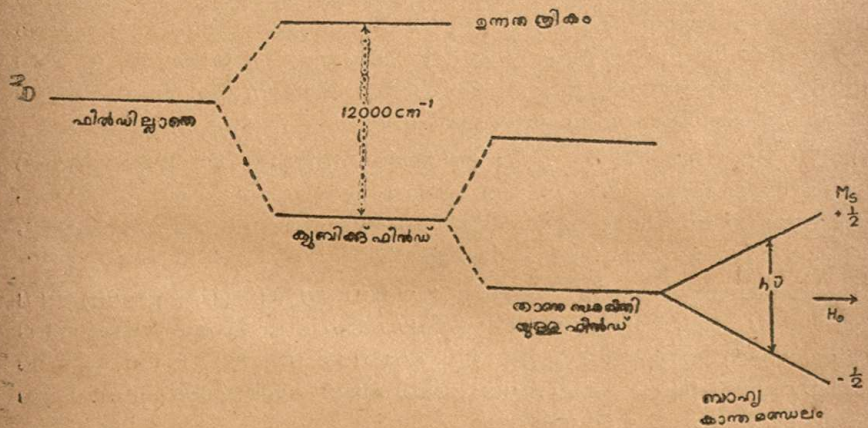
ii) Pd, Pt, ടാൻസിഷൻ ഗ്രൂപ്പ മൂലകങ്ങളും എന്നിവയെപ്പോലെ ക്രിസ്റ്റൽ വൈദ്യുതമണ്ഡലം വളരെയധികം ശക്തിമത്തായിരിക്കുമ്പോഴും ഇതു് L–S യുഗ്മനത്തെ മാത്രമല്ല ഒറ്റക്കൊറ്റയുള്ള ഓർബിറ്റൽ സംവേഗങ്ങളുടെ യുഗ്മനത്തെയും സ്പിൻ സംവേഗ യുഗ്മനങ്ങളേയും വിടർത്തുന്നു.

iii) മേൽപറഞ്ഞവ രണ്ടിനും ഇടക്കാണു് ഇരുമ്പു് ഗ്രൂപ്പു് (iron group) ലവണങ്ങളുടെ നില. ഇവിടെ കോണീയ സംവേഗം ഭാഗികമായി അമർത്തപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു (quenched). ഇതുകൊണ്ടു് g യുടെ മൂല്യം രണ്ടിനോടു് അടുത്തിരിക്കും. g യുടെ മൂല്യത്തിനു രണ്ടിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന വ്യതിയാനം സ്പിൻ–ഓർബിറ്റൽ സംവേഗങ്ങളുടെ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഒരളവാണു്.

14.5 ആന്തര വൈദ്യുത മണ്ഡലവും ഊർജസ്തരങ്ങളും

ആന്തര വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ സമമിതിയെ ആശ്രയിച്ചു് ഊർജസ്തരങ്ങളുടെ അപഭ്രംശം കുറെയൊക്കെ പരിഹൃതമാകുന്നുണ്ടു്. ഉദാഹരണമായി Cu^{2+} അയൺ എടുക്കാം. ഈ അയണിൽ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോൺ 3d ഷെല്ലിലാണു് ഉള്ളതു്. നിമ്നതമസ്തരം ^2D ആണു്; അതായതു് L = 2, S = 1/2 പരമാവധി അപഭ്രഷ്ടത (2L + 1) (2S + 1) = 10 ആയിരിക്കും. ക്രിസ്റ്റലീയാവസ്ഥയിൽ Cu^{2+} അയണിനു ചുറ്റും സാധാരണയായി ഓക്ടാഹെഡ്രൽ സംവിധാനത്തിൽ ആറു ജലതന്മാത്രകളും കാണപ്പെടാറുണ്ടു്. ഇതിൽ നിന്നുത്ഭവിക്കുന്ന വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിനു് ക്യൂബിക് സിമട്രിയാണുണ്ടായിരിക്കുക. ഇതിനു പുറമെ താണ സിമട്രിയുള്ള മറ്റൊരു മണ്ഡലം കൂടിയുണ്ടു്. ക്യൂബിക്കു് സിമട്രിയുള്ള പ്രധാന വൈദ്യുത മണ്ഡലം ഓർബിറ്റൽ സംവേഗവുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ചു് (2L + 1) അപഭ്രഷ്ടത ഭാഗികമായി പരിഹരിക്കുന്നു. അതു് ഈ അഞ്ചു് (2 × 2 + 1) സ്തരങ്ങളെ ത്രിഗുണ അപഭ്രഷ്ടതയുള്ള ഒരു ഉന്നതസ്തരമായും ദ്വിഗുണ അപഭ്രഷ്ടതയുള്ള ഒരു നിമ്നസ്തരമായും വേർ

ആരിക്കുന്നു. താണ സമമിതിയുള്ള വൈദ്യുത മണ്ഡലമാകട്ടെ ഈ സ്തരങ്ങളെ വീണ്ടും വിഭജിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി നിമ്നദ്വിഗുണസ്തരം രണ്ട് ഏക ഓർബിറ്റൽ സ്തരങ്ങളായി വേർതിരിയുന്നു. ഉന്നത ത്രിഗുണസ്തരത്തിനും വിഭജനമുണ്ടാകുമെങ്കിലും ഈ സ്തരങ്ങളും മിക്കവാറും ഒഴിഞ്ഞിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് അവയെ ഇവിടെ പരിഗണിക്കേണ്ടതില്ല. ഇലക്ട്രോൺ സ്പിൻമൂലം ഓരോ ഓർബിറ്റൽ സ്തരവും ദ്വിഗുണ അപഭ്രഷ്ടമായിരിക്കും. ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലം പ്രയോഗിക്കുന്നതോടെ സ്പിൻ നിലകളും വേർതിരിക്കപ്പെടുന്നു. ഓർബിറ്റൽ സ്തരങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ഊർജ വ്യത്യാസം ഗണനീയമായതിനാൽ സാധാരണ താപനിലയിൽ താണ ഓർബിറ്റൽ സ്തരങ്ങളിൽ മാത്രമെ ഇലക്ട്രോൺ നിലകൊള്ളുന്നുള്ളൂ. ക്യൂബിക്ക് വൈദ്യുത മണ്ഡലം, താണ സമമിതിയുള്ള മണ്ഡലം, കാന്തമണ്ഡലം എന്നിവ ^2D ഊർജസ്തരത്തെ എങ്ങിനെ ബാധിക്കുന്നു എന്ന് 14.5–ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



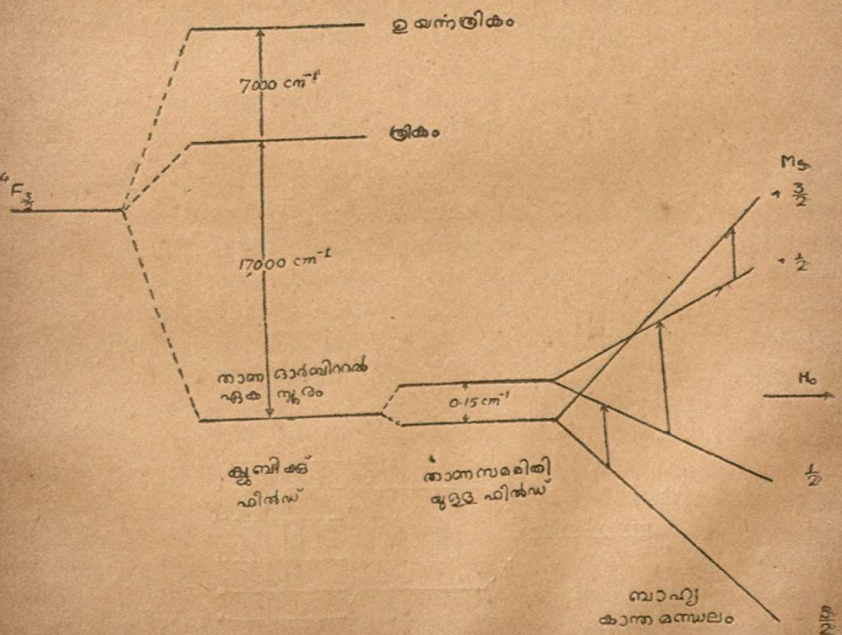
ചിത്രം 14.5

Cu^{2+} ന്റെ ^2D ഊർജ സ്തരത്തെ ആന്തരവൈദ്യുത മണ്ഡലവും ബാഹ്യകാന്ത മണ്ഡലവും വിഭജിക്കുന്ന വിധം

14.6 E S R രേഖകളുടെ സൂക്ഷ്മഘടന

അടുത്തതായി ഒന്നിലധികം അനുനാദങ്ങളും പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നപക്ഷം ഇതു സ്തരങ്ങളുടെ സൂക്ഷ്മഘടനമൂലമാണെന്നൂഹിക്കാം. നിമ്നതമസ്തരം ഏക (singlet) മായിട്ടുള്ള ഓർബിറ്റൽ നിലയിലുള്ള ഇലക്ട്രോണിനു സ്പിൻ ക്വാണ്ടംസംഖ്യ $\frac{1}{2}$ ലും കൂടുതലാണെന്നിരിക്കട്ടെ. ഇങ്ങിനെയുള്ള ലവണങ്ങളിൽ സൂക്ഷ്മസ്തരങ്ങളും ഉത്പാദിപ്പിക്കാൻ സാധ്യതകളുണ്ട്. ഇതിനുപോൽബലകമായി Cr^{3+} അയണിന്റെ ഊർജ സ്തരങ്ങളെ പരിഗണിക്കാം. ജോഡിയില്ലാത്ത 3 ഇലക്ട്രോണുകളുള്ള ഇവ അയണിന്റെ നിമ്ന തമസ്തരം $^4F_{3/2}$ ആണ്. ഓരോ ഓർബിറ്റൽ സ്തരത്തിനുള്ള സ്പിൻ അപഭ്രംശം $(2 \times \frac{3}{2} + 1) = 4$ ആയിരിക്കും. ഓർഡിനൽ സ്തര

ത്തിന്റെ മാത്രം അപഭ്രംശമാകട്ടെ $(2 \times 3 + 1) = 7$ ആണ്. ക്രിസ്റ്റലീയാവസ്ഥയിൽ മിക്ക പാരാമാഗ്നറ്റിക്കു അയണുകൾക്കും ചുറ്റും അനുവേപ്പെടുന്ന പ്രധാന വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തിന്റെ കൃബിക്കു സിമട്രി ഉണ്ടായിരിക്കും. Cr^{3+} അയണിന്റെ കാര്യത്തിലും ഇതു ശരിയാണ്. ക്രോം ആലം ക്രിസ്റ്റലുകളെ പൊതുവെ $Cr\,M\,(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ എന്ന ഫോർമുലകൊണ്ടു സൂചിപ്പിക്കാം. ഇവിടെ M എന്നതു ഒരു വാലൻസി മാത്രം പ്രദർശിപ്പിക്കുന്ന പൊട്ടാസ്യം പോലുള്ള ഡയാമാഗ്നറ്റിക് അയൺ ആണ്. ഈ ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ ഓരോ Cr^{3+} അയണും ഓക്സാഹൈഡ്രൽ സംവിധാനത്തിലുള്ള ജലതന്മാത്രകളാൽ ചുറ്റപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇതിൽനിന്നുത്ഭവിക്കുന്ന വൈദ്യുതമണ്ഡലം, പ്രധാനമായി കൃബിക് സിമട്രിയും വളരെക്കുറച്ചു ട്രൈഗോണൽ സിമട്രിയുമായുള്ള രണ്ടു മണ്ഡലങ്ങളുടെ അധ്യാരോപണമാണ്. ഇതുപോലുള്ള വൈദ്യുതമണ്ഡലത്തിൽ Cr^{3+} അയണിന്റെ നിമ്നതസ്സരമായ $^4F_{3/2}$-നു സംഭവിക്കുന്ന വിഭജനം ചിത്രം 14.6 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. അപഭ്രംശം 7 ആയിട്ടുള്ള ഓർബിറ്റൽ സ്തരം രണ്ടു ഉയർന്ന ത്രികങ്ങളായും (upper triplets) ഒരു നിമ്ന ഏകമായും (lower singlet) വേർതിരിയുന്നു. ത്രികങ്ങളെല്ലാം ഉയർന്ന ഊർജനിലയിലായതിനാൽ സാധാരണ താപനിലയിൽ അവ ഒഴിഞ്ഞിരിക്കും. അതായതു ഇലക്ട്രോൺ ഏകസ്തരത്തിൽ മാത്രമേ കാണപ്പെടുകയുള്ളൂ. ഈ ഓർബിറ്റൽ സ്തരത്തിലാകട്ടെ



ചിത്രം 14.6

Cr^{3+} അയണിന്റെ $^4F_{3/2}$ സ്തരത്തിനു ആന്തരവൈദ്യുതമണ്ഡലം, ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലം എന്നിവ മൂലമുണ്ടാകുന്ന വിഭജനം.

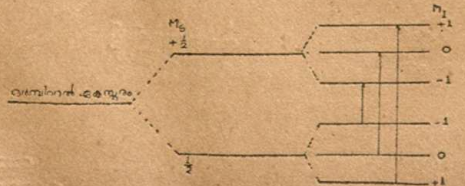
സ്പിൻ–ഓർബിറ്റ് യുഗ്മനം അൽപം അവശേഷിപ്പിക്കുന്നുണ്ടുതാനും. താണ സമ ഋതിയുള്ള വൈദ്യുതമണ്ഡലം, അവശേഷിക്കുന്ന ഈ സ്പിൻ–ഓർബിറ്റ് യുഗ്മന ത്തിലൂടെ പ്രവർത്തിച്ച് ഈ ഊർജസ്തരത്തെ രണ്ട് സ്പിൻ ദ്വികങ്ങളാക്കി (spin doublet) വേർതിരിക്കുന്നു. $M_s = \pm \frac{1}{2}$ നു് ഒരുനില, $M_s = \pm \frac{3}{2}$ നു് ഒരുനില എന്നിങ്ങനെയാണു് വിഭജനം. ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലം ഈ രണ്ടു നിലകളെ വീണ്ടും നാലാക്കി വിഭജിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ കാന്തമണ്ഡലത്തിൽ, $M_s = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ എന്നീ മൂല്യങ്ങളോടനുബന്ധിച്ചു് നാലു് ഊർജസ്തരങ്ങളുണ്ടാകുന്നു. $\triangle M_s = \pm 1$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമമനുസരിച്ചു് 3 സംക്രമണങ്ങളും അനുവദ നീയങ്ങളാണു്. തന്മൂലം 3 റെസണൻസു് രേഖകളും സ്പെക്ട്രത്തിൽ പ്രത്യക്ഷ പ്പെടുന്നു.

14.7 E·S·R· സ്പെക്ട്രവും ന്യൂക്ലിയർ സ്പിന്നും

ഒരു പാരമാഗ്നറ്റിക് അയണിന്റെ കേന്ദ്രത്തിനു് സ്പിൻ ഉണ്ടെന്നിരിക്കട്ടെ. ഇതുമൂലമുണ്ടാകുന്ന സ്പിൻ കാന്തികാഘൂർണം E.S.R. സ്തരങ്ങൾക്കു് അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന (hyperfine structure) ഉണ്ടാകുവാൻ വഴിവക്കുന്നു. I ആണു് ന്യൂക്ലിയർസ്പിൻ കാണ്ടം സംഖ്യയെങ്കിൽ ബാഹ്യകാന്തമണ്ഡലത്തെ ആധാരമാക്കി ന്യൂക്ലിയർ കാന്തി കാഘൂർണത്തിനു് $(2I + 1)$ അഭിവിന്യാസങ്ങളുണ്ടാകും. ഇലക്ട്രോൺ സ്പിന്നും ന്യൂക്ലിയർ സ്പിന്നും തമ്മിലുള്ള യുഗ്മന സ്ഥിരാങ്കം A ആണെങ്കിൽ അനുനാദ ആവൃത്തി

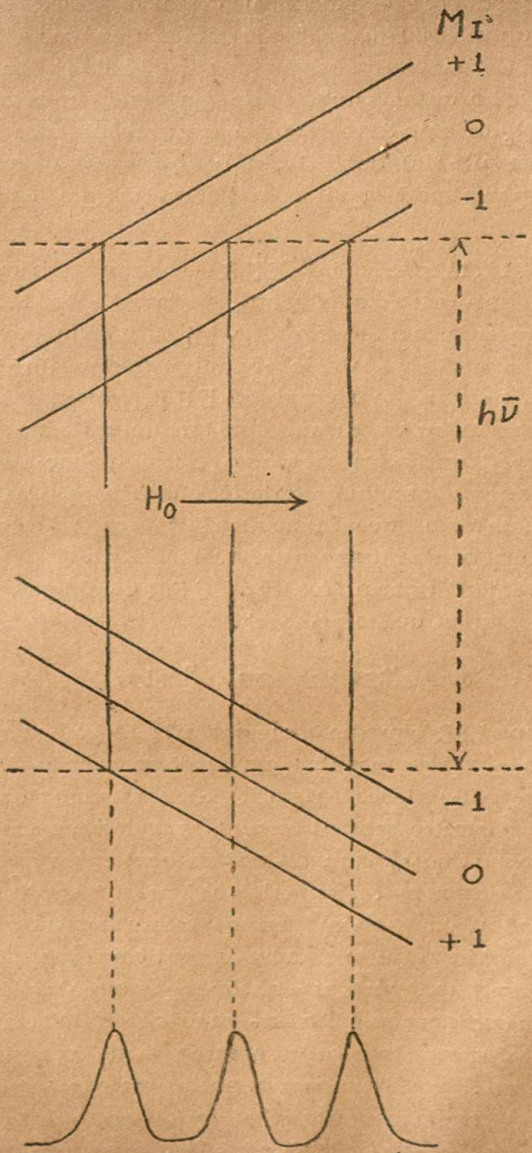
$$h\bar{\nu} = g\beta H_0 + A M_I \qquad (14.11)$$

എന്ന സമവാക്യത്തിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്നു. ഇവിടെ M_I എന്നതു് ന്യൂക്ലിയർ കാന്തിക കാണ്ടം സംഖ്യയാണു്. M_I ക്കു് $I, I-1, \ldots\ldots -I$ എന്നിങ്ങനെ $(2I + 1)$ മൂല്യ ങ്ങളും സ്വീകരിക്കാൻ കഴിയുന്നു. ഇതനുസരിച്ചു് ഓരോ ഇലക്ട്രോണിക്കു് സ്പിൻ സ്തരവും $(2I + 1)$ വ്യത്യസ്ത നിലകളായി വിഭജിക്കപ്പെടുന്നു. $\triangle M_I = 0$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമം പാലിച്ചു കൊണ്ടാണു് സംക്രമണങ്ങളും നടക്കുന്നതു്. $S = \frac{1}{2}$, $I = 1$ എന്നീ കാണ്ടം സംഖ്യകൾക്കു് അതിസൂക്ഷ്മ സ്തരങ്ങളുളവാകുന്നതു് എങ്ങി നെയെന്നു് ചിത്രം 14.7 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. സാധാരണയായി സ്ഥിര ആവൃത്തി യുള്ള മൈക്രോ തരംഗങ്ങളും ഉപയോഗിക്കുകയും ബാഹ്യ കാന്തമണ്ഡലത്തിന്റെ



ചിത്രം 14.7

കാന്തമണ്ഡലം പ്രയോഗിക്കുമ്പോൾ $S = \frac{1}{2}$, $I = 1$ ആയുള്ള ഊർജ സ്തരത്തിനു് ഉണ്ടാകുന്ന അതിസൂക്ഷ്മ സ്തരങ്ങൾ



ചിത്രം 14.8

ഊർജ്ജ സ്തരങ്ങൾക്ക് അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയുള്ളപ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന സ്പെക്ട്രം. മൈക്രോ തരംഗ ആവൃത്തി സ്ഥിരമാണ്.

ശക്തി മാറുകയുമാണല്ലൊ അനുനാദരേഖ കിട്ടുവാൻ ചെയ്യേണ്ടതു്. ഊർജ സ്തരങ്ങൾക്കു് അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന കൂടിയുള്ളപ്പോഴും അവ സ്പെക്ട്രത്തിൽ എങ്ങിനെ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നു എന്നു കാണിക്കുന്നതാണു് ചിത്രം 14.8. ഇവിടെ ഇലക്ട്രോണിക ഊർജനില മൂന്നു അതിസൂക്ഷ്മ സ്തരങ്ങളും കൂടിയുണ്ടാകുന്നതാണു് $(I=1)$. ബാഹ്യ കാന്തമണ്ഡലം H_0 വിന്റെ 3 വ്യത്യസ്ത മൂല്യങ്ങളിൽ അവശോഷണം സംഭവിക്കുന്നു. ന്യൂക്ലിയർ സ്പിൻ വെക്ടറിന്റെ മൂന്നു് അഭിവിന്യാസങ്ങൾക്കും ഏതാണ്ടു് തുല്യസാധ്യതകളുള്ളതിനാൽ മൂന്നു രേഖകളുടെയും തീവ്രത ഏകദേശം തുല്യമായിരിക്കും.

സമീകരണം 14.11 അനുസരിച്ചു് ESR രേഖയുടെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടകങ്ങളും തമ്മിലുള്ള ഇടയകലും തുല്യമായിരിക്കണം. എന്നാൽ ചില പരിതസ്ഥിതികളിൽ ഈ ഇടയകലം തുല്യമല്ലാതെ വരാറുണ്ടു്. $\triangle M_I = 0$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമം പാലിക്കപ്പെടാതെ വരികയും വിലക്കപ്പെട്ട സംക്രമണങ്ങൾ(forbidden transitions) സംഭവിക്കുകയും ചെയ്യുന്ന അവസരങ്ങളിൽ ESR രേഖയുടെ അതി സൂക്ഷ്മഘടകങ്ങളും തുല്യമല്ലാതെ വിഭജിക്കപ്പെടുന്നു. ഇങ്ങിനെ സംഭവിക്കുന്നതിനുള്ള പ്രധാനമായ ഒരു കാരണം ന്യൂക്ലിയസ്സിനുണ്ടായേക്കാവുന്ന ക്വാഡ്രുപ്പോൾ ആഘൂർണവും ക്രിസ്റ്റലിലെ ആന്തര വൈദ്യുതമണ്ഡല ഗ്രേഡിയന്റും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനമാണു്. ഈ പ്രവർത്തനത്തിന്റെ സ്വഭാവത്തെക്കുറിച്ചു് ഉള്ള വിശദവിവരങ്ങൾ 13-ാം അധ്യായത്തിൽ നാം കണ്ടുകഴിഞ്ഞുവല്ലൊ. ക്വാഡ്രുപ്പോൾ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ അളവിനെക്കുറിച്ചു് ഒരു ജ്ഞാനം ലഭിക്കാൻ ESR ലേഖകളുടെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടകങ്ങളുടെ അസമവിഭജനം സഹായകമാണു്.

14.8 ESR സ്പെക്ട്രരേഖയുടെ വീതി

ഖരവസ്തുക്കളുടെ ESR സ്പെക്ട്ര രേഖകളുടെ വീതിക്കുള്ള പ്രധാനകാരണം സ്പിൻ–ലാറ്റിസ് പ്രതിപ്രവർത്തനമാണു്. ഈ പ്രവർത്തനത്തെക്കുറിച്ചു് 12–ാം അധ്യായത്തിൽ സവിസ്തരം പ്രതിപാദിച്ചിട്ടുണ്ടു്. പാരാമാഗ്നറ്റിക് അയൺ ലാറ്റിസിന്റെ താപീയ കമ്പനങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെടുന്നതു് താഴെ പറയും പ്രകാരമാണു്. ക്രിസ്റ്റലിലെ ആന്തര വൈദ്യുതമണ്ഡലം ഓർബിറ്റൽ ആഘൂർണത്തെ സ്വാധീനിക്കുമെന്നു നാം കണ്ടുകഴിഞ്ഞല്ലൊ. സ്പിൻ–ഓർബിറ്റ് യുഗ്മനം വഴി സ്പിൻ ആഘൂർണം, ഓർബിറ്റൽ ആഘൂർണമായി ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ സ്പിൻ ആഘൂർണത്തിനു് വൈദ്യുതമണ്ഡലവുമായി നേരിട്ടല്ലെങ്കിലും ബന്ധം പുലർത്താൻ സാധിക്കുന്നു. ക്രിസ്റ്റലിലെ പരമാണുക്കളുടെ താപീയ ചലനങ്ങൾ വൈദ്യുതമണ്ഡലത്തിന്റെ സമമിതി അനുനിമിഷം മാറ്റിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നു. ഈ മാറ്റങ്ങൾ പാരാമാഗ്നറ്റിക് അയണിലെ ഊർജസ്തരങ്ങളെ ബാധിക്കുകയും അവയെ വിസ്തൃതമാക്കുകയും ചെയ്യും. താപീയ ചലനങ്ങളുടെ ആയാമം താപനിലയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നതുകൊണ്ടു് താണ താപനിലയിൽ സ്പിൻ–ലാറ്റിസ് പ്രതിപ്രവർത്തനം വളരെ കുറയുന്നു. മിക്കപ്പോഴും 20° K–യിൽ എത്തുമ്പോഴേയ്ക്കും ഇതു് അവഗണിക്കാവുന്ന നിലയിലെത്തുന്നു.

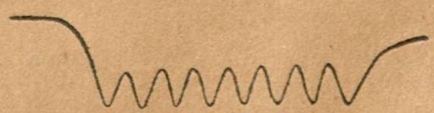
ഒരു പാരമാഗ്നറ്റിക് വസ്തുവിലെ ഏതെങ്കിലും ഒരിലക്ട്രോൺ പരിഗണിക്കുക. അതുപോലെ തന്നെയുള്ള മറ്റൊരിലക്ട്രോൺ അടുത്തുണ്ടെങ്കിൽ അതിന്റെ

സ്പിൻ കാന്തികാഘൂർണത്തിന്റെ പ്രഭാവം ആദ്യത്തെ ഇലക്ട്രോണിനു് അനുഭവപ്പെടാൻ ഇടയാക്കും. ഇപ്രകാരം ഇലക്ട്രോൺ സ്പിന്നുകളും തമ്മിൽ അന്യോന്യം പ്രവർത്തിക്കുന്നതിനു് സ്പിൻ-സ്പിൻ പ്രതിപ്രവർത്തനം (spin-spin interaction) എന്നു പറയുന്നു. രണ്ടു പാരാമാഗ്നറിക്കു് അയണുകളും തമ്മിലുള്ള ദൂരം r ആണെങ്കിൽ സ്പിൻ-സ്പിൻ പ്രതിപ്രവർത്തനം $\frac{1}{r^3}$ നെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ESR രേഖയുടെ വീതിക്കു് സ്പിൻ-സ്പിൻ പ്രതിപ്രവർത്തനം മറ്റൊരുകാരണമാണു്.

വിഭേദിക്കപ്പെടാത്ത സൂക്ഷ്മഘടനയോ അതിസൂക്ഷ്മഘടനയോ ഉണ്ടായിരിക്കുമ്പോൾ ESR രേഖ വീതിയേറിയതായി പ്രത്യക്ഷപ്പെടും. ഖരവസ്തുക്കളുടെ ESR സ്പെക്ട്രം പഠിക്കുമ്പോൾ രേഖകളുടെ കുഴിയുന്ന വീതി കുറഞ്ഞിരിക്കാൻ ശ്രദ്ധിക്കേണ്ടതാണു്. അല്ലാത്തപക്ഷം അവശോഷണത്തിന്റെ സ്ഥാനം കൃത്യമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു വിഷമം നേരിട്ടേയ്ക്കും. രേഖകളുടെ വീതി കുറക്കുന്നതിനു കുറഞ്ഞ താപനിലയിൽ സ്പെക്ട്രം അഭിലേഖനം ചെയ്യുക തുടങ്ങിയ ഉപായങ്ങൾ സ്വീകരിക്കാവുന്നതാണു്. സൂക്ഷ്മ-അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനകളുടെ വിഭേദനത്തിനു് ഇതു് അത്യന്താപേക്ഷിതമാണു്.

