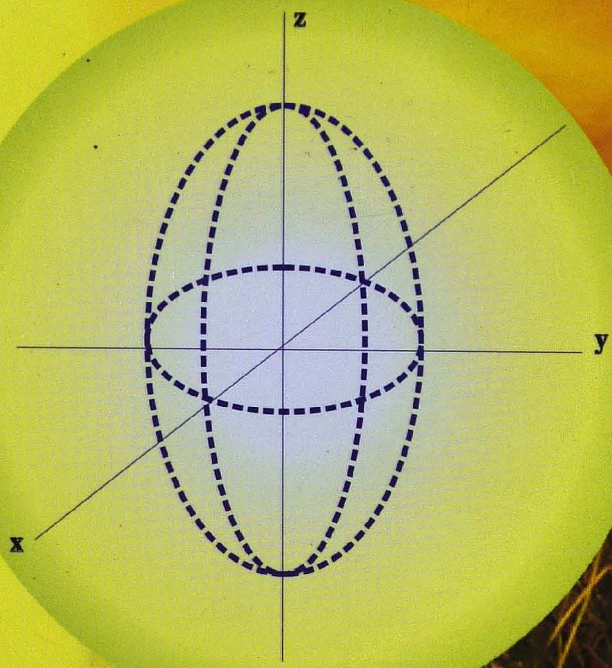
# மூலக்கூறு இயற்பியல்




முனைவர் மூ. ஜெயலட்சுமி

தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம்
சென்னை - 600 005.

# மூலக்கூறு இயற்பியல்

திருமதி மு. ஜெயலட்சுமி

தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம்
சென்னை - 600 005.

முதற்பதிப்பு : 2011

பதிப்புரிமை : தமிழ்நாடு மாநில உயல்கல்வி மன்றம்
சென்னை - 600 005

நூலின் பெயர் : மூலக்கூறு இயற்பியல்

நூலாசிரியர் மற்றும் : திருமதி. மு. ஜெயலட்சுமி
இணை பேராசிரியர்,
இயற்பியல் துறை,
பெரியார் ஈ.வே.ரா. அரசுக் கல்லூரி
(தன்னாட்சி)
திருச்சிராப்பள்ளி - 620 023.

மறு ஆய்வு செய்தவர் : முனைவர் ஆர், சபேசன்
பேராசிரியர், துறைத்தலைவர் (ஓய்வு)
இயற்பியல் துறை
அழகப்பா பல்கலைக்கழகம்
காரைக்குடி - 630 003

தமிழ் திருத்தம் செய்தவர் : முனைவர் மு. முத்துவேலு,
இணைப்பேராசிரியர்
தமிழத்துறை,
மாநிலக்கல்லூரி
சென்னை - 600 005.

விலை : ரு. 54.00

அச்சிட்டோர் : பவர்மேன் பிரிண்டர்ஸ்
எண்.6/15, டாக்டர் ராதாகிருஷ்ணன் நகர்,
3வது தெரு, கொருக்குப்பேட்டை
சென்னை - 600 021.
செல் . 98416 99889

M.K.U. LIBRARY 229065

## பொருளடக்கம்


| | | |
|---|---|---|
| I. | நிறமாலையியல் பொது உண்மைகள் | 1 |
| II | சுழற்சி நிறமாலையியல் | 5 |
| III | அகச்சிவப்பு நிறமாலையியலும் இராமன் நிறமாலையியலும் | 33 |
| IV | நேரிலா நிறமாலையியலும் எலக்ட்ரானிய நிறமாலையியலும் | 93 |
| V | அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையியலும் எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையியலும் | 134 |
| VI | அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையியலும் மாஸ்பார் நிறமாலையியலும் | 168 |
| VII | தீர்வு காணப்பட்ட கணக்குகளும் பயிற்சிக் கணக்குகளும் | 200 |
| VIII | கேள்வி வங்கி | 206 |
| IX | கலைச் சொற்கள் | 213 |
| X | பார்வை நூல்கள் | 220 |

# அத்தியாயம் – 1

# நிறமாலையியல் – பொதுவான உண்மைகள்

## 1.1 மூலக்கூறு நிறமாலை

இயற்பொருட்கள் மின்காந்த கதிர்வீச்சுடன் வினை புரிவதே நிறமாலையியல் எனப்படும். நிறமாலையை வெளிவிடுகின்ற பொருள் அணுநிலையில் இருப்பின் அந்நிறமாலையை அணுநிறமாலை என்றும், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அணுக்கள் இணைவதால் கிடைக்கின்ற மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட பொருள் தருகின்ற நிறமாலையை மூலக்கூறு நிறமாலை என்றும் அழைக்கின்றோம்.

அணு நிறமாலை என்பது வரி நிறமாலை ஆகும். ஆனால் மூலக்கூறு நிறமாலை தொடர்ச்சியான பட்டை நிறமாலை ஆகும். பிரிதிறன் குறைவாக உள்ள கருவியைக் கொண்டு ஆராயும் போது இவ்வாறான தொடர்ச்சியான மாற்றத்தை உடைய பட்டை நிறமாலையாகத் தெரிகின்றது. மேலும் பட்டை நிறமாலை அதன் ஒரு பகுதியில் கூர்மையான செறிவுமிக்க விளிம்பைக் கொண்டுள்ளது. இப்பகுதி பட்டை முகப்பு எனப்படுகிறது. அதனை விட்டுச் செல்லச் செல்ல செறிவின் அளவு குறைவதை நாம் காணலாம். பிரிதிறன் அதிகம் கொண்ட கருவியைக் கொண்டு ஆராயும் பொழுது ஒவ்வொரு பட்டையிலும் அதிக எண்ணிக்கையில் நிறமாலை வரிகள் இருப்பதும், மேலும் அவ்வரிகள் பட்டை முகப்பில் மிக நெருக்கமாகவும், செறிவு மிக்கதாகவும் இருப்பதும் தெரிய வருகின்றன. பட்டை முகப்பை விட்டு விலகிச் செல்லச் செல்ல அதிக இடைவெளியிலும் செறிவு குறைந்ததாகவும் காணப்படுகின்றன. பட்டை முகப்பு அதிக அலைநீளப் பகுதியில் அமைந்துள்ளது என்பதும் குறிப்பிடத்தக்கது.

## 1.2 நிறமாலை அடிப்படைக் கருத்துக்கள்

பொதுவாக நிறமாலை, நிறமாலையை வெளியிடுகின்ற பொருளின் ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்றது, அணு நிறமாலையில் அணுவின் வெளிக்கூட்டில் அமைந்துள்ள எலக்ட்ரான்கள் கூடுகளுக்கிடையே தாவுகின்ற பொழுது நிறமாலை வரிகள் கிடைக்கின்றன. வெளிக்கூட்டில் உள்ள எலக்ட்ரான் உள் கூடுகளுக்குத் தாவும் பொழுது வெளிவிடு நிறமாலையும்

(emission), உள்கூட்டிலிருந்து வெளிக்கூட்டிற்கு தாவும் பொழுது உட்கவர் நிறமாலையும் (absorption) கிடைக்கின்றன.

ஆனால் மூலக்கூறில் இந்நிலை வேறு. பொதுவாக மூலக்கூறின் ஆற்றல் அதில் நடைபெறுகின்ற சுழற்சி, அதிர்வு மேலும் எலக்ட்ரான்நிலை முதலிய நிகழ்வுகளால் கிடைக்கின்ற ஆற்றலின் கூட்டுத்தொகையாகும். அதாவது மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றல் $E_{tot}$ என்றும், அதன் சுழற்சி ஆற்றலை $E_{rot}$ என்றும், அதிர்வு ஆற்றலை $E_{vib}$ என்றும், எலக்ட்ரான் நிலை ஆற்றலை $E_{ele}$ என்றும் குறிப்பிடுவோம் எனில்,

$E_{tot} = E_{rot} + E_{vib} + E_{ele}$ ஆகும்.

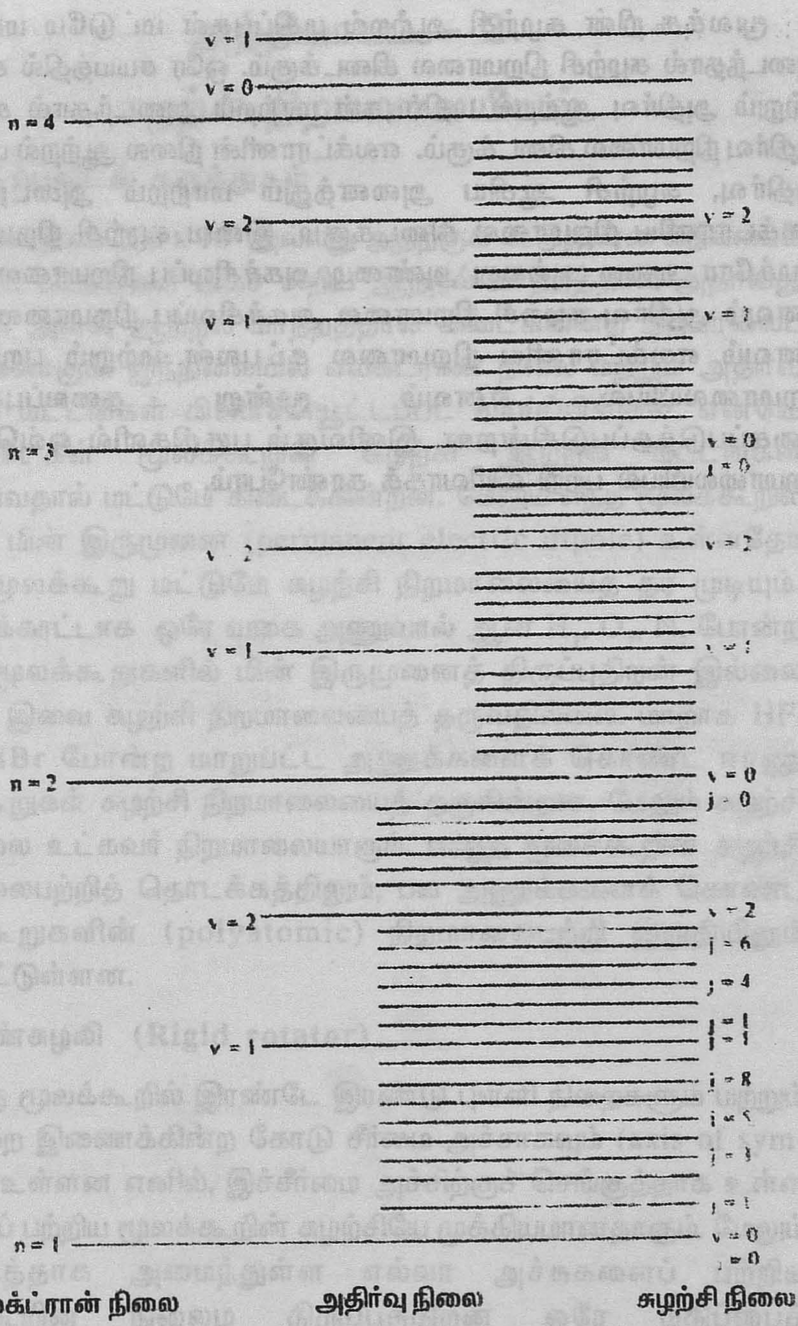
மூலக்கூறு ஒரு நிலையிலிருந்து மற்றொரு நிலைக்கு மாறுகின்ற பொழுது ஏற்படுகின்ற ஆற்றல் மாற்றத்தை $\nabla E$ எனக் குறிப்பிட்டால்

$\Delta E = E'_{tot} - E''_{tot}$ ஆகும். $E'_{tot}$ என்பது நிலை மாற்றத்திற்கு முன் மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றலையும், $E''_{tot}$ என்பது மாற்றத்திற்குப் பின் மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றலையும் குறிக்கின்றன.

$$\therefore \Delta E = \left(E'_{rot} + E'_{vib} + E'_{ele}\right) - \left(E''_{rot} + E''_{vib} + E''_{ele}\right)$$

$E'_{tot} < E''_{tot}$ எனில் உட்கவர் நிறமாலையும்

$E'_{tot} > E''_{tot}$ எனில் வெளிவிடு நிறமாலையும் கிடைக்கும். எனவே இவ்விரு நிலைகளிலும் மூலக்கூறுக்கான ஆற்றல் நிலையைக் கீழ்க்காணும் படம் (படம் 1.1) விவரிக்கிறது. மூலக்கூறின் மேற்கூறிய இயக்கங்களில் கிடைக்கின்ற ஆற்றல் மதிப்புகள், குவாண்டக் கொள்கைப்படி அனுமதிக்கப்பட்ட ஆற்றல் மட்டங்களையே பெறமுடியும்.




**படம் 1.1. மூலக்கூறின் ஆற்றல் மட்ட வரைபடம்**

மூலக்கூறின் சுழற்சி ஆற்றல் மதிப்புகள் மட்டுமே மாற்றம் அடைந்தால் சுழற்சி நிறமாலை கிடைக்கும். ஒரே சமயத்தில் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மதிப்புகள் மாற்றம் அடைந்தால் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை கிடைக்கும். எலக்ட்ரானின் நிலை ஆற்றல் மற்றும் அதிர்வு, சுழற்சி ஆகிய அனைத்தும் மாற்றம் அடைந்தால் எலக்ட்ரானிய நிறமாலை கிடைக்கும். இவை சுழற்சி நிறமாலை மைக்ரோ அலை அல்லது அண்மை அகச்சிவப்பு நிறமாலையியல் எனவும் அதிர்வு சுழற்சி நிறமாலை அகச்சிவப்பு நிறமாலையியல் எனவும் எலக்ட்ரானிய நிறமாலை கட்புலன் மற்றும் புறஊதா நிறமாலையியல் எனவும் மூன்று தலைப்புகளில் வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. இனிவரும் பகுதிகளில் ஒவ்வொரு நிறமாலையியல் பற்றி விரிவாகக் காண்போம்.

# அத்தியாயம் – 2

# சுழற்சி நிறமாலையியல்

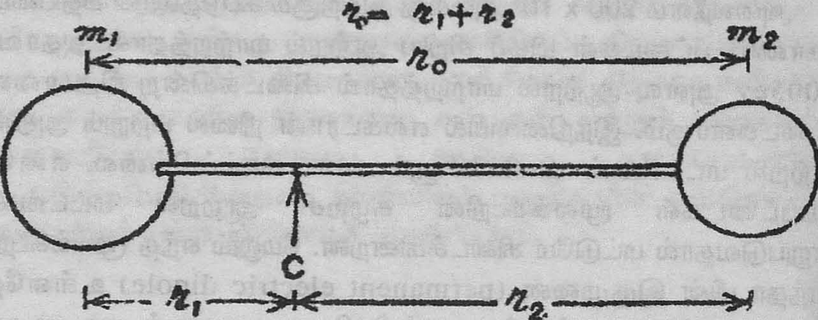
## 2.1 அடிப்படைக் கருத்துகள்

அலைநீளம் 200 x $10^4$ அல்லது அதற்குக் கூடுதலான மதிப்பைக் கொண்ட பட்டைகள் மிகச் சிறிய ஆற்றல் மாற்றத்தால் அதாவது 0.005ev அளவு ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற நிறமாலைப் பட்டைகளாகும். இந்நிலையில் எலக்ட்ரான் நிலை மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்கள் கிளிர்ச்சியூட்டப்பட வாய்ப்பில்லை. எனவே இப்பட்டைகள் மூலக்கூறின் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்கள் மாறுபடுவதால் மட்டுமே கிடைக்கின்றன. மேலும் எந்த மூலக்கூறில் நிரந்தர மின் இருமுனை (permanent electric dipole) உள்ளதோ அந்த மூலக்கூறு மட்டுமே சுழற்சி நிறமாலையைத் தர முடியும். எடுத்துக்காட்டாக ஒரே வகை அணுவால் ஆன $H_2$, $O_2$, $N_2$ போன்ற ஈரணு மூலக்கூறுகளில் மின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் இல்லை எனவே இவை சுழற்சி நிறமாலையைத் தருவதில்லை. மாறாக HF, HCl, HBr போன்ற மாறுபட்ட அணுக்களைக் கொண்ட ஈரணு மூலக்கூறுகள் சுழற்சி நிறமாலையைத் தருகின்றன. மேலும் சுழற்சி நிறமாலை உட்கவர் நிறமாலையாகும். ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிறமாலைபற்றித் தொடக்கத்திலும், பல அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் (polyatomic) நிறமாலைபற்றி இறுதியிலும் கூறப்பட்டுள்ளன.

## 2.2 திண்சுழலி (Rigid rotator)

ஒரு மூலக்கூறில் இரண்டே இரண்டு புள்ளி நிறைகளும் மற்றும் அவற்றை இணைக்கின்ற கோடு சீர்மை அச்சாகவும் (axis of symmetry) உள்ளன எனில், இச்சீர்மை அச்சிற்குச் செங்குத்தாக உள்ள அச்சைப் பற்றிய மூலக்கூறின் சுழற்சியே முக்கியமானதாகும். மேலும் செங்குத்தாக அமைந்துள்ள எல்லா அச்சுகளைப் பற்றிய மூலக்கூறின் நிலைம திருப்புத்திறன் ஒரே மதிப்பைக் கொண்டதாகும். மூலக்கூறின் இரு அணுக்களையும் இணைக்கின்ற கோட்டின் நீளம் எந்நிலையிலும் மாறாமல் ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்பைக் கொண்டிருக்குமானால் அம்மூலக்கூறு சுழற்சியைப் பொறுத்த வரையில் திண் சுழலி என்று அழைக்கப்படும்.

சீர்மை அச்சிற்குச் செங்குத்து அச்சைப் பற்றிய திண் சுழலியின் நிலைம திருப்புத்திறனைக் கணக்கிடுவோம். மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களின் நிறையை முறையே $m_1$, $m_2$ எனவும், புவிஈர்ப்பு மையத்திலிருந்து (c) அவை முறையே $r_1$, $r_2$ தொலைவில் இருப்பதாகவும் கருதுவோம். அணுயிடைத் தூரத்தை $r_0$ என்க.




படம். 2.1. திண்சுழலி

திண்சுழலியின் c வழியே செல்லுகின்ற செங்குத்து அச்சைப்பற்றிய நிலைம திருப்புத் திறன்,

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 \quad \text{---}(2.1)$$

ஆனால்

$$m_1r_1 = m_2r_2$$

$$r_0 = r_1+r_2$$

$$\therefore r_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2} r_0$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2} r_0$$

$$\therefore I = m_1\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2 r_0^2 + m_2 \cdot \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2 r_0^2$$

$$= \frac{m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}(m_1+m_2)r_0^2$$

$$= \frac{m_1m_2}{m_1+m_2} r_0^2 = \mu r_0^2$$

$$I = \mu r_0^2 \quad \text{-- (2.2)}$$

இங்கு $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ என்பது சுருக்கப்பட்ட நிறை (reduced mass) எனப்படும்.

## 2.3 திண்சுழலியின் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்கள்

திண்சுழலி ω என்ற கோண திசைவேகத்துடன் சுழலுவதாகக் கொள்வோம். சுழல்வதால் கிடைக்கும் ஆற்றல் '$E_r$' எனில்,

$$E_r = \frac{1}{2} I\omega^2 \qquad \text{--- (2.3)}$$

மேலும் திண் சுழலியின் கோண உந்தம் Iω ஆகும். போரின் குவாண்டக் கொள்கை நிபந்தனையின்படி ஒரு பொருளின் கோண உந்தமானது $\frac{h}{2\pi}$ –யின் முழு எண் மடங்காகத் தான் இருக்க முடியும்.

$$\therefore I\omega = J\frac{h}{2\pi} \qquad \text{--- (2.4)}$$

J = 0,1,2,................

J என்பது சுழற்சி குவாண்ட எண் ஆகும்.

எனவே

$$E_r = \frac{1}{2}.\frac{(I\omega)^2}{I} = \frac{1}{2}\frac{J^2h^2}{4\pi^2 I}$$

$$E_r = \frac{J^2h^2}{8\pi^2 I} \qquad \text{--- (2.5)}$$

சோடிங்கரின் அலைவிசையியலின் படி

$J^2 = J(J+1)$ ஆகும்.

$$\therefore \quad E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \qquad \text{--- (2.6)}$$

பொதுவாகச் சுழற்சி நிறமாலையானது அலையெண்ணில் (wave number) கூறப்படுவதால், ஆற்றலும் அலையெண் அலகிலேயே எழுதப்பட வேண்டும்.

அலையெண் $\bar{v} = \frac{E}{hc}$

மேலும் $E_r = E_J$

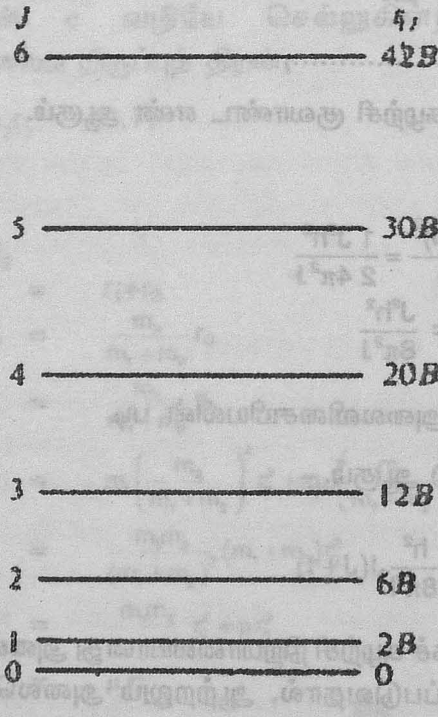
$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\frac{1}{hc}J(J+1)$$

$$E_J = \frac{h}{8\pi^2 Ic}J(J+1)\,cm^{-1}$$

$$E_J = BJ(J+1)\,cm^{-1} \qquad \text{--- (2.7)}$$

இங்கு $B = \frac{h}{8\pi^2 IC}$ என்பது சுழற்சி மாறிலி என அழைக்கப்படுகிறது.