14.9 ഖരവസ്തുക്കളുടെ ESR പഠനങ്ങളിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന വിവരങ്ങൾ

പരമാണു കേന്ദ്രത്തിനു് ESR രേഖകളുടെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയിലുള്ള പങ്കിനെക്കുറിച്ചു് നേരത്തെ പ്രതിപാദിച്ചുവല്ലൊ. ഈ പഠനങ്ങളിൽ നിന്നും അണുകേന്ദ്രത്തിന്റെ സ്പിൻ കണ്ടുപിടിക്കാമെന്നുള്ളതു് ESR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഒരു പ്രധാന ഉപയോഗമാണു്. I സ്പിൻകാണ്ടം സംഖ്യയാണെങ്കിൽ തുല്യ അകലത്തിലുള്ള (2I + 1) രേഖകളും ഉയർന്ന വിഭേദനക്ഷമതയുള്ളപ്പോൾ, ESR സ്പെക്ട്രത്തിൽ ഉണ്ടായിരിക്കും. ഇതിൽ നിന്നും നേരിട്ടു് സ്പിൻകാണ്ടം സംഖ്യ I കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതാണു്. കോബാൾട്ടു് അയണിന്റെ ESR സ്പെക്ട്രത്തിലെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനതാഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ 8 അവശോഷണ മാക്സിമങ്ങളും കാണാവുന്നതാണു്.



ചിത്രം 14

$^{53}C_o$ ന്റെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന

അതായതു് $2I + 1 = 8$ അതുകൊണ്ടു് $I = 7/2$ എന്നു കിട്ടുന്നു. ^{53}Cr, ^{167}Er, ^{241}Pu എന്നീ പാരാമാഗ്നറിക്കു് അയണുകളുടെ ന്യൂക്ലിയർ സ്പിൻ ഇപ്രകാരം കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ടു്. മറ്റു വിധത്തിൽ സ്പിൻ കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുള്ള അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ ESR പരീക്ഷണങ്ങളും I യുടെ മൂല്യം ഒത്തു നോക്കുന്നതിനു് സഹായിക്കുന്നു.

അയൺ ഗ്രൂപ്പ് ട്രാൻസിഷൻ മൂലകങ്ങളായ ചില അയണുകളുടെ ഇലക്ട്രോണിക ഘടനയെക്കുറിച്ച് കൂടുതൽ വെളിച്ചം വിശാനം അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനാ പഠനങ്ങളും വഴിതെളിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി Mn^{2+} ന്റെ കാര്യത്തിൽ ഒരു 3 s ഇലക്ട്രോണിനെ 4 s അവസ്ഥയിലേക്ക് ഉത്തേജിപ്പിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നതായും തന്മൂലം ഇണയില്ലാത്ത ഒരു 3 s ഇലക്ട്രോൺ ന്യൂക്ലിയസ്സിനടുത്ത് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതായും അതിസൂക്ഷ്മഘടനാ പഠനം തെളിയിക്കുന്നു (സാധാരണയായി ഇലക്ട്രോൺ നില $3s^2 3p^6 3d^5$ ആവേണ്ടതാണ്. പക്ഷേ $3s^1 3p^6 3d^5 4s^1$ ആണ് യഥാർഥത്തിൽ). ആദ്യത്തെ ട്രാൻസിഷൻ ഗ്രൂപ്പ് മൂലകങ്ങളിൽപെട്ട അയണുകളുടെ ESR സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ അതിസൂക്ഷ്മഘടന തക്കതായി വിശദീകരിക്കണമെങ്കിൽ അവക്ക് ഇപ്രകാരമുള്ള ഇലക്ട്രോണിക സംവിധാനം ഉണ്ടായിരിക്കുമെന്നു വിചാരിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

ക്രിസ്റ്റലീയ വസ്തുക്കളുടെ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക വിഭേദനഘടകം കണ്ടുപിടിക്കുക എന്നതും ESR പരീക്ഷണങ്ങളാൽ വളരെ എളുപ്പമാണ്. 1, 1– ഡൈഫീനൈൽ –2–പിക്രിൽ ഹൈഡ്രാസിൽ (d. p. p. h) എന്ന വസ്തുവിന്റെ g ഫാക്ടർ 2.0036 ആയി അംഗീകരിച്ചിരിക്കുന്നു. ഈ രാസവസ്തുവിനു് അവശോഷണം ഉണ്ടാകുന്ന കാന്തമണ്ഡലം H_1 ആണെന്നിരിക്കട്ടെ. മറ്റൊരു വസ്തുവിനു് അനുനാദം ഉണ്ടാകാൻ വേണ്ട കാന്തമണ്ഡലം H_2 ആണെങ്കിൽ ആ വസ്തുവിന്റെ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക വിഭേദനഘടകം

$$g_2 = g_1 \frac{H_1}{H_2}$$

ഇവിടെ $g_1 = 2.0036$. രണ്ടു പരീക്ഷണങ്ങളിലും ഉപയോഗിക്കുന്ന മൈക്രോതരംഗ ആവൃത്തി $\bar{\nu}$ സ്ഥിരമായിരിക്കണമെന്നു പറയേണ്ടതില്ലല്ലോ.

ക്രിസ്റ്റലുകളിലെ അയണുകളുടെ സ്ഥാനങ്ങളെക്കുറിച്ച് വിവരം നൽകുവാനും ESR പരീക്ഷണങ്ങൾക്കു കഴിയും. കപ്രിക്ക് അസറേറ്റ് (cupric acetate) ക്രിസ്റ്റലുകളിൽ Cu^{2+} അയണുകൾ വളരെ അടുത്താണെന്നും അവ ഏതാണ്ട് അയണീകരിക്കപ്പെട്ട ദ്വിഅണുക തന്മാത്രകളെപ്പോലെയാണ് പെരുമാറുന്നതെന്നും ESR പഠനങ്ങൾ തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഓരോ അയണിനും ഓരോ ഇണയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുണ്ട്. അവയുടെ പ്രതിപ്രവർത്തന ഫലമായി ഈ ദ്വിഅണുക അയണിനു് (diatomic ion) $S = 1$, $S = 0$ എന്നിങ്ങനെ ഒരു ത്രികസ്വരൂപവും ഒരു ഏകസ്വരൂപവും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഇതിനു തെളിവായി സാധാരണ താപനിലയിൽ ESR സ്പെക്ട്രത്തിൽ രണ്ടു രേഖകളും കാണാനുണ്ട്. താണ താപനിലയിൽ (20°K) അയണുകൾ ഏറ്റവും താഴ്ന്ന ഏകസ്വരം (singlet level) സ്വീകരിക്കുമൂലം ESR സ്പെക്ട്രം ഉണ്ടാകുന്നില്ല.

രാസബന്ധങ്ങളെക്കുറിച്ചുള്ള പഠനങ്ങൾക്കും ESR പരീക്ഷണങ്ങളും വളരെ പ്രയോജനപ്രദങ്ങളാണ്. തന്മാത്രയിലുള്ള മറ്റു ഡയാമാഗ്നറിക്ക് പരമാണുക്കളും സ്പെക്ട്രത്തെ ഒരു വിധത്തിലും ബാധിക്കുകയില്ല എന്നതും, മൈക്രോതരംഗം, ഇൻഫ്രാറെഡ് രീതികളെ അപേക്ഷിച്ചു നോക്കുമ്പോൾ ESR പരീക്ഷണങ്ങൾക്കുള്ള

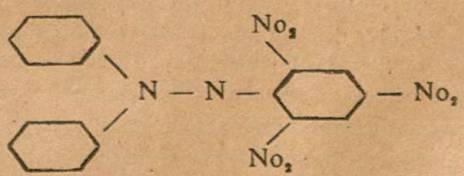
ഒരു വലിയ മെച്ചമാണ്. താലോ സയനിനുകളും (phthalo cyanines) ക്ലോറോഫിൽ (chlorophyll) ഹീമോഗ്ലോബിൻ ഡെറിവേറ്റീവുകളും (haemoglobin derivatives) എന്നീ തന്മാത്രകളിലെ കേന്ദ്രലോഹ പരമാണുവിലെ രാസബന്ധങ്ങളും, ESR സങ്കേതമുപയോഗിച്ച് ഇൻഗ്രാം, ബെന്നറ്റ് (Ingram, Bennett) എന്നിവർ പഠിച്ചിട്ടുണ്ട്. രാസബന്ധങ്ങളുടെ കോവാലൻറ് സ്വഭാവം, ഡിലോക്കലൈസേഷൻ (delocalisation), ഹൈബ്രൈഡൈസേഷന്റെ തരം (type of hybridisation) എന്നിവയെ കുറിച്ചുള്ള വിവരങ്ങളും ഈ പഠനങ്ങളിൽ നിന്നു ലഭിച്ചിരിക്കുന്നു.

14.10 ലായനികളിലെ സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകൾ

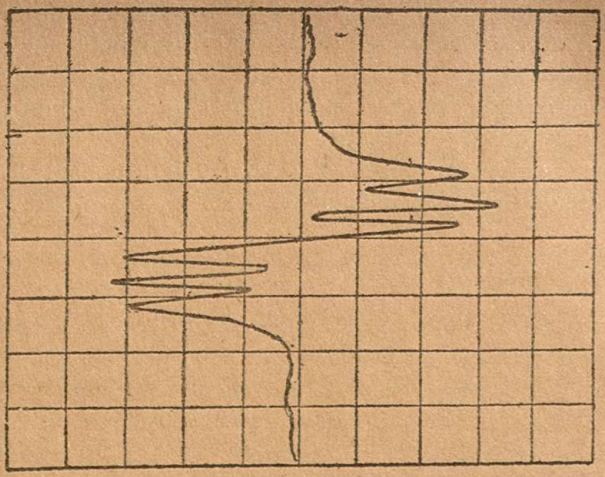
ലോഹഅയണുകളും അടങ്ങാത്ത ചില ജൈവയൗഗികങ്ങളും ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുള്ള സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളായി വിഘടിക്കുന്നതു മൂലം അവയെ ESR സ്പെക്ട്രോസ്ക്കോപ്പി മുഖാന്തരം പരിശോധിക്കാവുന്നതാണ്. ഇവയുടെ g മൂല്യം സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോണുകളുടെ g മൂല്യമായ രണ്ടിനോടു വളരെ അടുത്തിരിക്കുന്നു. ക്രിസ്റ്റലിയാവസ്ഥയിൽ അവ വളരെ വീതി കുറഞ്ഞ വ്യക്തമായ ESR രേഖകളും തരുന്നു. ഈ രേഖകൾക്കു മറ്റു ഘടനകളൊന്നുമില്ലാത്തതു കൊണ്ട് അവയിൽ നിന്നു ലഭിക്കാവുന്ന വിവരങ്ങളും വളരെ പരിമിതമാണ്. ഈ റാഡിക്കലുകളും നേർത്ത ലായനികളാക്കിയാൽ സ്പിൻ–സ്പിൻ പ്രവർത്തനം ഇല്ലാതാവുന്നു. ലായനികളിലുള്ള പല വിധത്തിലുള്ള ചലനങ്ങളും കൊണ്ട് അസമമിതമായ ഘടകങ്ങളും ശരാശരിയെടുക്കുമ്പോൾ ഇല്ലാതാവും. ഇങ്ങനെയുള്ള സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിൽ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന ധാരാളമായി പ്രത്യക്ഷപ്പെടാറുണ്ട്.

14.11 ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ഡിലോക്കലൈസേഷൻ

1, 1 ഡെഫീനൈൽ–2–പിക്രിൽ ഹൈഡ്രാസിലിന്റെ ഘടന താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



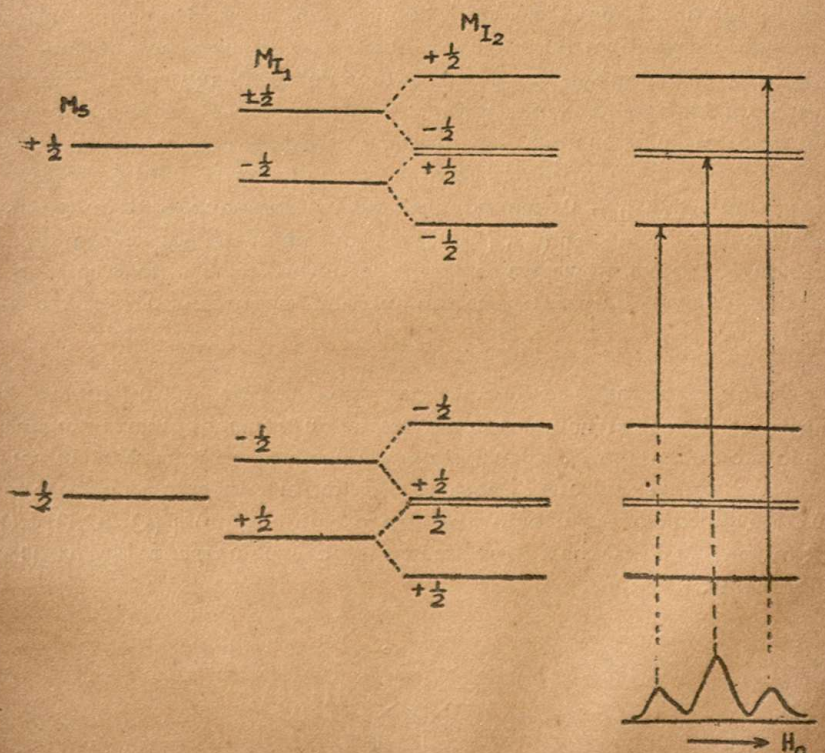
ഈ രാസവസ്തു ബെൻസീനിൽ വിലയിപ്പിച്ച് നേർത്ത ലായനിയാക്കിയശേഷം എടുത്ത ESR സ്പെക്ട്രം ആണ് ചിത്രം 14.10 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു്. സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയിൽ അഞ്ചു ഘടകങ്ങളും കാണാവുന്നതാണ്. d. p. p. h. ൽ ഉള്ള ഹൈഡ്രജൻ പരമാണുവിനും നൈട്രജൻ പരമാണുവിനും ന്യൂക്ലിയർ സ്പിൻ യഥാക്രമം $\frac{1}{2}$, 1 എന്നിങ്ങനെയാണ്. ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോൺ മുഴുവൻ സമയവും നൈട്രജൻ പരമാണുവിന്റെ സമീപത്താണ് ചെലവഴിക്കുന്നതെങ്കിൽ $2I + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ രേഖകളാണ് അതിസൂക്ഷ്മഘടനയിൽ പ്രതീ



ചിത്രം 14.10
ബൻസീനിൽ ലയിപ്പിച്ച d. p. p. h. ന്റെ ESR സ്പെക്ട്രം
(അവകലജ രേഖ)

ക്ഷിക്കേണ്ടതു്. ഈ ഇലക്ട്രോൺ രാസവസ്തുവിലെ റിംഗ് ഘടനയിലുള്ള ഹൈഡ്രജന്റെയോ NO_2 ഗ്രൂപ്പുകളുടേയോ അടുത്തേക്കു നീങ്ങുന്ന പക്ഷം വളരെ സങ്കീർണമായ അതിസൂക്ഷ്മഘടനയായിരിക്കും ഉണ്ടാകുക. അതുകൊണ്ടു് ഈ സ്പെക്ട്രത്തെ N–N ഗ്രൂപ്പിന്റേതായി കരുതേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഇതു തന്നെ രണ്ടുവിധത്തിൽ ആകാം. ഇലക്ട്രോൺ, N—N ഗ്രൂപ്പിലെ രണ്ടു് നൈട്രജൻ അണുകേന്ദ്രങ്ങളെയും വ്യത്യസ്ത രീതിയിലാണു് വീക്ഷിക്കുന്നതെന്നിരിക്കട്ടെ. ഓരോ നൈട്രജൻ ന്യൂക്ലിയസ്സിനും 3 വ്യത്യസ്ത അഭിവിന്യാസങ്ങളുണ്ടാവാമെന്നുള്ളതുകൊണ്ടു് ആകെ $3 \times 3 = 9$ സങ്കലനങ്ങൾക്ക (combinations) നമുക്കു ലഭിക്കുന്നു. അതായതു് 9 വ്യത്യസ്ത ലോക്കൽ കാന്തമണ്ഡലങ്ങളും ഇലക്ട്രോണിനു് അനുഭവപ്പെടും. അതുകൊണ്ടു് അതിസൂക്ഷ്മഘടനയിൽ 9 രേഖകളും കാണപ്പെടേണ്ടതാണു്. നേരേമറിച്ചു് ഇലക്ട്രോൺ ഓരോ നൈട്രജൻ പരമാണുവിന്റെയും അടുത്തു് തുല്യസമയം ചെലവഴിക്കുന്നുവെന്നു് കരുതുകയാണെങ്കിൽ $[2(I_1 + I_2) + 1]$ ലോക്കൽ കാന്തമണ്ഡലങ്ങളും മാത്രമേ ഇലക്ട്രോണിനനുഭവപ്പെടുകയുള്ളൂ, $I_1 = I_2 = 1$ ആയതുകൊണ്ടു് ആകെ അഞ്ചു രേഖകളും സ്പെക്ട്രത്തിൽ പ്രത്യക്ഷപ്പെടണം. ഇതു് പരീക്ഷണത്തിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്ന വസ്തുതകളുമായി പൊരുത്തപ്പെടുന്നതുകൊണ്ടു് d. p. p. h. ലെ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോൺ ഓരോ ഹൈഡ്രാസിൽ നൈട്രജന്റെയും സമീപത്തു് തുല്യസമയം ചെലവഴിക്കുന്നുവെന്നൂഹിക്കാം. റിംഗ്ഘടനയോടു ബന്ധപ്പെട്ട പ്രോട്ടോണുകളുടെയും NO_2 ഗ്രൂപ്പുകളിലെ നൈട്രജന്റെയും സ്വാധീനം സ്പെക്ട്രത്തിൽ പ്രകടമല്ല. എന്നാൽ ഒരു ബാഹ്യഗ്രൂപ്പിലെ ഇലക്ട്രോണിനു് റിംഗ് ഘടനയിലേക്കു് സ്ഥാനാന്തരം (delocalisation) വരുന്ന ധാരാളം ഉദാഹരണങ്ങളും നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ടു്. ഇങ്ങനെ സ്ഥാനാന്തരം വരുന്ന ഇലക്ട്രോൺ, ന്യൂക്ലിയർ കാന്തികാഘൂർണങ്ങളുടെ സ്വാധീന

ത്തിനു് വിധേയമാകുമ്പോഴാണു് സ്പെക്ട്രത്തിൽ അതിസൂക്ഷ്മഘടന പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നതു്. I_1 , I_2 എന്നിവ രണ്ടു് ന്യൂക്ലിയസ്സുകളുടെ സ്പിൻകാണ്ടം സംഖ്യകളാണെന്നിരിക്കട്ടെ. ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുമായി കൂടുതൽ ശക്തിയേറിയ പ്രതിപ്രവർത്തനം I_1 നു് ഉണ്ടാവുന്നുവെങ്കിൽ $(2\,I_1 + 1)$ രേഖകളും നല്ല അകലത്തിൽ ഉണ്ടാവുന്നു. ഇതിൽ ഓരോ രേഖക്കും $(2\,I_2 + 1)$ അതിസൂക്ഷ്മഘടകങ്ങളും ഉണ്ടായിരിക്കും. എന്നാൽ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണും ന്യൂക്ലിയസ്സുകളുമായി തുല്യയുഗ്മനം ഉണ്ടാകുമ്പോഴും ആകെ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്ന രേഖകളുടെ എണ്ണം വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കും. സ്പിൻ കാണ്ടം സംഖ്യ I ഉള്ള n സർവസമ പരമാണുകേന്ദ്രങ്ങളുണ്ടെങ്കിൽ (equivalent nuclei) ഇലക്ട്രോണിനു് $(2\,nI + 1)$ വ്യത്യസ്ത ലോക്കൽകാന്തമണ്ഡലങ്ങളും അനുഭവപ്പെടും. ഇതിന്റെ ഫലമായി $(2\,nI + 1)$ തുല്യ അകലത്തിലുള്ള രേഖകളും പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നു. പക്ഷേ ഈ രേഖകളുടെ എല്ലാം തീവ്രത തുല്യമല്ല. ഇതു് M_{I_i} മൂല്യത്തിന്റെ വ്യത്യസ്ത സങ്കലനങ്ങളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഉദാഹര



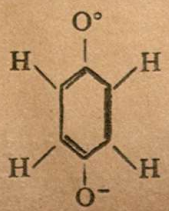
ചിത്രം 14.11

രണ്ടു് പ്രോട്ടോണുകളുമായി തുല്യയുഗ്മനം നടത്തുമ്പോഴും ഉണ്ടാകുന്ന അതിസൂക്ഷ്മഘടനയും സ്പെക്ട്രവും $(M_s = \pm \frac{1}{2})$

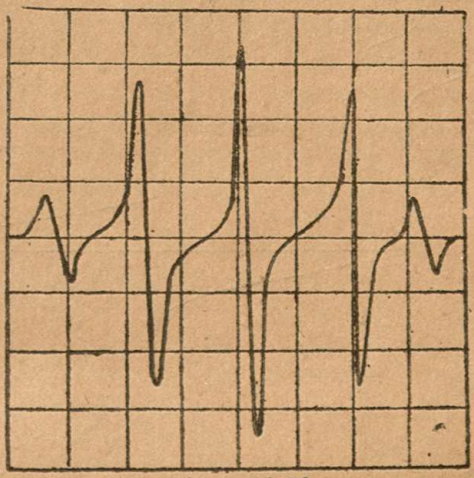
ണമായി സർവസമമായ രണ്ട് പ്രോട്ടോണുകളുമായി ഇലക്ട്രോണിനുള്ള യുഗ്മനം എടുക്കാം. ഇവിടെ $I = \frac{1}{2}$ ആയ രണ്ട് അണുകേന്ദ്രങ്ങളുള്ളതുകൊണ്ട് ആകെ നാല് സങ്കലനങ്ങളുണ്ടായിരിക്കും. അവ യഥാക്രമം (a) $+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$; (b) $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$; (c) $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$; (d) $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ എന്നിങ്ങനെയാണ്. ഇവയിൽ b, c കോമ്പിനേഷനുകൾ മൂലം ഇലക്ട്രോണിനനുവേപ്പെടുന്ന പരിണത കാന്തമണ്ഡലം ഒന്നുതന്നെയാണ്. അതുകൊണ്ട് ആപേക്ഷിക തീവ്രത 1:2:1 ആയിട്ടുള്ള ത്രികം (triplet) ആണ് ഉളവാകുക. ഇതിനു കാരണം b, c എന്നീ കോമ്പിനേഷനുകൾ മൂലം ഉണ്ടാകുന്ന ഊർജസ്ഥരത്തിനുള്ള സാധ്യത മറ്റു സ്ഥരങ്ങളുടെ സാധ്യതയുടെ ഇരട്ടിയായിരിക്കുമെന്നുള്ളതാണ്. ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോൺ രണ്ട് സർവസമമായ പ്രോട്ടോണുകളുമായി യുഗ്മനം ചെയ്യുമ്പോൾ ഉണ്ടാവിക്കുന്ന ഊർജനിലകളും സംക്രമണങ്ങളും ചിത്രം 14.11 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

ഒന്നാമത്തെ പ്രോട്ടോണിന്റെ $M_{I_1} = +\frac{1}{2}$, $M_{I_1} = -\frac{1}{2}$ എന്നീ രണ്ട് മൂല്യങ്ങൾക്കനുസരിച്ച് ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ സ്പിൻ സ്ഥരവും രണ്ടായി തിരിയുന്നു. രണ്ടാമത്തെ പ്രോട്ടോണുമായുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തന ഫലമായി ഈ സ്ഥരങ്ങളോരോന്നും വീണ്ടും ഈരണ്ടായി വിഭജിക്കപ്പെടുന്നു. ഇങ്ങനെ ഓരോ സ്പിൻ സ്ഥരത്തിനും നാല് അതി സൂക്ഷ്മ സ്ഥരങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതിൽ രണ്ട് സ്ഥരങ്ങൾക്ക് ഊർജം സമമായതിനാൽ അവ ഭ്രഷ്ടസ്ഥരങ്ങളാണ്. ഇവയെ അടുത്തടുത്തുള്ള രണ്ട് സമാന്തരരേഖകളായിട്ടാണ് ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്. യഥാർഥത്തിൽ അവ കൂടിച്ചേർന്നിരിക്കേണ്ടതാണ്. $\triangle M_{I_i} = 0$ എന്ന സെലക്ഷൻ നിയമമനുസരിച്ച് 3 സംക്രമണങ്ങളാണ് ഉണ്ടാകുക, പക്ഷേ (a), (b) എന്നീ സ്ഥരങ്ങളുടെ ബഹുലത മറ്റു സ്ഥരങ്ങളെ അപേക്ഷിച്ച് രണ്ടിരട്ടിയായതു കൊണ്ട് ഈ സംക്രമണത്തിന്റെ തീവ്രത കൂടിയിരിക്കും. ഇവയുടെ ഫലമായി ഉണ്ടാകുന്ന സ്പെക്ട്രരേഖകൾ ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

അതിസൂക്ഷ്മരേഖകളുടെ പഠനം വഴി അപൂരിതമായ റിംഗ്ഘടനകളിലുള്ള (unsaturated ring structures) ഇലക്ട്രോൺ ഡിലോക്കലൈസേഷനെക്കുറിച്ചുള്ള തെളിവുകൾ ലഭിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഇവിടെ ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോൺ റിംഗ്ഘടനക്കു പുറത്താണ് ആദ്യം ഉണ്ടാവുക. ഉദാഹരണത്തിന് ലായനിയിലുള്ള p—ബെൻസൊസെമികിനോൺ അയണിന്റെ (p—benzosemiquinone) [$(O-C_6H_4-O)^-$] ESR സ്പെക്ട്രം എടുക്കാം. ഈ അയണിന്റെ ഘടന താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന പ്രകാരമാണ്.



ചിത്രം 14.12 ൽ ഇതിന്റെ സ്പെക്ട്രം കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ തുല്യദൂരത്തിലുള്ള അഞ്ചുരേഖകളും കാണാനുണ്ട്. 1 : 4 : 6 : 4 : 1 എന്നിങ്ങനെയാണ് അവയുടെ തീവ്രതയുടെ അനുപാതം. ഇതെങ്ങിനെ ഉത്ഭവിക്കുന്നു എന്നു നോക്കാം. റിംഗ് ഘടനയിലുള്ള നാല് പ്രോട്ടോണിനെ പരിഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ, ഓരോ പ്രോട്ടോണിനും $M_I = \pm \frac{1}{2}$ ആയിരിക്കും. ഇവയുടെ വ്യത്യസ്ത സങ്കലനങ്ങളുടെ ഫലമായി ആകെ അഞ്ചു വ്യത്യസ്ത ലോക്കൽ കാന്തമണ്ഡലങ്ങളും ഇലക്ട്രോണിനനുഭവപ്പെടും.



ചിത്രം 14.12

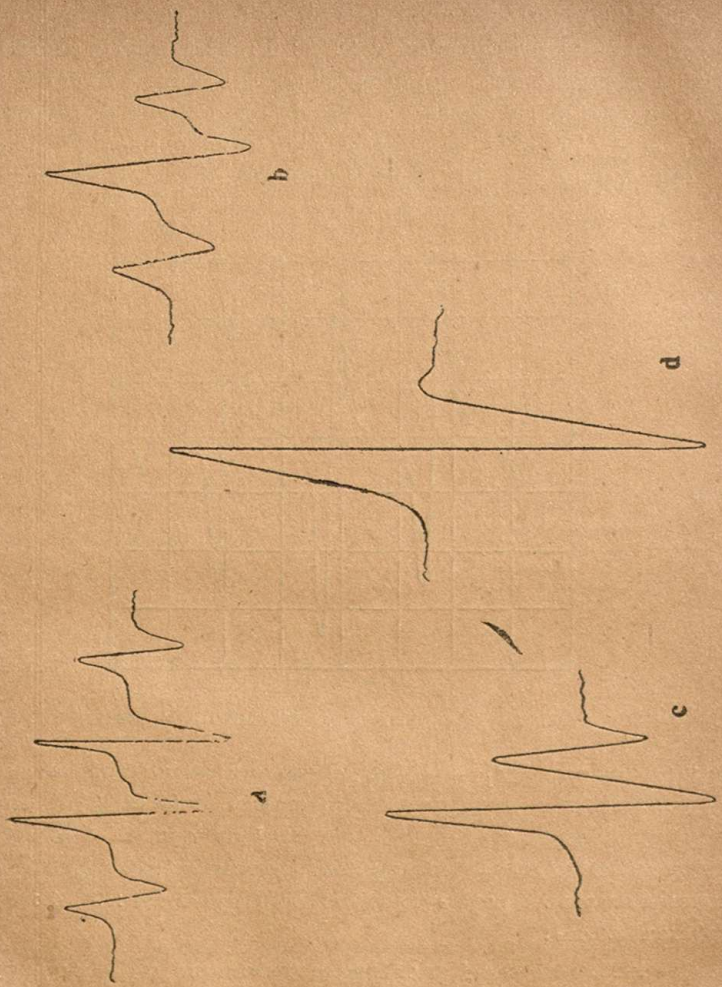
p—ബെൻസോ സെമികിനോൺ അയണിന്റെ ESR അവകലജ രേഖ

നാല് പ്രോട്ടോണുകൾക്കും $M_I = +\frac{1}{2}$ ആയിട്ടുള്ള ഒരു കോമ്പിനേഷൻ, മൂന്ന് $+\frac{1}{2}$ ഉം ഒരു $-\frac{1}{2}$ ഉം ആയിട്ടുള്ള നാല് കോമ്പിനേഷനുകളും, രണ്ട് $+\frac{1}{2}$ ഉം രണ്ട് $-\frac{1}{2}$ ഉം ആയിട്ടുള്ള ആറ് കോമ്പിനേഷനുകളും, ഒരു $+\frac{1}{2}$ ഉം മൂന്ന് $-\frac{1}{2}$ ഉം ആയുള്ള നാല് കോമ്പിനേഷനുകളും നാലും $-\frac{1}{2}$ ആയുള്ള ഒരു കോമ്പിനേഷൻ എന്നിങ്ങനെയാണീ വിവിധ സങ്കലനങ്ങളും. തന്മൂലം ആപേക്ഷിക തീവ്രത 1 : 4 : 6 : 4 : 1 എന്ന അനുപാതത്തിലായിരിക്കും.

സ്പിൻ ക്വാണ്ടംസംഖ്യ $\frac{1}{2}$ ആയിട്ടുള്ള n സർവസമ ന്യൂക്ലിയസ്സുകളുണ്ടെന്നിരിക്കട്ടെ. ESR സ്പെക്ട്രത്തിലെ രേഖകളുടെ തീവ്രതയുടെ അനുപാതം $(1 + x)^n$ എന്ന ബൈനോമിയൽ വികസനത്തിലെ ഗുണകാങ്കങ്ങളുടെ അനുപാതത്തിലായിരിക്കും. ESR അതിസൂക്ഷ്മ രേഖകളുടെ ആപേക്ഷിക തീവ്രത കാണുന്നതിനു് ഉപയോഗപ്രദമായ ഒരു പൊതുനിയമമാണിതു്. മേൽവിവരിച്ച p ബെൻസോ സെമികിനോണിനു് 4 സർവസമ പ്രോട്ടോണുകളുണ്ടു്. അതുകൊണ്ടു് n = 4.

$$(1 + x)^4 = 1x^4 + 4x^3 + 6x^2 + 4x + 1$$

എന്നതാണു് ബന്ധപ്പെട്ട ബൈനോമിയൽ വികസനം. അപ്പോഴും രേഖകളുടെ തീവ്രത 1:4:6:4:1 എന്നിങ്ങനെ ആയിരിക്കണം. ഇതു പരീക്ഷണങ്ങളുമായി യോജിക്കുന്നു എന്നു കാണാവുന്നതാണു്.



ചിത്രം 14.13
ബൻസോ സെമികിനോൺ അയണിന്റെ ഡൈവേറ്റീവുകളുടെ ESR സ്പെക്ട്രം, (a) മോണോ ക്ലോറൊ, (b) 2,3 ഡൈക്ലോറോ, (c) ടൈക്ലോറോ (d) ടെട്രാക്ലോറോ

ബൻസോ സെമികിനോണിന്റെ ക്ലോറോഡെറിവേറ്റീവുകളുടെ ESR സ്പെക്ട്രമാണ് ചിത്രം 14.13. റിംഗ് ഘടനയിലുള്ള നാല് പ്രോട്ടോണുകളെ ഓരോന്നോരോന്നായി മാറ്റി പകരം ക്ലോറിൻ ഘടിപ്പിച്ചാൽ യഥാക്രമം മോണോ, ഡൈ, ട്രൈ, ടെട്രാക്ലോറോ യൗഗികങ്ങളാണ് ഉണ്ടാകുന്നു. ക്ലോറിന്റെ ന്യൂക്ലിയർ

കാന്തികാഘൂർണം പ്രോട്ടോണിന്റെതുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തുമ്പോൾ വളരെ കുറവാണ്. അതുകൊണ്ട് ഇണയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണിന്റെ ക്ളോറിൻ ന്യൂക്ലിയസ്സുമായുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനം പ്രോട്ടോണിനെ അപേക്ഷിച്ച് വളരെ കുറഞ്ഞിരിക്കും. ഇതുമൂലമുള്ള അതിസൂക്ഷ്മഘടന അവിഭേദ്യമായിരിക്കുകയും ചെയ്യും. അതുകൊണ്ട് ഓരോ പ്രോട്ടോൺ കുറയുന്നതിനനുസരിച്ച് ഓരോ രേഖയും കുറയുന്നു. ഇങ്ങനെ മോണോ, ഡൈ, ട്രൈ, ടെട്രാക്ളോറോ ബെൻസോ സെമികിനോൺ അയണുകൾക്ക് യഥാക്രമം 4, 3, 2, 1 എന്നിപ്രകാരം രേഖകൾ ഉണ്ടായിരിക്കും.

ഫ്രീറാഡിക്കലുകളിലെ ഇലക്ട്രോണിക ഘടനയെക്കുറിച്ചുള്ള വിവരങ്ങൾ ശേഖരിക്കാൻ ESR പഠനങ്ങൾ എത്രമാത്രം സഹായകമാകുമെന്നുള്ളതിനുള്ള ഉദാഹരണങ്ങളാണ് മേൽവിവരിച്ചത്. ഇവ കൂടാതെ മോളിക്യുലർ ഓർബിറ്റലുകളുടെ പഠനങ്ങൾക്കും യൗഗികങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി നിശ്ചയിക്കുന്നതിനും മറ്റുമായി സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളുടെ ESR സ്പെക്ട്രം വ്യാപകമായ തോതിൽ ഉപയോഗപ്പെടുത്തിയിട്ടുണ്ട്.

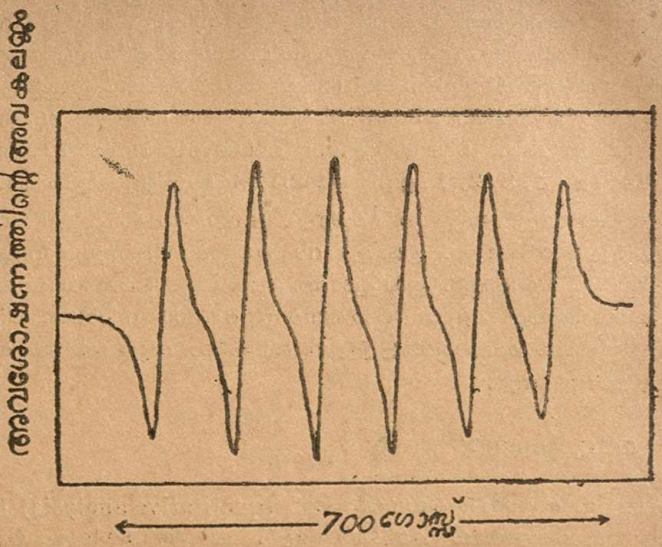
14.12 മറ്റു പ്രയോഗങ്ങൾ

ഗുണപരമായ രാസവിശകലനങ്ങൾക്ക് (qualitative analysis) ESR സ്പെക്ട്രം ഉപയോഗപ്പെടുത്താൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്. ലായനികളിലുള്ള യൗഗികങ്ങളിലടങ്ങിയിട്ടുള്ള ചില മൂലകങ്ങളെ എളുപ്പം തിരിച്ചറിയുന്നതിന് ESR അതിസൂക്ഷ്മ രേഖകം സഹായകങ്ങളാണ്. ഉദാഹരണമായി $^{55}MnSO_4$ ജലത്തിലുണ്ടായിരുന്നാൽ ESR സ്പെക്ട്രത്തിൽ തുല്യ അകലത്തിലുള്ള 6 രേഖകം കിട്ടുന്നുണ്ട് (ചിത്രം 14.14).

$^{55}Mn^{2+}$ അയണുകൾക്ക് ന്യൂക്ലിയർ സ്പിൻ ക്വാണ്ടംസംഖ്യ $I = \frac{5}{2}$ ആയതുകൊണ്ട് $(2I + 1) = 6$ അതിസൂക്ഷ്മ രേഖകം സ്പെക്ട്രത്തിൽ പ്രതീക്ഷിക്കാവുന്നതാണ്. ഇപ്രകാരമുള്ള അടിലക്ഷണ രേഖകം മുഖേന $^{55}Mn^{2+}$, $^{51}V^{2+}$ എന്നിവയുടെ അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സാന്നിധ്യം പെട്ടന്ന് തിരിച്ചറിയുന്നതിന് സാധിക്കുന്നു.

ESR സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഉപയോഗങ്ങളിലൊന്ന് വികിരണവിധേയമാക്കപ്പെട്ട (irradiated) വസ്തുക്കളുടെ പഠനമാണ്, അൾട്രാവയലറ്റ്, X-രശ്മി, γ-രശ്മി എന്നീ വികിരണങ്ങൾക്ക് വിധേയമാക്കപ്പെട്ടാൽ വസ്തുക്കളിലെ പരമാണുക്കൾ തമ്മിലുള്ള രാസബന്ധങ്ങൾ അറ്റുപോവാൻ ഇടയാകുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി ഉൽപാദിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന തന്മാത്രാഭാഗങ്ങളും (molecular fragments) സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളും പലപ്പോഴും പാരാമാഗ്നറ്റിക്ക് സ്വഭാവമുള്ളവയായിരിക്കും. അവയുടെ ഘടനകളിലേയ്ക്കും സ്വഭാവങ്ങളിലേയ്ക്കും വെളിച്ചം വീശുന്നതിനും ESR ടെക്നിക്കുകൾ തന്നെ അനുയോജ്യങ്ങളായിരിക്കും.

ഉൽപതിക്കുന്ന വികിരണത്തിന് ഒരു രാസബന്ധം വിടർത്തുവാൻ വേണ്ട ഊർജം, രാസബന്ധത്തിന്റെ ബലത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. വസ്തുക്കളിലെ രാസബന്ധങ്ങൾ ഏതാനും ഇലക്ട്രോൺ വോൾട്ട് മാത്രം ബലമുള്ളതാണ്. അതുകൊണ്ട് സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളെ ഉൽപാദിപ്പിക്കുവാൻ അൾട്രാവൈലറ്റ് മേഖലയിലുള്ള വികിരണങ്ങൾ മതിയാകും. വികിരണത്തിന്റെ തരംഗദൈർഘ്യം മാറ്റിക്കൊ



ചിത്രം 14.14

$^{55}Mn^{2+}$ അയണുകം ജലത്തിലുള്ളപ്പോം കിട്ടുന്ന ESR സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന

ണ്ടിരുന്നാൽ റാഡിക്കലുകളുടെ ഉൽപാദനം തുടങ്ങുന്നതിനാവശ്യമായ തരംഗദൈർഘ്യം കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതും തന്മൂലം രാസബന്ധത്തിന്റെ ഏകദേശ ഊർജം കണക്കാക്കാവുന്നതും ആണ്. ബെൻസിൽ ക്ലോറൈഡിനെ (benzyl chloride) 2650 Å തരംഗദൈർഘ്യമുള്ള വികിരണമേൽപ്പിച്ചാൽ ഒന്നും സംഭവിക്കുന്നില്ല. എന്നാൽ 2540 Å അംഡാവൈലറ്റ് രശ്മികളേൽപ്പിക്കുമ്പോം ബെൻസിൽ റാഡിക്കലുകം ഉണ്ടാകുന്നതായി കാണപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട് ബെൻസിൽ ക്ലോറൈഡ് വിയോജനത്തിനു കുറഞ്ഞപക്ഷം 4 e. V. ഊർജമെങ്കിലും വേണമെന്നു കാണാവുന്നതാണ്.

X-റെ, γ-റെ വികിരണങ്ങളിലടങ്ങിയിട്ടുള്ള ഊർജം ആയിരക്കണക്കിനും ലക്ഷക്കണക്കിനും ഇലക്ട്രോൺ വോംട്ടാണ്. ക്രിസ്റ്റലീയമോ അല്ലാത്തതോ ആയ ഖരവസ്തുക്കളിലെ അനേകം രാസബന്ധങ്ങം ഉന്മൂലനം ചെയ്യാൻ ഈ ഊർജം പര്യാപ്തമാണ്. അതുകൊണ്ട് X-റെ, γ-റെ വികിരണങ്ങം ഏൽപ്പിച്ച വസ്തുക്കളിൽ റാഡിക്കലുകം സുലഭങ്ങളാണ്. വളരെ വ്യക്തവും തീവ്രവും ആയ ESR രേഖകം ഇവയിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്നു. ദീപ്തിമത്തായ ഈ രശ്മികം വസ്തുക്കളെ നശിപ്പിക്കുകയും ഒട്ടധികം റാഡിക്കലുകളുണ്ടാക്കുകയും ചെയ്യുന്നതുകൊണ്ട് സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വ്യാഖ്യാനം പലപ്പോഴും ശ്രമാവഹമായിരിക്കും.

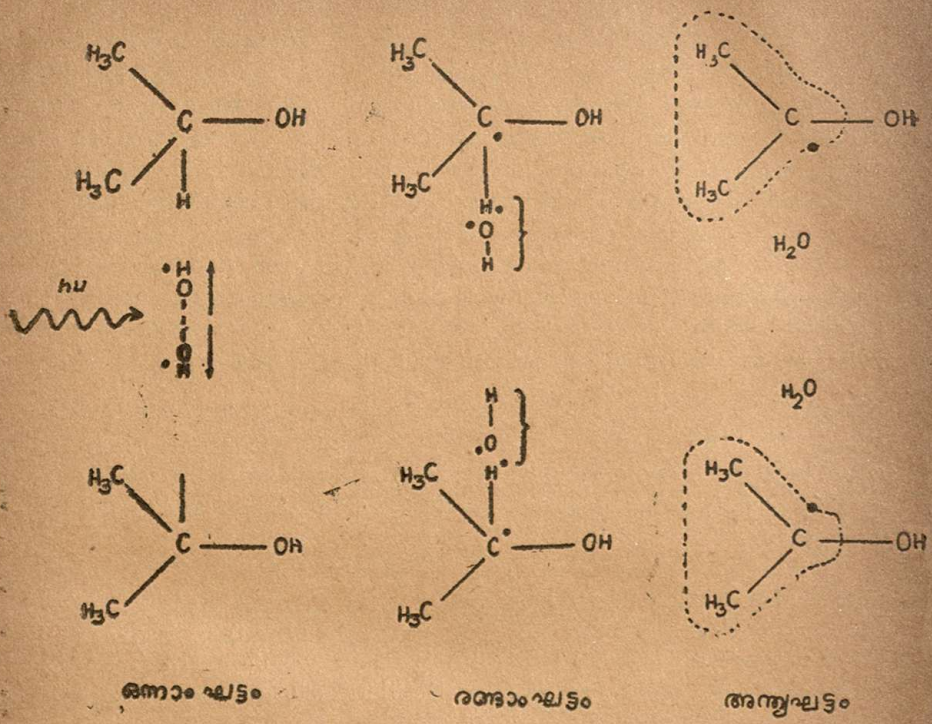
14.13 അൾട്രാവൈലറ്റ് രശ്മികൾ ഏൽപ്പിക്കപ്പെട്ട വസ്തുക്കൾ

അംട്രാവൈലറ്റ് രശ്മികളും ഉപയോഗിച്ച് നടത്തുന്ന പരീക്ഷണങ്ങളിൽ രാസവസ്തുവെ ഹൈഡ്രോകാർബണുകളുടെ ഒരു മിശ്രിതത്തിൽ വിലയിപ്പിക്കുന്നു. (ഈതർ, ഐസോ പെൻടേൻ എത്തനോളും എന്നിവയുടെ ഒരു മിശ്രിതം ഒരു നല്ല ലായകമാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു.) ഈ ലായനിയെ, ദ്രാവകനൈട്രജൻ താപനിലയിൽ തണുപ്പിച്ചശേഷം അംട്രാവൈലറ്റ് രശ്മികളേൽപ്പിക്കുന്നു. ശുദ്ധലായകങ്ങളും മാത്രമുപയോഗിച്ച് ഇതുപോലെ തന്നെയുള്ള പരീക്ഷണങ്ങളും നടത്തിയാൽ ESR സ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുന്നില്ല. അതുകൊണ്ട് മേൽപറഞ്ഞ ലായനി ഉളവാക്കുന്ന ESR സ്പെക്ട്രം അംട്രാവൈലറ്റ് ഫോട്ടോലിസിസിന്റെ ഫലമായി വിലയിക്കപ്പെട്ട രാസവസ്തുവിൽ നിന്നും രൂപീകൃതമാകുന്ന റാഡിക്കലുകളുടെ മൂലമാണെന്നു മനസ്സിലാക്കാം. ഈതൈൽ അയഡൈഡ് (ethyl iodide) ബെൻസീലമീൻ (benzylamne) ബെൻസിൽ ക്ലോറൈഡ് (benzyl chloride) എന്നീ വസ്തുക്കളെല്ലാം ഇപ്രകാരം U. V. രശ്മികളും (2540 Å) ഏൽപിക്കുമ്പോൾ റാഡിക്കലുകളും ഉൽപാദിപ്പിക്കുന്നതായി കണ്ടിരിക്കുന്നു. റാഡിക്കലുകളുടെ ഗാഢത (Concentration) അളക്കുന്നതിനും അവയുടെ ചലനത (mobility) കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനും അവ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെ മനസ്സിലാക്കുന്നതിനും ESR പരീക്ഷണങ്ങളും അത്യധികം പ്രയോജനപ്പെടുന്നു

14.14 ദ്വിതീയ റാഡിക്കലുകൾ

അംട്രാവൈലറ്റ് രശ്മികളും മൂലം രൂപീകൃതമാകുന്ന റാഡിക്കലുകളും ലായകതന്മാത്രകളുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിച്ച് ദ്വിതീയ റാഡിക്കലുകളും ഉണ്ടാക്കുന്നതായി കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. ഹൈഡ്രജൻ പെറോക്സൈഡിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന ഹൈഡ്രോക്സിൽ റാഡിക്കലുകളും ഇങ്ങനെ പ്രവർത്തിക്കുന്നവയാണ്. ഐസോപ്രൊപൈൽ ആൽക്കഹോളും ലായകത്തിൽ ഹൈഡ്രജൻ പെറോക്സൈഡ് ചേർത്ത ശേഷം U. V. രശ്മികളേൽപിക്കുമ്പോളും ഉണ്ടാകുന്ന പ്രവർത്തനവും അതിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന ESR സ്പെക്ട്രവും ചിത്രം 14.15 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

U. V. രശ്മികളും മോചിപ്പിക്കുന്ന OH റാഡിക്കലുകളും ഐസോപ്രൊപ്പനോളും തന്മാത്രയിലെ α ഹൈഡ്രജനെ പിടിച്ചെടുക്കുകയും തന്മൂലം ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളോടു കൂടിയ രണ്ടു ഐസോപ്രൊപ്പനോളും റാഡിക്കലുകളും രൂപീകൃതമാകുകയും ചെയ്യും. ഈ ഇലക്ട്രോൺ രണ്ടു മീതൈൽ ഗ്രൂപ്പുകളിലെ ആറു പ്രോട്ടോണുകളുമായി തുല്യരീതിയിൽ പ്രവർത്തിക്കുകയാണെങ്കിൽ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയിൽ ഏഴു രേഖകളും ഉണ്ടായിരിക്കണം. അവയുടെ തീവ്രതയാകട്ടെ ബൈനോമിയൽ വികസനത്തിലെ ഗുണകാങ്കങ്ങളുടെ അനുപാതത്തിലുമായിരിക്കും. 110°K യിൽ എടുത്ത ESR സ്പെക്ട്രം ഇതേ തീവ്രതാനുപാതത്തിലുള്ള ഏഴു രേഖകളും തരുന്നു. ആൽക്കഹോൾ റാഡിക്കലുകളിൽ ഹൈഡ്രോക്സിൽ ഗ്രൂപ്പിലുള്ള പ്രോട്ടോണുമായി പ്രവർത്തനം ഉണ്ടാകാറില്ല. ഇതിനു കാരണം OH ഗ്രൂപ്പിന്റെ ദ്രുതഗതിയിലുള്ള ഭ്രമണമോ ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടുവഴിയുള്ള പ്രോട്ടോൺ കൈമാറ്റമോ ആകാം.





ചിത്രം 14.15

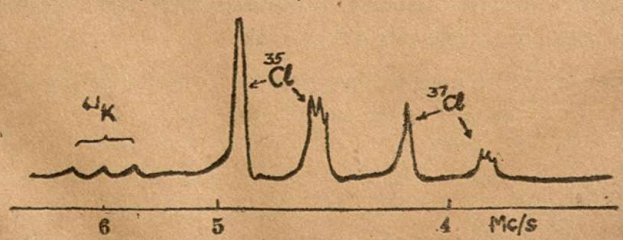
ഐസോപ്രൊപ്പൈൽ ആൽക്കഹോളിന്റെ ദ്വിതീയ റാഡിക്കലുകളുടെ ത്രപവൽക്കരണവും അവയുടെ സ്പെക്ട്രവും

14.15 X-റെ, γ-റെ എന്നിവ ഏൽപിക്കപ്പെട്ട വസ്തുക്കൾ

ഓർഗാനിക്ക് യൗഗികങ്ങളും ഇനോർഗാനിക്ക് യൗഗികങ്ങളും X, γ, കിരണങ്ങളും ഏൽപിച്ച ശേഷം കിട്ടുന്ന ESR സ്പെക്ട്രം നിരീക്ഷിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. പോളിമീതൈൽ മിത്താക്രിലേറ്റ് (polymethyl methecrylate) എന്ന പ്ലാസ്റ്റിക്കാണ് ആദ്യമായി X-റെ വികിരണത്തിനു വിധേയമാക്കിയ ശേഷം ESR മുഖേന വിശകലനം ചെയ്യപ്പെട്ടതു്. ഇതിൽ നിന്ന് വികിരണമേറ്റതിന്റെ ഫലമായി ഉണ്ടാകുന്ന റാഡിക്കലുകളെക്കുറിച്ച് നിഗമനങ്ങളും നടത്താൻ സാധിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഗോർഡിയും (Gordy) സഹപ്രവർത്തകരും ജീവശാസ്ത്രപരമായി പ്രാധാന്യമുള്ള വസ്തുക്കളിൽ X, γ രശ്മികളും ഏൽപിക്കുന്നതു മൂലമുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളെ കുറിച്ച് അവഗാഢമായ പരീക്ഷണങ്ങളും നടത്തിയിട്ടുണ്ട്. മിക്ക വസ്തുക്കളിലും വികിരണം ഏൽക്കുന്നതു മൂലം സംഭവിക്കുന്ന നശീകരണത്തിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന ലഘു റാഡിക്കലുകളുടെ സ്പെക്ട്രമാണ് കാണപ്പെടുന്നതു്. ഉന്നതോർജ വികിരണമേൽക്കുന്നതു മൂലം വസ്തുക്കളിലെ തന്മാത്രകളും ഛിന്നഭിന്നമാകുകയും ധാരാളം റാഡിക്കലുകളും സൃഷ്ടിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ആദ്യപടിയായി വസ്തുക്കളിലേല്പിക്കപ്പെടുന്ന വികിരണങ്ങളും ഇലക്ട്രോണുകളെ തെറിപ്പിക്കുക വഴി തന്മാത്രകളെ അയണീകരിക്കുന്നു. അയണീകരിക്കപ്പെട്ട തന്മാത്രകളും വിയോജിക്കുകയും അവ സ്ഥിരതയുള്ള ചെറിയ ഗ്രൂപ്പുകളായി വേർതിരിയുകയും ചെയ്യുന്നു. ഗ്ലൈസീൻ (glycene), അലനീൻ (alanine), വാലിൻ (valin) തുടങ്ങിയ അമിനോ ആസിഡുകളെ ഉന്നതോർജ വികിരണത്തിനു വിധേയമാക്കിയാൽ ഇതാണ് സംഭവിക്കുന്നതെന്നും അവയുടെ ESR സ്പെക്ട്രം തെളിയിച്ചിട്ടുണ്ട്. പ്രോട്ടീനുകളും, എല്ല്, തലമുടി തുടങ്ങി വിവിധ ടിഷ്യുകളും എന്നിവയിൽ X-റെ ഏൽപിച്ചാലുണ്ടാകുന്ന ഫലങ്ങളെക്കുറിച്ച് ഗോർഡി, ആർഡ് (Gordy, Ard) തുടങ്ങിയവർ പഠനങ്ങളും നടത്തിയിട്ടുണ്ട്. ലഘുവായ ആസിഡുകളുടെ സ്പെക്ട്രവുമായി താരതമ്യപ്പെടുത്തിയ ശേഷം ഈ വസ്തുക്കളിൽ വികിരണമേൽക്കുന്നതു മൂലം ഉണ്ടാകുന്ന ശിഥിലീകരണ പ്രക്രിയകളെ തൃപ്തികരമായി വിശദീകരിക്കുവാൻ അവർക്കു കഴിഞ്ഞിരിക്കുന്നു. ഇപ്രകാരം ഉന്നതോർജ വികിരണങ്ങളും ജീവികോശങ്ങളും എങ്ങിനെയാണ് മാരകമായി അനുഭവപ്പെടുന്നതു് എന്നു മനസ്സിലാക്കാൻ ESR പഠനങ്ങളും സഹായകങ്ങളായിരിക്കുന്നു.

വികിരണങ്ങളുടെ വിധേയമാക്കപ്പെട്ട ഇനോർഗാനിക്ക് വസ്തുക്കളുടെ പഠനങ്ങളും ESR സ്പെക്ടോസ്കോപ്പി മൂലം നടത്തിയിട്ടുണ്ട്. X-റെ ഏൽപിക്കപ്പെട്ട ക്വാർട്സിന്റെ (quartz) ESR സ്പെക്ട്രത്തിൽ 6 രേഖകളും ഉണ്ടെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇതിൽ ഓരോ രേഖക്കും വീണ്ടും 6 അതിസൂക്ഷ്മ ഘടകങ്ങളും വീതം ഉള്ളതായി കാണപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. ക്വാർട്സിൽ അശുദ്ധി പരമാണുക്കളായ (impurity atoms) അലൂമിനിയം ആണ് ഇതിനു കാരണമെന്നു കരുതാൻ ന്യായമുണ്ട്. Al ആണ കേന്ദ്രങ്ങൾക്ക് $I = \frac{5}{2}$ ആണ്. ഇതു മൂലം ഉണ്ടാകുന്ന അതിസൂക്ഷ്മ സ്പെക്ട്രത്തിൽ $2I + 1 = 2 \times \frac{5}{2} + 1 = 6$ രേഖകളും ഉണ്ടായിരിക്കണം. ഇതു പരീക്ഷണങ്ങളുമായി നിരക്കുന്ന വസ്തുതയായതിനാൽ X-റെ കൊണ്ട് മോചിപ്പിക്കപ്പെടുന്ന ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളും Al പരമാണുക്കളുടെ അടുത്തതാണെന്നും അവയുടെ അണുകേന്ദ്രങ്ങളുമായി പ്രതിപ്രവർത്തിക്കുന്നുണ്ടെന്നും തെളിയുന്നു.