சுழற்சி குவாண்ட எண் Jக்கு 0,1,2,............ என மதிப்புகளைத் தர வெவ்வேறு ஆற்றல் மதிப்புகள் கிடைக்கின்றன. இம்மதிப்புகள் ஆற்றல் மட்டப் படமாக (படம் 2.2) கீழ்க்காணுமாறு காட்டப்பட்டுள்ளது.




படம் 2.2 திண்ம சுழலிக்கான அனுமதிக்கப்பட்ட ஆற்றல் மட்டங்கள்.

$J=0$ எனில் $E_0 = 0$ அதாவது மூலக்கூறு சுழலவில்லை.

$J=1$ எனில் $E_1 = 2B$ அதாவது மூலக்கூறு மிகமிகக் குறைந்த கோணஉந்தத்தைப் பெற்றுள்ளது. இவ்வாறாக Jக்கு அடுத்தடுத்த மதிப்புகளைத்தர ஆற்றலின் அளவு அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லுகிறது. மேலும் இம்மதிப்பிற்கு ஒரு எல்லை கிடையாது. மாறாகச் சுழல்வதால் கிடைக்கப் பெறுகின்ற மையவிலக்கு ஆற்றல் பிணைப்பின் வலிமையை விட அதிகரிக்கும் பட்சத்தில் மூலக்கூறின் இயல்புநிலை பாதிப்பு அடையலாம். பொதுவாக இயல்பான வெப்பநிலைகளில் இந்நிலை ஏற்படுவது கிடையாது.

## 2.4. திண் சுழலியின் நிறமாலை

ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சிக்குச் சோடிங்கரின் அலைச் சமன்பாட்டின் படி தீர்வு கண்டால், $\Delta J=\pm 1$ என்ற மதிப்புக் கொண்ட ஆற்றல் மாற்றங்கள் மட்டுமே அனுமதிக்கப்படுகின்றன. ஏனைய நிலை மாற்றங்கள் அனுமதிக்கப்படுவதில்லை. இதைத் தான் சுழற்சி நிறமாலைக்கான தேர்வுவிதி என்று கூறுகிறோம். எனவே தேர்வு விதி,

$$\Delta J = \pm 1 \qquad \text{---(2.8)}$$ ஆகும்.

இவ்விதியைப் பயன்படுத்திச் சுழற்சி நிறமாலைவரிகளின் அமைப்பைக் காண்போம். J=J' என்ற நிலையிலிருந்து J=J'' என்ற நிலைக்கு ஆற்றல்மாற்றம் நடைபெறுகிறது எனக் கொள்வோம். இந்நிகழ்விற்கான நிறமாலை வரியின் அலையெண்

$$\bar{v}_{J'\to J''} = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1)$$

மேலும்

$\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ என்பதால்

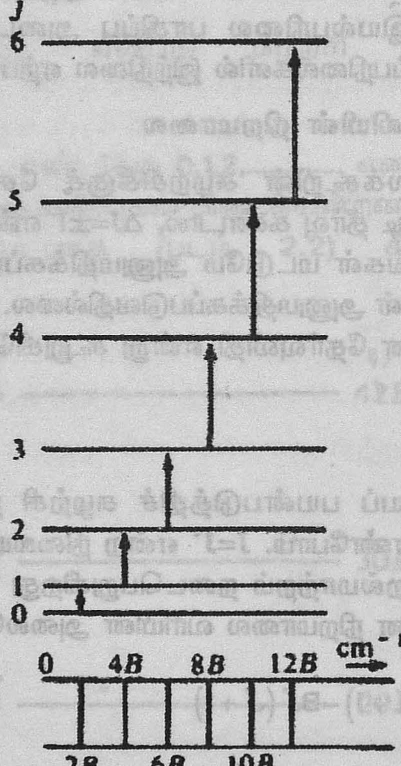
$$\bar{v}_{J''\to J''+1} = 2B(J''+1)\,cm^{-1} \text{ ஆகும்.} \qquad \text{---(2.9)}$$

$J'' = 0$ எனில் $\bar{v} = 2B\,cm^{-1}$

$J'' = 1$ எனில் $\bar{v} = 4B\,cm^{-1}$

அதாவது அடுத்தடுத்துள்ள நிறமாலை வரிகளுக்கு இடையேயான அலையெண் வித்தியாசம் 2B $cm^{-1}$ என்ற மதிப்பில் மாறிலியாக அமைகிறது.

கீழ்க்காணும் படம் (படம் 2.3) அனுமதிக்கப்பட்ட மாற்றங்களையும் அதனால் கிடைக்கின்ற நிறமாலையையும் காட்டுகிறது.




படம் 2.3 : திண்சுழலியின் நிறமாலை

## 2.5. விறைப்பற்ற திண்சுழலி

திண்சுழலியின் நிறமாலையில் அடுத்தடுத்துள்ள நிறமாலை வரிகளுக்கிடையேயான இடைவெளி மாறிலியாக அதாவது $2Bcm^{-1}$ -யாக இருப்பதை மேலே கண்டோம். ஆனால் உண்மையில் நிறமாலை வரிகள் அவ்வாறாகச் சம இடைவெளியில் அமையவில்லை. J மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க இடைவெளி

மதிப்புச் சிறிய அளவில் குறைகிறது. மேலும் நிறமாலை வரியின் அலையெண் மதிப்பிலிருந்து சுழற்சி மாறிலி B-யைக் கணக்கிட்டு அதிலிருந்து அணுஇடைத் தொலைவை அதாவது இரு அணுக்கிடையேயான பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிட்டால் அம்மதிப்பு வெவ்வேறு சுழற்சிக் குவாண்ட எண் (J) மதிப்பிற்கு வெவ்வேறாக உள்ளது தெரியவருகிறது. இம்மாற்றம் எதனால் என ஆராய்ந்தால், பிணைப்பு விறைப்புத்தன்மையற்று இருப்பது தெரியவரும். அதாவது பிணைப்பு மீட்சித் தன்மை கொண்டதாக இருக்கிறது. அதாவது J மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க மூலக்கூறில் சுழற்சி வேகமாக நடைபெறுகிறது. இதனால் மைய விலக்கு விசை அதிகரித்து அதனால் மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்கள் விலகிச் செல்கின்றன. எனவே பிணைப்பு நீளம் மாற்றம் அடைகிறது.

பிணைப்பு முற்றிலும் மீட்சித்தன்மை கொண்டுள்ளது எனவும், மூலக்கூறு சுழலும் பொழுது பிணைப்பானது தொடர்ந்து அடுத்தடுத்து சுருங்கவும் விரியவும் செய்கிறது எனவும் கொள்வோம். அதாவது மூலக்கூறு அதிர்வுஆற்றலும் பெற்றிருக்கிறது. இந்நிகழ்வின் அதிர்வெண் அணுக்களின் நிறையையும், பிணைப்பின் மீட்சித்தன்மையையும் பொறுத்திருக்கும். இந்நிகழ்வு சீரிசை இயக்க நிகழ்வாக நடைபெறும் பட்சத்தில், இந்நிகழ்விற்கான விசை மாறிலி (force constant).

$$k = 4\pi^2 \bar{\omega}^2 c^2 \mu \qquad \text{---(2.10)}$$ ஆகும்

இங்கு $\bar{\omega}$ என்பது இயல்பு நிலையில் பிணைப்பின் அதிர்வு அதிர்வெண் ஆகும்.

மேலும் பிணைப்பின் மீட்சித் தன்மையால் r மற்றும் B-இன் மதிப்புகள் அதிர்வுகளால் மாறுபடுகின்றன. எனவே r-க்கும் B-க்கும் மூன்று வெவ்வேறு மதிப்புகள் தரப்பட வேண்டும். மூலக்கூறு சமநிலையில் உள்ள போது $B=B_e$; $r=r_e$ (அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான இடைவெளி) எனவும், மூலக்கூறு தரைமட்ட அதிர்வு நிலையில் உள்ள போது $B=B_0$ ; $r=r_0$ (அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான சராசரி இடைவெளி), எனவும், மூலக்கூறு மிகுதியான அதிர்வு ஆற்றலைப் பெற்றுள்ள போது $B=B_v$ ; $r=r_v$ எனவும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட வேண்டும். இங்கு v என்பது அதிர்வு குவாண்டம் எண்ணைக் குறிக்கிறது.

## 2.6 விறைப்பற்ற திண்சுழலியின் ஆற்றல் மட்டங்கள்

விறைப்பற்ற திண்சுழலிக்கான சோடிங்கர் அலைச் சமன்பாட்டின் தீர்வை நோக்கும் பொழுது இதற்கான ஆற்றல் மதிப்புக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டால் விளக்கப்படுகிறது.

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 r^2 k} J^2 (J+1)^2 \text{ Joules}$$

அலையெண் அலகில்,

$$E = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) - \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 kc} J^2 (J+1)^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$E = B\,J(J+1) - D\,J^2 (J+1)^2 \text{ cm-1} \qquad \text{--- (2.11)}$$

இங்கு $D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 kc}$ என்பது மையவிலக்கு உருக்குலைவு மாறிலி (centrifugal distortion constant) எனப்படுகிறது. மேலும் இதன் மதிப்பு நேர்குறி உடையதாகும்.

மூலக்கூறின் அதிர்வு இயக்கம் சீரிசையற்ற இயக்கம் எனில் சமன்பாடு (2.11) அவ்வியக்கத்திற்குப் பொருந்தாது. எனவே சீரிசையற்ற அதிர்வு இயக்கம் கொண்ட விறைப்பற்ற திண் சுழலியின் ஆற்றல் மதிப்புகள்,

$$E = BJ(J+1) - DJ^2 (J+1)^2 + HJ^3 (J+1)^3 + KJ^4 (J+1)^4 + \ldots\text{cm}^{-1} \qquad \text{--(2.12)}$$

இங்கு H, K என்பன மூலக்கூறின் வடிவத்தைப் பொறுத்துக் குறைவான மதிப்புகளைக் கொண்ட மாறிலிகளாகும். மேலும் k-யின் மதிப்பை Dஇல் பிரதியிட Dஇக்கும் Bஇக்கும் இடையேயான தொடர்பைப் பெற முடியும்.

$$D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 c} \cdot \frac{1}{4\pi^2 \bar{\omega}^2 \mu c^2}$$

$$= \frac{h^3}{4 \times 32 \times \pi^6 \times I^2 \times \mu r^2 c^3 \bar{\omega}^2}$$

$$D = \frac{4B^3}{\bar{\omega}^2} \qquad \text{--- (2.13)}$$

## 2.7 விறைப்பற்ற திண்சுழலியின் நிறமாலை

வெவ்வேறு ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான தேர்வு விதி முன்னர் கூறியது போல,

$\Delta J = \pm 1$ ஆகும்.

எனவே (J+1) நிலையிலிருந்து J என்ற நிலைக்கு மூலக்கூறின் நிலை மாறும்பொழுது கிடைக்கின்ற நிறமாலை வரியின் அலையெண் மதிப்பு,

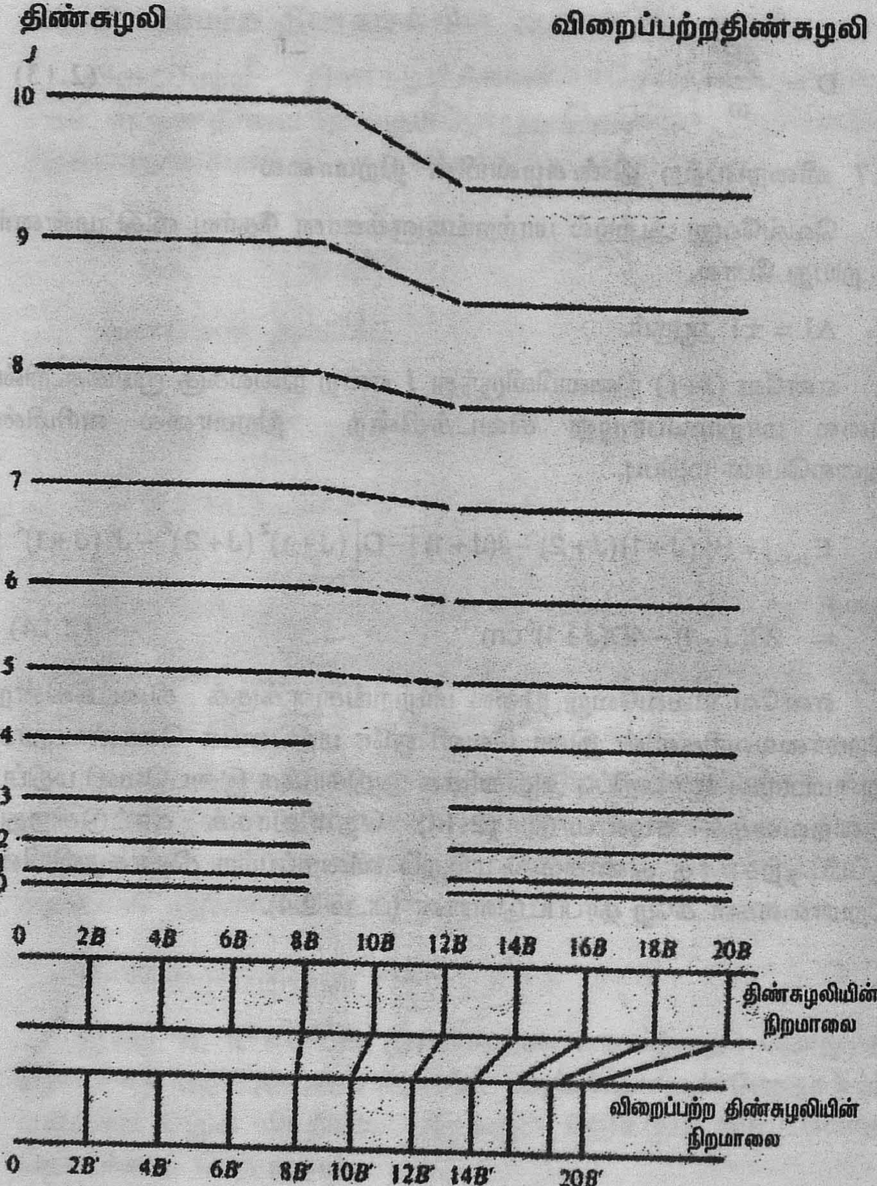
$$E_{J+1-J} = B\left[(J+1)(J+2) - J(J+1)\right] - D\left[(J+1)^2(J+2)^2 - J^2(J+1)^2\right]$$

$$= \quad 2B(J+1) - 4D(J+1)^3\,cm^{-1} \qquad \text{--- (2.14)}$$

எனவே வெவ்வேறு நிலை மாற்றங்களுக்குக் கிடைக்கின்ற நிறமாலைவரிகளின் இடைவெளி ஒரே மதிப்பைக் கொண்டதாக அமையாமல் Jன் மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க இடைவெளி மதிப்பு குறைவதைச் சமன்பாடு (2.14) தெளிவாகக் காட்டுகிறது. ஒப்பீட்டிற்காகத் திண்சுழலி மற்றும் விறைப்பற்ற திண்சுழலியின் நிறமாலைகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன (படம் 2.4).



மூலக்கூறு இயற்பியல் BOOK No.1 - Form - 2




படம் 2.4 திண் சுழலி நிலையிலிருந்து விறைப்பற்ற திண் சுழலி நிலைக்கு மாறும் பொழுது நிறமாலை வரிகளில் ஏற்படும் மாற்றம்

D-மதிப்பைத் தெரிந்து கொள்வதன் வாயிலாக மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலி J-யின் மதிப்பை, நிறமாலைவரி வாயிலாகக் கணக்கிடலாம். மேலும் ஈரணு மூலக்கூறின் கோண அதிர்வெண்

மதிப்பையும் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டாக ஹைட்ரஜன் புளூரைடு மூலக்கூறின் அதிர்வெண்

$$\bar{\omega}^2 = \frac{4B^2}{D} = 16.33 \times 10^6 (cm^{-1})^2$$

$$\bar{\omega} = 4050 cm^{-1}$$

இதேபோல் விசைமாறிலி

$$k = 4\pi^2 c^2 \bar{\omega}^2 \mu \quad = 9.6 \times 10^2$$

$$= 960 Nm^{-1}$$

இதிலிருந்து H-F பிணைப்பு உறுதியான பிணைப்பு என உணரலாம்.

பலவணு மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி நிறமாலை

## 2.8. பலவணு மூலக்கூறின் வகைகள்

பலவணு மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை ஆராயும் பொழுது மூலக்கூறில் உள்ள பல புள்ளிகளின் வழியே செல்லுகின்ற அச்சுகளைச் சுழல் அச்சாகக் கொண்டு சுழல முடியும். எனவே முப்பரிமான மூலக்கூறின் சுழற்சி சிக்கல் மிகுந்ததாக உள்ளது. ஆனால் மூலக்கூறு எப்படிச் சுழன்றாலும் புவிஈர்ப்பு மையத்தின் வழியே ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக அமைந்த மூன்று அச்சுகளில் சுழற்சி இயக்கத்தைப் பகுத்து மூன்று கூறுகளாகப் பிரித்து பின் மூலக்கூறின் இயக்கத்தை ஆராயலாம்.

புவிஈர்ப்பு மையத்தின் வழியே செல்லுகின்ற அச்சைப் பற்றி ஒரு திண்பொருள் சுழலும் பொழுது அதனுடைய நிலைம திருப்புத்திறன்

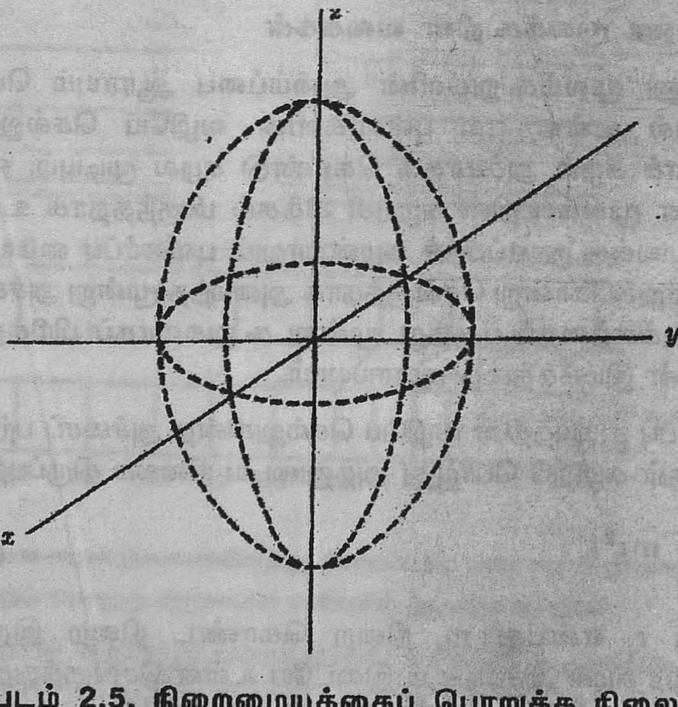
$$I = \sum_i m_i r_i^2 \qquad \text{--- (2.15)}$$

இங்கு $r_i$ என்பது $m_i$ நிறை கொண்ட நிறை இருக்கும் இடத்திற்கும் சுழல் அச்சிற்கும் இடையே உள்ள செங்குத்துத் தூரம் ஆகும். நிறை மையத்தின் வழியே செல்லுகின்ற ஏதாவது ஓர் அச்சைப் பற்றி மூலக்கூறு சுழலும் போது கிடைக்கின்ற நிலைம

திருப்புத்திறனுக்கு நேர்விகிதத்தில் அமைந்த நீளத்தைக் கொண்ட கோடுகள் அதே அச்சுத் திசையில் வரையப்படுவதாகக் கொள்வோம். இவ்வாறு மூலக்கூறில் ஏராளமான கோடுகள் வரையப்படலாம். இக்கோடுகளின் முகப்பு உறையை ஒரு நீள்வட்டத் திண்மமாக அமையும். (படம் – 2.5) இந்நீள்வட்டத் திண்மத்தின் முக்கிய அச்சுகளை x, y, z எனக் கொண்டால்

$$\frac{x^2}{I_x^2}+\frac{y^2}{I_y^2}+\frac{z^2}{I_z^2}=1 \qquad \text{--- (2.16)}$$

$I_x$, $I_y$, $I_z$ என்பது மேலே சொன்ன மூன்று முக்கிய அச்சுகளைப் பற்றிய மூலக்கூறுகள் நிலைம திருப்புத்திறன் ஆகும். இம்மூன்று மதிப்புகளையும் கருத்தில் கொண்டு பலவணு மூலக்கூறுகளைக் கீழ்க்காணுமாறு வகைப்படுத்தலாம். வகைகள் அட்டவணையிலும், மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி படத்திலும் தரப்பட்டுள்ளன (படம் 2.6).