X-റെക്ക് വിധേയമാക്കപ്പെട്ട ആൽക്കലി ഹാലൈഡ് (alkalihalide) ക്രിസ്റ്റലുകളും പല വിധത്തിലുള്ള വൈകല്യങ്ങൾക്ക് (defects) ഇടകൊടുക്കുന്നതായി കാണപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ഈ വൈകല്യങ്ങൾക്ക് പൊതുവെ ''വർണകേന്ദ്രങ്ങൾ'' (colour centres) എന്നു പറയാറുണ്ട്. F-കേന്ദ്രങ്ങൾ, V-കേന്ദ്രങ്ങൾ, U-കേന്ദ്രങ്ങൾ (F-centres, V-centres, V-centres) എന്നിങ്ങനെ പല വിധ വർണകേന്ദ്രങ്ങളും ആൽക്കലി ഹാലൈഡ് ക്രിസ്റ്റലുകകളിൽ കാണപ്പെടുന്നു. ക്രിസ്റ്റൽ ലാറ്റിസിലുള്ള (crystal lattice) ഒരു നെഗറ്റീവ് അയോൺ സ്വസ്ഥാനത്തില്ലാതിരിക്കയും പകരം ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ആ സ്ഥാനം സ്വീകരിക്കുകയും ചെയ്യുമ്പോൾ F കേന്ദ്രമുണ്ടാകുന്നു. V-കേന്ദ്രമാകട്ടെ ഒരു ധന അയണിന്റെയും (positive ion) പരിസരത്തുള്ള ഒരിലക്ട്രോണിന്റെയും അഭാവം മൂലം ഉണ്ടാകുന്നതാണ്. ഋണ അയോണിന്റെ (negative ion) ഒഴിവിൽ ആ സ്ഥാനം ഒരു ഹൈഡ്രജനൊ ഡ്യൂട്ടേറിയം ഋണഅയോണോ സ്വീകരിക്കുമ്പോൾ U-കേന്ദ്രങ്ങളുണ്ടാകുന്നു. F-സെൻറുകൾക്ക് g മൂല്യം സ്വതന്ത്ര സ്പിൻ മൂല്യത്തെക്കാൾ കുറവും V-സെൻറുകൾക്ക് കൂടുതലുമാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. താഴ്ന്ന താപനിലയിലും F സെൻറുകളുടെ ESR രേഖക്ക് അവഗണിക്കാനാവാത്ത ഒരു വീതി കാണുന്നുണ്ട്. ഇതിനു കാരണം വിഭേദിക്കാൻ കഴിയാത്ത അതിസൂക്ഷ്മ ഘടനയാണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഫെഹർ (Feher) എന്ന ഗവേഷകൻ ഇരട്ട അനുനാദസൂത്രമുപയോഗിച്ച് KCl ക്രിസ്റ്റലിലെ F സെൻറുകളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിലെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന വിഭേദിക്കാൻ സാധിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഈ പരീക്ഷണത്തിൽ ഒരേ സമയത്തു് ഇലക്ട്രോൺ റെസൊണൻസും ന്യൂക്ലിയർ റെസൊണൻസും നടത്തുന്നു. ഇങ്ങിനെ മൈക്രോതരംഗങ്ങളുടെ അവശോഷണ ഫലമായി ഇലക്ട്രോണുകൾക്ക് പുനർവിന്യാസമുണ്ടാകുന്നതോടൊപ്പം താഴ്ന്ന ആവൃത്തിയുള്ള റേഡിയോ തരംഗങ്ങളുടെ അവശോഷണ ഫലമായി അണുകേന്ദ്രങ്ങൾക്കും പുനർവിന്യാസമുണ്ടാകുന്നു. തന്മൂലം ESR സ്പെക്ട്രത്തിലെ അതിസൂക്ഷ്മ ഘടന വ്യക്തമായി വിഭേദിക്കപ്പെടുന്നു. അങ്ങനെ ESR രേഖകളുടെ വിഭേദനക്ഷമത വർധിപ്പിക്കാൻ ഇരട്ട റെസണൻസ് (ENDOR–Electron Nuclear Double Resonance) ടെക്നിക്ക് ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. KCl ലെ F–സെൻറുകളുടെ ഇരട്ട റെസണൻസ് സ്പെക്ട്രം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു (ചിത്രം 14.16).



ചിത്രം 14 16

വികിരണ വിധേയമായ KCl–ൽ ഉള്ള F–സെൻറുകളുടെ ഇരട്ട അനുനാദ സ്പെക്ട്രം. താപനില 1.2° K. ഇലക്ട്രോൺ അനുനാദ ആവൃത്തി 9150 Mc/s

ഓക്സിജൻ, നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ്, ഒനൈട്രജൻ ഡയോക്സൈഡ് തുടങ്ങിയവ പാരാമഗ്നറിക്ക് വാതകങ്ങളാണ്. ഇവയെല്ലാം ജോടിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളുള്ള തന്മാത്രകളാണ്. അതുകൊണ്ട് ഈ ചെറിയ തന്മാത്രകളെ ESR ഉപയോഗിച്ച് പഠിക്കാവുന്നതാണ്. തന്മാത്രകളിലെ ഊർജ നിലകളെക്കുറിച്ച് കൃത്യമായ വിവരങ്ങൾ നൽകുന്നതിന് ഈ പഠനങ്ങൾ ഉപകരിക്കുന്നു.

ഇൻഗ്രാമും (Ingram) സഹപ്രവർത്തകരും സിഗററ്റ് പുകയുപയോഗിച്ച് നടത്തിയ പരീക്ഷണങ്ങൾ വൈദ്യശാസ്ത്രപരമായി പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നവയാണ്. കാൻസർ ജനിപ്പിക്കുന്നതിന് നിദാനമായിരിക്കുന്നത് സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളുടെ പ്രവർത്തനമാണെന്ന് ഒരു സിദ്ധാന്തം നിലവിലുണ്ട്. സിഗററ്റ് കാൻസറിനു കാരണമായേക്കുമെന്നുള്ള അഭിപ്രായം പുറത്തുവിട്ടത് സിഗററ്റ് പുകയിൽ ഇത്തരത്തിലുള്ള സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളുടെ ഗാഢത (concentration) അളക്കുന്നതു എന്തുകൊണ്ടും അഭികാമ്യമായ ഒരു പരീക്ഷണമാണ്. ഇൻഗ്രാമും മറ്റു പ്രവർത്തകരും ദ്രവഓക്സിജൻ ഉപയോഗിച്ച് സിഗററ്റ് പുകയെ ഘനീഭവിപ്പിച്ചെടുത്തു. അതിശീതാവസ്ഥയിൽ പ്രവർത്തന നിരതമായ റാഡിക്കലുകൾ (active radicals) മാറ്റമൊന്നും കൂടാതെ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. ദ്രവഓക്സിജൻ കൊണ്ട് തണുപ്പിച്ച കാവറ്ററിയുള്ള ESR സ്പെക്ട്രോമീറ്ററുപയോഗിച്ച് സാമ്പിളിലെ റാഡിക്കലുകളുടെ ഗാഢത അളക്കുന്നു. സാമ്പിളിനെ 60°C വരെ ചൂടാക്കിയ ശേഷം വീണ്ടും അതിശീതാവസ്ഥയിലാക്കി ഒന്നുകൂടി ഗാഢത അളക്കുന്നു. ഇപ്രകാരം അൽപായുസ്സുള്ള പ്രവർത്തന നിരതമായ റാഡിക്കലുകളെയും (short lived active radicals) സ്ഥിരറാഡിക്കലുകളെയും (stable radicals) വേർതിരിച്ചറിയാം. സിഗററ്റ് പുകയിലടങ്ങിയിട്ടുള്ള ടാർ പോലുള്ള ഘടകത്തിൽ ഏതാണ്ട് 6×10^{15} സ്വതന്ത്ര ഇലക്ട്രോൺ / ഗ്രാം ഉണ്ടെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഇങ്ങനെ പ്രവർത്തന നിരതമായവയും സ്ഥിരതയുള്ളവയുമായ റാഡിക്കലുകളുടെ ഗാഢത സിഗററ്റ് പുകയിൽ താരതമ്യേന വളരെ കൂടുതലാണ് എന്നു ഈ പരീക്ഷണങ്ങൾ വെളിപ്പെടുത്തുന്നു. ഈ റാഡിക്കലുകൾ കാൻസർ ജന്യവസ്തുക്കളായി പ്രവർത്തിക്കുവാനുള്ള സാധ്യതയുണ്ട്.

ശുദ്ധവും പ്രായോഗികവുമായ മണ്ഡലങ്ങളിൽ ഇലക്ട്രോൺ സ്പിൻ റെസണൻസ് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി ഉപയോഗയോഗ്യമാകുന്നതെങ്ങിനെ എന്നുള്ളതിനു ഏതാനും ലഘുവായ ഉദാഹരണങ്ങളാണ് മേൽകൊടുത്തിരിക്കുന്നത്. വൈവിധ്യമാർന്ന ഈ പ്രയോഗങ്ങൾ ഗവേഷണ രംഗത്തു ESR രീതികൾ എത്രമാത്രം ശക്തിയേറിയ ഒരുപാധിയാണെന്നു വ്യക്തമാക്കുവാൻ പര്യാപ്തങ്ങളാണ്.

റഫറൻസ്

1. Free Radicals-as studied by Electron Spin Resonence
Ingram. D. J. E.
Butterworths Scientific Publications London 1958
2. Methods of Experimental Physics Vol. III Molecular Physics
Williams D. (ed)
Academic press. New York 1962.

3. Spectroscopy Vol I
Walker S. and Straw H.
Scientific paperbacks Chapmon & Hall Ltd 1962

4. Principles of Magnetic Resonance
Silchter C. P.
Harper and Row New York 1963

5. Paromagnetic Resonance
Pake G. E.
W. A. Benjamin inc. 1962

15

സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഉപയോഗങ്ങൾ

തന്മാത്രകളുടെ ഘടനാ നിർണയത്തിൽ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക രീതികൾക്കുള്ള പങ്കെന്തെന്നു് മുൻ അധ്യായങ്ങളിൽ നാം കണ്ടുകഴിഞ്ഞു. ഇൻഫ്രാറെഡ്, രാമൻ സ്പെക്ട്രം എന്നിവ തന്മാത്രകളുടെ വലുപ്പവും ആകൃതിയും (size and shape) നിർണയിക്കുവാൻ സഹായിക്കുന്നു. ബഹുപരമാണു തന്മാത്രകളിൽ പരമാണുക്കൾക്കിടക്കുള്ള അകലം, രാസബന്ധങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള കോണുകൾ എന്നിവയുടെ നിർണയത്തിനു് മൈക്രോതരംഗ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി ഏറെറവും അനുയോജ്യമത്രെ. തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോണിക ഘടന, അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സ്വഭാവം തുടങ്ങിയവയിലേക്കു വെളിച്ചം വീശുന്നതിനു് NMR, ESR ടെക്നിക്കുകളോട് മത്സരിക്കുവാൻ മറെറാന്നില്ല. ഇവ കൂടാതെ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്ന വിവരങ്ങൾ മറെറ വിധത്തിൽ എങ്ങിനെ ഉപയോഗപ്രദമാണെന്ന കാര്യം സംക്ഷിപ്തമായി ഈ അധ്യായത്തിൽ ചർച്ചചെയ്യിരിക്കുന്നു.

അടുത്ത കാലത്തു് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക ഉപകരണങ്ങളുടെ കാര്യത്തിൽ വമ്പിച്ച പുരോഗതി ഉണ്ടായിട്ടുണ്ടു്. സ്വയം പ്രവർത്തിക്കുന്ന റെക്കോഡിങ്ങു് ഇൻഫ്രാറെഡ് സ്പെക്ട്രോഫോട്ടോമീറ്ററുകൾ (recording infrared spectrophotometers), വലിയ തന്മാത്രകളുടെ പോലും നോർമൽ കമ്പനങ്ങൾ എളുപ്പത്തിൽ ലഭ്യമാക്കിത്തീർക്കുന്നു. ലേസറുകളുടെ ആവിർഭാവം രാമൻ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയിൽ ഒരു നവോത്ഥാനം കുറിച്ചിട്ടുണ്ടു്. വമ്പിച്ച പ്രവർത്തനശേഷിയോടു കൂടിയ കുറെൻ ഡിജിറ്റൽ കമ്പ്യൂട്ടറുകൾ (digital computers) കണക്കു കൂട്ടലുകളെ കുറച്ചൊന്നുമല്ല ലഘൂകരിച്ചിട്ടുള്ളതു്. ഈ നവീനോപകരണങ്ങളുടെ കൂടെ ഗ്രൂപ്പുസിദ്ധാന്തം തുടങ്ങിയ ആധുനിക ഗണിത വിദ്യകളുടെ സഹായകവും കൂടിയാകുമ്പോൾ ശ്രദ്ധേയവും പ്രായോഗികവുമായ ഗവേഷണ മണ്ഡലങ്ങളിൽ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയെ വെല്ലാൻ മറെറാരു ടെക്നിക്കുമില്ലെന്ന നിലവന്നിട്ടുണ്ടു്.

തന്മാത്രകളുടെ ഗുണങ്ങളെ അവയുടെ ചില അഭിലക്ഷണീയ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളെ (characteristic constants) കൊണ്ടു് സൂചിപ്പിക്കാവുന്നതാണു്. സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്ന വിവരങ്ങളെ ആസ്പദമാക്കി ഈ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യം കണ

ക്കാക്കുക എന്നതാണ് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഒരു പ്രധാന ഉപയോഗം. ഏതൊരു തന്മാത്രയുടെയും തർമോഡൈനാമിക്ക് ഗുണങ്ങൾ (thermodynamic propertieds), ബലാങ്കങ്ങൾ (force constants), കമ്പന വിസ്തൃതി (vibrational amplitudes), ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണ അവകലജം (dipolemoment derivative), അണുകേന്ദ്രങ്ങളുടെ സ്പിൻ തുടങ്ങിയ പല സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക് ഡാറ്റയിൽ നിന്നും കണ്ടുപിടിക്കാൻ കഴിയും. ഇവയുടെ മൂല്യനിർണയത്തിനുപയോഗിക്കുന്ന സാമാന്യ തത്വങ്ങൾ മുമ്പേ പ്രതിപാദിച്ചിരിക്കുന്നു. വാനശാസ്ത്രം (astrophysics) തുടങ്ങിയ മറ്റു ശാസ്ത്രശാഖകളിൽ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഉപയോഗമെന്തെന്നും ലഘുവായി പരാമർശിച്ചിട്ടുണ്ട്.

15.1 തന്മാത്രാസ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ തർമോഡൈനാമിക് ഉപയോഗങ്ങൾ

സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്ന വിവരങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് ചില തർമോഡൈനാമിക് പരിമാണങ്ങൾ (thermodynamic quantities) കണക്കുകൂട്ടിയെടുക്കാമെന്നുള്ളതു് തന്മാത്രാസ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിയുടെ ഏറ്റവും പ്രയോജനപ്പെട്ട ഒരുപയോഗമാണു്. ഈ പരിമാണങ്ങൾ തന്മാത്രയുടെ സ്വാഭാവിക കമ്പന ആവൃത്തി, ജഡത്വ ആഘൂർണം, ഇലക്ട്രോണിക്കു്, ന്യൂക്ലിയർ ആഘൂർണങ്ങൾ എന്നിവയെയെല്ലാം ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ വിശദമായ വിശകലനങ്ങളിൽ നിന്നു് ഇവയുടെ മൂല്യങ്ങൾ നിർണയിക്കുന്നതെങ്ങിനെയെന്നു് മുൻ അധ്യായങ്ങളിൽ നാം കണ്ടു കഴിഞ്ഞു. താപധാരിത (heat capacity), എൻട്രോപ്പി (entropy), സ്വതന്ത്ര ഊർജം (free energy) എന്നിവയാണു് പരമപ്രധാനങ്ങളായ തർമോഡൈനാമിക് പരിമാണങ്ങൾ. വാതകങ്ങൾ തർമോഡൈനാമിക് സമതുലിതാവസ്ഥയിൽ ആയിരിക്കുമ്പോൾ അവയുടെ ഭാഗിക മർദം (partial pressure) നിശ്ചയിക്കുന്ന സമതുലന സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ (equilibrium constants) നിർണയിക്കുന്നതിനു് സ്വതന്ത്ര ഊർജത്തിന്റെ മൂല്യം അറിഞ്ഞിരിക്കേണ്ടതു് അനുപേക്ഷണീയമാണു്.

തർമോഡൈനാമിക് പരിമാണങ്ങൾ കണക്കുകൂട്ടുന്നതിനു് ആദ്യമായി നാം അറിഞ്ഞിരിക്കേണ്ടതു് ഒരു ഗ്രാം–മോളിക്യൂൾ വാതകത്തിന്റെ ഊർജമെന്തായിരിക്കുമെന്നാണു്. വാതകത്തിന്റെ ആകെയുള്ള ഊർജത്തെ ബാഹ്യഊർജം (external energy), ആന്തര ഊർജം (internal energy) എന്നു് രണ്ടു ഭാഗങ്ങളായി വേർതിരിക്കാം. T താപനിലയിൽ V വ്യാപ്തമുള്ള വാതകത്തിന്റെ മർദം P ആണെങ്കിൽ,

ബാഹ്യ ഊർജം = $PV = RT$ (15.1)

ആയിരിക്കും. ഇവിടെ $R = Nk$, വാതക സ്ഥിരാങ്കമാണു് (gas constant).

N — അവഗാഡ്രോ നമ്പർ

k — ബോൾട്സ്മാൻ സ്ഥിരാങ്കം

ആകെയുള്ള ആന്തരഊർജം $E°$, തന്മാത്രയുടെ സ്ഥാനാന്തരം (translation) ഘൂർണനം, കമ്പനം, ഇലക്ട്രോണിക ചലനം എന്നിവയിൽ നിന്നുമുള്ള സംഭാവനകളുടെ ആകത്തുകയാണു്. തന്മാത്രകളുടെ സ്ഥാനാന്തരം മൂലമുള്ള ഊർജം,

$$E_{tr}° = \frac{3}{2} NkT \qquad (15.2)$$

എന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്നു.

ഘൂർണനം, കമ്പനം എന്നീ ആന്തരസ്വാതന്ത്ര്യതാ കോടികൾ (internal degrees of freedom) മൂലമുള്ള ഊർജം.

$$E_{int}^{\circ} = E_0^{\circ} + N_1\varepsilon_1 + \varepsilon_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3 + \ldots\ldots\ldots \quad (15.3)$$
$$= E_0^{\circ} + \sum N_n \varepsilon_n$$

E_0° എന്നത് $O^{\circ}K$-ൽ ഉള്ള ആന്തരഊർജമാണ് (Zero point energy). N_1, N_2, N_3, ... എന്നിവ ε_1, ε_2, ε_3, ... എന്നീ ആന്തരഊർജങ്ങൾ ഉള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. E_n എന്ന നിലയുടെ സ്റ്റാറ്റിസ്റ്റിക്കൽ ഭാരം (statistical weight) g_n ആണെങ്കിൽ N_n , $g_n e^{-\varepsilon_n / kT}$ എന്ന ഘടകത്തിനു് ആനുപാതികമായിരിക്കും. അതിനാൽ ആകെയുള്ള തന്മാത്രകളുടെ എണ്ണം N,

$$g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots\ldots = Q_{int} \quad (15.4)$$

എന്നതിനു് ആനുപാതികമായിരിക്കും. Q_{int} -നെ പാർട്ടീഷൻ ഫലനം (partition function) എന്നു വിളിക്കുന്നു.

അതുകൊണ്ടു് $N_n = \frac{N}{Q_{int}} g_n e^{-\varepsilon_n/kT}$ (15.5)

അപ്പോൾ $E_{int}^{\circ} = E_0^{\circ} + \frac{N \sum g_n \varepsilon_n e^{-E_n/kT}}{Q_{int}}$

$$= E_0^{\circ} + NkT^2 \frac{d}{dT}(\log Q_{int}) \quad (15.6)$$

ഒരു മോൾ (mole) വാതകത്തിന്റെ ആകെ താപഉള്ളടക്കം (heat content) അഥവാ എന്താൽപ്പി (enthalpy), H°, ബാഹ്യഊർജത്തിന്റെയും ആന്തരഊർജത്തിന്റെയും ആകെത്തുകയാണു്. അതായതു്,

$$H^{\circ} = PV + E_{tr}^{\circ} + E_{int}^{\circ}$$
$$= RT + \frac{3}{2}RT + RT^2 \frac{d}{dT}(\log Q_{int})$$
$$= \frac{5}{2}RT + E_0^{\circ} + RT^2 \frac{d}{dT}(\log Q_{int}) \quad (15.7)$$

മോളർ താപധാരിത (moler heat capacity) താപനില അനുസരിച്ചു് (സ്ഥിര ആർട്ടത്തിൽ) താപഉള്ളടക്കത്തിന്റെ മാറ്റത്തിന്റെ നിരക്കാണു്. അതായതു്,

$$C_p^{\circ} = \frac{dH^{\circ}}{dT}$$
$$= \tfrac{5}{2}R + R\frac{d}{dT}\left[T^2 \frac{d}{dT}(\log Q_{int})\right] \quad (15.8)$$

സമീകരണം (15.7)ൽ നിന്നു് E_0° എന്ന സ്ഥിര മൂല്യം കൂടാതെയുള്ള താപഉള്ളടക്കവും ($H^{\circ} - E_0^{\circ}$) സമീകരണം (15.8)ൽ നിന്നു് താപധാരിതയും ലഭി

ക്കുന്ന പാർട്ടീഷൻ ഫലനം Q_{int} അറിയാമെങ്കിൽ ഒരു തന്മാത്രീയ വാതകത്തിന്റെ ഏതു താപനിലയിലും ഉള്ള $H_o - E_o°$, $C_p°$ എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങളും പ്രവചിക്കുവാൻ സാധിക്കുന്നു. തന്മാത്രയുടെ സ്റ്റെക്ടത്തിൽ നിന്നും ഊർജസ്തരങ്ങളുടെയും അവയുടെ സാംഖ്യിക ഭാരങ്ങളുടെയും മൂല്യങ്ങളും നിർണയിക്കുവാൻ കഴിഞ്ഞാൽ സമീകരണം (15 4) ഉപയോഗിച്ച് Q_{int} കണക്കാക്കാം.

താപ ഉള്ളടക്കം, താപധാരിത എന്നിവക്കു പുറമെ എൻട്രോപ്പി, സ്വതന്ത്ര ഊർജം എന്നിവ കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു കൂടി സ്റ്റെക്ടോസ്കോപ്പികഡാറ്റ ഉപയോഗിക്കാവുന്നതാണ്. സാംഖ്യിക മെക്കാനിക്സിലുള്ള തത്വങ്ങളിൽ നിന്നും ഒരു മോളം ആദർശ വാതകത്തിന്റെ (ideal gas) എൻട്രോപ്പി $S°$, സ്വതന്ത്ര ഊർജം $F°$, എന്നിവക്കുള്ള സമീകരണങ്ങളും ലഭിക്കുന്നു.

$$S° = S_{tr}° + R \log Q_{int} + RT \frac{d \log Q_{int}}{dT} \qquad (15.9)$$

$$F° = E_o° + \tfrac{5}{2} RT - S_{tr}°T - RT \log Q_{int} \qquad (15.10)$$

ഇവിടെ $S_{tr}°$ എന്നതു് എൻട്രോപ്പിയുടെ സ്ഥാനാന്തരഭാഗം (translational part) ആണു്. തന്മാത്രയുടെ ഭാരം മർദം, താപനില എന്നിവയിൽ നിന്നും ഇതു് കണക്കാക്കിയെടുക്കാം. *

കൃത്യമായി പറഞ്ഞാൽ മേൽകൊടുത്ത സമീകരണങ്ങളും ഒരു ആദർശ വാതകത്തിനു മാത്രമേ ശരിയായിരിക്കുകയുള്ളു. സാധാരണ വാതകങ്ങൾക്കു് താണമർദത്തിൽ അവ ഏറെക്കുറെ ശരിയായിരിക്കും. ഉന്നത മർദത്തിൽ അവയ്ക്കു് സംശോധനം (correction) ആവശ്യമായി വരുന്നു.

ഘൂർണനം, കമ്പനം, ഇലക്ട്രോണിക ചലനം എന്നിവ തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും അവഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ കണക്കുകൂട്ടൽ വളരെ ലഘൂകരിക്കാവുന്നതാണു്. അങ്ങനെയാകുമ്പോൾ ആന്തരപാർട്ടീഷൻ ഫലനം,

$$Q_{int} = Q_r \, Q_v \, Q_e \cdot \qquad (15.11)$$

ഘൂർണനം, കമ്പനം, ഇലക്ട്രോണിക ചലനം എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്ന Q_r, Q_v, Q_e എന്നീ ഫലനങ്ങളുടെ ഗുണനഫലമായിട്ടാണു് Q_{int} പ്രകാശിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നതു് ¶. ഇതിന്റെ ഫലമായി തെർമോഡൈനാമിക്കു് പരിമാണങ്ങളും ഘൂർണനം, കമ്പനം, ഇലക്ട്രോണിക ചലനം എന്നിവയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്ന ടേമുകളുടെ തുകയായിരിക്കും.

ഉത്തേജിത ഇലക്ട്രോണിക സ്തരങ്ങളിൽ സാധാരണ ഗതിയിൽ തന്മാത്രകൾ കാണപ്പെടാത്തതുകൊണ്ടു് Q_e യിൽ ആദ്യ ടേം മാത്രമെ ഉണ്ടായിരിക്കുകയുള്ളു. അതിനാൽ ഇലക്ട്രോണിക സംഭാവന അവഗണിക്കാവുന്നതാണു്. ഘൂർണനത്തിന്റെ

---

* ഉദാഹരണത്തിനു് ഹെഴ്സ്ഫെൽഡ് വാല്യം 2 നോക്കുക.

¶ ന്യൂക്ലിയർ സംഭാവന ഇവിടെ അവഗണിച്ചിരിക്കുന്നു.

കാര്യത്തിൽ J കവാണ്ടം സംഖ്യയായുള്ള ഓരോ ഘൂർണന സ്തരവും $(2J + 1)$ അപഭ്രംശമുള്ളതാണ്.

$$E_J = BJ(J + 1)$$

എന്നുകൂടി കണക്കിലെടുത്താൽ (സമീകരണം 3.16 നോക്കുക),

$$Q_r = 1 + 3e^{-2B\,hc/kT} + 5e^{-6B\,hc/kT} + \ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) E^{-hc\,BJ(J+1)/kT}$$

B ചെറുതായിരിക്കുമ്പോഴും ഉയർന്ന താപനിലയിലും $\sum$ എന്നതിനു പകരം $\int$ ഉപയോഗിക്കാം.

$$\therefore Q_r = \int_0^{\infty} (2J + 1)\, e^{-hc\,BJ(J+1)/kT}$$

$$= \frac{kT}{hcB}\, dJ \qquad (15.12)$$

സമീകരണം (15.7), (15.8) എന്നിവയുപയോഗിച്ച്,

ഘൂർണന താപ ഉള്ളടക്കം (rotational heat content),

$$H_r^{\circ} = RT \qquad (15.13\,a)$$

ഘൂർണന താപധാരിത (rotational heat capacity)

$$C_{pr}^{\circ} = R \qquad (15.13\,b)$$

ഒരു ഹാർമോണിക ദോലകം പരിഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$E = hc\omega\upsilon$$

അപ്പോൾ $Q_\upsilon = 1 + e^{-hc\omega/kT} + e^{-2hc\omega/kT} + \ldots\ldots\ldots$

$$= \frac{1}{1 - e^{-hc\omega/kT}} \qquad (15.14)$$

കമ്പനതാപ ഉള്ളടക്കം, $H_\upsilon^{\circ} = RT^2 \frac{d}{dT} [\log Q_\upsilon]$

$$= \frac{R\,hc}{k} \frac{\omega e^{-\omega\,hc/kT}}{1 - e^{-\omega\,hc/kT}} \qquad (15.15)$$

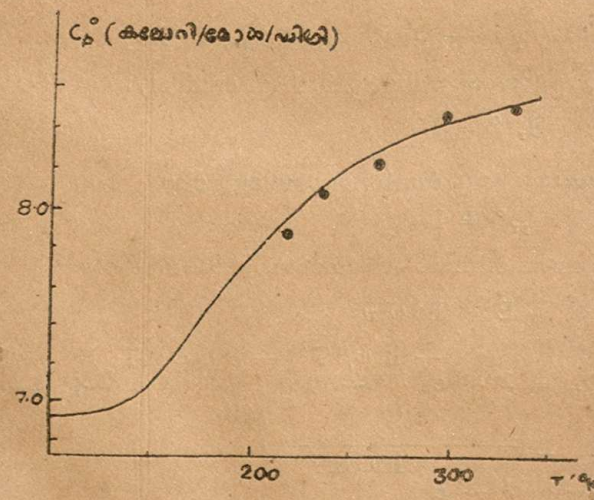
ഇതുപോലെ കമ്പനതാപധാരിത,

$$C_{pv}^{\circ} = R \left(\frac{hc}{kT}\right)^2 \frac{\omega^2 e^{-\omega hc/kT}}{\left(1 - e^{-\omega hc/kT}\right)^2} \qquad (15.16)$$

$\frac{\omega}{T}$ യുടെ പല മൂല്യങ്ങൾക്കുമുള്ള കമ്പന സംഭാവനകളുടെ പട്ടികകൾ പ്രസിദ്ധീകൃതമായിട്ടുണ്ട്.* ഈ പട്ടികകളുപയോഗിച്ച് എൻട്രോപ്പി, സ്വതന്ത്ര ഊർജം തുടങ്ങിയവ ഗണിച്ചെടുക്കാൻ സാധിക്കും.

ബഹുപരമാണു തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിൽ ഈ ഫോർമുലകൾ കൂടുതൽ സങ്കീർണങ്ങളായിരിക്കുമെന്നു പറയേണ്ടതില്ലല്ലോ.

നേരിട്ടുള്ള പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നു ലഭിക്കുന്ന താപധാരിതയും ബാൻഡ് സ്പെക്ട്രത്തെ ആസ്പദമാക്കി കണക്കുകൂട്ടിയെടുക്കുന്ന താപധാരിതയും തമ്മിൽ അളുതാവഹമായ യോജിപ്പുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി പല താപനിലയിലുള്ള



ചിത്രം 15.1

ക്ലോറിന്റെ മോളാർ താപധാരിത. പെറിയ വൃത്തങ്ങൾ താപീയ പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നുമുള്ള മൂല്യം. രേഖ, സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക ഡേറ്റയിൽ നിന്നു കിട്ടുന്ന മൂല്യം.

* ഉദാഹരണം കാണുക കെമസ്ട്രി-ഐറിങ്ങ്, വാൾട്ടർ കിംബൽ (Quantum Chemistry-Eyring, Walter & Kimball) നോക്കുക.

ക്ലോറിന്റെ മോളാർ താപധാരിത 15.1-ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ചെറിയ വൃത്തങ്ങളാൽ സൂചിപ്പിച്ചിട്ടുള്ളതു് താപീയ പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നു് നേരിട്ടു ലഭിച്ചിട്ടുള്ള മൂല്യങ്ങളാണു്. സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിക്കു് ഡാറ്റയിൽ നിന്നും ഗണിച്ചെടുക്കുന്ന താപ പരിമാണങ്ങളുടെ കൃത്യത നേരിട്ടുള്ള പരീക്ഷണങ്ങളിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്ന മൂല്യത്തെ അപേക്ഷിച്ചു് വളരെ കൂടുതലാണു്. കൂടാതെ പരീക്ഷണ സാധ്യമല്ലാത്ത ഉയർന്ന താപനിലകളിൽ ഈ പരിമാണങ്ങളുടെ മൂല്യം സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിയിൽ നിന്നു് മാത്രമെ ലഭ്യമാകയുള്ളു. അസ്ഥിരങ്ങളായ (unstable) CH, OH എന്നീ തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിൽ താപീയ പരീക്ഷണങ്ങളും അസാധ്യം തന്നെയാണു്. എന്നാൽ ഈ തന്മാത്രകളുടെ താപധാരിത തുടങ്ങിയവ സ്പെക്ടോസ്കോപ്പിക്കു് ഡാറ്റാവെച്ചു കൊണ്ടു് പ്രവചിക്കുവാൻ വിഷമമില്ല.

15.2 ബലാങ്കങ്ങൾ

ഒരു തന്മാത്രയിലെ പരമാണുക്കളും തമ്മിൽ രാസബോണ്ടുകളാൽ ബന്ധിച്ചിരിക്കുകയാണല്ലൊ. ഈ രാസബന്ധങ്ങളും തികച്ചും ദൃഢമല്ല. പരമാണുക്കളും സ്വസ്ഥാനങ്ങളിൽ നിന്നു് വ്യതിചലിച്ചാൽ അവയെ പൂർവ സ്ഥിതിയിലേക്കു തിരിച്ചുകൊണ്ടുവരുന്നതിനായി ഒരു പുനസ്ഥാപന ബലം (restoring force) പ്രവർത്തിക്കുന്നു. പരമാണുക്കളും ഇങ്ങനെ ഭാരമില്ലാത്ത സ്പ്രിങ്ങുകളെ കൊണ്ടു് ബന്ധിപ്പിക്കപ്പെട്ട പിണ്ഡങ്ങളും പോലെയാണു് പ്രവർത്തിക്കുന്നതു്. ഇതിന്റെ ഫലമായാണു് തന്മാത്രയിലെ വിവിധ പരമാണുക്കളും കമ്പന സ്വാതന്ത്ര്യമുണ്ടാകുന്നതു്. ഈ കമ്പനങ്ങളുടെ ആവൃത്തി സ്പ്രിങ്ങുകളുടെ കട്ടിയെയും (അതായതു് രാസബന്ധങ്ങളുടെ ബലത്തെ) പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനത്തെയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കും. ഒരു ദ്വി അണുക തന്മാത്രയുടെ മൗലിക കമ്പനാവൃത്തി താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നു് ലഭിക്കുന്നു.

$$\nu = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ഇവിടെ μ തന്മാത്രയുടെ ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനം $\left(\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$

c = പ്രകാശവേഗം

ν = തരംഗ സംഖ്യ

k = ബലാങ്കം (force constant)

ഇതിൽ നിന്നും $k = \mu . 4\pi^2 c^2 \nu^2$ (15.17)

എന്നു ലഭിക്കുന്നു. അതായതു് മൗലിക കമ്പനാവൃത്തിയും പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനങ്ങളും അറിഞ്ഞിരുന്നാൽ തന്മാത്രയുടെ ബലാങ്കം നിർണയിക്കാം. പരമാണുക്കളും തമ്മിലുള്ള അകലം ഒരു ഏകകം വർധിച്ചാൽ ഉളവാകുന്ന പുനസ്ഥാപന ബലമാണു് k. സാധാരണ, മില്ലിഡൈൻ / Å എന്ന മാത്രയിലാണു് k പ്രകാശിപ്പിക്കാറു്. k യുടെ അളവു് ഒരു രാസബന്ധത്തിന്റെ ബലത്തെക്കുറിച്ചു് നേരിട്ടുള്ള വിവരം തരുന്നു. ഉദാഹരണമായി രണ്ടു കാർബൺ പരമാണുക്കളും തമ്മിൽ ഒറ്റ ബോണ്ടു്,

ഇരട്ട ബോണ്ട്, ത്രികബോണ്ട് എന്നിവയാൽ ബന്ധിപ്പിക്കപ്പെട്ടപ്പോൾ k– ഉടെ അളവിലുണ്ടാകുന്ന മാറ്റം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വിധത്തിലായിരിക്കും:

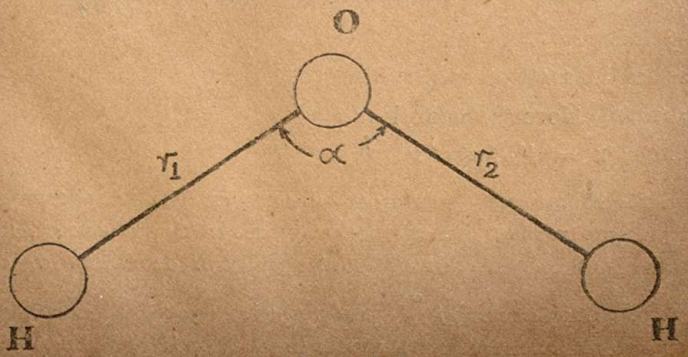
ബോണ്ട്	k (മില്ലിഡൈൻ / Å)
C – C	4.5
C = C	11.0
C ≡ C	15.3

ദ്വി–അണുക തന്മാത്രയുടെ കാര്യത്തിൽ ബോണ്ട് വലിയുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന പ്രതിരോധത്തെ കാണിക്കുന്ന ഒരു ബലാങ്കം (Stretching force constant) മാത്രമേ ആവശ്യമായി വരുന്നുള്ളൂ. ഈ ബലാങ്കം ഉപയോഗിച്ച് പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം

$$2V = Kx^2$$

എന്നെഴുതാം. ബഹ്വണുക തന്മാത്രയെ പരിഗണിക്കുകയാണെങ്കിൽ അവയുടെ കമ്പനങ്ങളും കൂടുതൽ സങ്കീർണമായിരിക്കും. ബോണ്ടുകളും വലിയുന്ന (Stretching) തിനു പുറമേ, ബോണ്ടുകോണുകൾക്ക് മാറ്റമുണ്ടാക്കുന്ന (bending) കമ്പനങ്ങളും ഉണ്ടാകുന്നുണ്ട്. ഇവയെ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ കൂടുതൽ കൂടുതൽ ബൃഹത്തായ ബലക്ഷേത്രങ്ങളും (force fields) കണക്കിലെടുക്കേണ്ടി വരും. ബോണ്ടുവലിയൽ, ബോണ്ടുവളയൽ, ഇവയുടെ അന്യോന്യ പ്രവർത്തനങ്ങളും എന്നിവയെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന ബലാങ്കങ്ങളും ഇവിടെ ആവശ്യമാണ്. N പരമാണുക്കളും ഉള്ള ഒരു തന്മാത്രയ്ക്ക് ആകെയുള്ള നോർമൽ കമ്പനങ്ങളും (3N – 6) ആണല്ലോ. (രേഖീയ തന്മാത്രകൾക്ക് 3N – 5) ഈ നോർമൽ ആവൃത്തികളും മാത്രമുപയോഗിച്ച് എല്ലാ ബലാങ്കങ്ങളേയും നിർധാരണം ചെയ്യുക സാധ്യമല്ല. അതുകൊണ്ട് നിർധാരണത്തിന്റെ സൗകര്യത്തിനായി ചില ഏകദേശനങ്ങളും (approximations) ആവശ്യമായിവരുന്നു. തന്മാത്രയുടെ ജ്യാമിതി, പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനം, കമ്പന ആവൃത്തികളും എന്നിവ ഉപയോഗിച്ച് ബലാങ്കങ്ങളും കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനുള്ള മാർഗങ്ങളും ആവിഷ്കരിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്.

ബഹ്വണുക തന്മാത്രകൾക്ക് പല വിധത്തിലുള്ള ബലക്ഷേത്രങ്ങളും നിർദ്ദേശിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. അവയിൽ സരളമായ ഒന്നാണ് വാലൻസ് ബലങ്ങളും (Valence



ചിത്രം 15.2
ജലതന്മാത്രയുടെ ആന്തര നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളും

forces). ബോണ്ടുവലിയൽ, ബോണ്ടുവളയൽ എന്നിവയുള്ള ബലാങ്കങ്ങളും ഇതിൽ കണക്കിലെടുത്തിരിക്കുന്നു.

ജലത്തെപ്പോലുള്ള XY_2 തന്മാത്രയ്ക്ക് (ചിത്രം 15.2) വാലൻസ് ബലക്ഷേത്രമുപയോഗിക്കുമ്പോൾ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം താഴെ പറയും പ്രകാരമായിരിക്കും.

$$2V = f_r \left[(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_1)^2 \right] + f_\alpha (\Delta\alpha)^2 \qquad (15.18)$$

f_r, f_α എന്നിവ ബോണ്ടുവലിയൽ, ബോണ്ടുവളയൽ ബലാങ്കങ്ങളാണ്. Δr_1, Δr_2 എന്നിവ ബോണ്ട് ദൈർഘ്യത്തിലുണ്ടാകുന്ന മാറ്റവും $\Delta\alpha$ ബോണ്ട് കോണിന്റെ മാറ്റവും സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ജലത്തിന് $f_r = 7.76$ md/Å –ഉം $f_\alpha = 0.69$ md/Å–ഉം ആണ് കണക്കാക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള മൂല്യങ്ങൾ.

വാലൻസ് ബലങ്ങളുപയോഗിച്ച് കമ്പന ആവൃത്തി കണക്കാക്കിയാൽ പരീക്ഷണലഭ്യമായ ആവൃത്തികളുമായുള്ള യോജിപ്പ് പലപ്പോഴും തൃപ്തികരമല്ലെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. കൂടുതൽ ബലാങ്കങ്ങളെ ഉൾക്കൊള്ളിച്ചു കൊണ്ടുള്ള ജനറൽ വാലൻസ് ബലക്ഷേത്രം (general valance force field) ഈ ന്യൂനത പരിഹരിക്കുന്നുണ്ട്. ഇവിടെ ബോണ്ടുവലിയലുകൾ തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യപ്രവർത്തനം, വലിയലും വളയലും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യപ്രവർത്തനം എന്നിവ കൂടി കൂടുതലായി ഉൾക്കൊള്ളിച്ചിരിക്കുന്നു. ജലത്തിന്റെ കാര്യത്തിൽ ജനറൽ വാലൻസ് ബലക്ഷേത്രം ഉപയോഗിച്ചാൽ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം

$$2V = f_r \left[(\Delta r_1)^2 + (\Delta_2)^2 \right] + f_\alpha (\Delta\alpha)^2 + 2f_{rr} (\Delta r_1)(\Delta r_2)$$
$$+ 2 f_{r\alpha} (\Delta r_1 + \Delta r_2)(\Delta\alpha) \qquad (15.19)$$

ആവൃത്തി ഡാറ്റാ മാത്രമുപയോഗിച്ച് ഇവയിൽ എല്ലാ ബലാങ്കങ്ങളും നിർണയിക്കുവാൻ സാധ്യമല്ല. രാസബന്ധങ്ങളില്ലാത്ത ദൂരങ്ങളിൽ കൂടി (non bonded distance) ഉള്ള പരമാണുക്കളുടെ വികർഷണം കൂടി കണക്കിലെടുത്ത് യൂറെ (Urey), ബ്രാഡ്ലി (Bradley) എന്നിവർ ബലക്ഷേത്രങ്ങൾ നിർദേശിച്ചിട്ടുണ്ട്. അവ കൂടുതൽ സങ്കീർണമാകയാൽ ഇവിടെ വിവരിക്കുന്നില്ല.

ബലാങ്കങ്ങളുടെ പഠനം പലതു കൊണ്ടും പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നതാണ്. ഒരു തന്മാത്രയിലെ ബലാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യങ്ങളും വിവിധ തന്മാത്രകളിലെ ഒരേ ഗ്രൂപ്പുകളിലുള്ള ബലാങ്കങ്ങളുടെ താരതമ്യവും പരമാണുക്കൾ തമ്മിലുള്ള ബന്ധങ്ങളിലേക്ക് വെളിച്ചം വീശുന്നു. മറ്റൊരു വിധത്തിൽ പറഞ്ഞാൽ പരമാണുക്കളുടെ ഇലക്ട്രോണിക ഘടനയെക്കുറിച്ച് നേരിട്ട് വിവരം നൽകാൻ ബലാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യങ്ങൾ പര്യാപ്തമാണ്. തന്മാത്രകളിലെ ബോണ്ട്–ഊർജം, ബോണ്ട് ദൈർഘ്യം, ബോണ്ട്–ഓർഡർ എന്നിവയും ബലാങ്കങ്ങളും തമ്മിൽ ബന്ധപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. ബോണ്ട് നീളവും ബലാങ്കവും തമ്മിൽ

$$f = \frac{A}{(r_e - B)^3} \qquad (15.20)$$

എന്നൊരു ബന്ധമുള്ളതായി ബാഡ്ജർ (Badjer) കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഇവിടെ A, B എന്നിവ സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും r_e സമതുലനാവസ്ഥയിലെ ബോണ്ട്—ദൈർഘ്യവുമാണ്.

ബഹു അണുക തന്മാത്രകൾക്കും കൂടി തൃപ്തികരമായ വിധത്തിൽ

$$f = 1.67\ N \left(\frac{\chi_A \chi_B}{r^2} \right)^{3/4} + 0.30 \qquad (15.20)$$

എന്ന മറ്റൊരു ബന്ധം ഗോർഡി (Gordy) നിർദ്ദേശിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവിടെ χ_A, χ_B എന്നിവ A, B അണുക്കളുടെ ഏലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റികളും (electronegativities), r ബോണ്ട് ദൈർഘ്യവും, N ബോണ്ട് ഓർഡറുമാണ്. ബോണ്ട് ഓർഡർ ബലാങ്കത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 എന്നീ തന്മാത്രകളിൽ കാർബൺ അണുക്കളുടെ ഇടക്കുള്ള ബലാങ്കങ്ങൾ യഥാക്രമം 4.5, 11.0, 15.3 md / Å ആണ്. ഇതിൽ നിന്ന് അവയുടെ ബോണ്ട് ഓർഡറുകൾ ഏകദേശം 1, 2, 3 ആണെന്നൂഹിക്കാം. അതായത് C_2H_6 തന്മാത്രയിൽ C — C, C_2H_4 ൽ C = C, C_2H_2 ൽ C ≡ C എന്നീ ബന്ധങ്ങളായിരിക്കും ഉള്ളത്.

ഒരു ബോണ്ടിന്റെ ബലാങ്കം രണ്ടു വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രകളിൽ തുല്യമായി കിട്ടുന്നു എന്നിരിക്കട്ടെ. ഈ രണ്ടു തന്മാത്രകളിലും ബോണ്ടിന്റെ ഇലക്ട്രോണിക ഘടന തുല്യമായിരിക്കുമെന്നതിനു ഒരു തെളിവായി ഇതു കണക്കാക്കാം. മറിച്ച് തുല്യ സാഹചര്യത്തിലുള്ള ഒരു ബോണ്ടിനു വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രകളിൽ ഒരേ ബലാങ്കമുണ്ടാകണം. ഉദാഹരണത്തിനു C — H ബലാങ്കം മിക്ക തന്മാത്രകളിലും ഏകദേശം അടുത്തടുത്തായിരിക്കും. HCN, C_2H_2, C_2H_4 എന്നീ തന്മാത്രകളിൽ ഇതു ഏതാണ്ട് 5.85 മി ഡൈ / Å ആണ്. HCN, ClCN, $BrCN$, ICN, $(CN)_2$ എന്നീ തന്മാത്രകളിൽ C ≡ N ബലാങ്കം ഏകദേശം 17 മി ഡൈ / Å ആണെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു.

സൂക്ഷ്മമായ വിശകലനത്തിൽ ബലാങ്കങ്ങളുടെ മൂല്യത്തിന്റെ നിശ്ചലത (invariance) അത്ര കൃത്യമായി നിലനിൽക്കുന്ന ഒന്നല്ലെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. C—H വലിയൽ ബലാങ്കം. C_2H_4, H_2CO എന്നീ തന്മാത്രകളിൽ 5.28 മി ഡൈ / Å ആണ്. ഈ തന്മാത്രകളിൽ C — H നു അടുത്തായി ഇരട്ട ബോണ്ടുകളുണ്ട്. ഒറ്റ ബോണ്ടുകളുടെ സാമീപ്യമുള്ള C_2H_6 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിൽ ഇതിന്റെ മൂല്യം 4.79 മി ഡൈ / Å ആണ് (പട്ടിക I നോക്കുക). സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകളിലാകട്ടെ C — H വലിയൽ ബലാങ്കം 4.09 മാത്രമെയുള്ളു. ഇങ്ങിനെ ബലാങ്കമൂല്യം ചുറ്റുപാടുകളെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. മേൽ കൊടുത്തവയിൽ നിന്നും ബലാങ്കങ്ങൾക്ക് തന്മാത്രാഘടനയുമായുള്ള അടുത്ത ബന്ധം വ്യക്തമാകുന്നല്ലൊ. സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക ഡാറ്റയുടെ ഒരു സുപ്രധാന ഉപയോഗം ബലാങ്കം നിർണയം വഴിയുള്ള തന്മാത്രാഘടനയുടെ പഠനമാണ്.

പട്ടിക 1

ബോണ്ട്	വലിയൽ ബലാങ്കം മില്ലിഡൈൻ/Å	ബോണ്ട്	വലിയൽ ബലാങ്കം മില്ലിഡൈൻ/Å	ബോണ്ടുകൾക്കിടക്കുള്ള കോൺ	വളയൽ ബലാങ്കം മില്ലിഡൈൻ/Å
≡C–H	5.85	=C=O	15.5	≡C–H	0.245
\ / =C–H	5.1	\ / C=O	12.1	=C(H)(H)	0.35
\ / —C–H / \	4.79	C=O	18.53	–C(H)(H)–H	0.54
C–H (റാഡിക്കൽ)	4.09	=C=S	7.5	C=C(H)–H	0.60
–C≡C–	15.59	–O–H	7.66	C(H)(H)–C–H	0.64
\ / C=C / \	9.6	—N–H	6.35	C–C≡	0.181
\ / —C–C≡ / \	5.18	—C–F	5.96	C=C(H)–	1.750
—C(\ /)C— / \	4.50	—C–Cl	3.64	F–C(H)–	0.89
–C≡N	17.73	—C–Br	13.13	Cl–C(H)–	0.68
		—C–I	2.65	Br–C(H)–	0.60

15.3 കമ്പന വിസ്തൃതി

കണക്കു കൂട്ടലുകളുടെ സൗകര്യത്തിനായി തന്മാത്രകളുടെ ദൃഢമാതൃകകളാണ് (rigid models) നാം സാധാരണയായി പരിഗണിക്കുക. പക്ഷേ യഥാർഥ തന്മാത്ര

ഒരിക്കലും ദൃഢമല്ല. തന്മാത്രകളിലെ പരമാണുക്കൾ അവിരാമമായി കമ്പനം ചെയ്തുകൊണ്ടിരിക്കുകയാണ്. അതുകൊണ്ട് അദൃഢ മാതൃകകളാണ് (non rigid models) പരിഗണിക്കുന്നതെങ്കിൽ അവയുടെ വിവരണം പൂർണമാകുന്നതിനു പരമാണുക്കളുടെ

പട്ടിക 2

വിസ്തൃതിവർഗ ശരാശരിയുടെ വർഗമൂലം (Root mean square amplitudes) $<(\Delta Z)^2>^{1/2}$. ചില അഭിലക്ഷണീയ മൂല്യങ്ങളും (Characteristic values)

Å . (T = 298° K)

ബോണ്ട്	തന്മാത്ര	$<(\Delta Z)^2>^{1/2}$
C — C	$C_4 N_2$	0.042
C = C	$C_2 H_4$	0.040
C ≡ C	$C_4 N_2$	0.037
C — H	$C_2 H_4$	0.077
C — D	$C_2 D_4$	0.069
C — F	$C_2 F_4$	0.043
C — Cl	$C_2 Cl_4$	0.049
C — B_r	$C_2 B_{r\ 4}$	0.051
C — I	$C_2 I_4$	0.056
O — H	$H_2 O_2$	0.069
O — D	$D_2 O_2$	0.059
S — H	$H_2 S_2$	0.082
P — Cl	PCl_3	0.050
N — F	NF_3	0.048
N — H	NH_3	0.079
N — D	ND_3	0.067
C ≡ N	$C_2 N_2$	0.035

ഈ കമ്പനത്തിന്റെ ഒരളവുകൂടി കൊടുക്കേണ്ടതുണ്ട്. പരമാണുക്കളുടെ സമതുലന സ്ഥാനത്തെ ആധാരമാക്കി അവയുടെ കമ്പന വിസ്തൃതിയുടെ ശരാശരിവർഗമോ (mean square amplitude) അല്ലെങ്കിൽ ഇതിന്റെ വർഗമോ (root mean square amplitude ചുരുക്കിപ്പറയുമ്പോൾ mean amplitude) ആണ് ഇതിലേക്ക് ഉപകരിക്കുക. മേൽപറഞ്ഞ പരിമാണങ്ങൾ ലഭിക്കുന്നതിന് രണ്ടു പദ്ധതികളുണ്ട്. ഇലക്ട്രോൺ ഡിഫ്രാക്ഷൻ പരീക്ഷണങ്ങളാണ് ഒന്ന്. സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക മാർഗമുപയോഗിച്ച് ഇവ കണക്കു കൂട്ടുക എന്നതാണ് രണ്ടാമത്തെത്. ഇലക്ട്രോൺ ഡിഫ്രാക്ഷൻ വർഗത്തെ അപേക്ഷിച്ച് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക രീതിക്ക് കൃത്യത വളരെ കൂടുമെന്നൊരു മെച്ചമുണ്ട്. തന്മാത്രകളുടെ നോർമൽ ആവൃത്തികളും അവയുടെ ജ്യാമിതിയും പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനവും ഉപയോഗിച്ച് കമ്പനങ്ങളുടെ വിസ്തൃതിയുടെ വർഗത്തിന്റെ ശരാശരി (mean square amplitude) കാണുന്നതിനുള്ള രീതി സിവിൻ (Cyvin) തുടങ്ങിയവർ ആവിഷ്കരിച്ചിട്ടുണ്ട്.

രാസബോണ്ടുകളുടെ വിസ്തൃതിവർഗ ശരാശരിക്ക് ചില അഭിലക്ഷണീയ മൂല്യങ്ങളുണ്ടെന്നു (characteristic values) കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് മിക്ക തന്മാത്രകളിലും C = C രാസബോണ്ടിന്റെ വിസ്തൃതിവർഗ ശരാശരി 0.00155 $Å^2$ നു് അടുത്തായിരിക്കും. ഈ അഭിലക്ഷണീയ മൂല്യങ്ങളിൽ നിന്നുള്ള ചെറിയ വ്യതിയാനങ്ങൾ പരിതസ്ഥിതികളിലുള്ള മാറ്റങ്ങൾ കൊണ്ടുണ്ടാകുന്നതാണെന്നു കരുതാം. ബലാങ്ക മൂല്യങ്ങളെപ്പോലെ ശരാശരി വിസ്തൃതി വർഗങ്ങളുടെ മൂല്യങ്ങളും തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോണിക് ഘടനയിലേക്ക് വെളിച്ചം വീശുന്നതിനുപകരിക്കും. ചില രാസബോണ്ടുകളുടെ വിസ്തൃതി വർഗ ശരാശരിയുടെ അഭിലക്ഷണീയ മൂല്യങ്ങൾ II-ാം പട്ടികയിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. പൊതുവായി പറഞ്ഞാൽ പരമാണുക്കളുടെ ദ്രവ്യമാനം, ബോണ്ടുകളുടെ ബലാങ്കം എന്നിവ വർധിക്കുന്നതോടൊപ്പം വിസ്തൃതി വർഗ ശരാശരിയുടെ മൂല്യം കുറയുന്നതായി കാണാം.

15.4 ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണ അവകലജം

$_i$th നോർമൽ കമ്പനം കൊണ്ടുണ്ടാകുന്ന ഇൻഫ്രാറെഡ് രേഖയുടെ കേവലതീവ്രത (absolute intensity)

$$A_i = \frac{N\pi}{3c^2}\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i}\right)^2 \text{ (സെ മീ)}^2 \text{ / തന്മാത്ര} \qquad (15.21)$$

എന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്നു. (അധ്യായം 6 നോക്കുക).