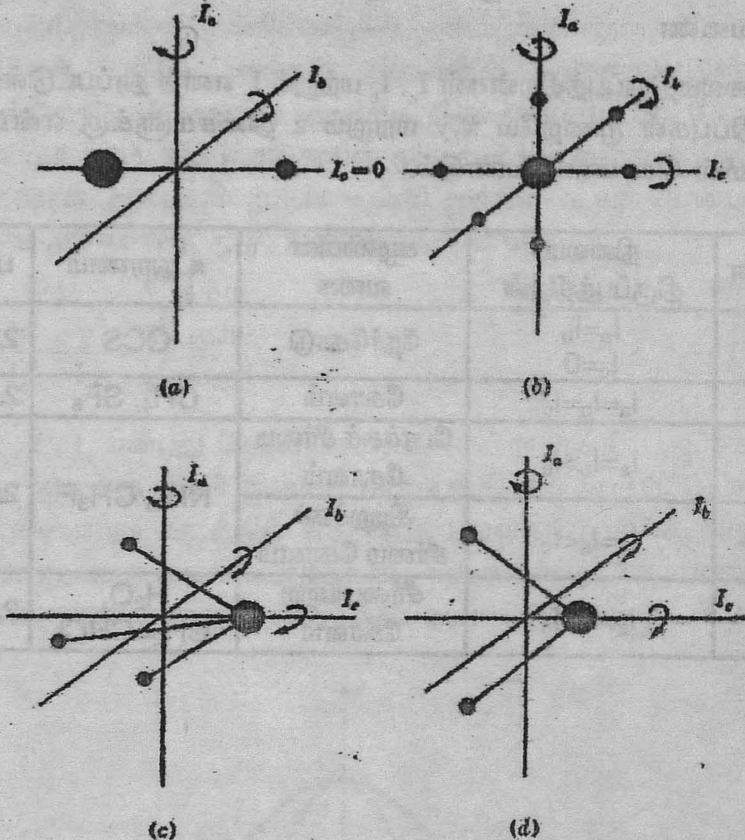



படம் 2.5. நிறைமையத்தைப் பொறுத்த நிலைம திருப்புத்திறன்களை விளக்குகின்ற நீள்வட்ட திண்மம்.

அட்டவணை 2.1 மூலக்கூறு வகைகளை விளக்குகின்ற அட்டவணை

நிலைமதிருப்புத்திறன்கள் $I_a$, $I_b$ மற்றும் $I_c$ எனத் தரப்பட்டுள்ளன. இம்மதிப்புகள் முறையே x,y மற்றும் z திசைகளுக்கு என்பதை நினைவில் கொள்ள வேண்டும்.

| வ.எண் | நிலைம திருப்புத்திறன் | சுழலியின் வகை | உதாரணம் | படம் |
|---|---|---|---|---|
| 1. | $I_a=I_b$ $I_c=0$ | நேர்கோடு | OCS | 2.6(a) |
| 2. | $I_a=I_b=I_c$ | கோளம் | $CH_4$, $SF_6$ | 2.6(b) |
| 3. | $I_a=I_b>I_c$ | பேரச்சுச் சீர்மை கோளம் | $NH_3$, $CH_3F$ | 2.6(c) |
| | $I_a=I_b<I_c$ | சிற்றச்சுச் சீர்மை கோளம் | | |
| 4. | $I_a\neq I_b\neq I_c$ | சீர்மையற்ற கோளம் | $H_2O$, $CH_2=CHCl$ | 2.6(d) |




படம் 2.6 பலவணு மூலக்கூறின் சுழற்சியை விளக்குகின்ற வரைபடங்கள்

## 2.9 நேர்கோடு மூலக்கூறுகள் (linear molecule)

இவ்வகை மூலக்கூறுகளில் ஒரே ஒருவகை சுழற்சி மட்டும்தான் நடைபெறும். எனவே மூலக்கூறின் சுழற்சிஆற்றல் ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சிஆற்றலைத் தான் பெற்றிருக்கும். இவ்வகை நிறமாலை முன்னரே விவாதிக்கப்பட்டுள்ளது.

## 2.10 கோள மூலக்கூறுகள் (spherical molecules)

இவ்வகை மூலக்கூறுகளுக்கு நிரந்தர மின் இருமுனை கிடையாது. எனவே இம்மூலக்கூறுகள் சுழற்சி நிறமாலையைத் தருவதில்லை.

## 2.11 சீர்மை மூலக்கூறுகள் (symmetric top molecules)

இவ்வகை மூலக்கூறுகளில் இரண்டு நிலைம திருப்புத் திறன்களின் மதிப்புச் சமமாகவும் மற்றொன்று மாறுபட்டும் இருக்கும். மேலும் இத்தகைய மூலக்கூறுகளில் மும்மட்ட சுழற்சி அச்சு என்ற சீர்மை உறுப்பு அமைந்திருக்கும். மேலும் $I_a$ அச்சு சீர்மை அச்சுடன் பொருந்தி இருக்கும். மற்ற இரண்டும் இந்த அச்சிற்குச் செங்குத்துத் திசையில் இருக்கும். மீதைல் குளோரைடு ($CH_3Cl$) மூலக்கூறைப் பேரச்சு சீர்மை கோளவுரு மூலக்கூறுக்கு (Prolate) எடுத்துக்காட்டாகவும், அம்மோனியா மூலக்கூறைச் சிற்றச்சுச் சீர்மை கோளவுரு மூலக்கூறுக்கு (oblate) எடுத்துக்காட்டாகவும் எடுத்துக் கொள்ளலாம்.

## 2.12 சீர்மை மூலக்கூறின் ஆற்றல் மட்டங்களும் தேர்வு விதிகளும்

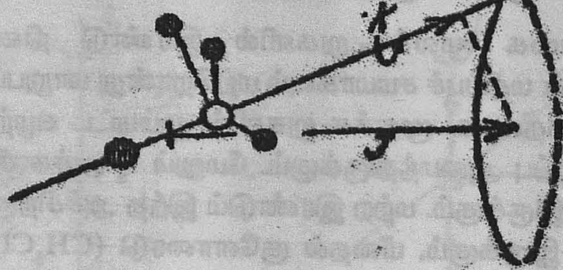
பொதுவாக சுழற்சி ஆற்றல் மதிப்பு

$$E_r = \frac{P_a^2}{2I_a} + \frac{P_b^2}{2I_b} + \frac{P_c^2}{2I_c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{---(2.17)}$$

என்ற சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது.

பேரச்சுச் சீர்மை கோளவுரு மூலக்கூறுகளில் $I_b = I_c$

மேலும் பழங்கொள்கைப்படி (classical theory) தரப்படுகின்ற மொத்த கோணஉந்தம் J உச்சி அச்சிற்குச் செங்குத்தாக இருக்க வேண்டும் என்பது தேவையில்லை. எனவே J-இன் திசையும், எண் மதிப்பும் சுழலும் போது மாற்றமடையாமல் பாதுகாக்கப்படுகிறது. ஆனால் சுழல் அச்சு திசையில் J-இன் கூறாகிய K-யும் குவாண்டப்படுத்தப் பட வேண்டும். எனவே J,K என்ற இரு குவாண்ட எண்கள் கிடைக்கின்றன.



**படம் – 2.7 பேரச்சு சீர்மை மூலக்கூறின் உச்சி அச்சைப் பற்றிய சுழற்சி மற்றும் J-யைப் பொறுத்துச் சுழற்சி அச்சின் அச்சு சுழற்சி இயக்கம்**

எனவே

$$P = K\frac{h}{2\pi} \quad \text{---} \ (2.18)$$

மேலும் K=0, ±1, ±2

எனவே $P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2$

$$P_b^2 + P_a^2 = P^2 - P_c^2$$

$$= J(J+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 - K^2\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \quad \text{---} \ (2.19)$$

எனவே $E_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I_b} - K^2\frac{h^2}{8\pi^2 I_b} + K^2\frac{h^2}{8\pi^2 I_c}$

$$= J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I_b} - K^2\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_c} - \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}\right) \quad \text{---} \ (2.19)$$

அலையெண் மதிப்பிற்குச் சமன்பாடு (2.19)–இனை மாற்ற

$$E_r = \frac{h}{8\pi^2 I_b c}J(J+1) + \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_c c} - \frac{h}{8\pi^2 I_b c}\right)K^2$$

$$E = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \ cm^{-1} \qquad ---(2.20)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_b c} cm^{-1}$$

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_c c} cm^{-1}$$

J மற்றும் K குவாண்ட எண்கள்

J = 0, 1, 2 ...... எனவும்

K=0, ±1, ±2, எனவும் மதிப்புகளைப் பெற்றிருக்கும். எனவே K-யின் மதிப்பு '0' (K>0) விட அதிகமாக உள்ள பொழுது எல்லா ஆற்றல் மட்டங்களும் இரண்டு நிலைகளாகப் பிரிந்திருக்கும்.

**நிலை மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதிகள்**

$\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$ என்ற சமன்பாட்டால் காட்டப்படுகிறது. எனவே நிலை மாற்ற அதிர்வெண்

$$v_{J+1\leftarrow J} = \left[B(J+1)(J+2) + (A-B)K^2\right] - B\left[J(J+1) - (A-B)K^2\right]$$

$$v_{J+1\leftarrow J} = 2B(J+1) cm^{-1} \qquad --- (2.21)$$

## 2.12. மீநுண்வரி அமைப்பும் நான்முனைவு இணைப்பும்

சுழற்சி நிறமாலையைத் தருகின்ற மூலக்கூறில் நான்முனைவு திருப்புத்திறனைக் கொண்ட அணுக்கரு உண்டெனில் அத்திருப்புத் திறனும் அவ்வணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்கள் தருகின்ற மின்புல வாட்டமும் இணைந்து அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி I மற்றும் சுழற்சி கோண உந்தம் முதலிய மதிப்புகளை மாற்றமடையச் செய்கின்றன. இம்மாற்றத்தினால் கிடைக்கிற கோண உந்தத் திருப்புத்திறன் $\sqrt{F(F+1)}\hbar$ ஆகும். மேலும் F-ன் மதிப்பு J+I, J+I-1, .....0,....J-I வரை உள்ள மதிப்புகளைக் கொண்டிருக்கும்.

அணுக்கருவின் நான்முனைவு திருப்புத்திறன் மின்புலத்தைப் பொறுத்து வெவ்வேறு திசைகளில் முனைவாக்கம் கொள்வதால், மூலக்கூறின் ஒவ்வொரு சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களும் (2I+1)

மட்டங்களாகப் பிரிகின்றன. மேலும் J-ன் மதிப்பு I-யை விட குறைவு எனில் (2I+1) நிலைகளில் ஆற்றல் மட்டப் பிரிதல் நடைபெறுகிறது. மேலும் இந்நிலையில் மூலக்கூறின் ஆற்றல்

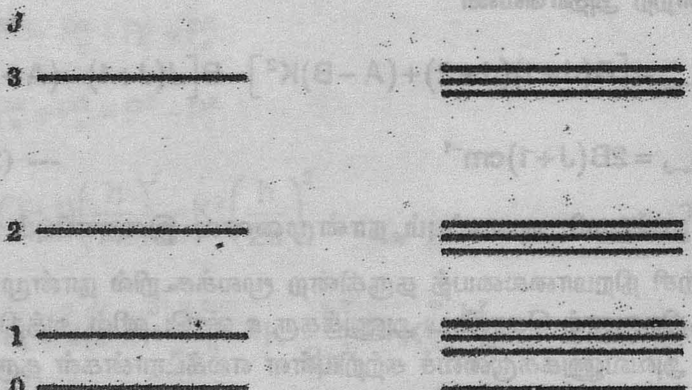
$$E = e^2Qq\left[\frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I+1)2J(2J+1)}\right] \quad ---(2.22)$$

என்ற சமன்பாட்டால் சுட்டப்படுகிறது. இங்கு

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$$

அணுக்கருவின் நான்முனைவு திருப்புத்திறனால் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களில் ஏற்படுகின்ற ஆற்றல் மாற்றத்தைக் கீழ்க்காணும் படம் தருகிறது. மேலும் ஆற்றல் நிலை மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதிகள்

$\Delta J = \pm 1 \quad \Delta F = 0, \pm 1$

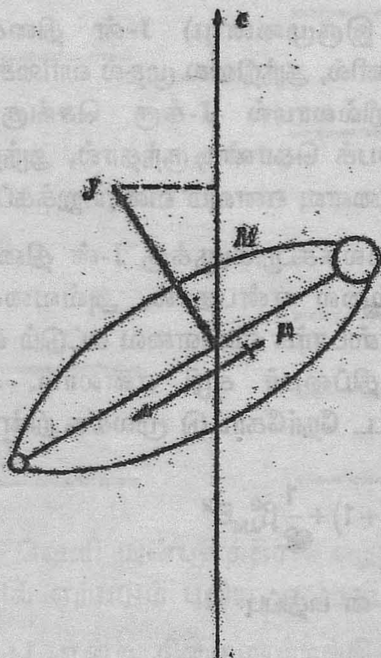



படம் 2.8 அணுக்கருவின் நான்முனைவு இணைப்பினால் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களில் ஏற்படும் பிரிதல் (I=1ற்கான வரைபடம்)

HCN – சேர்மத்தின் மைக்ரோ அலை நிறமாலை இதனை உறுதி செய்கிறது. எனவே மூலக்கூறுக்கான மைக்ரோ அலை நிறமாலையை ஆராய்வதன் மூலம் $e^2Qq$-இன் எண் மதிப்பை மட்டுமல்லாது அதன் குறியையும் சேர்ந்துப் பெற முடியும்.

## 2.13 ஸ்டார்க் விளைவு

வலிமையுள்ள மின்புலத்தில் ஒரு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிறமாலையைப் பதிவு செய்யும் பொழுது ஒவ்வொரு நிறமாலை வரியும் பிரிக்கப்படுவதுடன் இடப்பெயர்வும் அடைகின்றது. இது தான் ஸ்டார்க் விளைவு எனப்படுகிறது. இது எவ்வாறு நடைபெறுகிறது என்பதைக் காண்போம்.




படம் 2.9 வெளி மின்புலத்தில் ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி இயக்கம்

மூலக்கூறின் சுழற்சி குவாண்ட எண் J வெளி மின்புலத்தின் திசையில் 'θ' கோணம் சாய்ந்துள்ளதாகக் கொள்வோம். புலத்தின் திசையில் J-ன் வீழ்ச்சி M ஆகும். இந்நிலையில் மூலக்கூறின் ஆற்றலைக் கீழ்வரும் சமன்பாடு விளக்குகிறது.

$E_{J,M}$ என்பது மூலக்கூறின் ஆற்றல் எனில்

$$E_{J,M} = E_J + \alpha_{J,M}E + \frac{1}{2}\beta^2{}_{J,M}E^2 \qquad \text{--- (2.23)}$$

$E_r$ – என்பது வெளி மின்புலம் இல்லாத நிலையில் சுழலியின் ஆற்றல்,

$\alpha_{J,M}$ என்பது முதல் வரிசை 'ஸ்டார்க் விளைவை'க் குறிக்கும்.

$\beta_{J,M}$ என்பது இரண்டாம் வரிசை 'ஸ்டார்க் விளைவை'க் குறிக்கும்.

மூலக்கூறின் இருமுனை(μ) J-ன் திசையில் மதிப்பைக் கொண்டிருக்கும் எனில், அந்நிலை முதல் வரிசை ஸ்டார்க் விளைவு எனவும், அவ்வாறில்லாமல் J-க்கு செங்குத்துத் திசையில் இருமுனை மதிப்பைக் கொண்டிருந்தால், அந்நிலை இரண்டாம் வரிசை ஸ்டார்க் விளைவு எனவும் வரையறுக்கப்படுகின்றன.

நேர்கோட்டு மூலக்கூறுகளுக்கு J-ன் திசையில் இருமுனை அமைய வாய்ப்பில்லை என்பதால், அவ்வகை மூலக்கூறுகள் இரண்டாம் வரிசை ஸ்டார்க் விளைவை மட்டும் ஏற்படுத்துகின்றன. அதாவது $\alpha_{J,M}$ மதிப்பைச் சுழி எனலாம். எனவே ஸ்டார்க் விளைவிற்கு உட்பட்ட நேர்கோட்டு மூலக்கூறின் ஆற்றல்,

$$E_{J,M} = \frac{h}{4\pi cI} J(J+1) + \frac{1}{2}\beta_{J,M}^2 E^2 \qquad \text{--- (2.24)}$$

J=0 எனில் $\beta_{J,M}$-ன் மதிப்பு

$$\beta_{J,M} = \beta_{oo} = -\frac{8\pi Ic\mu}{3h} cm^{-1}$$

J?0 எனில் $\beta_{J,M}$-ன் மதிப்பு

$$\beta_{J,M} = -\frac{8\pi Ic\mu}{h}\left[\frac{3M^2 - J(J+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}\right] cm^{-1}$$

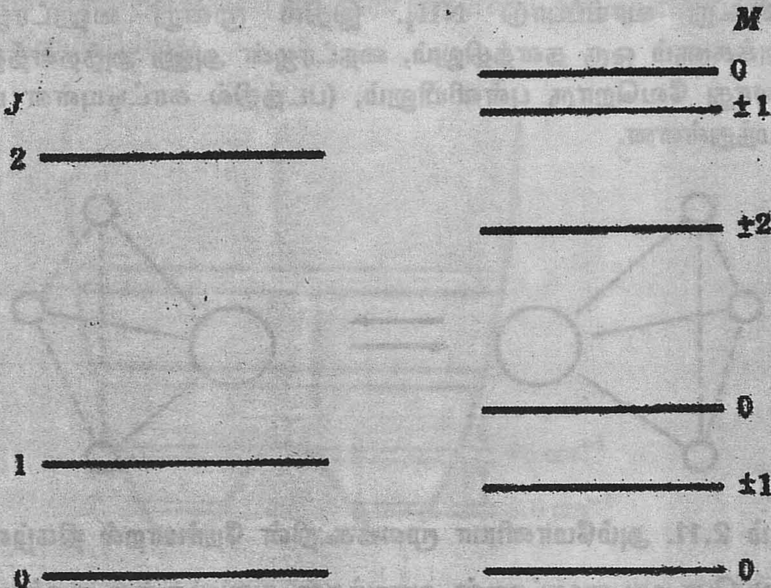
என அமையும்.

எனவே J-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து M,(-J) முதல் (+J) வரையிலான மதிப்புகளைப் பெறமுடியும் என்பதால் ஒவ்வோர் ஆற்றல்மட்டமும் வெளிமின்புலம் செயல்படும் பொழுது

கீழ்க்காணுமாறு (படம் 2.10) பல கூறுகளாகப் பிரிகின்றன.

ஆற்றல் நிலை மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி

$\Delta J = \pm 1 \; ; \nabla M = 0, \pm 1$ ஆகும்.



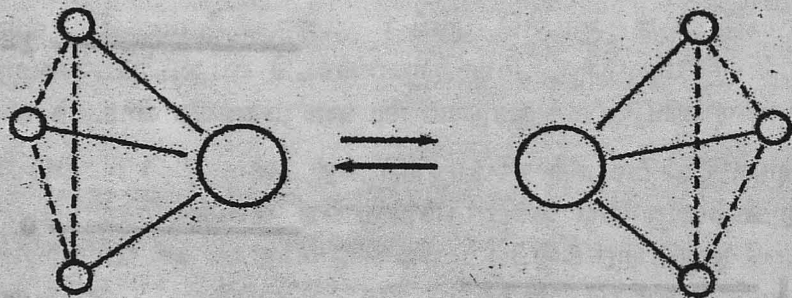

படம் 2.10. வெளி மின்புலத்தால் சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களில் ஏற்படும் புதிய ஆற்றல் மட்டங்கள்

மேலும் $J=0 \rightarrow 1$ என்ற நிலைமாற்றத்தின் போதும் வெளி மின்புலம் செயல்படும் போதும் நிறமாலை வரி $16\pi^{l}c\mu/15\hbar$ என்ற அளவிற்குப் பெயர்வு அடைகிறது. இதேபோல் $J=1 \rightarrow 2$ நிலையில் $32\pi^{l}c\mu/105\hbar$ அளவிற்குப் பெயர்வு அடைகிறது. OCS என்ற மூலக்கூறு ஸ்டார்க் விளைவிற்கு உட்படுத்தப்பட்டு ஆய்வு செய்யப்படுகிறது.

## 2.14 அம்மோனியா மூலக்கூறின் நேர்மாறல் நிறமாலை

அம்மோனியா மூலக்கூறின் சுழற்சி நிறமாலைதான் முதன்முதலில் ஆராயப்பட்டது. மேலும் இம்மூலக்கூறின் நிறமாலையில்தான் மீநுண்வரியமைப்பும் அமைந்திருந்தது அணுக்கருவின் நான்முனைவு இணைப்புத்தான் மீநுண்வரி

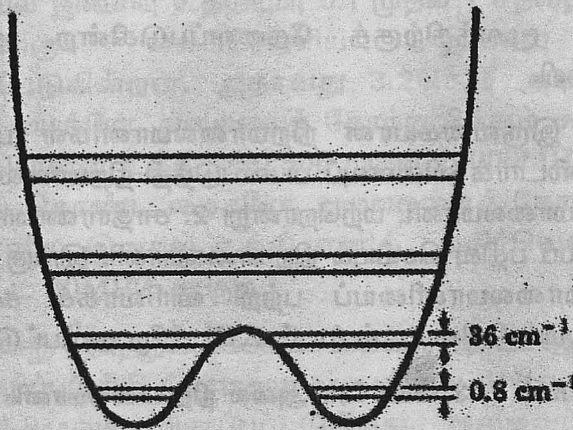
அமைப்பிற்கான காரணம் என்பதும் உறுதி செய்யப்பட்டது. மேலும் இம்மூலக்கூறின் ஒவ்வொரு சுழற்சி நிறமாலைவரியும் இரட்டை வரி (doublet) அமைப்பைப் பெற்றிருந்தது. இவ்வனைத்து நிகழ்வுகளும் எதனால் என்பதை இங்கே காண்போம். அம்மோனியா மூலக்கூறின் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $NH_3$. இதில் மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரு தளத்திலும், நைட்ரஜன் அணு அத்தளத்தில் அல்லாது வேறொரு புள்ளியிலும், (படத்தில் காட்டியுள்ள படி) அமைந்துள்ளன.