ഇവിടെ N = അവഗാഡ്രോ സംഖ്യ

c = പ്രകാശവേഗത

$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial \theta_i}$ = $_i$th നോർമൽ നിർദ്ദേശാങ്കത്തെ ആധാരമാക്കി ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ അവകലജം (dipole moment derivative w. r. t. the $_i$th normal coordinate). തന്മാത്രയുടെ ബലക്ഷേത്രത്തിന്റെ (force field) അറിഞ്ഞിരു

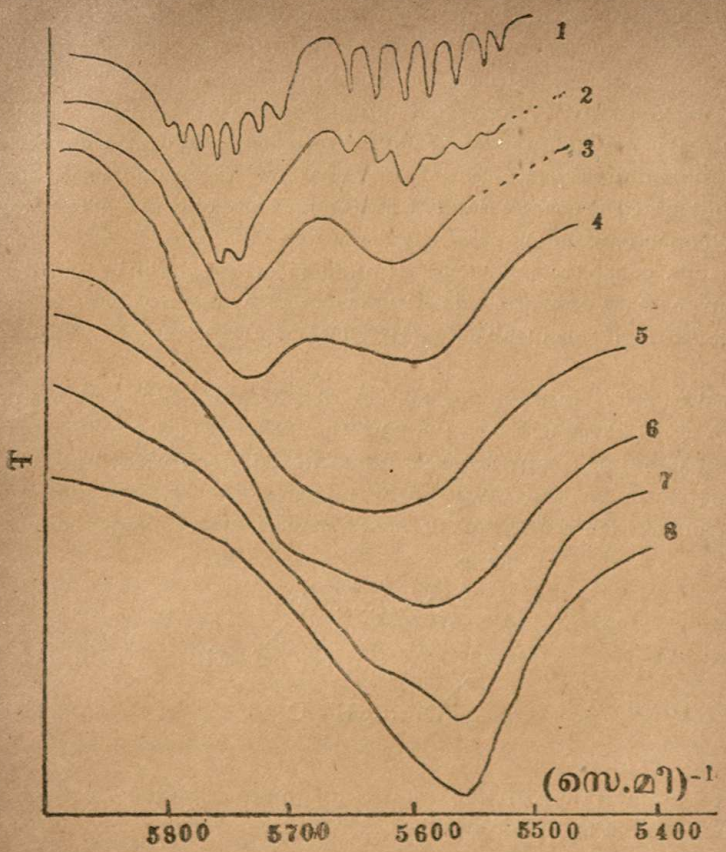
ന്നാൽ നോർമൽ നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളും (θ_i) ആന്തരനിർദ്ദേശാങ്കങ്ങളും (r_α) തമ്മിലുള്ള ബന്ധം കണ്ടുപിടിക്കാവുന്നതും $\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial r_\alpha}$ തുടങ്ങിയ അവകലജങ്ങളും കണക്കാക്കാവുന്നതും ആണ്. ഈ മൂല്യങ്ങളും തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോണിക്ക് ഘടനയുടെ വ്യാഖ്യാനത്തിനു് സഹായകങ്ങളാണു്. കേവലതീവ്രത പരീക്ഷണപരമായി കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു് വിൽസൺ, വെൽസ് (Willson, Wells) തുടങ്ങിയവർ ചില ബാഹ്യഗണനസമ്പ്രദായങ്ങളും (extrapolation methods) നിർദ്ദേശിച്ചിട്ടുണ്ടു്. സമീകരണം (15.21) ബാഷ്പാവസ്ഥയിലുള്ള തന്മാത്രകൾക്കു മാത്രമേ ബാധകമായിരിക്കുകയുള്ളു. ദ്രവകാവസ്ഥയിലും ഖരാവസ്ഥയിലും തന്മാത്രകളും തമ്മിലുള്ള അന്യോന്യക്രിയ മൂലം കേവലതീവ്രതകൾ സാരമായ വ്യത്യാസം വരുന്നു.

15.5 ദ്രാവകാവസ്ഥയുടേയും ഖരാവസ്ഥയുടേയും സ്വഭാവം

ദ്രവ്യത്തിന്റെ ഖരം, ദ്രവം, വാതകം എന്നീ മൂന്നവസ്ഥകളും സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാര്യമായ വ്യത്യാസങ്ങളുണ്ടാക്കുന്നുണ്ടു്. ഒരു വസ്തു വാതകാവസ്ഥയിൽ നിന്നു് ദ്രവം, ഖരം എന്നീ അവസ്ഥകളിലേയ്ക്കു നീങ്ങുമ്പോഴും തദ്വിപരീതമായി അതിന്റെ സ്പെക്ട്രത്തിനുണ്ടാകുന്ന മാറ്റം നിരീക്ഷിച്ചാൽ ദ്രവ ഖരാവസ്ഥകളേക്കുറിച്ചും, ഈ അവസ്ഥകളിൽ സംജാതമാകുന്ന അന്തരാതന്മാത്രിക ബലങ്ങളെ (inter molecular forces) കുറിച്ചും പഠിക്കാൻ സാധിക്കും. ഒരു വാതകത്തിന്റെ മർദ്ദം വർദ്ധിക്കുന്നതോടൊപ്പം തന്മാത്രകളും തമ്മിലുള്ള സംഘട്ടനങ്ങളും വർദ്ധിക്കുന്നു. കൂടാതെ ശരാശരി സ്വതന്ത്രപഥം (mean free path) കുറയുന്നതുകൊണ്ടു് തന്മാത്രകളും തമ്മിലുള്ള പ്രതിപ്രവർത്തനങ്ങളും കൂടുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി ഇൻഫ്രാറെഡ്, രാമൻ രേഖകളുടെ സൂക്ഷ്മഘടന നഷ്ടപ്പെടുകയും അവയുടെ വീതി കൂടിക്കൂടി വരികയും ചെയ്യും. ദ്രവകങ്ങളിൽ സാധാരണമായി ഇൻഫ്രാറെഡ്, രാമൻ രേഖകൾക്കു് ഘൂർണനസൂക്ഷ്മഘടന കാണപ്പെടുന്നില്ല. ഹൈഡ്രജൻ ഇതിനു് എടുത്തു പറയത്തക്ക ഒരപവാദമാണു്. ദ്രവഹൈഡ്രജനു് പരിപൂർണമായും വിഭേദിക്കപ്പെട്ട ഘൂർണന രാമൻ രേഖകളും കാണപ്പെടുന്നുണ്ടു്. നേർത്ത ലായനികളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിലും ഘൂർണന സൂക്ഷ്മഘടന കാണാം (ഉദാഹരണമായി NH_3—ഉടെ ജലലായനി).

ദ്രാവസ്ഥയിൽ സ്പെക്ട്രത്തിനു് സൂക്ഷ്മഘടന നഷ്ടപ്പെടുമെന്നു സൂചിപ്പിച്ചുവല്ലോ. പക്ഷേ ദ്രാവസ്ഥയിലെ സ്പെക്ട്രം സൂക്ഷ്മഘടന നഷ്ടപ്പെട്ട വാതകാവസ്ഥയിലെ സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ ഒരു പകർപ്പല്ല. ദ്രാവസ്ഥയിൽ സ്പെക്ട്രത്തിന്റെ തീവ്രതാവിതരണത്തിനു് അപ്പാടെ മാറ്റം സംഭവിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി HCl സ്പെക്ട്രം തന്നെ എടുക്കാം. വിവിധ മർദ്ദങ്ങളിലും താപനിലയിലും HCl വാതകത്തിന്റേയും ദ്രവകത്തിന്റേയും 1.76 μ—വിലുള്ള ഒരു അധിസ്വര ബാൻഡിന്റെ മാറ്റം 15.3—ാം ചിത്രത്തിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.

സാധാരണ മർദ്ദത്തിൽ വാതകത്തിന്റെ ഇൻഫ്രാറെഡ് ബാൻഡിനു് P, R ശാഖകളും നടുക്കു് ശൂന്യരേഖയും ഉണ്ടു്. മർദ്ദം വർദ്ധിക്കുന്തോറും ഘൂർണന ഘടന ഇല്ലാതാവുകയും രണ്ടു മാക്സിമങ്ങളും ഉണ്ടാവുകയും ചെയ്യും. പക്ഷേ ദ്രവകാവസ്ഥയിൽ ഒരു

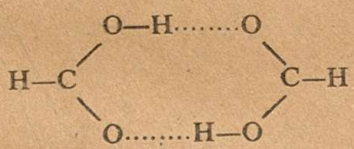


ചിത്രം 15.3

പല മർദത്തിലും താപനിലയിലും ഉള്ള HCl തന്മാത്രയുടെ 1.76 μ–ഡിലെ ഒന്നാം അധിസ്വര ബാൻഡ്. 1 മുതൽ 4 വരെയുള്ള ലേഖകം 1,21,45,78 അന്തരീക്ഷ മർദത്തിലെ വാതകം 5–ാംലേഖ ക്രാന്തിക മർദത്തിനുപരിയുള്ള വാതകം 6,7,8 ലേഖകം യഥാക്രമം 44°–25°–43° C–യിൽ ഉള്ളവാതകം

തീവ്രതാ മാക്സിമം മാത്രമേയുള്ള. ഇതുപോലെ ബെൻസീനു് വാതകാവസ്ഥയിൽ 3 മാക്സിമങ്ങളുണ്ടാകുമെങ്കിലും ദ്രാവകാവസ്ഥയിൽ ഒന്നു മാത്രമായി ചുരുങ്ങുന്നു. ദ്രാവകങ്ങളുടെ രാമൻ സ്പെക്ടത്തിൽ റെയ്ലി രേഖക്കിരുവശത്തും പക്ഷങ്ങൾ (wing) ഉണ്ടാകാറുണ്ടു്. പക്ഷേ ഇവക്കു തീവ്രതാ മാക്സിമങ്ങൾ കാണാറില്ല. വശങ്ങളിലേക്കു പോകുന്തോറും പക്ഷങ്ങളുടെ തീവ്രത ക്രമമായി കുറഞ്ഞുവരുന്നു. നാഫ്തലീൻ (Naphtlalene) ആന്ത്രാസീൻ (Anthracene) തുടങ്ങിയ ഓർഗാനിക് വസ്തുക്കളുടെ

ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള രാമൻ സ്പെക്ട്രത്തിൽ പക്ഷങ്ങൾക്കുപകരം വളരെ താണ ആവൃത്തിയിലുള്ള രേഖകൾ കാണാറുണ്ട്. ഇവ ക്രിസ്റ്റലുകളുടെ ലാറ്റിസിന്റെ (lattice) കമ്പനം മൂലമുണ്ടാകുന്നതാണെന്ന് സി. എസ്. വെങ്കടേശ്വരൻ കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. അവസ്ഥാ ഭേദമനുസരിച്ച് തന്മാത്രകളുടെ കമ്പന ആവൃത്തികൾക്ക് വലിയ മാറ്റങ്ങൾ ഉണ്ടാകാറുണ്ട്. ചിലയവസരങ്ങളിൽ വാതകങ്ങളിൽ കാണാത്ത രേഖകൾ ഖരദ്രവാവസ്ഥകളിൽ കാണുന്നു. വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ആവൃത്തിയെ അപേക്ഷിച്ച് 5% വരെ ഖരദ്രവാവസ്ഥകളിൽ കമ്പന ആവൃത്തികൾ കുറയാറുണ്ട്, കിർക്ക്വുഡ് (kirkwood) തുടങ്ങിയവർ ഈ മാറ്റം പദാർത്ഥത്തിന്റെ ഡയലക്ട്രിക് സ്ഥിരാങ്കത്തെ (dielectric constant) ആശ്രയിച്ചിരിക്കുമെന്നു കാണിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടിംഗ്, പോളിമറൈസേഷൻ (polomerization) എന്നീ പ്രതിഭാസങ്ങൾ കൊണ്ടാണ് പുതിയ രേഖകൾ പ്രത്യക്ഷപ്പെടുന്നതെന്നു കണ്ടിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണത്തിന് ഫോർമിക് ആസിഡിനു (HCOOH) ബാഷ്പാവസ്ഥയിൽ $\nu_{O-H} = 3570$ (സെ മീ)$^{-1}$ ആണ്. താഴ്ന്ന താപനിലയിൽ ഈ രേഖ കാണപ്പെടുന്നില്ല. പകരം 3080 (സെ മീ)$^{-1}$ ൽ ഒരു പുതിയ ബാൻഡ് കാണപ്പെടുന്നു. ദ്രവാവസ്ഥയിൽ ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടിംഗ് മൂലം ഡൈമർ രൂപവൽക്കരണം (dimer formation) സംഭവിക്കുകയും O–H കമ്പനത്തിന്റെ ആവൃത്തി വളരെ താഴ്ന്നു പോകുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇതു മൂലമുണ്ടാകുന്ന ഫോർമിക് ആസിഡിന്റെ ഘടന താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ഹൈഡ്രജൻ ബോണ്ടിംഗ്, വിലായക പ്രഭാവം തുടങ്ങിയവയുടെ പഠനങ്ങൾക്ക് ഇൻഫ്രാറെഡ്, രാമൻ രീതികളും വളരെ പ്രയോജനപ്പെട്ടവയാണ്.

15.5 അസ്ട്രോഫിസിക്സിലെ ഉപയോഗങ്ങൾ

വാനശാസ്ത്രത്തിനു ടെലസ്കോപ്പിനേക്കാൾ ഏറെ സംഭാവന നൽകിയിരിക്കുന്നതു സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പാണെന്നു ന്യായമായും കരുതാം. സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിന്റെ സഹായമില്ലാതിരുന്നുവെങ്കിൽ അത്യന്ത വിദൂരതയിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന നക്ഷത്രങ്ങളുടേയും ഗ്രഹങ്ങളുടേയും രഹസ്യങ്ങൾ ഇന്നും അറിയപ്പെടാതെ ശേഷിക്കുമായിരുന്നു. ഈ രംഗത്തു മനുഷ്യനു നേടാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുള്ള വിജ്ഞാനമത്രയും ടെലസ്കോപ്പും സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പും ഒരുമിച്ചുപയോഗിക്കുന്നതിലുണ്ടായ വിജയത്തെയാണ് കാണിക്കുന്നതു്. വാനശാസ്ത്രത്തിൽ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി വഹിക്കുന്ന പങ്കിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന ചില ഉദാഹരണങ്ങൾ മാത്രം ഇവിടെ പരാമർശിക്കാം.

1. ഡോപ്ലർ തത്വം ഉപയോഗിച്ച് നക്ഷത്രങ്ങളുടേയും നെബുലകളുടേയും പ്രവേഗം കണ്ടുപിടിക്കൽ

ഡോപ്ലർ തത്വമനുസരിച്ച് ഒരു പ്രകാശ സ്രോതസ്സ് നിരീക്ഷകനിൽ നിന്നും അകന്നു പോകുമ്പോൾ ഉണ്ടാകുന്ന തരംഗ ദൈർഘ്യമാറ്റം $\Delta\lambda$ താഴെ കാണിച്ചിരിക്കുന്ന സമീകരണത്തിൽ നിന്നും ലഭിക്കുന്നു.

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda v}{C} \qquad (15.22)$$

ഇവിടെ λ = സ്പെക്ട്ര രേഖയുടെ തരംഗ ദൈർഘ്യം
v = സ്രോതസ്സിന്റെ പ്രവേഗം
C = പ്രകാശ പ്രവേഗം

ഇതിൽനിന്ന് ഒരു സ്പെക്ട്ര രേഖക്കുണ്ടാകുന്ന ഡോപ്ലർമീക്കം അറിയാമെങ്കിൽ സ്രോതസ്സിന്റെ പ്രവേഗം കണ്ടുപിടിക്കാമല്ലോ. നക്ഷത്രങ്ങളുടേയും നെബുലകളുടേയും പ്രവേഗം കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു ഈ മാർഗമാണുപയോഗിക്കുന്നത്. ടെലസ്കോപ്പിനോടനുബന്ധിച്ചു ഘടിപ്പിച്ചിട്ടുള്ള സ്പെക്ട്രോഗ്രാഫുകളിൽ ഇവയുടെ സ്പെക്ട്രം രേഖപ്പെടുത്തുന്നു. പരീക്ഷണശാലയിൽ കൃത്യമായി അളക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള ചില സ്പെക്ട്ര രേഖകളും (ഉദാഹരണം ഹൈഡ്രജന്റെ H_α, Na–യുടെ D രേഖകൾ) ഉണ്ടാകുന്ന സ്ഥാനമാറ്റം അളന്നാൽ ഇവയുടെ പ്രവേഗം കണക്കാക്കാം. പ്രകാശ സ്രോതസ്സ് നിരീക്ഷകനിൽ നിന്നകന്നു പോകുന്തോറും സ്പെക്ട്രരേഖകൾ ചുവപ്പു വശത്തേക്കും അടുത്തു വരുന്തോറും വയലറ്റു വശത്തേക്കും സ്ഥാനമാറ്റമുണ്ടാകുന്നു. മിക്ക നക്ഷത്രങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിലും ചുവപ്പു നീക്കം (red shift) കാണപ്പെടുന്നതു കൊണ്ട് പ്രപഞ്ചം വികസിക്കുകയാണെന്നു കരുതേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. നക്ഷത്രങ്ങളുടെ അകലം വർദ്ധിക്കുന്തോറും അവയുടെ പ്രവേഗവും വർധിക്കുന്നതായി കണ്ടിരിക്കുന്നു.

ഡോപ്ലർതത്വമുപയോഗിച്ച് ചില ഇരട്ട നക്ഷത്രങ്ങളെ കണ്ടുപിടിച്ചിട്ടുണ്ട്. ഇവ ടെലസ്കോപ്പു മുഖേന ഭേദിക്കുവാൻ സാധിക്കാത്തവയാണ്. ഇവയെ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക് ദ്വന്ദ്വങ്ങൾ (spectroscopic binaries) എന്നു വിളിക്കുന്നു.

2. ഗ്രഹങ്ങളുടെ അന്തരീക്ഷം

സൗരയൂഥത്തിലെ ഗ്രഹങ്ങളെല്ലാം തന്നെ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക പഠനങ്ങൾക്കു വിധേയമാക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. ശുക്രൻ, ചൊവ്വ, വ്യാഴം, ശനി, യുറാനസ്, നെപ്ട്യൂൺ എന്നീ ഗ്രഹങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിൽ അവയുടെ അന്തരീക്ഷങ്ങളുടെ അവശോഷണം മൂലമുണ്ടാകുന്ന അഭിലക്ഷണീയ ബാൻഡുകൾ കാണപ്പെടുന്നു. ശുക്രന്റെ സ്പെക്ട്രം അതിന്റെ അന്തരീക്ഷത്തിൽ ധാരാളം CO_2 ഉള്ളതായി സൂചിപ്പിക്കുന്നുണ്ട്. ചൊവ്വയുടെ അന്തരീക്ഷത്തിലും CO_2 കാണപ്പെടുന്നുണ്ട്. O_2, H_2O എന്നിവയുടെ ബാൻഡുകൾ കൂടി ചൊവ്വയുടെ സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാണുന്നുണ്ടെങ്കിലും അവ തീരെ കനം കുറഞ്ഞതോതിലേ ഉള്ളൂ എന്നു കരുതേണ്ടിയിരിക്കുന്നു. ഭൂമിയിലുള്ളതിന്റെ ആയിരത്തിലൊരംശം O_2 മാത്രമേ ചൊവ്വയിലുള്ളൂ. വ്യാഴം, ശനി എന്നിവയിൽ മീഥേൻ,

അമോണിയ എന്നിവ ധാരാളമുള്ളതിന്റെ ലക്ഷണങ്ങളും സ്പെക്ട്രത്തിലുണ്ട്. ശനിയുടെ ഏറ്റവും വലിയ ഉപഗ്രഹമായ ടൈറ്റാന് (Titan) മീഥേൻ വാതകത്തിന്റെ ഒരന്തരീക്ഷമുള്ളതായി കണ്ടിരിക്കുന്നു.

3. ഭൗമാന്തരീക്ഷത്തിന്റെ പഠനം

3000 Å നു് താഴെയുള്ള രശ്മികൾക്കു് ഭൂമിയുടെ അന്തരീക്ഷം തികച്ചും അതാര്യമാണു്. ഭൂമിക്കു മുകളിൽ 20–30 കി മീ ഉയരത്തിൽ ഓസോൺ വാതകത്തിന്റെ ഒരാട്ടുള്ളതാണു് ഇതിനു കാരണം. 2200 Å വരെയുള്ള സൂര്യരശ്മികളെ ഓസോൺ അവശോഷണം ചെയ്യുന്നുണ്ടു്. 2200 Å ൽ ആകട്ടെ O_2 യുടെ $^3\Sigma_u^+ \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$ ബാൻഡു കാണപ്പെടുന്നു. 1950 Å യിൽ വീണ്ടും O_2 യുടെ അവശോഷണ ബാൻഡുകളും ഉണ്ടാകുന്നുണ്ടു്. ഇതു് 1300 Å വരെ പരന്നു കിടക്കുന്നു. ഇതിനു താഴെ O_2, N_2 എന്നിവ പരിപൂർണമായും രശ്മികളെ അവശോഷണം ചെയ്യുന്നു. സൂര്യനിൽ നിന്നുമുള്ള മാരകങ്ങളായ അംശാവൈലറ്റ്, X കിരണങ്ങളെ ഇങ്ങിനെ അന്തരീക്ഷം താഴേക്കു കടത്തിവിടാതെ കാക്കുന്നു. അന്തരീക്ഷത്തിലെ നീരാവി CO_2 എന്നിവ ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിൽ ശക്തിയായി അവശോഷണം നടത്തുന്നുണ്ടു്.

സൗരസ്പെക്ട്രത്തിലെ ഈ അവശോഷണങ്ങളും കൂടാതെ അറോറ (aurora), നിശാകാശം (night sky) എന്നിവയുടെ ഉത്സർജന സ്പെക്ട്രങ്ങളും പഠനവിധേയമായിട്ടുണ്ടു്. ഇവ അന്തരീക്ഷത്തിന്റെ മുകളിലെ അട്ടുകളിൽ നിന്നു് ഉത്ഭവിക്കുന്നവയാണു്. ഉപരി അന്തരീക്ഷത്തിലെ സ്ഥിതിഗതികളെക്കുറിച്ചു് വിലയേറിയ വിവരങ്ങളും നൽകാൻ ഈ പഠനങ്ങൾക്കു് സാധിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

15.7 സൂര്യൻ, നക്ഷത്രങ്ങൾ എന്നിവയുടെ പഠനം

പ്രപഞ്ചത്തിന്റെ ഉത്ഭവം പരിണാമം എന്നിവയെക്കുറിച്ചുള്ള സിദ്ധാന്തങ്ങളുടെയും നക്ഷത്രങ്ങളെയും സൂര്യനെയും നിരീക്ഷിച്ചു നേടിയ വിവരങ്ങളെ ആധാരമാക്കിയാണു് നിലകൊള്ളുന്നതു്. ഇവയെക്കുറിച്ചുള്ള വിവരങ്ങളും ലഭിക്കുന്നതിനുള്ള ഏകമാർഗം അവയുടെ സ്പെക്ട്രം പരിശോധിക്കുകയാണു്. നക്ഷത്രങ്ങളുടെ ഉപരിതലത്തിലെ താപനില, രാസപരമായ ചേരുവ, ദ്രവ്യമാനം എന്നിവ അവയുടെ സ്പെക്ട്രത്തിൽ നിന്നും മനസ്സിലാക്കാം. അവയെ തരം തിരിക്കുന്നതിനും സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാണുന്ന സവിശേഷതകളെ ഉപയോഗിക്കുന്നു. നക്ഷത്രങ്ങളുടെ സ്പെക്ട്രത്തിലെ അയണീകൃത പരമാണുക്കളുടെ രേഖകളിൽ നിന്നു് അവയുടെ താപനില കണക്കുകൂട്ടിയെടുക്കാമെന്നു് ഭാരതീയ ശാസ്ത്രജ്ഞനായ മേഘ്നാദ് സാഹ (Meghnad Saha) കാണിച്ചിട്ടുണ്ടു്.

നിരീക്ഷിക്കാൻ എളുപ്പമുള്ളതുകൊണ്ടു് സൂര്യന്റെ സ്പെക്ട്രം ധാരാളം പഠനങ്ങൾക്കു് വിധേയമായിട്ടുണ്ടു്. പലവിധത്തിലുള്ള പരമാണുക്കളും അയണുകളും ഉണ്ടെന്നതിനു പുറമെ വളരെയേറെ തന്മാത്രകളും സൂര്യാന്തരീക്ഷത്തിൽ ഉള്ളതായി

തെളിയിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. CN, CH, C_2, NH, OH, Si H, Mg H, Ti O, CaH, Zr O, YO, AlO എന്നിവയുടെ ബാൻഡുകൾ സൂര്യന്റെ സ്പെക്ട്രത്തിൽ കാണപ്പെടുന്നു.

റഫറൻസ്

1. Molecular Vibrations, Wilson E. B, Deceies J. C. Cross PC. Mc Graw Hill New York 1955
2. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Colthup N. B., Daly L. H., and Wiberley S. E. Academic Press New York 1964
3. Spectra of Diatomic Molecules Herzberg G. D. Van Nostrand Co. New York 1950
4. Infrared and Raman Spectra of polyatomic Molecules Herzberg G. D. Van Nostrand Co. New York 1945
5. Infrared spectroscopy and Molecular structure Mansel Davies (ed) Elsevier Publishing Co. Amsterdam 1963
6. Spectroscopy Vol II Walker S. and Straw H. Science paperbacks. Chapman & Hall Ltd. 1962
7. The Structure of Small Molecules Orville-Thomas. W. J. Elsevier Publishing Co. Amsterdam 1966
8. Chemical Applications of Spectroscopy West W. (ed) Inter Science Publishers New York 1956
9. Molecular Vibrations and Mean Square amplitudes S. J. Cyvin Universitets fortaget Oslo and Elsevier, Amsterdam, 1968

അനുബന്ധം 1

പ്രധാന സ്ഥിരാങ്കങ്ങളും അവയുടെ മൂല്യവും

സ്ഥിരാങ്കം	മൂല്യം	പ്രതീകം
1 ആങ്സ്ട്രോം	10^{-8} സെ മീ	Å
1 മൈക്രോൺ	10^{-4} സെ മീ	μ
പ്രകാശ പ്രവേഗം	2.998×10^{10} സെ മീ / സെ	c
പ്ലാങ്ക് സ്ഥിരാങ്കം	6.626×10^{-27} എർഗ്—സെ	h
പ്ലാങ്ക് സ്ഥിരാങ്കം / 2π	1.054×10^{-27} ,,	$\hbar$
1 e V. യുടെ ഊർജം	1.6019×10^{-12} എർഗ് 23.05 കിലോകലോറി / മോം	—
ഹൈഡ്രജന്റെ ബോർ വ്യാസാർധം	0.529×10^{-8} സെ മീ	a_0
ബോർമാഗ്നറോൺ	0.927×10^{-20} എർഗ്/ഗോസ്	β
ന്യൂക്ലിയർ മാഗ്നറോൺ	0.505×10^{-23} ,,	β_N
സൂക്ഷ്മഘടനാസ്ഥിരാങ്കം	7.297×10^{-3}	α
ഇലക്ട്രോണിന്റെ വിശ്രമദ്രവ്യമാനം	0.911×10^{-27} ഗ്രാം	m
പ്രോട്ടോണിന്റെ ,,	1.6725×10^{-24} ഗ്രാം	M_p
പ്രോട്ടോൺ ചാർജ്	4.803×10^{-10} esu	e
അവഗാഡ്രോസംഖ്യ	6.0225×16^{23} / മോം	N
ബോൾട്സ്മാൻ സംഖ്യ	1.381×10^{-16} എർഗ് / °k	k
റിഡ്ബർഗ്സ്ഥിരാങ്കം	1.0974×10^{5} (സെ മീ)$^{-1}$	R_∞

അനുബന്ധം 2

സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ ഊർജ സ്തരങ്ങൾ

ഒരു സരളാവർത്തകമ്പന കാരിയുടെ ഊർജ സ്തരങ്ങളെപ്പറ്റി മനസ്സിലാക്കുന്നതിനു് അതിന്റെ ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണം നിർധാരണം ചെയ്യേണ്ടി വരുന്നു. ഈ അനുബന്ധത്തിൽ അതിനുള്ള ലഘുവായ ഒരു മാർഗം നിർദേശിക്കുന്നു. ഈ പ്രശ്നം വിശദമായി മനസ്സിലാക്കുവാൻ കാണ്ടം ബലതന്ത്ര ഗ്രന്ഥങ്ങളും നോക്കേണ്ടതാണു്.

സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 \mu c^2 \nu^2 x^2 \qquad (1)$$

ഈ മൂല്യം ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണത്തിൽ ചേർക്കുമ്പോൾ

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} (E - 2\pi^2 \mu c^2 \nu^2 x^2) \psi = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{8\pi^2\mu E}{h^2} = \lambda \qquad (3)$$

$$\frac{4\pi^2\mu C\nu}{h} = \alpha \qquad (4)$$

എന്നു സങ്കൽപിച്ചാൽ 2-ാം സമീകരണം

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2) \psi = 0 \qquad (5)$$

എന്നെഴുതാം. x-ന്റെ മൂല്യം λ-യെ അപേക്ഷിച്ചു് വളരെ കൂടുതലാണെങ്കിൽ

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \alpha^2 x^2 \psi = 0 \qquad (6)$$

6-ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്നു്

$$\psi = e^{\pm \frac{\alpha x^2}{2}} \qquad (7)$$

എന്നു ലഭിക്കുന്നു. x കൂടുമ്പോൾ ψ ക്രമാതീതമായി വർധിക്കുന്നതിനാൽ $\psi = e^{+\frac{\alpha x^2}{2}}$ സ്വീകാര്യമായിരിക്കയില്ല. അതിനാൽ

$$\psi = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \qquad (8)$$

x–ന്റെ ഏതു മൂല്യത്തിനും ബാധകമാക്കാവുന്ന ഒരു നിർധാരണം കണ്ടുപിടിക്കണമെങ്കിൽ $e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ എന്ന ടേമിനെ, x-ന്റെ ഒരു ഘാതശ്രേണി (power series) കൊണ്ടു ഗുണിക്കേണ്ടതാണു്. ഘാതശ്രേണി $f(x)$ എന്നു് സൂചിപ്പിച്ചാൽ

$$\psi = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} f(x) \tag{9}$$

9–ാം സമീകരണത്തെ രണ്ടു തവണ അവകലനം ചെയ്തു് $\frac{d^2 f(x)}{dx^2}$, $\frac{d f(x)}{dx}$ $f(x)$ എന്നിവയുടെ മൂല്യങ്ങളും 5–ാം സമീകരണത്തിൽ ചേർക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} (\alpha^2 x^2 f(x) - \alpha f(x) - 2\alpha x f'(x) + f''(x))$$

[ഇവിടെ $f'(x)$, $f''(x)$ എന്നിവ യഥാക്രമം ഒന്നാം അവകലജത്തേയും രണ്ടാം അവകലജത്തേയും സൂചിപ്പിക്കുന്നു]

അതുകൊണ്ടു്

$$e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} (\alpha^2 x^2 f(x) - \alpha f(x) - 2\alpha x f'(x) + f''(x) + (\lambda - \alpha^2 x^2 \psi = 0 \tag{11}$$

പക്ഷേ $\frac{\psi}{f(x)} = e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ (12)

$$\therefore f''(x) - 2\alpha x f'(x) + (\lambda - \alpha) f(x) = 0 \tag{13}$$

സൗകര്യത്തിനു വേണ്ടി

$\sqrt{\alpha}\, x = S$ എന്നു മാറ്റിയാൽ

$f(x)$ നു പകരം Sന്റെ ഒരു ഫലനം ഉപയോഗിക്കേണ്ടി വരും. ഈ ഫലനം $H(s)$ എന്നിരിക്കട്ടെ. ഇതിന്റെ ഫലമായി 13–ാം സമീകരണം

$$H''(s) - 2s H'(s) + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) H(s) = 0 \tag{14}$$

എന്നെഴുതാം. $H(s)$–നെ Sന്റെ ഘാതശ്രേണിയായി വികസിപ്പിക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$H(s) = \sum_{\nu} a_\nu S^\nu = a_0 + a_1 s + a_2 s^2 + a_3 s^3 + \ldots\ldots \tag{15}$$

$H(s)$, $H'(s)$, $H''(s)$ എന്നിവയുടെ മൂല്യം കണ്ടു് 14–ാം സമീകരണത്തിൽ ചേർത്താൽ

$$1.2\,a_2 + 2.3\,a_3\,s + 3.4\,a_4\,s^2 + 4.5\,a_5\,s^3 + \ldots\ldots$$
$$- 2\,a_1\,s - 2.2\,a_2\,s^2 - 2.3\,a_3\,s^2 - \ldots\ldots$$
$$+ \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_0 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_1\,s + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_2\,s^2 +$$
$$\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_3\,s^3 + \ldots\ldots = 0 \qquad (16)$$

16-ാം സമീകരണത്തിലെ ഓരോ ഘാതത്തിന്റേയും ഗുണാങ്കങ്ങളും പൂജ്യത്തോട് തുല്യപ്പെടുത്താൻ കഴിയും. അതുകൊണ്ട്

$$1.2\,a_2 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_0 = 0 \qquad (17)$$

$$2.3\,a_3 - 2\,a_1 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_1 = 0 \qquad (18)$$

$$3.4\,a_4 - 2.2\,a_2 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_2 = 0 \qquad (19)$$

$$4.5\,a_5 - 2.3\,a_3 + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right) a_3 = 0 \qquad (20)$$

സാമാന്യമായി പറഞ്ഞാൽ

$$(\nu + 1)(\nu + 2)\,a_{\nu+2} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2\nu\right) a_\nu = 0 \qquad (21)$$

അഥവാ

$$a_{\nu+2} = -\frac{\left(\frac{\lambda}{\alpha} - 2\nu - 1\right)}{(\nu + 1)(\nu + 2)}\, a_\nu \qquad (22)$$

22-ാം സമീകരണത്തെ ഒരു പുനരാവൃത്തി സൂത്രം (recursion formula) എന്നു പറയാം*. ഇവിടെ a_0, a_1 എന്നിവയുടെ സഹായത്തോടെ മറ്റെല്ലാ ഗുണാങ്കങ്ങളേയും കണ്ടുപിടിക്കുന്നതിനു പ്രസ്തുത പുനരാവൃത്തി സൂത്രം ഉപയോഗിക്കാം. $a_0 = 0$ എങ്കിൽ ഒറ്റയായ ഘാതങ്ങളും $a_1 = 0$ എങ്കിൽ ഇരട്ട ഘാതങ്ങളും മാത്രം ശ്രേണിയിൽ ഉൾപ്പെടും. സ്വേച്ഛാഗൃഹീതം (arbitrary chosen) ആയ λ മൂല്യങ്ങൾക്ക് $H(s)$ എന്ന ശ്രേണിയിൽ അനന്തങ്ങളായ പദങ്ങളും ഉൾപ്പെടും. ഈ ശ്രേണിയെ ν പദങ്ങൾക്കു ശേഷം സാന്ത (terminate) മാക്കുന്നതിനു $\frac{\lambda}{\alpha}$ യുടെ മൂല്യം $(2\nu + 1)$ ആയെങ്കിൽ മാത്രമേ സാധിക്കൂ. അതുകൊണ്ട്

$$\frac{\lambda}{\alpha} = (2\nu + 1) \qquad (23)$$

* 22-ാം സമീകരണത്തിലെ ν വിനു തരംഗസംഖ്യയുമായി ബന്ധമില്ലെന്നു ഓർക്കുക. 24-ാം സമീകരണത്തിലെ ν, പ്രസ്തുത തരംഗ സംഖ്യയുടെ മൂല്യം കാണിക്കുന്നു.

(3) , (4) എന്നീ സമീകരണങ്ങളിൽ നിന്നും

$$\frac{\lambda}{\alpha} = \frac{8\pi^3 \mu E}{h^2} \times \frac{h}{4\pi^2 \mu c \nu} = \frac{2E}{hc\nu} \tag{24}$$

$$\therefore \quad \frac{2E}{hc\nu} = (2v + 1) \tag{25}$$

അഥവാ $E = hc\nu\,(v + \frac{1}{2})$ (26)

ഈ സമീകരണത്തിലെ v കമ്പനകാണ്ഡം സംഖ്യയാണ്. $v = 0, 1, 2, 3 \ldots$. എന്നിങ്ങനെ പൂർണ സംഖ്യകളായിട്ടുള്ള മൂല്യങ്ങളും സ്വീകരിക്കുമ്പോഴാണ് വ്യത്യസ്ഥങ്ങളായ കമ്പന ഊർജസ്തരങ്ങളും ലഭിക്കുന്നത്.

ഐഗൻ ഫലങ്ങൾ

$H(s)$ എന്ന ബഹുപദത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ v എന്ന സ്തരത്തിന്റെ ഐഗൻ ഫലനം

$$\psi_v = N_v\, e^{-\frac{s^2}{2}}\, H_v(s) \tag{27}$$

എന്നെഴുതാം. ψ_v-യെ നോർമലീകരിക്കുന്നു* സംഖ്യയാണ് N_v. അതിന്റെ മൂല്യം

$$N_v = \sqrt{\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,\frac{1}{2^v\, v!}} \tag{28}$$

അതുകൊണ്ട്

$$\psi_v = \sqrt{\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\,\frac{1}{2^v\, v!}}\; e^{-\frac{S^2}{2}}\, H_v(s) \tag{29}$$

ഹെർമൈറ്റ് ബഹുപദം (Hermite polynomial) എന്ന പേരിലാണ് $H_v(s)$ അറിയപ്പെടുന്നത്. $v = 0, 1, 2, 3$ എന്നീ സംഖ്യകൾക്ക് $H_v(s)$ ന്റെ മൂല്യം താഴെ കൊടുക്കുന്നു.

$$H_0(s) = 1 \tag{30}$$

$$H_1(s) = 2S \tag{31}$$

$$H_2(s) = 4S^2 - 2 \tag{32}$$

$$H_3(s) = 8S^3 - 12S \tag{33}$$

---

* നോർമലീകരണ നിബന്ധന $\int_{\alpha}^{\alpha} \psi\, \psi^* = 1$

അനുബന്ധം 3

സരളാവർത്ത കമ്പനകാരിയുടെ സെലക്ഷൻനിയമം

ഇൻഫ്രാറെഡ് മേഖലയിൽ അനുവദനീയമായ കമ്പന സംക്രമണങ്ങളും ഏതെല്ലാമാണെന്നറിയുന്നതിനു് ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണ്ണത്തിന്റെ മടിക്കു് അംഗങ്ങളുടെ സഹായം തേടേണ്ടിവരും. ഒരു സ്ഥിര ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണമുള്ള തന്മാത്രകമ്പനം ചെയ്യുമ്പോൾ അതിന്റെ ആഘൂർണത്തിനു് ഏറ്റക്കുറച്ചിലുണ്ടാകും. സ്ഥിരദ്വിധ്രുവ ആഘൂണം M_0 ആണെങ്കിൽ കമ്പനാവസ്ഥയിലുള്ള ആഘൂർണത്തിന്റെ x-ഘടകം

$$M_x = M_0 + M_1 x \qquad (1)$$

ഇവിടെ ഇൻറർന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തിന്റെ വ്യത്യാസത്തെയാണു് x എന്ന സൂചി സൂചിപ്പിക്കുന്നതു്. ഇൻറർ ന്യൂക്ലിയർ ദൈർഘ്യത്തെ ആധാരമാക്കി ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണ വ്യത്യാസത്തിന്റെ നിരക്കു് ആണു് M_1. കമ്പനകാരി x-ദിശയിൽ അനുവിന്യസ്തമാണെങ്കിൽ

$R_x^{v', v''}$ എന്ന മടിക്കു് അംഗം മാത്രം കണക്കിലെടുത്താൽ മതിയാകും. അതിന്റെ മൂല്യം

$$R_x^{v', v''} = \int \psi^*_{v'} M_x \psi_{v''} \, dx \qquad (2)$$

1-ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്നു് M_x -ന്റെ മൂല്യം ചേർത്താൽ

$$R_x^{v', v''} = \int \psi^*_{v'} (M_0 + M_1 x) \psi_{v''} \, d_x \qquad (3)$$

$$= M_0 \int \psi^*_{v'} \psi_{v''} dx + M_1 \int x \psi^*_{v'} \psi_{v''} dx \qquad (4)$$

ψ ഫലനങ്ങളും പരസ്പരം ലംബികങ്ങളാകയാൽ $v' = v''$ അല്ലാതിരുന്നാൽ $\int \psi^*_{v'} \psi_{v''} dx$ -ന്റെ മൂല്യം പൂജ്യമായിത്തീരും. അതുകൊണ്ടു് $R_x^{v', v''}$ -ന്റെ മൂല്യം നിശ്ചയിക്കുന്നതിനു് $\int x \psi^*_{v'} \psi_{v''} dx$ കണ്ടുപിടിക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.

$$\psi_{\upsilon} = N_{\upsilon}\, e^{-\frac{s^2}{2}}\, H_{\upsilon}(s)$$ ആയതുകൊണ്ട്

$$\int x\, \psi^{*}_{\upsilon'}\, \psi_{\upsilon''}\, dx = \frac{N_{\upsilon'}\, N_{\upsilon''}}{\alpha} \int s\, H_{\upsilon'}(s)\, H_{\upsilon''}(s)\, e^{-s^2}\, ds \qquad (5)$$

ഹെർമൈറ്റ് ബഹുപദങ്ങളെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം

$$s\, H_{\upsilon}(s) = \tfrac{1}{2}\, H_{\upsilon+1}(s) + \upsilon\, H_{\upsilon-1}(s) \qquad (6)$$

എന്നു തെളിയിക്കപ്പെട്ടിട്ടുണ്ട്. അതുകൊണ്ട്

$$\int x\, \psi^{*}_{\upsilon'}\, \psi_{\upsilon''}\, dx = \frac{N_{\upsilon'}\, N_{\upsilon''}}{\alpha} \left[\tfrac{1}{2} \int H_{\upsilon'}(s)\, H_{\upsilon''+1}(s)\, e^{-s}\, ds + \upsilon'' \int H_{\upsilon'}(s)\, H_{\upsilon''-1}(s)\, e^{-s^2}\, ds \right] \qquad (7)$$

ψ ഫലനങ്ങളും ലംബികങ്ങളായതുകൊണ്ട്

$$\int H_{\upsilon'}(s)\, H_{\upsilon''+1}(s)\, e^{-s^2}\, ds \neq 0 \text{ എങ്കിൽ } \upsilon' = \upsilon'' + 1$$

അഥവാ $\Delta\upsilon = +1$ (8)

$$\int H_{\upsilon'}(s)\, H_{\upsilon''-1}(s)\, e^{-s^2} ds \neq 0 \text{ എങ്കിൽ } \upsilon' = \upsilon'' - 1$$

അഥവാ $\Delta\upsilon = -1$ (9)

(8), (9) എന്നീ സമീകരണങ്ങളിൽ നിന്നും $\Delta\upsilon = \pm 1$ ആകുമ്പോഴും മാത്രമേ υ' υ''

R_x എന്ന മാട്രിക്സ് അംഗം പൂജ്യമല്ലാതാകുന്നു എന്നു വരുന്നു. അതുകൊണ്ട് ഇൻഫ്രാറെഡിൽ കമ്പനസ്പെക്ട്രം ലഭിക്കുവാൻ υ മൂല്യം ഒരു പടിമാത്രമേ വ്യത്യാസപ്പെടാൻ സാധിക്കുന്നുള്ളു എന്നുവരുന്നു.

അനുബന്ധം 4

ദ്വിഘ്രൂർണനകാരി

m_1, m_2 എന്നീ രണ്ടു ദ്രവ്യമാനങ്ങളും ദൃഢമായതും ഭാരമില്ലാത്തതുമായ ഒരു ദണ്ഡുകൊണ്ടു് ബന്ധിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നതായി കരുതുക. ഈ ദ്വിഘ്രൂർണനകാരിയുടെ ഗതിക ഊർജം

$$T = \tfrac{1}{2}\ \mu\ a^2\ \omega^2 \qquad (1)$$

ആണെന്നു 3–ാം അദ്ധ്യായത്തിൽ കണ്ടു കഴിഞ്ഞു. ഇവിടെ μ എന്നതു് ലഘൂകൃത ദ്രവ്യനാമം $\dfrac{m_1\ m_2}{m_1+m_2}$ ആണു്.

a എന്നതു് m_1 ഉം m_2 ഉം തമ്മിലുള്ള അകലമാണു്. ω – കോണീയ സംവേഗവും r, θ, ϕ എന്നീ പോളാർ നിർദേശാങ്കങ്ങളും ഉപയോഗിച്ചാൽ, ഗതിക ഊർജം

$$T = \tfrac{1}{2}\ I\left[\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \sin^2\theta\left(\frac{d\phi}{dt}\right)^2\right] \qquad (2)$$

എന്നെഴുതാം. ഇവിടെ $I = \mu\ a^2$

I ദ്രവ്യമാനമുള്ള ഒരു ബിന്ദു, മാത്രാ വ്യാസാർദ്ധമുള്ള ഒരു വൃത്തത്തിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ ചലിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ഗതിക ഊർജത്തിനു സമാനമാണിതു്. I, θ, ϕ നിർദേശാങ്കങ്ങളും ഉപയോഗിക്കുമ്പോഴും ഹാമിൽട്ടോണിയൻ സംകാരകം (*Hamiltonian Operator*) ഇപ്രകാരമെഴുതാം:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2\ \mu}\left[\frac{1}{r^2}\ \frac{\partial}{\partial\ r}\left(r^2\ \frac{\partial}{\partial r}\right) + r^{\frac{1}{2}}\sin\theta\ \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\ \frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\ \sin^2\theta}\ \frac{\partial^2}{\partial\ \phi\ 2}\right] + V \qquad (3)$$

ദ്വിഘ്രൂർണകാരിയെ സംബന്ധിച്ചിടത്തോളം $V = 0$

$a = 1$ എന്നെടുത്താൽ $\mu\ a^2 = \mu = I$

ഷ്രോഡിംഗർ സമീകരണം, ഇപ്പോൾ, താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വിധം എഴുതാം:

$$\frac{1}{\sin\theta}\ \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\ \frac{\partial\ \Psi}{\partial\ \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\ \frac{\partial^2\ \Psi}{\partial\ \phi^2} + \frac{8\ \pi^2\ IE}{h^2}\ \Psi = 0 \qquad (4)$$

ഇതു് ഒന്നിലധികം ചരങ്ങളുള്ള ഒരു അവകലജ സമീകരണമാണു്. ഇതിനുള്ള നിർദ്ധാരണം

$$\Psi = (\leftrightarrow)(\theta)\,\phi(\phi) \text{ എന്നെഴുതാം} \tag{5}$$

ഈ മൂല്യം 4–ാം സമീകരണത്തിൽ ഉപയോഗിച്ചാൽ

$$\frac{\sin\theta}{(\leftrightarrow)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial(\leftrightarrow)}{\partial\theta}\right)+\frac{8\pi^2 IE}{h^2}\sin^2\theta=-\frac{1}{\phi}\frac{\partial^2\phi}{\partial\phi^2} \tag{6}$$

എന്ന സമീകരണം കിട്ടും.

ഈ സമീകരണത്തിൽ വലത്തു വശത്തു് ϕ യുടെ ഫലനം മാത്രമാണുള്ളതു് ϕ സ്ഥിരമാക്കി വച്ചുകൊണ്ടു് θ വ്യത്യാസപ്പെടുത്തിയാലും സമീകരണം സാധുവാണു്. സമീകരണത്തിന്റെ ഓരോ ഭാഗവും ഒരു സ്ഥിരാങ്കമായിരുന്നാൽ മാത്രമേ ഇതു സാദ്ധ്യമാകൂ. ഈ സ്ഥിരാങ്കം m^2 എന്നെടുക്കുകയാണെങ്കിൽ

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial\phi^2}=-m^2\phi \tag{7}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial(\leftrightarrow)}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial(\leftrightarrow)}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}(\leftrightarrow)+\frac{8\pi^2 IE}{h^2}(\leftrightarrow)=0 \tag{8}$$

7–ാം സമീകരണത്തിനുള്ള നിർദ്ധാരണം

$$\phi(\phi)=\phi_{\pm m}(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm im\phi} \qquad (m=0,1,2,3.....) \tag{9}$$

$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ പ്രസാമാന്യകൃത സ്ഥിരാങ്കമാണു്.

8–ാം സമീകരണത്തിൽ $\frac{8\pi^2 IE}{h^2}$ എന്നതിനു പകരം $l(l+1)$ എടുത്താൽ

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial(\leftrightarrow)}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}(\leftrightarrow)+l(l+1)(\leftrightarrow)=0 \tag{10}$$

എന്നു കിട്ടും. ഇതു് അസോസിയേറ്റഡ് ലെജൻഡർ സമീകരണം എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്നു. ഇതിനുള്ള നിർദ്ധാരണം

$$(\leftrightarrow)(\theta)=(\leftrightarrow)_{l,\pm m}(\theta)=\sqrt{\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\,P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{11}$$

ഇവിടെ l പൂർണ്ണസംഖ്യയായിരിക്കും. കൂടാതെ, $l \geq |m|$ എന്ന നിബന്ധന കൂടിയുണ്ടു്.

$P_l^{1\,m\,1}(\cos\theta)$ യെ അസോസ്സിയേറ്റഡ് ലെജൻഡർ പോളിനോമിയൽ എന്ന പേരിലറിയപ്പെടുന്നു. l നുള്ള പരിമിതികളും കാരണം E ക്ക് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന മൂല്യങ്ങളും മാത്രമേ സ്വീകരിക്കുവാൻ കഴിയുന്നുള്ളൂ

$$E = \frac{h^2}{8\pi I^2} l(l+1) \qquad (12)$$

($l = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots$)

ആകെ തരംഗഫലനം

$$\Psi = \theta_{l,\pm m}(\theta)\,\phi_{\pm m}(\phi) \equiv Y_{l,\pm m}(\theta, \phi) \qquad (13)$$

എന്നെഴുതാം. അതായത് ഒരു ദ്വിധ്രുവീകരണകാരിയുടെ പ്രസാമാന്യകൃത തരംഗഫലനം,

$$\Psi = \sqrt{\frac{(2+1)}{4\pi}\frac{(l-1\;m\;1)!}{(l+1\;m\;1)!}}\; P_l^{1\,m\,1}(\cos\theta)\, e^{\pm i m \phi} \qquad (3)$$

അനുബന്ധം 5

പ്രകീർണ പ്രകാശത്തിന്റെ തീവ്രതയും ആവൃത്തിയും തമ്മിലുള്ള ബന്ധം

$\bar{\nu}$ ആവൃത്തിയുള്ള പ്രകാശതരംഗത്തിന്റെ വൈദ്യുത മണ്ഡലത്തെ

$$E = E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t \qquad (1)$$

എന്ന സമീകരണം കൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കാം. അപ്പോഴും പ്രേരിത ദ്വി ധ്രുവ ആഘൂർണം

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t \qquad (2)$$

പ്രകാശതരംഗം തന്മാത്രയുമായി അന്യോന്യ ക്രിയ നടത്തുമ്പോഴും താരതമ്യേന ദ്രവ്യമാനം കൂടിയ പരമാണുക്കളും നിശ്ചലങ്ങളായി വർത്തിക്കുന്നതായും ഇലക്ട്രോണുകളും പ്രകാശം പ്രകീർണനം ചെയ്യുന്നതായും കരുതാം. പരമാണുകേന്ദ്രത്തിൽ നിന്ന് r ദൂരത്തിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന ഒരു ഇലക്ട്രോണിന്റെ ദ്രവ്യമാനവും വൈദ്യുതാവേശവും യഥാക്രമം m , $-e$ എന്നു കരുതിയാൽ

$$P = -e r \qquad (3)$$

ഇലക്ട്രോണിന്റെ ചലനം കാണിക്കുന്ന സമീകരണം

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -kr - e E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t \qquad (4)$$

ഇവിടെ $-k r$ എന്നത് പുനസ്ഥാപന ബലവും, $-e E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t$ എന്നത് ദോലനം ചെയ്യുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന വൈദ്യുത ബലവുമാണ്. 4–ാം സമീകരണം നിർദ്ധാരണം ചെയ്താൽ

$$r = \frac{-e}{4\pi^2 m} \left[\frac{E_0 \cdot \cos 2\pi \bar{\nu} t}{\frac{k}{4\pi^2 m} - \bar{\nu}^2} \right] \qquad (5)$$

$\frac{k}{4\pi^2 m}$ സ്വാഭാവിക ഹാർമോണിക് ആവൃത്തിയുടെ വർഗത്തിനു തുല്യമാണല്ലോ. അതുകൊണ്ട്

$$\frac{k}{4\pi^2 m} = \bar{\nu}_0^2 \text{ എന്നെഴുതാം.}$$

3-ാം സമീകരണത്തിൽ r ന്റെ മൂല്യം ഉൾപ്പെടുത്തുമ്പോൾ

$$P = \left[\frac{e^2}{4\pi^2 m\left(\bar{\nu}_0^2 - \bar{\nu}^2\right)}\right] E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t \ . \tag{6}$$

(6), (2) എന്നീ സമീകരണങ്ങളെ തുലനം ചെയ്താൽ

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m\left(\bar{\nu}_0^2 - \bar{\nu}^2\right)} \tag{7}$$

ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തപ്രകാരമുള്ള ധ്രുവണക്ഷമത കാണുന്നതിനു ഈ ബന്ധം സഹായിക്കുന്നു. (2), (6), (7) എന്നീ സമീകരണങ്ങളിൽ നിന്നു

$$r = -\left(\frac{\alpha}{e}\right) E_0 \cos 2\pi \bar{\nu} t \tag{8}$$

എന്നു കാണാം. ദോലനം ചെയ്യുന്ന ഇലക്ട്രോണിന്റെ ശരാശരി ത്വരണം $\bar{a}$ ആണെങ്കിൽ

$$\left(\bar{a}\right)^2 = \frac{8\pi^2 \left(\bar{\nu}\right)^4 E_0^{\ 2} |\alpha|^2}{e^2} \tag{9}$$

ആയിരിക്കും. ക്ലാസിക്കൽ സിദ്ധാന്തമനുസരിച്ചു് ചലനവിധേയമായ ഏതു വൈദ്യുത പുഞ്ജവും ഒരു സെക്കൻറിൽ പുറപ്പെടുവിക്കുന്ന വികിരണോർജം

$$I = \frac{2e^2 \left(\bar{a}\right)^2}{3c^3} \tag{10}$$

9-ാം സമീകരണത്തിൽ നിന്നു $\left(\bar{a}\right)^2$ ന്റെ മൂല്യം 10-ാം സമീകരണത്തിൽ ചേർത്താൽ

$$I = \frac{16\pi^4 \left(\bar{\nu}\right)^4 E_0^{\ 2} |\alpha|^2}{3c^3} = \frac{16\pi^4 \left(\bar{\nu}\right)^4 P_0}{3c^3} \tag{11}$$

എന്നു കിട്ടുന്നു.