படம் 2.11. அம்மோனியா மூலக்கூறின் நேர்மாறல் நிகழ்வு

இப்பொழுது ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அமைந்துள்ள தளத்தைப் பொறுத்து நைட்ரஜன் அணு நேர்மாறல் (படம் 2.11) அதாவது தலைகீழ் அமைப்பைப் பெறுமாறு பிரதிபலிப்பு அடைந்திருப்பதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் மூலக்கூறின் அமைப்புச் சுயமான அமைப்பின் பிம்பமாக அமைகிறது. இவ்வமைப்பினை மூலக்கூறைச் சுழற்றுவதன் மூலமாகப் பெற முடியாது. மேலும் இவ்விரு அமைப்புகளும் ஒரே ஆற்றல் மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன. இவ்விரு நிலைகளுக்கான ஆற்றல் வரைபடத்தைப் பார்த்தால் அவ்வரைபடத்தில் இரண்டு சிறுமங்களும், அவற்றிற்கிடையே ஒரு திமில் போன்ற அமைப்பும் உள்ளன. இத்திமிலின் உயரமே நிலை ஆற்றல் அரண் (potential barrier) ஆகும். இதுவே மூலக்கூறின் நேர்மாறல் நிகழ்வைத் தடை செய்கிறது. இந்நிலை ஆற்றல்அரணின் மதிப்பு 6kcalorie $mole^{-1}$ ஆகும். மூலக்கூறு முதல் இரு அதிர்வு நிலையில் உள்ள போது பழங்கொள்கைப்படி மூலக்கூறு அதன் சுய அமைப்பிலிருந்து நேர்மாறல் அமைப்பிற்குச் செல்லவாய்ப்பில்லை. ஏனெனில் மூலக்கூறின் ஆற்றல், நிலைஆற்றல் அரண் மதிப்பைவிடக் குறைவாக உள்ளது.

ஆனால் குவாண்ட விசையியலின் படி புழல்விளைவு (tunnel effect) காரணமாக அமைப்பில் மாற்றம் ஏற்பட வாய்ப்பு உண்டு. நேர்மாறல் மாற்றம் மூலக்கூறின் அதிர்வினால் ஏற்படுகிறது. மேலும் இந்நிகழ்வின் வினையாக்க ஆற்றல் மைக்ரோ அலைப் பகுதியில் உள்ளதால் நேர்மாறல் நிகழ்வு மைக்ரோ நிறமாலை அலைவரிசையில் பதிவு செய்யப்படுகிறது.




படம் 2.12. அம்மோனியா மூலக்கூறின் நிலையாற்றல் வரைபடம்

ஒத்த இரு அமைப்புகளுக்கிடையே நிகழும் ஒத்திசைவு வினையாக்கத்தால் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்கள் இரண்டிரண்டாகப் பிரிகின்றன. எனவே நேர்மாறல் நிகழ்வின் போது இவ்விரு கூறுகளும் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதால் சுழற்சி நிறமாலை வரிகள் இரட்டை வரி அமைப்பைப் பெறுகின்றன.

## 2.15. மைக்ரோ அலை நிறமாலைமானி

மைக்ரோ அலை நிறமாலையை ஆய்வு செய்கின்ற நிறமாலைக் கருவியில் கீழ்க்காணும் முக்கிய பாகங்கள் உள்ளன.

1. ஒத்திசைவுக்கு ஏற்ப மிகச்சிறிய அதிர்வெண் நெடுக்கத்தை உடைய மைக்ரோ அலைகளைத் தோற்றுவிக்கின்ற ஆற்றல் மூலம்.
2. அதிர்வெண்ணைத் துல்லியமாக அளவிடுகின்ற அமைப்பு.

3. ஆற்றலை உட்கவருகின்றதும் மைக்ரோ அலை நிறமாலை தேவைப்படுகின்றதுமான சேர்மத்தை உடைய சிமிழ்.

4. மைக்ரோ அலை ஆற்றலைக் கண்டறியும் சாதனம்.

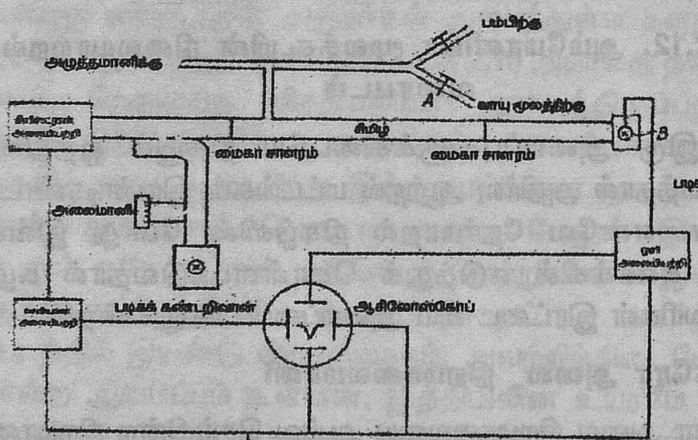
5. கண்டறிந்த சைகையைப் பெருக்கமடையச் செய்கின்ற பெருக்கி.

6. சைகைக் காட்டி மேலும்,

7. ஆற்றல் மூலத்திற்குத் தேவைப்படுகின்ற அதிர்வெண் பண்பேற்றி.

மேலும் இருவகையான நிறமாலைமானிகள் புழக்கத்தில் உள்ளன. 1. ஸ்டார்க் விளைவுப் பயன்படுத்தி நிறமாலையைப் பதிவு செய்யும் நிறமாலைமானி. மற்றொன்று 2. சாதாரணமாக உட்கவர் நிறமாலையைப் பதிவு செய்யும் நிறமாலைமானி. இங்கு இரண்டாம் வகை நிறமாலைமானியைப் பற்றி விரிவாகக் காண்போம். இந்நிறமாலைமானியின் படம் (படம் 2.13) கீழே தரப்பட்டுள்ளது.

படம் 2.13 மைக்ரோ அலை நிறமாலைமானி

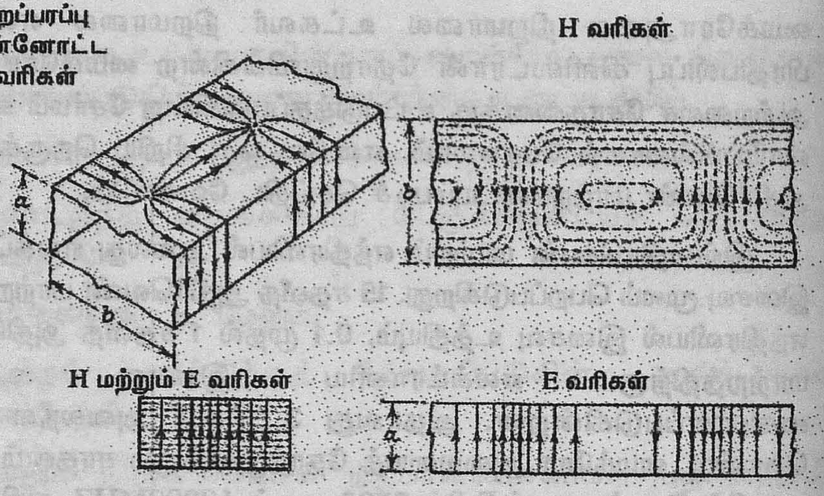



மைக்ரோ அலைகளின் அலைநீள மதிப்பு செ.மீ பகுதியில் இருக்குமெனில் எதிரொலிப்பு கிளிஸ்ட்ரான் (Reflex klystron) என்ற மைக்ரோ அலை சாதனம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. நிலைப்பாடு கொண்ட ஒற்றை அதிர்வெண் மைக்ரோ அலைகளைத் தோற்றுவிக்கின்ற சாதனந்தான் பிரதிபலிப்பு கிளிஸ்ட்ரான். ஆனால்

மைக்ரோஅலை நிறமாலை உட்கவர் நிறமாலை என்பதால் பிரதிபலிப்பு கிளிஸ்ட்ரான் தோற்றுவிக்கின்ற மைக்ரோ அலை ஆற்றலைச் சோதனைக்கு உட்படுத்தப்படுகின்ற சேர்மம் உட்கவர வாய்ப்பில்லாமல் போகலாம். எனவே ஒரு சிறிய நெருக்கத்தில் அதிர்வெண் மாற்றமடையும்படிச் செய்திட வேண்டும்.

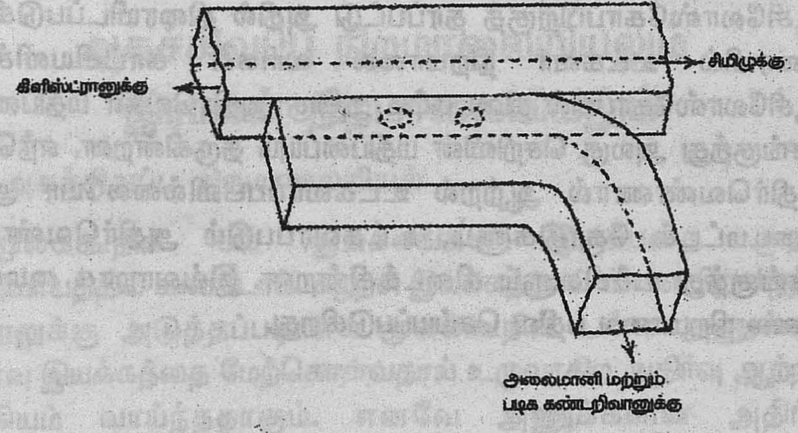
இவ்வதிர்வெண் மாற்றம் எந்திரவியல் அல்லது எலக்ட்ரானிய இசைவு மூலம் பெறப்படுகிறது. 15 சதவீத அதிர்வெண் மாற்றத்திற்கு எந்திரவியல் இசைவு உத்தியும், 0.1 முதல் 1 சதவீத அதிர்வெண் மாற்றத்திற்கு எலக்ட்ரானிய இசைவு உத்தியும் கையாளப்படுகின்றன. அதாவது 3.2செ.மீ அலைநீள மதிப்பு கொண்ட மைக்ரோ அலையைத் தோற்றுவிக்கும் சாதனம் எனில், முதலில் சொன்ன உத்தியில் 8500 முதல் 10000MHZ அதிர்வெண் நெடுக்கம் கொண்ட மைக்ரோ அலைகளைத் தோற்றுவிக்கலாம். எலக்ட்ரானிய இசைவு உத்தி எனில், அதிர்வெண் நெடுக்கம் கிட்டத்தட்ட 30MHZ ஆகும்.

இவ்வாறு தோற்றுவிக்கப்பட்ட மைக்ரோஅலை ஆற்றல் செவ்வக அலை வழிப்படுத்தி (rectangular waveguide) வழியாக சேர்மம் உள்ள சிமிழுக்கு அனுப்பப்படுகிறது. அலைவழிப்படுத்தியின் பரிமாணம் பயன்படுத்தப்படுகின்ற மைக்ரோ அலையின் அலைநீள மதிப்பிற்குத் தக்கவாறு ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்பில் இருக்கும். அதிர்வெண் மாற்றம் இங்கே புறக்கணிக்கப்படுகிறது. அலைவழிப்படுத்தியில் மின் மற்றும் காந்த வெக்டர்களின் அமைப்பு படம் (2.14)இல் காட்டப்பட்டுள்ளது.




**படம் 2.14 அலைவழிப் படுத்தியில் மின் மற்றும் காந்த வெக்டரின் அமைப்பு**

அலைவழிப்படுத்தியின் புறப்பரப்பில் மின் வெக்டரின் திசை காந்த வெக்டரின் திசைக்குச் செங்குத்தாக உள்ளது குறிப்பிடத்தக்கது. மைக்ரோ அலையின் அதிர்வெண்களைக் கணக்கிட, சிமிழுக்குள் செலுத்தப்படுகின்ற ஆற்றலின் ஒருபகுதி திசை இணைப்பான் (directional coupler) வாயிலாக அதிர்வெண் அளவிடும் சாதனத்திற்கு அனுப்பப்படுகிறது. திசை இணைப்பான் முதன்மை அலை வழிப்படுத்தியுடன் எவ்வாறு இணைக்கப்பட்டுள்ளது என்பதைக் கீழ்க்காணும் படத்தில் காணலாம்.




படம் 2.15 அலைவழிப்படுத்தியும், திசை இணைப்பானும்

திசை இணைப்பான் துணை அலை வழிப்படுத்தியாகும். இதில் ஏறக்குறைய 1/4 அலைநீள மதிப்பு இடைவெளியில் உள்ள இரு துவாரங்கள் உள்ளன. மேலும் குறுகிய பக்கம் இணைப்பிற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இவ்வாறாக இணைப்புச் செய்யப்படும் பொழுது முதன்மை, துணை வழிப்படுத்தியில் ஆற்றலின் பாய்வு ஒரே திசையில் அமையும் என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. அளவீடுகள் குறிக்கப்பட்ட அலைமானி மூலம் அதிர்வெண் காணப்படுகிறது.

ஆற்றலை உட்கவருகின்ற சிமிழ் ஏனைய பாகங்களிலிருந்து மைகா சாளரத்தின் உதவியால் பிரிக்கப்படுகிறது. சிமிழ் ஓர் அடியிலிருந்து நூறு அடி வரை நீளம் உடையது. அழுத்தம் காரணமாக உட்கவர் நிறமாலைவரியின் வரிஅகலம் அதிகமாகலாம். எனவே சோதனைக்கு உட்படுத்தப்படுகின்ற வாயுக்கள் மிகக் குறைந்த அழுத்தத்தில் சிமிழில் நிரப்பப்படுகின்றன, நீளம் அதிகமாக உள்ள நேர்வில் உட்கவரும் திறன் அதிகமாவதால் கண்டறியக்கூடிய வகையில் உட்கவர் நிகழ்ச்சி நடைபெறும்.

சிமிழிலிருந்து வெளிவரும் ஆற்றல் சிலிகான் படிகம் மூலம் கண்டறியப்படுகிறது. இப்படிகம் அலைத்திருத்தியாக செயல்படுகிறது. மாறுதிசை மின்னழுத்தம் நேர்திசை மின்னழுத்தமாக மாற்றப்படுகிறது. பின்னர் பெருக்கிச் சுற்றுக்குத் தரப்பட்டு பெருக்கமடையச் செய்யப்படுகிறது. இவ்வாறு

கிடைக்கின்ற வெளியீடு பின்னர் கேதோடு கதிர் ஆசிலோஸ்கோப்பிற்குத் தரப்பட்டு அதில் திரையிடப்படுகிறது. திரையில் உட்கவர் நிறமாலை வரிகள் காட்சியளிக்கும். ஆசிலோஸ்கோப்பில் கிடைமட்ட அலகு அதிர்வெண் மதிப்பையும் செங்குத்து அலகு செறிவின் மதிப்பையும் தருகின்றன. எந்தெந்த அதிர்வெண்ணால் ஆற்றல் உட்கவர்ப்படவில்லையோ அங்கு கிடைமட்டக் கோடுகளும், உட்கவரப்படும் அதிர்வெண்ணில் செங்குத்து உச்சிகளும் கிடைக்கின்றன. இவ்வாறாக மைக்ரோ அலை நிறமாலை பதிவு செய்யப்படுகிறது.

# அத்தியாயம் – 3

# அகச்சிவப்பு நிறமாலையியலும் இராமன் நிறமாலையியலும்

## 3.1. அகச்சிவப்பு நிறமாலையியல்

மூலக்கூறில் பல இயக்கங்கள் இருப்பதை முதல் அத்தியாயத்தில் கண்டோம். சுழற்சி இயக்கத்தால் விளைகிற சுழற்சி ஆற்றலுக்கு அடுத்தப்படியாக மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்கள் அதிர்வு இயக்கத்தை மேற்கொள்வதால் உருவாகிற அதிர்வு ஆற்றல் முக்கியம் வாய்ந்ததாகும். எனவே அணுக்களின் அதிர்வு இயக்கங்களைப் பொறுத்து மூலக்கூறில் ஏராளமான அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்கள் இருக்கின்றன. இவ்வாற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே மூலக்கூறு ஆற்றல் மாற்றத்தைத் தருகின்றபொழுது, அதிர்வு நிறமாலை கிடைக்கின்றது. அதிர்வு நிறமாலை மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களின் திட்டவட்டமான இயக்கங்களைப் பற்றிய தகவல்களைத் தருகின்றது. மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண் தெரியுமெனில் அதனைப் பயன்படுத்தி மூலக்கூறின் அமைப்பு, சீர்மைப்பண்பு, பிணைப்புவலிமை மேலும் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயான வினை (inter molecular) மூலக்கூறினுள் நடைபெறும் உள்ளார்ந்த வினை (intramolecular) ஆகியவற்றைப் பற்றி ஆராய்ந்து அறிய முடியும். மூலக்கூறுகளில் நடைபெறுகின்ற அதிர்வு இயக்கங்களைப் பற்றி இனிக் காண்போம்.

## 3.2. ஈரணுமூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றல்

சுருள்வில்லுடன் (spring) இணைக்கப்பட்டுள்ள நிறையை 'm' எனக் கருதுவோம். சுருள்வில்லின் மறுமுனை, செங்குத்தாக ஒரு பிடிப்பானுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் m நிறை செங்குத்து அலைவு இயக்கத்தை மேற்கொள்ளும். அலைவு சீரிசை இயக்கமாக இருப்பின், நிறையின் இயல்பு அதிர்வெண்,

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{--- (3.1)}$$ ஆகும்.

k- என்பது மீட்பு விசை மாறிலி.

இந்நிகழ்வை ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்குப் பயன்படுத்துவோம். பிடிப்பானுக்குப் பதிலாக மூலக்கூறு பிணைப்பின் இரு முனையிலும் இரு அணுக்கள் இணைந்துள்ளன. பிணைப்புச் சுருள்வில்லாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. எனவே பிணைப்பு விரிந்து சுருங்கும் பொழுது மூலக்கூறு சீரிசை இயக்கத்தை மேற்கொள்கிறது. இவ்வியக்கத்தின் இயல்பு அதிர்வெண்

$$v_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{--- (3.2)}$$

இங்கு $\mu$ என்பது அமைப்பின் சுருக்கப்பட்ட நிறையைக் குறிக்கிறது. மேலும்,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

$m_1$, $m_2$ முறையே மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களின் நிறையைக் குறிக்கின்றன. இங்கு மூலக்கூறு சீரிசை அலையியற்றியாகச் (harmonic oscillator) செயல்படுகிறது. குவாண்ட எந்திரவியல் கொள்கைப்படி சீரிசை அலையியற்றியின் அதிர்வு ஆற்றல்,

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h v_0 \qquad \text{--- (3.3)}$$

என்று அமையும்.

இங்கு 'V' என்பது அதிர்வு குவாண்ட எண் ஆகும். மேலும் குவாண்டக் கொள்கைப்படி 'v' '0' முதல் எல்லா முழு எண் மதிப்பையும் பெற்றிருக்கும். அதாவது v = 0,1, 2....... மேலும் நிறமாலையியலில் ஆற்றலை அலையெண்ணில் குறிப்பிடுவது வழக்கம். எனவே

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{\upsilon_o}{c}$$

$$= \left(v+\frac{1}{2}\right)\overline{v_0} \quad cm^{-1} \qquad \text{--- (3.4)}$$

சம இடைவெளியில் அமைந்துள்ள பல அதிர்வு ஆற்றல் மதிப்புகளை மூலக்கூறு பெற்றிருக்கும் என்பது சமன்பாடு 3.4–லிருந்து தெளிவாகிறது.

$v = 0$ எனில்

$$E_0 = \frac{1}{2}\overline{v_0} \qquad \text{--- (3.5)}$$

ஆகும்.

இது சுழிபுள்ளி ஆற்றல் (Zero point energy) என்றழைக்கப்படுகிறது. அதாவது மிக மிகத் தாழ்ந்த நிலையில் உள்ளபொழுதும் மூலக்கூறு ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும் காரணத்தால் மூலக்கூறு எப்பொழுதும் அதிர்ந்து கொண்டிருக்கும் என்பது புலனாகிறது.

சோடிங்கரின் அலைச் சமன்பாட்டின் உதவியால் வெவ்வேறு ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான தேர்வு விதியைப் பெறமுடியும். அவ்வாறு பெறப்பட்ட தேர்வு விதி

$\Delta V = \pm 1$ --(3.6) ஆகும்

இது மட்டுமின்றி ஆற்றல் மாற்றத்தால் அதிர்வு நிறமாலை கிடைக்கவேண்டுமெனில், மூலக்கூறின் அதிர்வு இயக்கம் மின் காந்த கதிர்வீச்சுடன் வினையாற்ற வேண்டும். அதாவது அதிர்வினால் மூலக்கூறின் மின் இருமுனை திருப்புத்திறனில் மாற்றம் நிகழ வேண்டும். என்வே தான் ஒரே வகை அணுக்களைக் கொண்ட ஈரணு மூலக்கூறு அதிர்வு நிறமாலையைத் தருவதில்லை. ஏனெனில் அம்மூலக்கூறுகளில் மின் இருமுனையும் மின் இருமுனை திருப்புத்திறனும் கிடையாது.