അനുബന്ധം 6

പ്രധാനപ്പെട്ട സിമട്രിഗ്രൂപ്പുകളുടെ കാരക്ടർ പട്ടിക

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h	
A'	1	1	x, y, R_z
A''	1	−1	z, R_x, R_y

C_i	E	i	
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z
A_u	1	−1	x, y, z

C_2	E	C_2	
A	1	1	z , R
B	1	−1	x , y , R_x , R_y

C_3	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{3}}$
A	1	1	1	z , R
E	1	ε	ε^*	(x , y) (R_x , R_y)
	1	ε^*	ε	

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3	
A	1	1	1	1	z , R_y
B	1	−1	1	−1	
E	1	i	−1	−i	(x , y) (R_x , R_y)
	1	−i	−1	i	

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{5}}$
A	1	1	1	1	1	z, R_z
E_1	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x,y) (R_x,R_y)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	
E_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{6}}$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z
B	1	−1	1	−1	1	−1	
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(x,y) (R_x, R_y
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{7}}$
A	1	1	1	1	1	1	1	z , R_z
E^1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^{*3}	ε^{2*}	ε^*	(z , y)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	ε	(R_x , R_y)
E_2	1	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{2*}	
	1	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^2	
E_3	1	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	ε^{3*}	
	1	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	ε^3	

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C^{87}	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{8}}$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z , R_z
B	1	−1	1	1	1	−1	−1	1	
E_1	1	ε	i	−1	−i	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^*	(x , y)
	1	ε^*	−i	−1	i	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε	(R_x , R_y)
E_2	1	i	−1	1	−1	−i	i	−i	
	1	−i	−1	1	−1	i	−i	i	
E_3	1	$-\varepsilon$	i	−1	−i	ε^*	ε	$-\varepsilon^*$	
	1	$-\varepsilon^*$	−i	−1	i	ε	ε^*	$-\varepsilon$	

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	
A	1	1	1	1	
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	−1	z, R_z
E	2	−1	0	(x,y) (R_x , R_y)

D_4	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z
B_1	1	−1	1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	1	
E	2	0	−2	0	0	(x,y) (R_x ,R_y)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5$	$5C^2_2$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1
E_1	2	2cos 72°	2cos144°	0
E_2	2	2cos 144°	2cos 72°	0

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	
A_1	1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	1	−1	−1	x, R
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	−1	1	
E_1	2	1	−1	−2	0	0	(x,y) (R_x, R_y)
E_2	2	−1	−1	2	0	0	

C_{2v}	E	C_2	σv	$\sigma v'$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	−1	R
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma v$	
A_1	1	1	1	z
A_2	1	1	−1	R_z
E	2	−1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma v$	$2\sigma d$	
A_1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	1	
E	2	0	−2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma v$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	−1	R_z
E_1	2	$2\cos 72°$	$2\cos 144°$	0	$(x,y),(R_x,R_y)$
E_2	2	$2\cos 144°$	$2\cos 72°$	0	

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma v$	$3\sigma d$	
A_1	1	1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	−1	1	
E_1	2	1	−1	−2	0	0	(x, y) , (R_x , R_y)
E_2	2	−1	−1	2	0	0	

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
Ag	1	1	1	1	R_z
Bg	1	−1	1	−1	R_x , R_y
Au	1	1	−1	−1	z
Bu	1	−1	−1	1	x , y

C_3h	E	C_3	C_3^2	σh	S_3	S_3^5	
A′	1	1	1	1	1	1	R_z
E′	$\begin{pmatrix}1 & \varepsilon & \varepsilon^* & 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & 1 & \varepsilon^* & \varepsilon\end{pmatrix}$						(x, y)
A″	1	1	1	−1	−1	−1	z
E″	$\begin{pmatrix}1 & \varepsilon & \varepsilon^* & -1 & -\varepsilon & -\varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon & -1 & -\varepsilon^* & -\varepsilon\end{pmatrix}$						(R_x , R_y

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	
E_g	1	i	−1	−i	1	i	−1	i	(R_x, R_y)
	1	−i	−1	i	1	−i	−1	i	
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	z
E_u	1	i	−1	−i	−1	−i	1	i	(x, y)
	1	−i	−1	i	−1	1	1	−i	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{5}}$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
E'_1	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	
E'_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z
E''_1	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$	
E''_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	−1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$	
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	−1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$	

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{6}}$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x , y)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	ε^*	ε	-1	ε^*	ε	
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	ε	ε^*	-1	ε	ε^*	

D_{3h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x , y)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x , R_y)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	R_x , R_y
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z
E_1'	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(x, y)
E_2'	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z
E_1''	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	R_x , R_y
E_2''	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0	

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	R_x , R_y
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1	
E_{1u}	2	1	−1	2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0	

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	1	z
E	2	0	−2	0	0	(x, y) , (R_x , R_y)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z
E_g	2	−1	0	2	−1	0	R_x , R_y
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x , y)
E_2	2	0	−2	0	2	0	0	
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x , R_y)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z
E_{1g}	2	2cos 72°	2cos 144°	0	2	2cos 72°	2cos144°	0	R_x , R_y
E_{2g}	2	2cos 144°	2cos 72°	0	2	2cos 144°	2cos72°	0	
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z
E_{1u}	2	2cos 72°	2cos 144°	0	−2	−2cos 72°	−2cos144°	0	x, y
E_{2u}	2	2cos 144°	2cos 72°	0	−2	−2cos 144°	−2cos72°	0	

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1	
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	x, y
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0	
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0	
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0	
E_5	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x , R_y)

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3	
A	1	1	1	1	R_z
B	1	−1	1	−1	z
E	1	i	−1	−i	(x, y), (R_x , R_y)
	1	−i	−1	i	

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{3}}$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z
E_g	1	ε	ε*	1	ε	ε*	(R_x , R_y)
	1	ε*	ε	1	ε*	ε	
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	
E_u	1	ε	ε*	−1	−ε	−ε*	(x , y)
	1	ε*	ε	−1	−ε*	−ε	

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7	$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{8}}$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z
E_1	1	ε	i	−ε*	−1	−ε*	−i	ε*	(x, y) , (R_x , R_y)
	1	ε*	−i	−ε	−1	−ε*	i	ε	
E_2	1	i	−1	−i	1	i	−1	−i	
	1	−i	−1	i	1	−i	−1	i	
E_3	1	−ε*	−i	ε	−1	ε*	i	−ε	
	1	−ε	i	ε*	−1	ε	−i	−ε*	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	−1	−1	
E	2	−1	2	0	0	
F_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)
F_2	3	0	−1	−1	1	(z, y, z)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	
F_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)
F_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0	
F_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)
F_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	.....	$\infty \sigma_v$	
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	.....	1	z
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	.....	-1	R_z
$E_1 \equiv \pi$	2	$2\cos\phi$	.....	0	$(x,y);(R_x, R_y)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	.....	0	
$E_3 \equiv \phi$	2	$2\cos 3\phi$	.....	0	
....	.....	.....	.....	.....	

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}\phi$	.....	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}\phi$	.....	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	.....	1	1	1	.....	1	
Σ_g^-	1	1	.....	-1	1	1	.....	-1	R_z
Π_g	2	$2\cos\phi$	.....	0	2	$-2\cos\phi$	.....	0	(R_x, R_y)
Δ_g	2	$2\cos 2\phi$	.....	0	2	$2\cos 2\phi$	.....	0	
....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	
Σ_u^+	1	1	.....	1	-1	-1	.....	-1	z
Σ_u^-	1	1	.....	-1	-1	-1	.....	1	
Π_u	2	$2\cos\phi$	.....	0	-2	$2\cos\phi$	.....	0	(x, y)
Δ_u	2	$2\cos 2\phi$	.....	0	-2	$-2\cos 2\phi$	.....	.....	
	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....	

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
F_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	(R_x, R_y, R_z)
F_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	
G_g	4	−1	−1	1	0	4	−1	−1	1	0	
H_g	5	0	0	−1	1	5	0	0	−1	1	
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
F_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)
F_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1	
G_u	4	−1	−1	1	0	−4	1	1	−1	0	
H_u	5	0	0	−1	1	−5	0	0	1	−1	

ഡൗൺലോഡ് ചെയ്തത് @ mal.wikipedia.org

ഗ്ലോസ്സറി

അപവർത്തനം Refraction
അബിന്ദുകത Astigmatism
അഭിവിന്യസ്തം oriented
അനുക്രമ ശീർഷം Sequence head
അഗ്രം Vertex
അയണീകരണം ionisation
അന്യോന്യക്രിയ Interaction
അധിസ്വരം Overtone
ആവൃത്തി Frequency
അവശോഷണം Absorption
അപകേന്ദ്രബലം Centrifugal force
അസമമിതം Asymmetric
അരേഖീയ Nonlinear
അണുക Atomic
അവകലജം Derivative
അസരളാവർത്ത കമ്പനകാരി
Anharmonic oscillator
അനന്തസൂക്ഷ്മം Infinitesimal
അഭിലേഖനം Recording
അലഘൂകരണീയം Irreducible
അർധചാലകം Semiconductor
അവരണാത്മകം Nonselective
അട്ടഡം Nonrigid
അൽപതമം Minimum
അധ്യാരോപണം Superposition
ൻർധ വിസ്തൃതി Half width
രനിലാസ്തികം Inelactic
അസമദിശകം Anisotropic
അധ്രുവിതം Nonpolar

അർധപൂർണസംഖ്യ Half integer
അന്തരണം Spacing
അപഭ്രഷ്ടം degenerate
അനിയതം Anomalous
അണുസംഖ്യ Atomic number
അക്ഷം Axis
അനുനാദം Resonance
അനുപൂരകം Complementary
അനുകാന്തികം Paramagnetic
അണുകേന്ദ്ര–ചക്രണ–അക്ഷം–
nuclear spin axis
അതിവ്യാപനകോടി–
over lapping orders
അതിസൂക്ഷ്മരചന–
hyperfine structure
അന്തർഗണനം–interpolation
അന്തരാ–തന്മാത്രിക അന്യോന്യ പ്രവർത്തനം–inter molecular interaction
അന്തരാതന്മാത്രിക ബലങ്ങൾ–
inter molecular forces
അന്താരാഷ്ട്ര ഖഗോളീയ സമിതി–
the International Astronomicel union
അനിയമിത ദിശകം–
random directions
അനുതാള ചലനം–periodic motion
അനുനാദവികിരണം–
resonance radiation
അനുപാതസംഖ്യ–ratio

അനുപൂരക സ്വഭാവങ്ങൾ– complementery features
അനുബദ്ധം–conjugate
അന്യോന്യക്രിയ–interaction
അപവർത്തനാങ്കം–refractive index
അപവർത്തനകോൺ– angle of refraction
അൽപതമവിചലനം– minimum deviation
അഭിലക്ഷണ സ്പെക്ട്രം– characteristic spectrum
അഭിലക്ഷണീയ സ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ– characteristic constants
അവകലനം–differentiation
അവതലഗ്രേറ്റിങ്–concave grating
അവതലദർപണം–concave mirror
അവശോഷണ–absorption
അവശോഷണശക്തി– absorptive power
അശുദ്ധരേഖകൾ–impure lines
അസംസക്ത–non-coherent
അക്ഷഖണ്ഡം–intercept

ആയാമം amplitude
ആങ്സ്ട്രോംമാത്ര–angstrom unit
ആന്തരസ്വതന്ത്രതാ കോടികൾ– internal degrees of freedom

ഇരട്ടഅപവർത്തനം– double-refraction
ഇരട്ടസ്ഥാങ്ങൾ–even numbered levels
ഇമ്പരികം impirical
ഇലാസ്തികം elastic
ഇലക്ട്രോണികം electronic
ഇലക്ട്രോണിക ഊർജം– electronic energy
ഇലക്ട്രോൺസ്പിൻ അനുനാദം– electron spin resonance

ഉൽകൃഷ്ടവാതകം Noble gas
ഉച്ചകോടി Higher order
ഉത്തോലകം Lever
ഉത്തേജകം Exciting
ഉത്സർജകത Emissivity
ഉഷ്ണബാൻഡുകൾ Hot bands
ഉദ്ദീപിതം Stimulated
ഉത്തേജിത ഉൽസർജനം– stimulated emission
ഉപസ്തരം–sub level
ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങൾ– noble gases
ഉത്സർജനശക്തി–emissive power
ഉയർന്ന ത്രികങ്ങൾ–upper triplets
ഊർജവക്രം–energy curve
ഊർജസ്തരങ്ങൾ–energy levels

ഋണം Negative

ഐഗൻ ഫലനം Eigen function
ഏകവാമീയം One dimensional
ഏകഘാതം, രേഖീയ Linear
ഏകദേശനങ്ങൾ–approx imations
ഏകവർണം–monochromatic
ഏകാത്മകം Homogeneous
ഏകപ്രതലീയ സമചതുരം Square planar

ഓട്ടോമാറ്റിക്ക അഭിലേഖികൾ– automatic recorders

കാന്തിക ഘടകം– magnetic component
ക്രമ–അക്ഷം–proper axis
ക്രിസ്റ്റൽ മണ്ഡലങ്ങൾ– crystal fields
ക്രിസ്റ്റലീയ ഖരപദാർഥങ്ങൾ– crystalline solids
കൃഷ്ണിക–black body
കേവലം–absolute
കേവലതീവ്രത–absolute intensity
കോണികം–angular
ക്വാണ്ടം സംഖ്യ–quantum number

കാഡ്രുപ്പോൾ സംവേഗം– quadrupole momcnt
കാന്തനവിധേയത Magnetic Susceptibility
കാണ്ടീകൃതം quantised
കേവല പൂജ്യം Absolute zero
കമ്പനം Vibration
ക്രമവിനിമേയം ചെയ്യുക Commute
ക്രീയാശീലത Activity
കോണീയ സംവേഗം Angular momentum
കാന്തിക ആഘൂർണ്ണം Magnetic moment
കേവല താപനില Absolute temperature
കാന്തിക പരിഭ്രമണ അനുപാതം magneto gyric ratio
കലാ–സംസക്തം phase coherent
കലാ–അസംസക്തം phase incoherent
കർണ്ണം Diagonal
ഖരവസ്തു–solid
ഖനിജങ്ങൾ–minerals
ഖണ്ഡനബിന്ദു Intersection point
ഖരം Solid
ഗുണാങ്കം Coefficient
ഗുരുത്വകേന്ദ്രം Centre of gravity
ഗോളീയം Spherical
ഗ്രേറ്റിങ്ങുകൾ–gratings
ഗുണനം–multiplication
ഗ്രൂപ്പുസിദ്ധാന്തം– group theory
ഘാതശ്രേണി Power Series
ഘൂർണ്ണനം Rotation
ഘൂർണ്ണനകാരി Rotator
ഘടന Structure
ഘടകം factor
ഘൂർണന ഉർജ്ജം– rotational energy
ഘൂർണനതാപ ധാരിത– rotational heat capacity

ചക്രണഗതി–spin motion
ചക്രണ–അക്ഷം–spin axis
ചാക്രികം–cyclic
ചാർജ് ഘനത്വം–charge density
ചിത്രണം Representation
ചലനോർജ്ജം Kinetic energy
ഛിന്നതലം Cross section

ജഡത്വ ആഘൂർണ്ണം Moment of Inertia
ജ്യാമിതീയം Geometric
ജാതി Species
ജാലിക Lattice
ജ്യാമിതീയ രൂപാന്തരണം geometric transformation
ജൈവവസ്തുക്കൾ–organic substances
ജോഡിയില്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ– unpaired electrons

ട്രാൻസ്–ഡൈക്ലോറോ എഥിലിൻ– trans-dichloro ethylene
ടേം മൂല്യം–term value
ടേം പ്രതീകം–term symbol
ടൈപ്പ് ദ്വിഭേദനം– type doubling
ടോളമസ്–ptole maeus
ഡൈ ഇലക്ട്രിക്ക സ്ഥിരാങ്കം– di electric constant
ഡൈമർ രൂപവൽക്കരണം–dimer formation
തരംഗ ഫലനം–wave function
താപ ഉള്ളടക്കം–heat content
താപധാരിത–heat capacity
താപീയ സമഷ്ടി–thermal population
തരംഗസിദ്ധാന്തം Wave theory
തരംഗദൈർഘ്യം Wavelength
തരംഗസംഖ്യ Wave number
തന്മാത്ര Molecule
തന്മാത്രാഭാരം Molecular weight

താപീയവിതരണം Thermal distribution
താപീയവാപി thermal reservoir
തീവ്രത Intensity
ത്വരണം Acceleration
തിരിയും സെക്ടർ–rotating sector
തീവ്രതാവിതരണം–intensity distribution

ദൃഷ്ടിക്ഷേത്രം Field of view
ദ്വിതീയസ്റ്റാൻഡേഡ് Secondary standard
ദീർഘാക്ഷം Prolate
ദ്വന്ദങ്ങൾ binaries
ദ്വിഗുണഅപഭ്രഷ്ടം Doubly degenerate
ദ്വിപ്രതിബിംബപ്രിസം double image prism
ദ്വിധ്രുവആഘൂർണ്ണം Dipole moment
ദ്രവ്യമാനസംഖ്യ Mass number
ദ്വിതലപ്രതലം Dihedral
ദ്വിവിമീയം Two Dimensional
ദ്വിധ്രുവീയസഹവാസം Dipolar association
ദിശ direction
ദ്രവ്യം Matter
ദ്രവ്യമാനം–mass
ദ്വിഅണുക തന്മാത്രകം– diatomic molecules
ദ്വിഗുണ–അവഭ്രംശിതം–doubly degenerate
ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം-dipole moment

ധ്രുവണക്ഷമത polarisability
ധ്രുവത Polarity
ധ്രുവിതം polarised
ധനാത്മക ബാൻഡുകൾ–positive bands

ധ്രുവണ വെക്ടറുകൾ–polarization vectors
നിർദ്ദേശാങ്കങ്ങൾ–Co-ordinates
നിമ്നഏകം–lower singlet
നിരീക്ഷിത ശൃംഗങ്ങൾ–observed peaks

നോർമലീകരണം Normalisation
നിരക്ക് Rate
നിര Row
നിമ്നതമ അവസ്ഥ Ground State
നിർദ്ദേശാങ്കം Coordinate
നോർമൽ കമ്പനം Normal vibration
നിർധാരണം Solution
നിശ്ചരം Invariant

പരികലനം Calculation
പ്രഥമകോടി First order
പരിക്ഷേപണം Dispersion
പ്രകാശപര്യയം Optical rotation
പൂർണസംഖ്യ Integer
പാരബോളികം Parabolic
പ്രാചീരം Barrier
പരിമിതം Frinite
പ്രതിലോമനം Inversions
പ്രതീകം, സംജ്ഞ Symbol
പര്യവേക്ഷണം Ranging
പരമാണു Atom
പ്രേഷണം Transmission
പ്രതികരണം Response
പ്രകാശചാലകം Photo conductive
പ്രവർധകം Amplifire
പ്രാരൂപികം Typical
പ്രതിസമമിതം Anti symmetric
പുരസ്സരണം Precession
പ്രേരിതം Induced
പുനഃസ്ഥാപനബലം Restoring force

പരാദം Parasite
പൃഥുലം Broad
പ്രതിഫലനനഷ്ടം Reflecton loss
പ്രകാശകീയ അസമദിശകത–
optical anisotropy
പ്രകാശീയമേസർ–optical maser
പ്രതിഫലന എക്കലോൺ–
reflection echelon
പ്രതിഹത ചലനങ്ങൾ–
hindered motion
പ്രദീപ്തം–fluorescent
പ്രഥമകോടിസ്പെക്ട്രം–
first order spectrum
പ്രവർധകങ്ങൾ–amplifires
പൊട്ടൻഷ്യൽ ഊർജം–
potantial energy
പ്രതിദീപ്തി Fluorescence
പരസ്പരവർജനം
Mutual exclusion
പ്രഭാവം Effect
പ്രതിഭാസാത്മകം
Phenomenological
പതനകോണ്–angle of incidence
പരിണത–resultant
പരിക്ഷേപണക്ഷമത–
dispersive power
പരിക്ഷേപണം–dispersion
പാദാങ്കം–subscript
പൂർണസംഖ്യാഗുണിത–
whole number multiple
പ്രകാശസ്രോതസ്സ്–light source

ഫലനം Function
ഫേസ് സംസക്തി–phase coherence
ഫോക്കസ്നീളം–focal length
ബലക്ഷേത്രങ്ങൾ–force fields
ബഹു അണുക–poly atomic
ബഹുലത–multiplicity
ബാഹ്യഗണനം Extrapolation
ബലാങ്കം Force constant
ബലതന്ത്രം Mechanics
ബഹുഅണുകം Polyatomic
ബാഹുല്യം Abundance
ബാഷ്പശീലത Volatility
ബന്ധം, ബോണ്ട് bond
ബഹുപദം Polynomial

മാധ്യമം Medium
മൂല്യം Value
മൂലകേന്ദ്രം, മൂലബിന്ദു origin
മാനകം Standard
മട്രിക്സുകൾ–matrices
മാത്രാവെക്ടറുകൾ–unit vectors
മാധ്യമം–medium
മൂലകം–element
മൂല്യങ്ങൾ–values
മൈക്രോതരംഗങ്ങൾ–micro waves
മോഡുലേഷൻ കൊയിലുകൾ–
modulation coils
യുഗ്മനം–coupling
യുഗ്മനരീതികൾ–coupling cases
യുഗ്മനസ്ഥിരാങ്കങ്ങൾ–
coupling constants
രാമൻ പ്രകീർണനം–
Raman scattering
രാമൻ നീക്കങ്ങൾ–Raman shifts
റേഡിയോ ആക്റ്റീവത–
radio activity
രേഖീയ ത്രിഅണുകം–triatomic
രൂപാന്തരണം–transformation
രാമൻപ്രഭാവം Raman effect
രേഖാസ്പെക്ട്രം Line Spectrum
രൂപാന്തരണം Transformation
ലംബകം orthogonal
ലഘൂകൃത ദ്രവ്യമാനം Reduced mass
ലേഖ graph
ലായനി, വിലായനി Solution
ലംബീയത transversality

ലായനികളും ദ്രാവകങ്ങളും—
solutions and liquids

വർണീയ ഭ്രംശം chromatic aberration
വിശ്രാന്തി relaxation
വ്യതികരണാഞ്ചലം Interference bands
വലിയുന്ന—stretching
വർണരാജി—spectrum
വാനശാസ്ത്രം—astro physics
വിചലനം—deviation
വിഭേദനഘടകം—splitting factor
വിദൂര ഇൻഫ്രാറെഡ്—far-infrared
വിഭജനാങ്കം—splitting constant
വിഭംഗനം—diffraction
വിലക്കപ്പെട്ട സംക്രമണങ്ങൾ—forbidden transtitionsers
വിഷമ അധിസ്വരങ്ങൾ—odd overtones
വിഷമ-അക്ഷം—imnproper axis
വിസർജനം—discharge
വിസ്തൃതിയുടെ ശരാശരി വർഗം—mean square amplitude
വിസ്ഥാപന വെക്ടറുകൾ—displacement vectors
വ്യൽക്രമസംഖ്യ—reciprocal number
വ്യൽക്രമരേഖീയ പരിക്ഷേപണം—reciprocal leniar dispersion
വൈദ്യുത മണ്ഡലം—electric field
വ്യവകലനം—subtraction

ശരാശരി സ്വതന്ത്രപഥം—mean free path
ശ്വേതപ്രകാശം—white light
ശൂന്യാങ്ക കമ്പനം—zero point vibration
ശൂന്യാങ്ക ഊർജം—zero point energy

ശ്രേണി സൂത്രവാക്യങ്ങൾ—series formulae
സജാതീയ പരമാണുക്കൾ—homo nuclear atoms
സരളാവർത്തന സ്വഭാവം—of simple harmonic type
സന്തതം—continuous
സമതല ദർപ്പണങ്ങൾ—plane mirrors
സന്തുലനാവസ്ഥ—equilibrium state
സമാന്തരം—parallel
സമമിത—symmetric
സമരൂപതാ രൂപാന്തരണം—similarity transformation
സമാന്തരണം—collimation
സമ്മുഖമാക്കുക—subtend
സമീകരണം—equation
സമീപ ഇൻഫ്രാറെഡ്—near infrared
സർവസമിക—identity
സഹബാൻഡുകൾ—sub-bands
സഹസംബന്ധനം—coordination
സാംഖ്യികീയ ഭാരം—statistical weight
സിമട്രി അംഗം—symmetry element
സിമട്രികേന്ദ്രം അഥവാ പ്രതിലോമന കേന്ദ്രം—(centre of symmetry or inversion centre
സിമട്രി പ്രതലം—symmetry plane
സുതാര്യം—transparent
സൂത്രവാക്യം—formulae
സ്നെൽ—Snell
സെലക്ഷൻ നിയമങ്ങൾ—selection rules
സങ്കരണം—hybridization
സങ്കലനം—addition
സംപാതനം—conincidence
സംയുക്ത സ്വരങ്ങൾ—combinations
സംയോജകതാ കോണുകൾ—valency angles

സംയോജകതാ വ്യവസ്ഥ–valence state
സംവേദന ശീലത–sensitivity
സംശോധനം–correction
സ്ഥാനാന്തരണ ഊർജം–translational energy
സ്ഥാനീയ ഊർജ പ്രാചീരം–polential energy barrier
സ്റ്റാർക്ക് വിജേന –Stark splitting
സ്ഥൂലവിഭംഗന–coarse diffraction
സ്പെക്ടർശി–spectroscope
സ്ലീറിന്റെ വീതി–width of the slit
സ്പെക്ടരേഖകം–spectral lines
സ്പിൻ–ലാറ്റിസ്–വിശ്രാന്തി–spin-lattice relaxation
സ്വതന്ത്ര റാഡിക്കലുകം–free radicals
സ്വതന്ത്ര സ്പിൻ–free spin
ഹരണം–division

6406

MUNAVIRUL ISLAM HIGH SCHOOL
COCHIN-11
ERNAKULAM

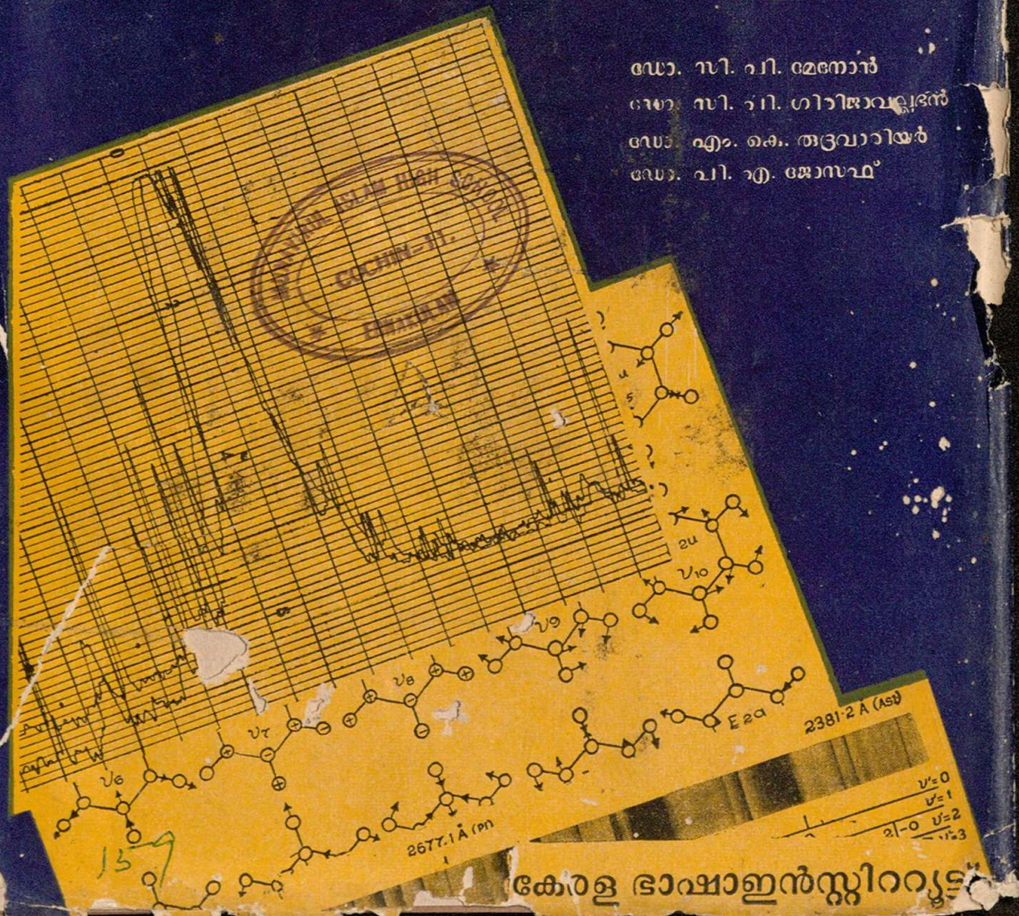
കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്

ചില ഭൗതികശാസ്ത്ര പ്രസിദ്ധീകരണങ്ങൾ

1. മൗലിക കണങ്ങളും	വിവ: ഡോ. വെളിയനാട്ട് ഗോപാലകൃഷ്ണൻനായർ
2. അണുകേന്ദ്രീയ ശക്തി	ഡോ. കെ. ബാബുജോസഫ്
3. ദ്രവഭൗതികം	ഡോ. സി. പി. മേനോൻ ഏ. ജി. കെ. മേനോൻ
4. ശബ്ദം	ഡോ. എസ്. ഹരിഹരൻ
5. കാന്തതയും വൈദ്യുതിയും	ഡോ. രാമവർമ
6. കവാണ്ടം ബലതന്ത്രത്തിന്റെ ഹരിശ്രീ	വിവ: കെ. ആർ. രാജൻ
7. അണുകേന്ദ്രീയശക്തിയും റിയാക്ടറുകളും	വിവ: പി. സി. കെ. നമ്പൂതിരിപ്പാട് ആർ. ഗോപാലകൃഷ്ണൻ നമ്പി
8. പ്രകാശികം	ടി. കെ. ബാലകൃഷ്ണൻ
9. മാഡംക്യൂറി	വി. എം. ഫ്രാൻസിസ് ഏ. കെ. അബ്ദുൽമജീദ്
10. പോളിടെക്നിക്ക് ഭൗതികം	പി. ബാലകൃഷ്ണൻ ആർ. രാമകൃഷ്ണൻനായർ

നൂതന രസതന്ത്രം

ഡോ. സി. പി. മേനോൻ
ഡോ. സി. പി. ഗിരിജവല്ലഭൻ
ഡോ. എം. കെ. തമ്പുരാട്ടിയർ
ഡോ. പി. എ. ജോസഫ്



കേരള ഭാഷാ ഇൻസ്റ്റിറ്റ്യൂട്ട്

Indic Digital Archive Foundation
gpura.org