தேர்வு விதியைப் பயன்படுத்தி அதிர்வு நிறமாலை வரிகளின் அலையெண்ணைக் காணலாம். வெளிவிடு நிறமாலை எனில்,

$$E_{v+1 \to v} = \left((v+3/2)-(v+1/2)\right)\overline{v_0}$$

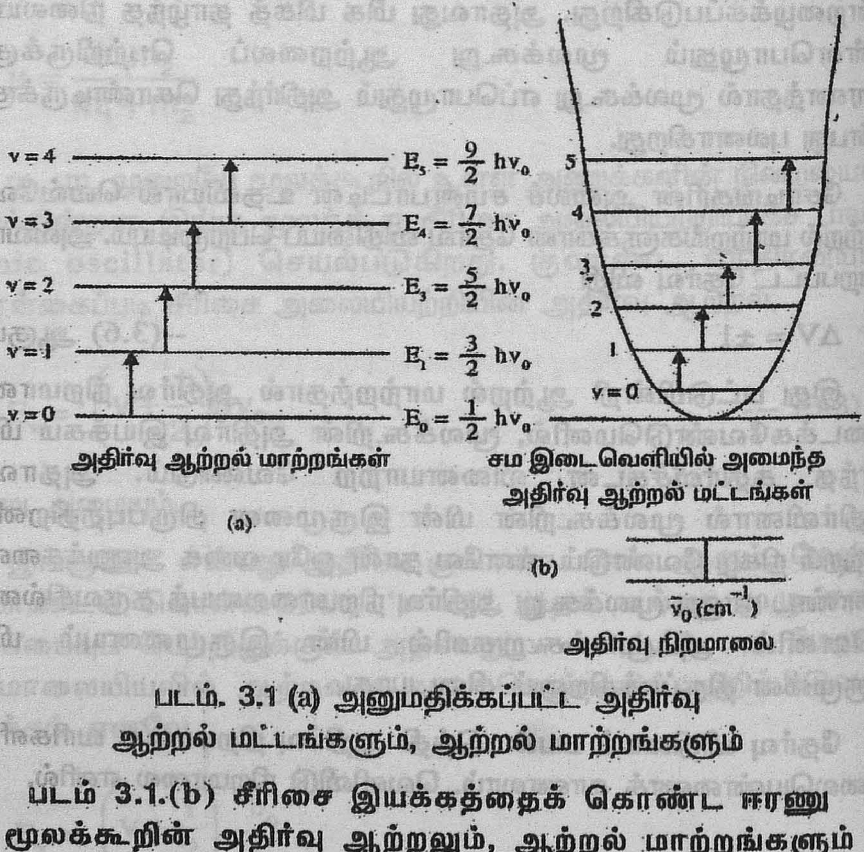
$$= \overline{v_0}\ cm^{-1} \qquad ---(3.7)$$

என்றும் உட்கவர் நிறமாலை எனில்,

$$E_{v \to v+1} = \overline{v_0} cm^{-1}$$

என்று அமைகின்றன.

ஆற்றல் மட்டங்கள் சம இடைவெளியில் அமைந்திருப்பதால் எந்த இரு நிலைகளுக்கிடையே ஆற்றல் மாற்றம் நிகழ்ந்தாலும் ஆற்றலின் மதிப்பு சமமாகவே இருக்கும். இதனைக் கீழ்க்காணும் படம் விளக்குகிறது (படம் 3.1).




படம். 3.1 (a) அனுமதிக்கப்பட்ட அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களும், ஆற்றல் மாற்றங்களும்

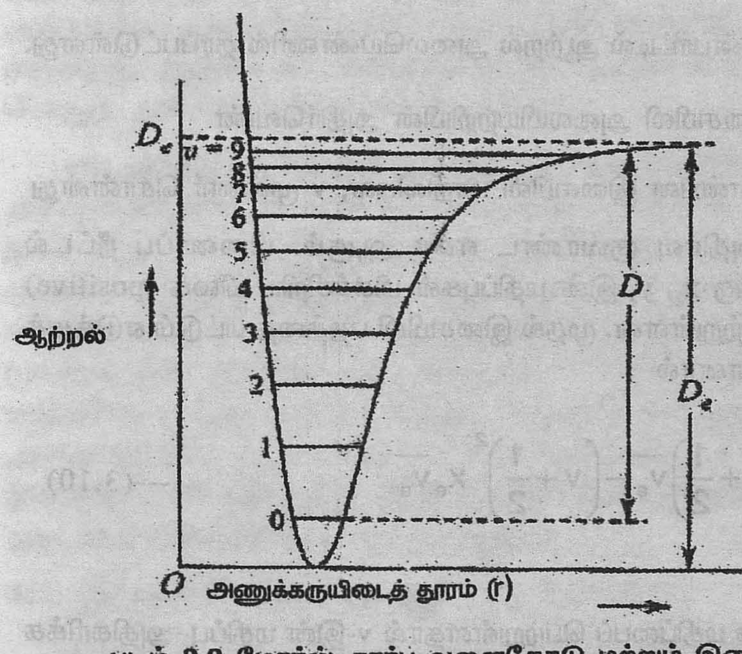
படம் 3.1.(b) சீரிசை இயக்கத்தைக் கொண்ட ஈரணு மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றலும், ஆற்றல் மாற்றங்களும்

## 3.3. இசையிலி அலையியற்றி (Anharmonic oscillator)

உண்மையில் ஈரணு மூலக்கூறில் நிலை ஆற்றல் வளைகோடு சீரிசை அலையியற்றியைப் போல் இருப்பதில்லை. நிலை ஆற்றல் வளைகோடு மோர்ஸ் சார்பின் படி அமைந்த வளைகோடாக உள்ளது. மோர்ஸ் சார்பின் சமன்பாடு

$$U(r) = D_e\left[1 - e^{a(r_e - r)}\right]^2 \quad \text{--(3.8)}$$ ஆகும்

இச்சார்பிற்கான வளைகோடு படம் (3.2) – இல் தரப்பட்டுள்ளது.




படம் 3.2 மோர்ஸ் சார்பு வளைகோடு மற்றும் இசையிலி அலையியற்றியின் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்கள்

இங்கு De பிரிகை ஆற்றலைக் (dissociation energy) குறிக்கிறது. U(r)=0 வாக உள்ளபோது மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களுக்கிடையேயான தூரம் $r_e$ எனக் குறிக்கப்பட்டுள்ளது. மேலும் மேலே தரப்பட்டுள்ள வளைகோட்டை வரைய மூலக்கூறில் உள்ள ஓர் அணு நிலையாக r=0 மதிப்பில் உள்ளது எனவும், மற்றோர் அணு வளைகோட்டின் இரு விளம்புகளுக்கிடையே அலைவுறுகிறது எனவும் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டுள்ளன. எனவே சமன்பாடு (3.8) இன் படி பெற்றுள்ள நிலை ஆற்றலைக் கொண்டு, சோடிங்கரின்

சமன்பாட்டிற்குத் தீர்வு காண இசையிலி அலையியற்றியின் (anharmonic oscillator) அதிர்வு ஆற்றலுக்கான கோவையைப் பெறலாம்.

## 3.4 இசையிலி அலையியற்றியின் அதிர்வு ஆற்றல்

இசையிலி அலையியற்றியின் அதிர்வு ஆற்றல்

$$E_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)\overline{v_e} - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\overline{v_e} + \left(v+\frac{1}{2}\right)^3 y_e\overline{v_e} + \quad \text{---(3.9)}$$

என்ற சமன்பாட்டில் ஆற்றல் அலையெண்ணில் தரப்பட்டுள்ளது.

$\overline{v_e}$ – இசையிலி அலையியற்றியின் அதிர்வெண்

$x_e$, $y_e$ – என்பன இசையிலி மாறிலிகள், v முன்னர் சொன்னது

போல் அதிர்வு குவாண்ட எண் ஆகும். பிணைப்பு நீட்டல் அதிர்வுகளுக்கு $x_e$, $y_e$ இன் மதிப்புகள் மிகச்சிறிய மிகை (positive) மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன. முதல் இசையிலி பதத்தை மட்டும் எடுத்துக் கொள்வமேயானால்

$$E_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)\overline{v_e} - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\overline{v_e} \quad \text{---(3.10)}$$

ஆகும்.

$x_e$ –மிகை மதிப்பைப் பெற்றுள்ளதால் v-இன் மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்கள் நெருக்கமாக அமைந்து விடுகின்றன. இதுவும் படம் (3.2) இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. சமன்பாடு (3.10)–இனைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$E_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)v_e\left(1-\left(v+\frac{1}{2}\right)x_e\right) \quad \text{---(3.11)}$$

சமன்பாடு (3.11)–னைச் சமன்பாடு (3.4)லுடன் சமன் செய்ய அதாவது $\overline{v_0}$ என்பது

$$\overline{\nu_0} = \overline{\nu_e}\left[1-\left(v+\frac{1}{2}\right)x_e\right] \quad --- (3.12)$$

என்று அமைகிறது.

இசையிலி அலையியற்றியின் ஆற்றலைக் கொண்டுள்ள சீரிசை அலையியற்றியின் அதிர்வெண் ஆகும். அதாவது இசையிலி அலையியற்றியும் சீரிசை அலையியற்றியைப் போன்றே அதிர்வுறுகிறது. ஆனால் அதிர்வு குவாண்ட எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க அலையியற்றியின் அதிர்வெண் குறைந்து கொண்டே வருகிறது. ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே ஆற்றல் மாற்றம் நிகழும் பொழுது அதிர்வு நிறமாலை கிடைக்கிறது.

பல அணுக்கள் சேர்ந்து ஒரு மூலக்கூறை தருகின்றன. மேலும் அம்மூலக்கூறில் வெவ்வேறு வகையான அதிர்வு நிகழ்வுகள் நடைபெறலாம். இந்நிகழ்வினால் மூலக்கூறு பெறும் ஆற்றல் குவாண்டப்படுத்தப்படுகிறது. மேலும் ஆற்றலின் அளவு மின்காந்த கதிர்வீச்சு நிறமாலையில் அகச்சிவப்பு பகுதியில் அமைவதால், மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றலுக்குச் சமமான அகச்சிவப்புக் கதிர்வீச்சு ஆற்றல் மூலக்கூறிற்குத் தரப்படும் பொழுது மூலக்கூறு அவ்வாற்றலை உட்கவரும். எனவே மூலக்கூறு கிளர்ச்சியுற்ற நிலைக்குச் செல்லுகிறது. இதுவே அகச்சிவப்பு நிறமாலையியலில் நடைபெறுகின்ற முக்கிய நிகழ்ச்சியாகும்.

### 3.5. இசையிலி அலையியற்றியின் நிறமாலை

இசையிலி அலையியற்றிக்கான ஆற்றல் மாற்ற தேர்வு விதி

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad ---(3.13)$$

மேலும் போல்ட்ஸ்மான் பங்கீட்டின் படி அறைவெப்பநிலையில் $v=1$ என்ற முதல் கிளர்ச்சியுற்ற ஆற்றல் மட்டத்தில், மூலக்கூறுகளின் மொத்த எண்ணிக்கையில் 0.01 சதவீத மூலக்கூறுகள் தான் இருக்கின்றன. எனவே $v=0$ நிலையில் இருந்து தான் ஆற்றல் மாற்றம் தொடங்குகிறது என்பது தெளிவாகிறது. $v=0$ நிலையிலிருந்து $v=1$ நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறும் பொழுது, கிடைக்கின்ற அதிர்வெண் மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வெண் என அழைக்கப்படுகிறது. எனவே மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வெண்,

$$\bar{v}_{0\to1} = \left(1+\frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(1+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{v}_e - \left(\frac{1}{2}\bar{v}_e - \frac{1}{4}x_e\bar{v}_e\right)$$

$$= \bar{v}_e(1-2x_e)\,cm^{-1} \qquad \text{---(3.14)}$$

என்று அமைகிறது.

v=0 நிலையிலிலிந்து v=2 நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறும் பொழுது கிடைக்கின்ற அதிர்வெண் முதல் மேற்சுர அதிர்வெண் (first overtone) என்றழைக்கப்படுகிறது. இம்மதிப்பு

$$\bar{v}_{0\to2} = \left(2+\frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(2+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{v}_e - \left(\frac{1}{2}\bar{v}_e - \frac{1}{4}\bar{v}_e x_e\right)$$

$$= 2\bar{v}_e(1-3x_e)\,cm^{-1} \qquad \text{--- (3.15)}$$

இவ்வாறாக இரண்டாம் மேற்சுர அதிர்வெண்ணைக் காண, அம்மதிப்பு

$$\bar{v}_{0\to3} = \left(3+\frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(3+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{v}_e - \left(\frac{1}{2}\bar{v}_e - \frac{1}{4}\bar{v}_e x_e\right)$$

$$= 3\bar{v}_e(1-4x_e)\,cm^{-1} \qquad \text{--- (3.16)}$$

என்ற சமன்பாட்டில் தரப்படுகிறது.

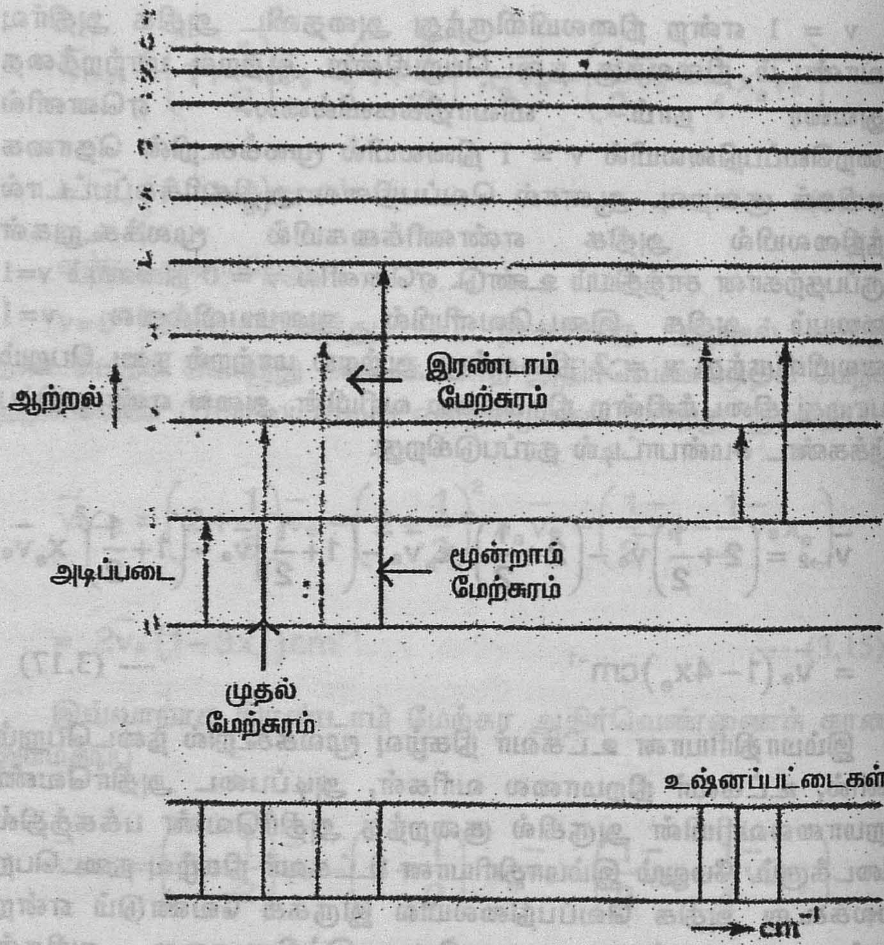
$x_e$-ன் மதிப்பு மிகமிகச் சிறியது என்று முன்னரே சொல்லப்பட்டுள்ளது. எனவே அடிப்படை அதிர்வெண், முதல் மேற்சுர அதிர்வெண் மற்றும் இரண்டாம் மேற்சுர அதிர்வெண் மதிப்புகளைத் தோராயமாக $\bar{v}_e$, $2\bar{v}_e$, $3\bar{v}_e$ என எடுத்துக்கொள்ளலாம். இவ்வாறாக அடிப்படை மற்றும் மேற்சுர அதிர்வெண்களைச் சோதனை வாயிலாக அறிவதன் மூலம் இசையிலி மூலக்கூறின் அதிர்வெண் ($\bar{v}_e$) மற்றும் இசையிலி மாறிலி ($x_e$) ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை அளவிட முடியும்.

v = 1 என்ற நிலையிலிருந்து அதைவிட அதிக அதிர்வு குவாண்டம் நிலைக்கு நடைபெறுகின்ற ஆற்றல் மாற்றத்தை இதுவரை நாம் விவாதிக்கவில்லை. ஏனெனில் அறைவெப்பநிலையில் v = 1 நிலையில் மூலக்கூறின் தொகை மிகமிகக் குறைவு. ஆனால் வெப்பநிலை அதிகரிக்கப்பட்டால் இந்நிலையில் அதிக எண்ணிக்கையில் மூலக்கூறுகள் இருப்பதற்கான சாத்தியம் உண்டு. ஏனெனில் v = 0 நிலையும் v=1 நிலையும் அதிக இடைவெளியில் அமையவில்லை. v=1 நிலையிலிருந்து v = 2 நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறும் பொழுது கிடைக்கின்ற நிறமாலை வரியின் அலை எண் மதிப்பு கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் தரப்படுகிறது.

$$\bar{v}_{1\to2} = \left(2+\frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(2+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{v}_e - \left(1+\frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(1+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{v}_e$$

$$= \bar{v}_e\,(1-4x_e)\,cm^{-1} \qquad \text{--- (3.17)}$$

இம்மாதிரியான உட்கவர் நிகழ்வு மூலக்கூறில் நடைபெறும் எனில், உட்கவர் நிறமாலை வரிகள், அடிப்படை அதிர்வெண் நிறமாலைவரியின் அருகில் குறைந்த அதிர்வெண் பக்கத்தில் கிடைக்கும். மேலும் இம்மாதிரியான உட்கவர் நிகழ்வு நடைபெற மூலக்கூறு அதிக வெப்பநிலையில் இருக்க வேண்டும் என்ற நிபந்தனை உள்ளது. எனவே இந்நிறமாலை வரிகள் வெப்பட்டைகள் (hot bands) என்றழைக்கப்படுகின்றன. மூலக்கூறின் வெப்பநிலை அதிகரிக்க அதிகரிக்க வெப்பப்பட்டைகளின் செறிவும் அதிகமாகிறது. இசையிலி அலையியற்றியில் மேற்சொல்லப்பட்டுள்ள அனைத்து ஆற்றல் மாற்றங்களையும் விவரிக்கின்ற படம் (படம் 3.3) கீழே தரப்பட்டுள்ளது.




**படம் 3.3 இசையிலி அலையியற்றியின் நிறமாலை**

## 3.6. ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை

(Rotational – Vibrational spectrum diatomic molecule)

ஈரணு மூலக்கூறு அதிர்வுகளை ஏற்படுத்தும் பொழுது அம்மூலக்கூறு ஏதாவது அச்சைப் பற்றிச் சுழலவும் செய்யலாம். எனவே அதிர்வினால் மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றல் மாறும் பொழுது அதன் சுழற்சி ஆற்றலும் சேர்ந்து மாற்றம் அடையலாம். எனவே ஒவ்வோர் அதிர்வு நிறமாலைப் பட்டையிலும் மூலக்கூறின் சுழற்சி ஆற்றல் மாறுவதால் நுண்வரி அமைப்புக் கிடைக்கிறது. மேலும் சுழற்சி ஆற்றலும் அதிர்வு ஆற்றலும் மூலக்கூறிற்கு

வெவ்வேறு என்பதால் மூலக்கூறு தனித்தனியே இரு இயக்கங்களை மேற்கொள்கிறது. எலக்ட்ரானிய ஆற்றலைத் தவிர்த்துவிட்டால் மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றல்

$$E_{tot} = E_{rot} + E_{vib}$$

$E_{rot} - E_J$ என்று குறிப்பிட்டுள்ளோம். அதேபோல் $E_{vib}$ - $E_v$ என்று குறிப்பிட்டுள்ளதால்

$$E_{J,V} = E_J + E_v$$

$$E_{J,V} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \left(v+\frac{1}{2}\right)\overline{v_e} - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\overline{v_e} \quad (3.18)$$

J என்பது சுழற்சி குவாண்ட எண், மேலும் J = 0, 1, 2...... என்ற மதிப்புகளைப் பெற்றிருக்கலாம். அதேபோல் 'v' என்ற அதிர்வு குவாண்ட எண்ணும் 0, 1, 2......... என்ற மதிப்புகளைக் கொண்டுள்ளது. மூலக்கூறு தனித்தனியாக இவ்வியக்கங்களையும் மேற்கொள்ளும் பொழுது எத்தகைய தேர்வு விதி பயன்படுத்தப்பட்டதோ அத்தகைய தேர்வு விதிதான் இவ்விரு இயக்கங்களும் சேர்ந்து இயங்கும் பொழுதும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட வேண்டும். அதாவது தேர்வு விதி

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots\ldots$$

$$\Delta J = \pm 1$$

இப்பொழுது v=0 என்ற தாழ் ஆற்றல் நிலையிலிருந்து மூலக்கூறு v =1 என்ற உயர்ந்த ஆற்றல் நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றத்தை மேற்கொள்வதாகக் கொள்வோம். v =0 நிலைக்கு J-ன் மதிப்புகள் J" என்ற குறியீட்டாலும் v=1 நிலைக்கு J' என்ற குறியீட்டாலும் குறிக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் சுழற்சி, அதிர்வு நிறமாலை வரிகளுக்கான அலையெண் மதிப்பு.

$$\overline{v} = B\left[J'(J'+1) - J''(J''+1)\right] - D\left[J'^2(J'+1)^2 - J''^2(J''+1)^2\right]$$

$$+\left(\frac{3}{2}\overline{v_e} - \frac{9}{4}x_e\overline{v_e}\right) - \left(\frac{1}{2}\overline{v_e} - \frac{1}{4}x_e\overline{v_e}\right)\text{cm}^{-1}$$

$$\bar{v} = \bar{v}_e(1-2x_e) + B(J'-J'')(J'+J''+1) - D\left[J'^2(J'+1)^2 - J''^2(J''+1)^2\right] cm^{-1}$$

--- (3.19)

$\Delta J = \pm 1$ என்ற தேர்வுவிதியைப் பயன்படுத்த அதாவது $J'-J'' = +1$ என எடுத்துக்கொள்வோமானால்

$$\bar{v}_R = \bar{v}_e(1-2x_e) + 2B(J''+1) - 4D(J''+1)^3$$

$$= \bar{v}_0 + 2B(J''+1) - 4D(J''+1)^3\ cm^{-1} \qquad \text{--- (3.20)}$$

இங்கு $J'' = 0,1,2$........ போன்ற மதிப்புகளைக் கொண்டிருக்கும்.

இதேபோல் $\Delta J = +1$ என்ற தேர்வு விதியைப் பயன்படுத்த,

$$J'-J'' = +1$$

$$\bar{v}_P = v_0 - 2B(J'+1) + 4D(J'+1)^3\ cm^{-1} \qquad \text{--- (3.21)}$$

மேற்சொன்னது போல $J' = 0,1,2$.... போன்ற மதிப்புகளைப் பெற்றிருக்கும்.

மேலும் $\bar{v}_0 = v_e(1-2x_e)$

அதாவது $v = 0$ நிலையிலிருந்து $v = 1$ நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நிகழும் பொழுது கிடைக்கின்ற அதிர்வெண் தான் $\bar{v}_0$ ஆகும். $\Delta J = -1$ என்ற தேர்வு விதிக்கு உட்பட்டு நிகழ்கின்ற ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற நிறமாலை வரிகள் P கிளை (P branch) நிறமாலைவரிகள் எனவும் $\Delta J = +1$ என்ற தேர்வு விதிப்படி நடைபெறுகின்ற ஆற்றல் மாற்ற நிறமாலைவரிகள் R கிளை (R branch) நிறமாலைவரிகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன. வழக்கமாக $\Delta J$ மதிப்பு -2, -1, 0, +1, +2 என மாற்றமடையும் பொழுது அதாவது $\Delta J$ = -2, -1, 0, +1, +2 எனில் கிடைக்கின்ற நிறமாலை வரிகள் O, P, Q, R மற்றும் S கிளை நிறமாலைவரிகள் என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

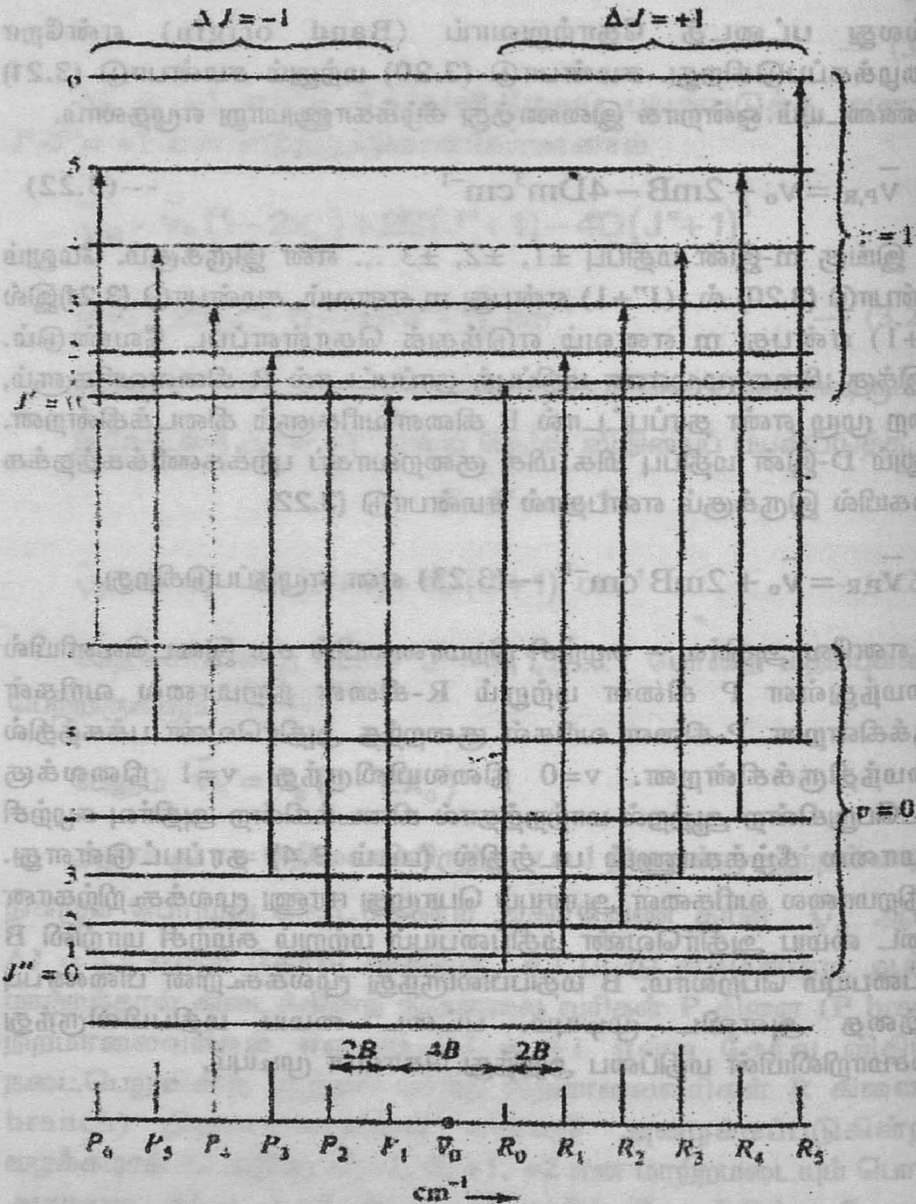
$\overline{\nu}_0$ அதிர்வெண், பட்டை மையம் (band centre) என்றோ அல்லது பட்டைத் தோற்றுவாய் (Band origin) என்றோ அழைக்கப்படுகிறது. சமன்பாடு (3.20) மற்றும் சமன்பாடு (3.21) இரண்டையும் ஒன்றாக இணைத்து கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம்.

$$\overline{\nu}_{P,R} = \overline{\nu}_0 + 2mB - 4Dm^3 cm^{-1} \qquad \text{---(3.22)}$$

இங்கு m-இன் மதிப்பு ±1, ±2, ±3 ... என இருக்கும். மேலும் சமன்பாடு (3.20) ல் (J"+1) என்பது m எனவும், சமன்பாடு (3.21)இல் (J'+1) என்பது m எனவும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட வேண்டும். m-இக்கு மிகை முழுஎண் மதிப்புத் தரப்பட்டால் R கிளைவரிகளும், குறை முழு எண் தரப்பட்டால் P கிளைவரிகளும் கிடைக்கின்றன. மேலும் D-இன் மதிப்பு மிக மிக குறைவாகப் புறக்கணிக்கத்தக்க வகையில் இருக்கும் என்பதால் சமன்பாடு (3.22)

$\overline{\nu}_{P,R} = \overline{\nu}_0 + 2mB\ cm^{-1}$ ---(3.23) என எழுதப்படுகிறது.

எனவே அதிர்வு – சுழற்சி நிறமாலையில் சம இடைவெளியில் அமைந்துள்ள P கிளை மற்றும் R-கிளை நிறமாலை வரிகள் இருக்கின்றன. P-கிளை வரிகள் குறைந்த அதிர்வெண் பக்கத்தில் அமைந்திருக்கின்றன. v=0 நிலையிலிருந்து v=1 நிலைக்கு நடைபெறுகின்ற ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற அதிர்வு சுழற்சி நிறமாலை கீழ்க்காணும் படத்தில் (படம் 3.4) தரப்பட்டுள்ளது. இந்நிறமாலை வரிகளை ஆராயும் பொழுது ஈரணு மூலக்கூறிற்கான பட்டை மைய அதிர்வெண் மதிப்பையும் மற்றும் சுழற்சி மாறிலி B மதிப்பையும் பெறலாம். B மதிப்பிலிருந்து மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளத்தை அளவிட முடியும். பட்டை மைய மதிப்பிலிருந்து விசைமாறிலியின் மதிப்பை அறிந்து கொள்ள முடியும்.




**படம் 3.4 ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை**

நிறமாலையை நோக்கும் பொழுது நிறமாலைவரிகளின் செறிவு ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் உச்ச மதிப்பைப் பெற்றுள்ளது. ஏனெனில் மூலக்கூறின் எண்ணிக்கை ஒரு குறிப்பிட்ட J மதிப்பிற்குப் பெரும மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது. மேலும் m=J+1 என்பதால்

$m = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} + \frac{1}{2}$ என அமையும் பொழுது மூலக்கூறின் எண்ணிக்கை

பெரும மதிப்பையும், அதனால் அந்நிலையில் நடைபெறுகின்ற ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற நிறமாலைவரிகள் உச்ச செறிவு மதிப்பையும் பெற்றுள்ளன. எனவே உச்ச செறிவு மதிப்பில் நிறமாலை வரிகளின் அதிர்வெண் மதிப்பு.

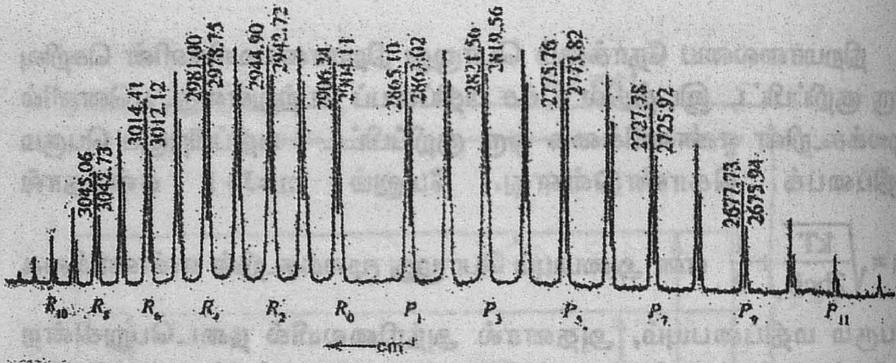
$$\bar{v} = \bar{v}_o \pm 2B\left[\sqrt{\frac{kT}{2hcB}} + \frac{1}{2}\right] \qquad \text{---(3.24)}$$

'+' குறி R கிளைக்கும் '-' குறி P கிளைக்கும் எடுத்துக்கொள்ளப்பட வேண்டும். P,R கிளைகளில் உச்ச செறிவு மதிப்புகளைக் கொண்ட வரிகளுக்கு இடையேயான அதிர்வெண் வேறுபாடு

$$\overline{\Delta v} = 4B\left[\sqrt{\frac{kT}{2hcB}} + \frac{1}{2}\right] = \sqrt{\frac{8kTB}{hc}} + 2B \qquad \text{---(3.25)}$$

நிறமாலையிலிருந்து $\overline{\Delta v}$ மதிப்பை அறிவதன் வாயிலாகவும் 'B' மதிப்பைப் பெற முடியும்.

ஹைட்ரஜன் குளோரைடு (Hydrogen chloride) மூலக்கூறிற்கான சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை கீழே தரப்பட்டுள்ளது. P மற்றும் R கிளை வரிகள் J'' மதிப்பைப்பொறுத்து எண்ணிடப்பட்டுள்ளன. மேலும் இந்நிறமாலை அதிக பிரிதிறன் கொண்ட நிறமாலை மானியைப் பயன்படுத்தி எடுக்கப்பட்டுள்ளது. $P_1$, $R_0$ வரிகளின் செறிவு பெருமமாக இருக்கவில்லை. மேலும் ஒவ்வொரு வரியிலும் இருவரி அமைப்பு இருப்பதும் தெரிகின்றது. இது ஏனெனில் HCl மூலக்கூறில் $35_{Cl}$ மற்றும் $37_{Cl}$ அன்ற இரு குளோரின் ஐசோடோப்புகள் இருக்கின்றன. இதனை நிறமாலை உறுதி செய்கிறது.



படம் 3.5 ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை

## 3.7 சுழற்சி, அதிர்வு இயக்கங்களுக்கு இடையேயான வினையாக்கம்

பார்ன் – ஓபன்ஹிமர் கூற்றின் படி மூலக்கூறில் நடைபெறுகின்ற சுழற்சி இயக்கமும், அதிர்வு இயக்கமும் முற்றிலும் ஒன்றையொன்று சார்ந்திராத இயக்கம் ஆகும். மூலக்கூறு ஒரு முழு சுழற்சியை முடிக்கும் நேரத்தில் அம்மூலக்கூறு கிட்டத்தட்ட $10^3$ அதிர்வுகளை உண்டாக்கி விடுகிறது. எனவே மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளம், நிலைமதிப்புத்திறன் மற்றும் சுழற்சி மாறிலி B முதலியன சுழற்சியின் போது மாற்றமடைகின்றன. மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றல் அதிகரிக்கும் போது அதாவது அதிர்வுக் குவாண்ட எண் v அதிகரிக்கும் போது அதிர்வின் வீச்சும் சேர்ந்தே அதிகரிக்கிறது. எனவே பிணைப்பு நீளத்தில் மாற்றம் ஏற்படுவதால் சுழற்சி மாறிலி மாற்றமடைகிறது. எனவே எல்லா அதிர்வுக் குவாண்ட எண்களுக்கும் B-யின் மதிப்பு மாறிலியாக ஒரே மதிப்பைக் கொண்டிருக்கும் என்ற கருத்துத் தவறானது.

அதிர்வுக் குவாண்ட எண்ணைப் பொறுத்து B மாற்றமடைகிறது. இம்மாற்றம்

$$B_v = B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{--- (3.26)}$$

என்ற சமன்பாட்டின் மூலம் தரப்படுகிறது. $B_v$ என்பது v அதிர்வுக் குவாண்ட எண்ணில் B-யின் மதிப்பு. $B_e$ – சமநிலையில் B-யின் மதிப்பு. $\alpha$ - என்பது மிகச்சிறிய மிகை மதிப்பையுடைய மாறிலி. அடிப்படை அதிர்வெண் மாற்றத்தை மட்டும் எடுத்துக் கொள்வோம். அதாவது v=0 நிலையிலிருந்து v=1 நிலைக்கு ஆற்றல்மாற்றம் நடைபெறுகிறது. இம்மாற்றத்திற்கான அதிர்வெண் மதிப்பு.

$$\bar{v} = \bar{v}_0 + B_1 J'(J'+1) - B_0 J''(J''+1)\, cm^{-1} \quad \text{--- (3.27)}$$

$\Delta J = +1$ என்ற தேர்வு விதியைப் பயன்படுத்த R-கிளை நிறமாலை வரிகள் கிடைக்கின்றன.

$$\bar{v}_R = \bar{v}_0 + (B_1 + B_0)(J''+1) + (B_1 - B_0)(J''+1)^2\, cm^{-1} \quad \text{--- (3.28)}$$

இங்கு J'' = 0, 1, 2.....

$\Delta J = -1$ எனில்

$$\bar{v}_P = \bar{v}_0 - (B_1 + B_0)(J'+1) + (B_1 - B_0)(J'+1)^2\, cm^{-1} \quad \text{--- (3.29)}$$

மேலும் J'= 0, 1, 2.....

பொதுவாக

$$\bar{v}_{P,R} = \bar{v}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2 \quad \text{--- (3.30)}$$

மேலும் m = ±1, ±2, ..........

m- மிற்கு மிகை எண் மதிப்பு எனில் R- கிளையும், குறை எண் மதிப்பு எனில் P-கிளையும் கிடைக்கின்றன.

மேலும் $B_1 < B_0$ என்பதால் $(B_1 - B_0)$ எதிர்குறி மதிப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. எனவே m-இன் மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க R-கிளை நிறமாலை வரிகளுக்கிடையேயான இடைவெளி படிப்படியாக குறைகிறது. எனவே m அதிகரிக்க அதிகரிக்க நிறமாலை வரிகள் நெருக்கமாக அமைந்திருக்கின்றன. இதற்கு நேர்மாறாக P-கிளை

வரிகளுக்கிடையேயான இடைவெளி அதிகரிப்பதால், m-இன் மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க நிறமாலை வரிகள் விலகிய நிலையில் அமைந்திருக்கின்றன.

## 3.8 பலவணு மூலக்கூறுகளின் அதிர்வுகள் (Vibrations of Polyatomic molecules)

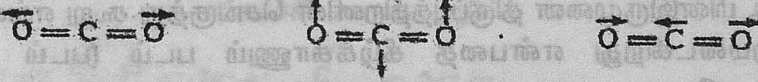
N அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறு ஒன்றினை எடுத்துக் கொள்வோம். ஒவ்வோர் அணுவின் நிலையையும் (x,y,z) என்ற தேக்காட்டின் ஆய மதிப்புகளின் (cartesian co-ordinates) உதவியால் சுட்டுவதாகக் கொள்வோம். மேலும் மூலக்கூறின் சுழற்சி இயக்கமும் இம்மூன்று திசைகளில் பகுக்கப்பட்டு ஆராயப்படுவதாக வைத்துக்கொள்வோம். மூலக்கூறில் N அணுக்கள் உள்ளதால் மூலக்கூறு 3N உரிமைப்படிகளைப் (degrees of freedom) பெற்றிருக்கிறது. 3N மதிப்புகளும் உறுதி செய்யப்பட்டுவிட்டால் மூலக்கூறில் உள்ள பிணைப்புக் கோணம் மற்றும் பிணைப்புத் தூரம் ஆகியவற்றின் மதிப்புகளும் உறுதி செய்யப்பட்டு விடும்.

மூலக்கூறு முழுவதுமாக அதன் உருவத்திற்கு எந்தவித பாதிப்புமின்றி முப்பரிமாண வெளியில் (space) எந்தவித தடங்கலுமின்றி இயங்க முடியும். இவ்வகையான இடப்பெயர்வு இயக்கத்தை (translational movement) மூலக்கூறின் ஈர்ப்பு மைய நிலையைப் (centre of gravity) பொறுத்துக் கூறமுடியும். எனவே இத்தகைய இயக்கம் 3 உரிமைப்படிகளை எடுத்துக் கொள்வதால் எஞ்சிய (3N-3) உரிமைப்படிகள் மூலக்கூறின் பிற இயக்கங்களுக்குத் தரப்படுகிறது. சுழற்சி இயக்கம் மேலே கூறியதுபோல் மூன்று திசைகளிலும் பகுக்கப்படுவதால் சுழற்சி இயக்கத்திற்கு 3 உரிமைப்படிகள் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகின்றன. வளைந்த மூலக்கூறுகளுக்கு (Bend type molecule) மூன்று கூறுகளும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. எனவே மூலக்கூறில் நடைபெறுகின்ற அதிர்வு இயக்கத்திற்கு (3N-6) உரிமைப்படிகள் கிடைக்கின்றன. நேர்கோட்டு மூலக்கூறிற்குப் (linear molecule) பிணைப்பு அச்சுத் திசையில் நடைபெறுகின்ற சுழற்சி இயக்கம் முக்கியமற்றது என்பதால் சுழற்சி இயக்கத்திற்கு 2 உரிமைப் படிகளும், அதிர்வு இயக்கத்திற்கு எஞ்சிய (3N-5) உரிமைப்படிகளும் கிடைக்கின்றன.

மேலே கூறிய இரு வகையான மூலக்கூறுகளும் N அணுக்களைக் கொண்டுள்ளதால் அவை (N-1) பிணைப்பினால் பிணைக்கப்பட்டு மூலக்கூறு நிலையை அடைகின்றன. எனவே மூலக்கூறினுள் நடைபெறுகின்ற அதிர்வுகளில் (N-1) அதிர்வுகள் பிணைப்பு நீட்டிப்பு (bond stretching) இயக்கமாகும். அதாவது பிணைப்பு நீட்டிப்பு அதிர்வுகளாகும். எஞ்சிய (2N-5)/ (2N-4) அதிர்வுகள் வளைவு (bending) அதிர்வுகளாகும்.

## 3.9 கார்பன்–டை–ஆக்ஸைடு ($CO_2$) மற்றும் நீரின் ($H_2O$) மூலக்கூறுகளில் நடைபெறுகின்ற இயல்பு அதிர்வுகள் (Normal vibrations of $CO_2$ and $H_2O$ molecules)

கார்பன்–டை–ஆக்ஸைடு மூலக்கூறு மூன்று அணுக்களைக் கொண்ட நேர்கோட்டு மூலக்கூறிற்கு எடுத்துக்காட்டாக கொள்ளப்படுகிறது. இம்மூலக்கூறில் மொத்தம் 3 அணுக்கள் உள்ளதால், அம்மூலக்கூறு நான்கு இயல்பு அதிர்வுகளைப் பெற்றுள்ளது. எனவே இம்மூலக்கூறிற்கு நான்கு அதிர்வெண்கள் இருக்கின்றன. இம்மூலக்கூறின் அதிர்வு இயக்கங்களும் அதற்கான அதிர்வு அதிர்வெண்ணும் கீழே உள்ள படத்தில் (படம் 3.6) காட்டப்பட்டுள்ளன. பொதுவாக அதிர்வு வகைகளை அதிர்வெண் மதிப்பினைப் பொறுத்து இறங்கு வரிசையிலும், சீர்மைப் பண்பைப் பொறுத்துச் சமச்சீர் பண்பு முதலிலும் பின் சமச்சீரற்ற பண்பு இரண்டாவதாகவும் வரும்படி வரிசைப்படுத்தப்படுகின்றன.



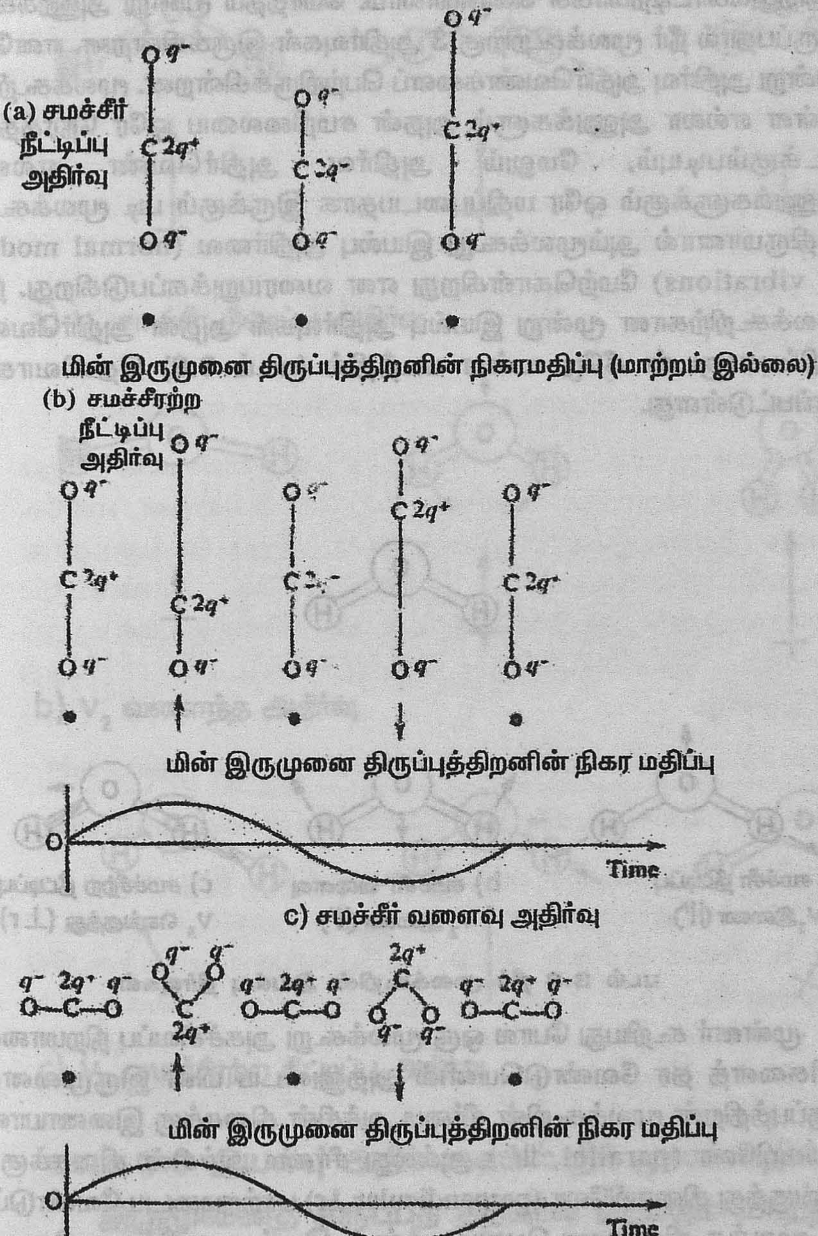
| சமச்சீர் நீட்டிப்பு | சமச்சீர் வளைவு | சமச்சீரற்றநீட்டிப்பு |
|---|---|---|
| (1330 cm-1) | (667 cm-1) | (2349 cm-1) |

$CO_2$ மூலக்கூறிற்குப் படத்தில் 3 அதிர்வு வகைகள் தான் காட்டப்பட்டுள்ளன. நான்காம் வகை அதிர்வு இரண்டாம் வகை அதிர்வைப் போல் இருக்கிறது. அதாவது ஒரே அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட இரண்டு வேறுபட்ட அதிர்வுகள், ஒன்று காகிதத் தளத்திலும் மற்றொன்று காகித தளத்திற்குச் செங்குத்துத்

தளத்திலும் ஏற்படுகின்றன. ஒரே ஆற்றலைக் கொண்ட மூலக்கூறின் இருநிலைகளைத் தான் இவ்வதிர்வு குறிக்கிறது. எனவே மூன்று வகையான அதிர்வுகள் தான் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவையாகும். மின் இருமுனை திருப்புத்திறன் கார்பன்–டை–ஆக்ஸைடு மூலக்கூறில் எவ்வாறு மாற்றமடைகிறது என்பதை இங்கே காண்போம்.

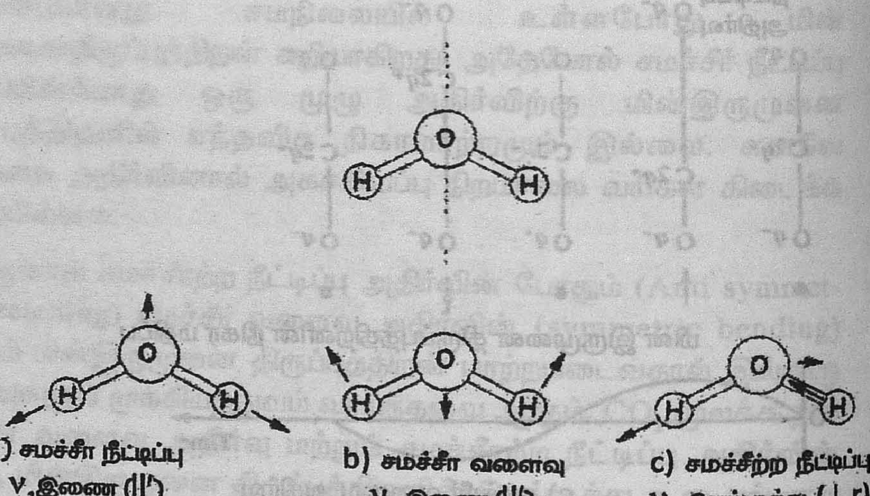
மின்சுமையைப் பொறுத்து $CO_2$ மூலக்கூறு நடுநிலையில் (neutral) இருந்தாலும் கார்பன் அணுவுடன் $2q^+$ என்ற மிகச்சிறிய நேர்மின்னூட்டமும், ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுடன் $q^-$ என்ற மிகச்சிறிய எதிர்மின்னூட்டமும் உள்ளன. எனவே $CO_2$ மூலக்கூறு எதிர்எதிர் திசையில் அமைந்துள்ள இரண்டு மின் இருமுனையைக் கொண்டுள்ளது. சமநிலையில் உள்ளபோது மின் இருமுனைதிருப்புத்திறன் சுழியாகிறது. அதேபோல் சமச்சீர் நீட்டிப்பு அதிர்வின்போது ஒரு முழு அதிர்விற்கு மின்இருமுனை திருப்புத்திறனில் எந்தவித நிகரமாற்றமும் இல்லை. எனவே இவ்வகை அதிர்வினால் அகச்சிவப்பு நிறமாலை வரிகள் கிடைக்க வாய்ப்பில்லை.

ஆனால் சமச்சீரற்ற நீட்டிப்பு அதிர்வின் போதும் (Anti symmetric stretching) சமச்சீர் வளைவு அதிர்வின் (symmetric bending) போதும் மின்இருமுனை திருப்புத்திறன் மாற்றமடைவதால் இவ்விரு அதிர்வுகளும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை ஆகும். $CO_2$ மூலக்கூறில் சமச்சீர் வளைவு அதிர்வு மற்றும் சமச்சீரற்ற நீட்டிப்பு அதிர்வின் போது, மின்இருமுனை திருப்புத்திறனின் செங்குத்து கூறு எவ்வாறு மாற்றமடைகிறது என்பதை கீழ்க்காணும் படம் (படம் 3.7) விளக்குகிறது.



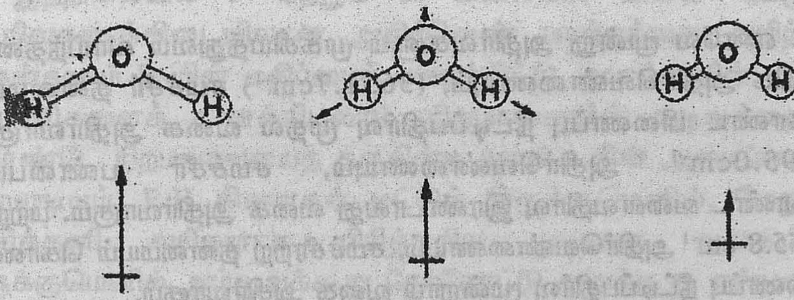

படம் 3.7 இயல்பு அதிர்வுகளால் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு மூலக்கூறில் மின் இருமுனை திருப்புத்திறனில் ஏற்படும் மாற்றம்

மூன்று அணுக்களைக் கொண்ட வளைவு மூலக்கூறிற்கு நீரை எடுத்துக்காட்டிற்காகக் கொள்ளலாம். மொத்தம் மூன்று அணுக்கள் இருப்பதால் நீர் மூலக்கூறிற்கு 3 அதிர்வுகள் இருக்கின்றன. எனவே மூன்று அதிர்வு அதிர்வெண்களைப் பெற்றிருக்கின்றன. மூலக்கூறில் உள்ள எல்லா அணுக்களும் அதன் சமநிலையை ஒரே நேரத்தில் கடக்கும்படியும், மேலும் அதிர்வு அதிர்வெண் எல்லா அணுக்களுக்கும் ஒரே மதிப்புடையதாக இருக்கும் படி மூலக்கூறு அதிருமானால் அம்மூலக்கூறு இயல்பு அதிர்வை (normal modes of vibrations) மேற்கொள்கிறது என வரையறுக்கப்படுகிறது. நீர் மூலக்கூறிற்கான மூன்று இயல்பு அதிர்வுகள் அதன் அதிர்வெண் மதிப்புகளுடன் கீழே உள்ள படத்தில் (படம் 3.8) தெளிவாகத் தரப்பட்டுள்ளது.

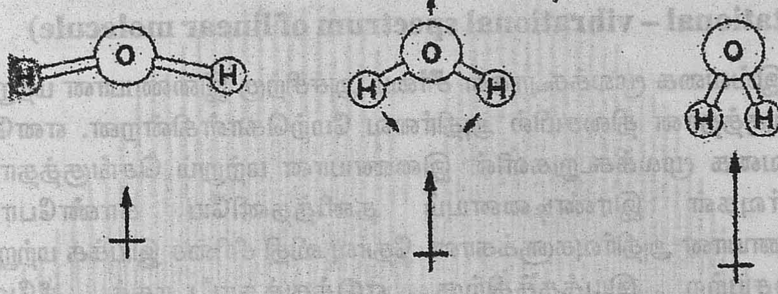



படம் 3.8 நீர் மூலக்கூறின் இயல்பு திர்வுகள்

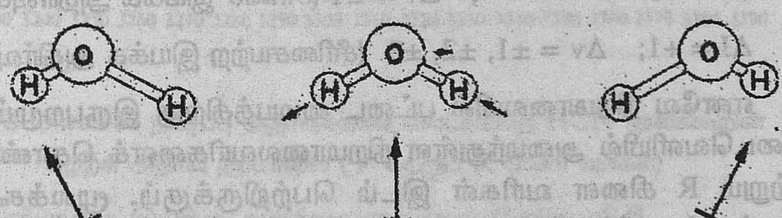
முன்னர் கூறியது போல ஒரு மூலக்கூறு அகச்சிவப்பு நிறமாலை வரிகளைத் தர வேண்டுமெனில் அதனுடைய மின் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் மூலக்கூறின் சீர்மை அச்சின் திசைக்கு இணையான திசையிலோ (parallel, ||l ) அல்லது சீர்மை அச்சின் திசைக்குச் செங்குத்து திசையிலோ (perpendicular ⊥r) மாற்றமடைய வேண்டும். நீர் மூலக்கூறில் நடைபெறும் மூன்று இயல்பு அதிர்வுகளினால் மூலக்கூறின் மின்இருமுனைத் திருப்புத்திறன் மாற்றமடைவதை விளக்குகின்ற படம் (படம் 3.9) கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



a) $v_1$ சமச்சீா் நீட்டிப்பு அதிர்வு



b) $v_2$ வளைந்த அதிர்வு



c) $v_3$, சமச்சீரற்ற நீட்டிப்பு அதிர்வு

**படம் 3.9 இயல்பு அதிர்வுகளால் நீர் மூலக்கூறில் மின் இருமுனைத் திருப்புத் திறனில் ஏற்படும் மாற்றம்**

எனவே மூன்று அதிர்வுகளும் முக்கியத்துவம் வாய்ந்தவை. அதிக அதிர்வெண்ணையும், ($3651.7cm^{-1}$) சமச்சீர் தன்மையும் கொண்ட பிணைப்பு நீட்டிப்பதிர்வு முதல் வகை அதிர்வாகும். $1595.0cm^{-1}$ அதிர்வெண்ணையும், சமச்சீர் பண்பையும் கொண்ட வளைவதிர்வு இரண்டாவது வகை அதிர்வாகும். மற்றும் $3755.8\ cm^{-1}$ அதிர்வெண்ணையும், சமச்சீரற்ற தன்மையும் கொண்ட பிணைப்பு நீட்டிப்பதிர்வு மூன்றாம் வகை அதிர்வாகும்.

## 3.10. நேர்கோட்டு மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை

## (Rotational – vibrational spectrum of linear molecule)

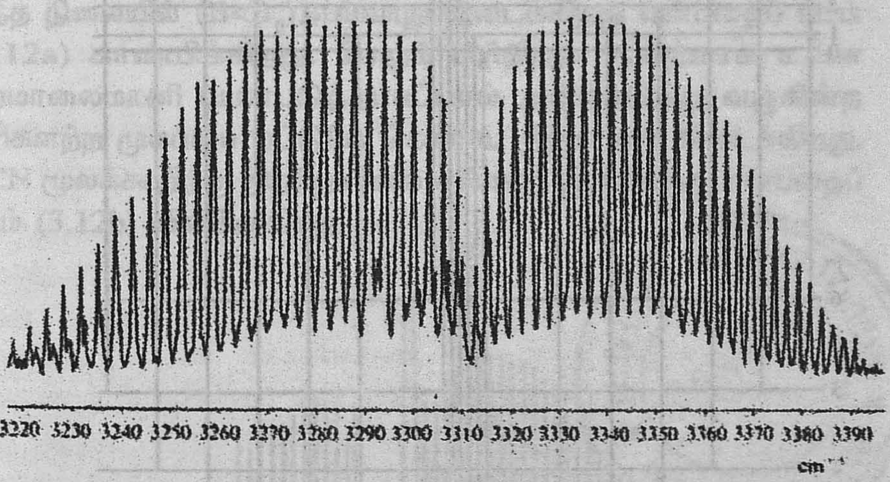
இவ்வகை மூலக்கூறுகள் சீர்மை அச்சிற்கு இணையான மற்றும் செங்குத்தான திசையில் அதிர்வை மேற்கொள்கின்றன. எனவே இவ்வகை மூலக்கூறுகளின் இணையான மற்றும் செங்குத்தான அதிர்வுகள் இரண்டினையும் தனித்தனியே காண்போம். இணையான அதிர்வுகளுக்கான தேர்வு விதி சீரிசை இயக்க மற்றும் சீரிசையற்ற இயக்கத்திற்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கீழேத் தரப்பட்டுள்ளது.

$\Delta J = +1$ ; $\Delta v = \pm 1$ (சீரிசை இயக்க அதிர்வுகள்)

$\Delta J = +1$; $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ (சீரிசையற்ற இயக்க அதிர்வுகள்)

எனவே நிறமாலையில் பட்டை மையத்திற்கு இருபுறமும் சம இடைவெளியில் அமைந்துள்ள நிறமாலைவரிகளைக் கொண்ட P மற்றும் R கிளை வரிகள் இடம் பெற்றிருக்கும். மூலக்கூறில் இரண்டிற்கு மேற்பட்ட அணுக்கள் இருப்பதனால் மூலக்கூறின் சுழற்சி இயக்கத்தினால் கிடைக்கின்ற நிலைம திருப்புத்திறனின் மதிப்பு அதிகம். சுழற்சி மாறிலி B-யின் மதிப்புக் குறைவாக உள்ளதால் வரிகளுக்கிடையேயான இடைவெளி மதிப்பு ஈரணு மூலக்கூறிற்கான நிறமாலை வரிகளுக்கிடையேயான இடைவெளி மதிப்பை விட குறைவாக உள்ளது. மேலும் மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கை கூட இடைவெளி மதிப்பு வெகுவாகக் குறைவதால் நிறமாலையில் P மற்றும் R கிளை வரிகளைப் பிரித்துப் பார்க்க முடியாத வகையில் நிறமாலை அமைகிறது.

இந்நிலையில் P மற்றும் R கிளையில் உள்ள பெரும செறிவுகளுக்கிடையிலான அதிர்வெண் மாற்றத்தை அறிந்து அதன்மூலம் B-யின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டு, மூலக்கூறின் மற்ற காரணிகளைக் கணக்கிடலாம். நிறமாலையின் வடிவத்தைக் கொண்டே நிறமாலையைத் தருகின்ற மூலக்கூறின் அமைப்பைக் கூறமுடியும். P,R கிளைகள் மட்டும் இருக்குமெனில், மேலும் தனித்தனி வரிகளாக பிரித்தறிய முடியாத வகையில் இருக்குமெனில் அம்மூலக்கூறு நேர்கோட்டு மூலக்கூறு என்பதை உறுதியாகக் கூறலாம். HCN என்ற நேர்கோட்டு மூலக்கூறிற்கான நிறமாலை படம் (3.10 ) இல் தரப்பட்டுள்ளது.

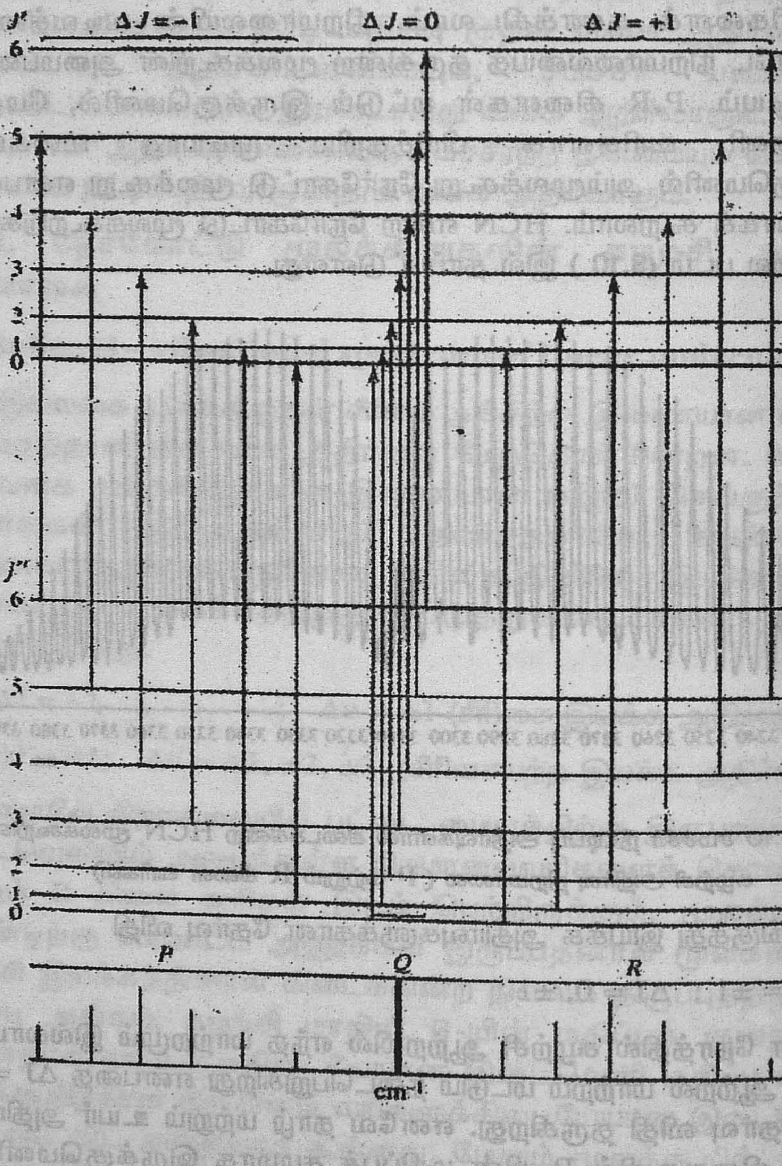



படம் 3.10 சமச்சீர் நீட்டிப்பு அதிர்வுகளால் கிடைக்கின்ற HCN மூலக்கூறின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை ( P மற்றும் R கிளை வரிகள்)

செங்குத்து இயக்க அதிர்வுகளுக்கான தேர்வு விதி

$\Delta v = \pm 1$ ; $\Delta J = 0, \pm 1$

ஒரே நேரத்தில் சுழற்சி ஆற்றலில் எந்த மாற்றமும் இல்லாமல் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றம் மட்டும் நடைபெறுகிறது என்பதை $\Delta J = 0$ என்ற தேர்வு விதி தருகிறது. எனவே தாழ் மற்றும் உயர் அதிர்வு ஆற்றல் நிலைகளில் B-யின் மதிப்புச் சமமாக இருக்குமெனில், பட்டை மையத்தில் செறிவுமிக்க Q வரியும் நிறமாலையில் இருக்கும். எனவே P மற்றும் R கிளை வரிகளுடன் பட்டை மையத்தில் Q வரியும் சேர்ந்து கிடைக்கும். இதனைப் படம் (3.11) விளக்குகிறது.



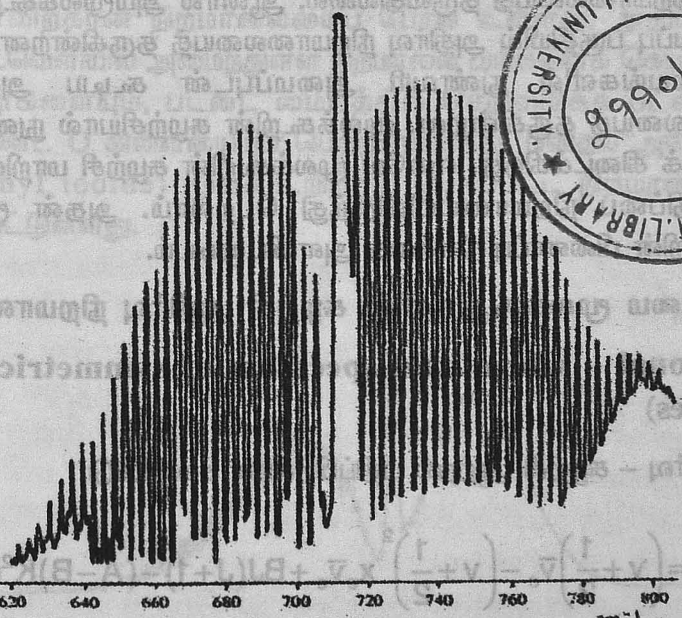

படம் 3.11 நேர்க்கோட்டு மூலக்கூறின் செங்குத்து அதிர்விற்கான சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை

B மதிப்பு தாழ் மற்றும் உயர் அதிர்வு ஆற்றல் நிலைகளில் வேறுபட்டிருப்பின், கிடைக்கின்ற நிறமாலைவரிகளுக்கான சமன்பாடு

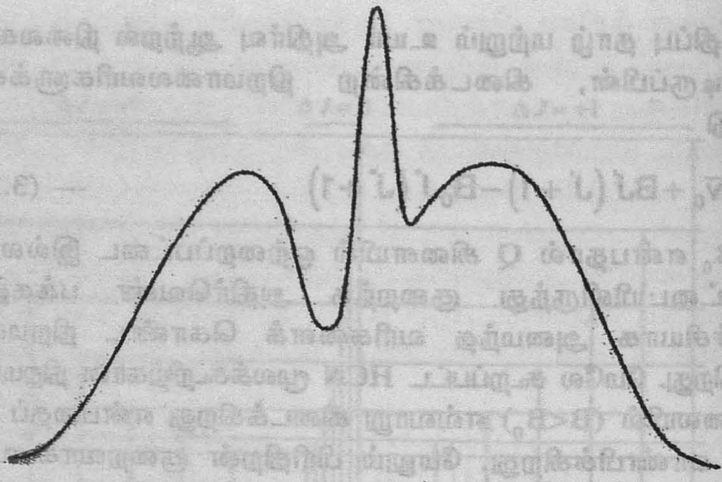
$$\bar{v} = \bar{v}_0 + BJ'\left(J'+1\right) - B_0J''\left(J''+1\right) \qquad \text{--- (3.31)}$$

$B<B_0$ என்பதால் Q கிளையில் ஒற்றைப்பட்டை இல்லாமல் மையப்பட்டையிலிருந்து குறைந்த அதிர்வெண் பக்கத்தில் தொடர்ச்சியாக அமைந்த வரிகளைக் கொண்ட நிறமாலை கிடைக்கிறது. மேலே கூறப்பட்ட HCN மூலக்கூறிற்கான நிறமாலை இந்த நிலையில் $(B<B_0)$ எவ்வாறு கிடைக்கிறது என்பதைப் படம் (3,12a) காண்பிக்கிறது. மேலும் பிரிதிறன் குறைவாக உள்ள நிறமாலைமானி பயன்படுத்தப்பட்டால் அடுத்தடுத்து வருகின்ற வரிகளற்ற முகப்பை மட்டுமே கொண்ட நிறமாலை கிடைக்கிறது. HCN மூலக்கூறிற்கு இந்நிறமாலை எவ்வாறு இருக்கிறது என்பதைப் படம் (3.12b) விளக்குகிறது.

MADURAI KAMARAJ UNIVERSITY
DR. T.P.M. LIBRARY




படம் 3.12 a) வளைவு அதிர்வுகளால் கிடைக்கின்ற HCN மூலக்கூறின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை (அதிக பிரி திறனுள்ள உபகரணம் பயன்படுத்தப்பட்ட நிலையில்)



படம் 3.12 b) வளைவு திர்வுகளால் கிடைக்கின்ற HCN மூலக்கூறின் சுழற்சி திர்வு நிறமாலை (குறைந்த பிரி திறனுள்ள உபகரணம் பயன்படுத்தப்பட்ட நிலையில்)

நிரந்தர மின் இருமுனை இல்லாத பலவணு மூலக்கூறுகள் சுழற்சி நிறமாலையைத் தருவதில்லை. ஆனால் அம்மூலக்கூறுகள் அகச்சிவப்பு பகுதியில் அதிர்வு நிறமாலையைத் தருகின்றன. ஒரு சில சமயங்களில் நுண்வரி அமைப்புடன் கூடிய அதிர்வு நிறமாலையைத் தருகின்றன. மூலக்கூறின் சுழற்சியால் நுண்வரி அமைப்புக் கிடைக்கிறது. எனவே மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலி B-யின் மதிப்பை நிறமாலையிலிருந்து பெறலாம். அதன் மூலம் மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளத்தை அளவிடமுடியும்.

## 3.11. சீர்மை மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை (Rotational – vibrational spectrum of symmetric top molecules)

அதிர்வு – சுழற்சி ஆற்றல் மதிப்பிற்கான சமன்பாடு

$$E_{J,v} = \left(v+\frac{1}{2}\right)\overline{v}_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\overline{v}_e + BJ(J+1) - (A-B)K^2 cm^{-1}$$

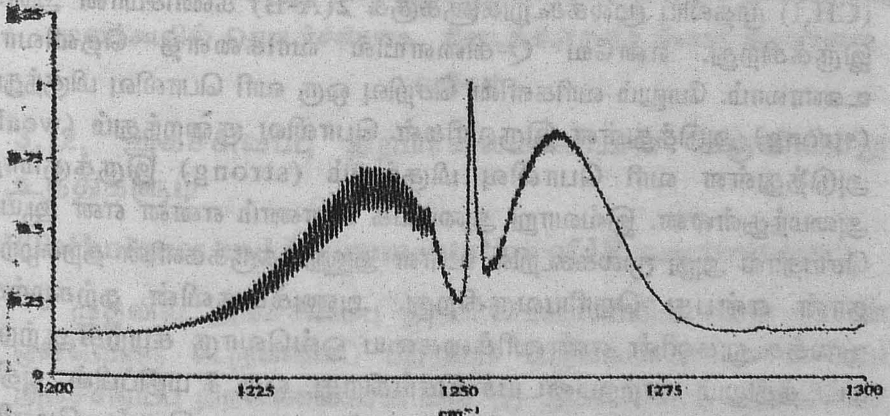
--- (3.32)

இங்கு மையவிலக்கு உருக்குலைவு மாறிலி, அதாவது D-யின் மதிப்பு புறக்கணிக்கத்தக்க அளவு மிகமிகச் சிறியது என எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டுள்ளது. மேலும் ஒரு குறிப்பிட்ட து மதிப்பிற்கு K-யானது (+J), (J-1),..... (-J) வரையிலான அனைத்து மதிப்புகளையும் பெற்றிருக்கலாம் என்பதும் குறிப்பிடத்தக்கது. மேலும் நேர்கோட்டு மூலக்கூறிற்கு, விவாதித்தது போல் இங்கு அதிர்வுகளைச் சீர்மை அச்சிற்கு இணையான திசையில் உள்ள அதிர்வுகள், அதாவது இணை அதிர்வுகள் மற்றும் செங்குத்து அதிர்வுகள் என இருவகையாகப் பிரித்து ஆராயப்படுகின்றன. ஏனெனில் இரு அதிர்வுகளுக்கும் தேர்வு விதியில் மாற்றம் உள்ளது.

முதலில் இணை அதிர்வுகளை எடுத்துக் கொள்வோம். இதற்கான தேர்வு விதி

$\Delta v = \pm 1$ ; $\Delta J = 0, \pm 1$ மற்றும் $\Delta K = 0$

$\Delta K = 0$ என்பதால் ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறுகின்ற இரண்டு ஆற்றல் நிலைகளிலும் Kயின் மதிப்பு ஒரே அளவாக உள்ளது. எனவே நிறமாலை நேர்கோட்டு மூலக்கூறுகளின் செங்குத்து அதிர்விற்கான நிறமாலையைப் போல் உள்ளது. அதாவது சம இடைவெளியில் அமைந்துள்ள நிறமாலை வரிகளைக் கொண்ட P,R கிளைகளையும், பட்டை மையத்தில் செறிவுமிக்க பட்டையைக் கொண்ட Q கிளையையும் பெற்றிருக்கிறது. மீதைல் அயோடைடு (methyl iodide) மூலக்கூறிற்குப் பெறப்பட்ட நிறமாலை கீழே தரப்பட்டுள்ளது.




படம் 3.13 சீர்மை மூலக்கூறின் மீதைல் அயோடைடு சுழற்சி திர்வு நிறமாலை

இப்பொழுது செங்குத்து அதிர்வுகளைக் கருதுவோம். இதற்கான தேர்வு விதி

$\Delta v = \pm 1$ ; $\Delta J = 0, \pm 1$ மற்றும் $\Delta K = \pm 1$

$\Delta J = \pm 1$ மற்றும் $\Delta K = \pm 1$ எனில் R கிளைவரிகள் கிடைக்கின்றன. இவ்வரிகளுக்கான அதிர்வெண் சமன்பாடு

$$\bar{v}_R = \bar{v}_0 + 2B(J+1) + (A-B)(1 \pm 2K)\,cm^{-1} \quad \text{--- (3.33)}$$

இதேபோல் P கிளைவரிகளுக்கான அதிர்வெண் மதிப்பு

$$\bar{v}_P = \bar{v}_0 - 2B(J+1) + (A-B)(1 \pm 2K)\,cm^{-1} \quad \text{--- (3.34)}$$

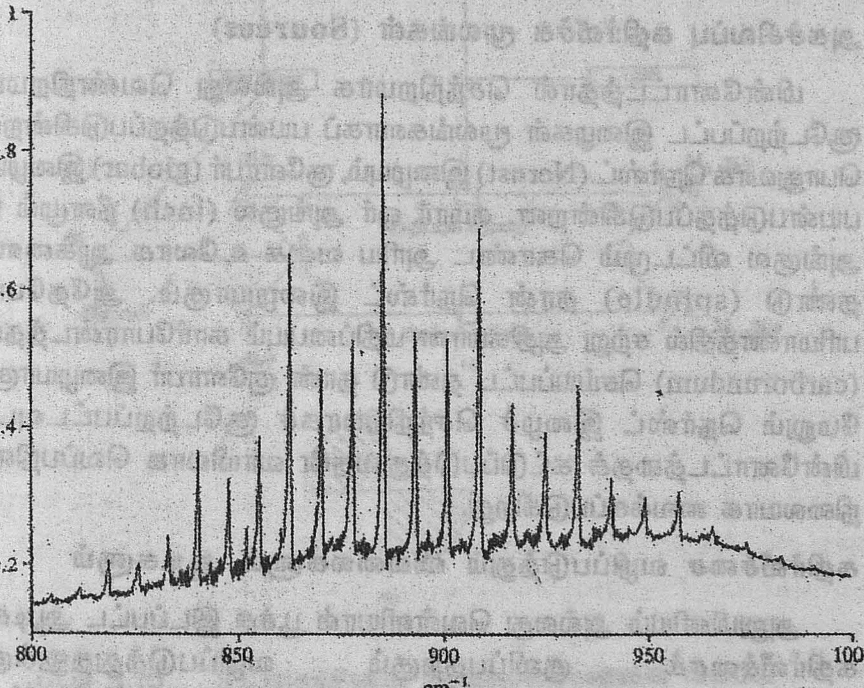
Q-கிளைக்கு

$$\bar{v}_Q = \bar{v}_0 + (A-B)(1 \pm 2K)\,cm^{-1} \quad \text{--- (3.35)}$$

ஒவ்வொரு J மதிப்பிற்கும் பல K மதிப்புகள் இருப்பதால் நிறமாலையில் பல P,R கிளைகள் இருக்கின்றன. அதேபோல் Q கிளை ஒரேயொரு பட்டை நிறமாலையாக இல்லாமல் மைய அதிர்வெண்ணிற்கு இருபுறமும் அமைந்த பல வரிகளைக் கொண்டுள்ளது. அவ்வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளி 2(A-B) ஆகும்.

மீதைல் குளோரைடு ($CH_3Cl$) மற்றும் மீதைல் அயோடைடு ($CH_3I$) முதலிய மூலக்கூறுகளுக்குக் 2(A-B) கணிசமான அளவு இருக்கிறது. எனவே Q-கிளையில் வரிகளைத் தெளிவாக உணரலாம். மேலும் வரிகளின் செறிவு ஒரு வரி பொலிவு மிகுந்தும் (strong) அடுத்துள்ள இருவரிகள் பொலிவு குறைந்தும் (weak) அடுத்துள்ள வரி பொலிவு மிகுந்தும் (strong) இருக்குமாறு அமைந்துள்ளன. இவ்வாறு அமையக் காரணம் என்ன என ஆய்வு செய்தால் அது மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்கருக்களின் தற்சுழற்சி தான் என்பது தெரியவருகிறது. அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி, மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை ஒவ்வொரு சுழற்சிஆற்றல் மட்டத்திலும் மாற்றமடையச் செய்கிறது. ஒரு J மதிப்பில் அதிக எண்ணிக்கையில் மூலக்கூறுகள் இருக்குமெனில் அதற்கடுத்துள்ள இரு நிலைகளிலும் குறைவாகவும் மேலும்

அடுத்துள்ள சுழற்சி ஆற்றல் மட்ட நிலையில் அதிகமாகவும் இருக்கிறது. இதனால் தான் Q கிளை வரிகளில் செறிவு மாறி மாறி கிடைக்கிறது. மீதைல் அயோடைடு மூலக்கூறின் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலையில் Q கிளை வரிகளின் அமைப்புக் கீழே தரப்பட்டுள்ளது (படம் 3.14).




படம் 3.14 செங்குத்து நீட்டிப்பு அதிர்வுகளால் மீதைல் அயோடைடு மூலக்கூறில் தொடர்ச்சியாக கிடைக்கின்ற Q கிளை நிறமாலை வரிகள்.

## 3.12. அகச்சிவப்பு நிறமாலைமானியின் கருவியியலும் உத்திகளும்

## (Techniques and Instrumentation of IR spectrometer)

முதலில் அகச்சிவப்பு நிறமாலைமானியில் பயன்படுகின்ற ஒவ்வொரு கூறுகளைப் பற்றியும் சுருக்கமாகக் காண்போம். அகச்சிவப்பு நிறமாலைமானியில் (i) அகச்சிவப்பு கதிர்வீச்சைத் தருகின்ற மூலம்; (ii) கதிர்வீச்சை வழிப்படுத்துகின்ற வில்லைகளும்

ஆடிகளும்; (iii) சேர்மத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகளிலிருந்து கிடைக்கும் கதிர்வீச்சினைப் பிரித்து ஆராய்வதற்குத் தேவையான முப்பட்டகங்களும் கீற்றணிகளும்; (iv) கதிர்வீச்சின் செறிவை ஆராயத் தேவைப்படுகின்ற கண்டறிவான்கள்; மேலும் (v) சேர்மங்களை உள்ளடக்கிய குப்பிகள் ஆகியன.

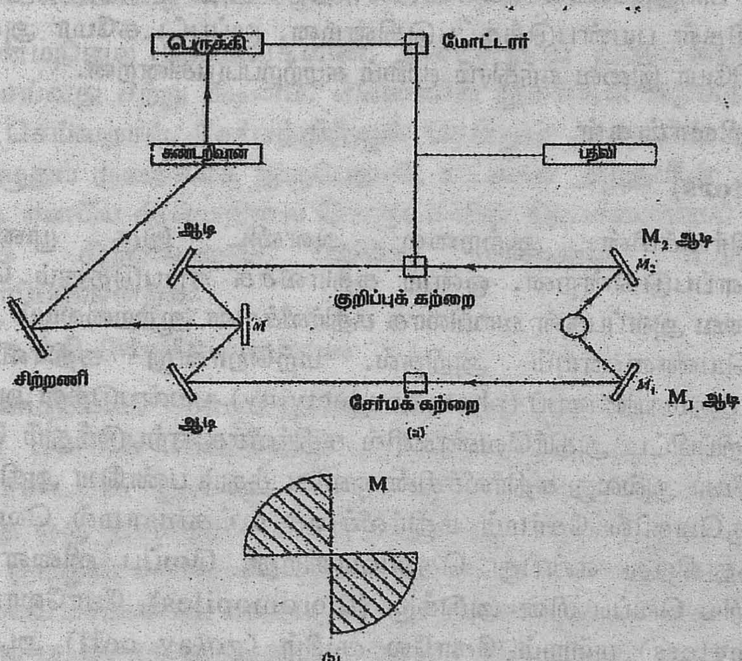
## அகச்சிவப்பு கதிர்வீச்சு மூலங்கள் (Sources)

மின்னோட்டத்தால் செந்நிறமாக அல்லது வெண்நிறமாக சூடேற்றப்பட்ட இழைகள் மூலங்களாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. பொதுவாக நெர்ஸ்ட் (Nernst) இழையும், குளோபர் (globar) இழையும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. சுமார் ஓர் அங்குல (inch) நீளமும் 0.1 அங்குல விட்டமும் கொண்ட அரிய வகை உலோக ஆக்ஸைடு தண்டு (spindle) தான் நெர்ஸ்ட் இழையாகும். அதேபோல் பரிமாணத்தில் சற்று அதிகமான மதிப்பையும் கார்போரண்டத்தால் (carborundum) செய்யப்பட்ட தண்டு தான் குளோபர் இழையாகும். மேலும் நெர்ஸ்ட் இழைச் செந்நிறமாகச் சூடேற்றப்பட்டவுடன் மின்னோட்டத்தைக் கட்டுப்படுத்துவதன் வாயிலாக வெப்பநிலை நிலையாக வைக்கப்படுகிறது.

## கதிர்வீச்சை வழிப்படுத்தும் வில்லைகளும் ஆடிகளும்

அலுமினியம் அல்லது வெள்ளியால் பூச்சு இடப்பட்ட ஆடிகள் கதிர்வீச்சைக் குவிப்பதற்கும் வழிப்படுத்துதலுக்கும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. சேர்மம் உள்ள இடத்தில் கதிர்வீச்சுக் குவிக்கப்படுகிறது. கண்ணாடியாலான ஆடிகளோ அல்லது வில்லைகளோ இங்கே பயன்படுத்த முடியாது. ஏனெனில் அவை கதிர்வீச்சை உட்கவரும் தன்மையுடையன. அதேபோல் சேர்மத்தையும் கண்ணாடிக் குப்பிகளுக்குள் வைக்க முடியாது. எனவே தாதுப்புகளால் (mineral salt) செய்யப்பட்ட மற்றும் நன்கு பளபளப்பாக்கப்பட்ட குப்பிகள் சேர்மத்தை வைக்கப் பயன்படுகின்றன, ஏனெனில் தாது உப்புகள் அகச்சிவப்பு கதிர்களை அதனூடே செல்ல அனுமதிக்கின்றன. மேலும் பளபளப்பாக்கப்படுவதால் சிதறல் குறைக்கப்படுகிறது. கதிர்வீச்சின் அலையெண் 650cm-1 மேல் எனில் சோடியம் குளோரைடும் (NaCl), 400cm-1 மேல் எனில் பொட்டாசியம் புரோமைடும் (KBr) பயன்படுத்தப்படுகின்றன. நீரிய சேர்மங்கள் (aqueous samples)

எனில் வெள்ளிக் குளோரைடு (AgCl) மற்றும் கால்சியம் புளூரைடு ($CaF_2$) தாது உப்புகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.




படம் 3.15 a) அகச்சிவப்பு நிறமாலைமானியின் மைப்பு.
b) சுழலும் அரைவட்ட வெட்டும் ஆடி.

## சேர்மங்கள் வெளிவிடும் கதிர்வீச்சைப் பிரிக்கும் முப்பட்டகங்கள் மற்றும் கீற்றணிகள் (Monochromaters)

சேர்மத்திலிருந்து வெளிவருகின்ற கதிர்வீச்சில் பல அலையெண் மதிப்புக் கொண்ட நிறமாலைவரிகள் இருக்கும். இவை மொத்தமாக வெளிவரும். எனவே இந்நிறமாலை வரிகளை அதன் அலையெண்ணிற்கு ஏற்றாற்போல் பிரிக்க வேண்டும். அதாவது நிறப்பிரிகை நிகழ்வு நடைபெறவேண்டும். இது மிகவும் முக்கியம். அப்பொழுது தான் சேர்மம் உட்கவருகின்ற ஆற்றலின் அலையெண் மதிப்பு தெரியவரும். இந்துப்பு (Rock salt), சோடியம் குளோரைடு

மற்றும் பொட்டாசியம் புரோமைடு முதலிய தாதுஉப்புகள் முப்பட்டகம் செய்யப் பயன்படுகின்றன. முப்பட்டகத்தை விடக் கீற்றணிகள் அதிகப் பிரிதிறனைக் கொண்டுள்ளதால் அதிகப் பகுதிறனுக்குக் கீற்றணிகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. முப்பட்டகமோ அல்லது கீற்றணியோ இவை எந்திரம் மூலம் சுழற்றப்படுகின்றன.

**கண்டறிவான்கள்**

**(Detectors)**

கதிர்வீச்சின் ஆற்றலை அளவிட இரு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. ஒன்று கதிர்வீச்சு ஏற்படுத்தும் வெப்ப விளைவை அளப்பதன் வாயிலாக கதிர்வீச்சின் ஆற்றலையும் அதன் அலையெண்ணையும் அறிதல். மற்றொன்று கதிர்வீச்சின் ஒளிகடத்தும் பண்பைப் (photo conductviity) பயன்படுத்தி அறிதல். ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் கதிர்வீச்சு ஏற்படுத்தும் வெப்ப விளைவோ அல்லது கதிர்வீச்சின் ஒளிகடத்தும் பண்போ அதிகமாக இருக்குமெனில் சேர்மம் கதிர்வீச்சை உட்கவராமல் வெளியே செலுத்துகிறது என்பது தெளிவாகிறது. வெப்ப விளைவைக் கண்டறிய வெப்ப மின் அடுக்கு (theromopiles), போலோமீட்டர் (bolometers) மற்றும் கோலே குமிழ் (golay cell) ஆகியன பயன்படுத்தப்படுகின்றன. கோலே குமிழில் காற்று அடைக்கப்பட்டுள்ளது. காற்றின் மீது கதிர்வீச்சு விழும்பொழுது வெப்பநிலை உயர்வதால் காற்றின் அழுத்தம் மாற்றமடையும். இதனை அளவிடுவதன் வாயிலாக கதிர்வீச்சின் ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம்.

ஒளிகடத்தும் பண்பைப் பயன்படுத்தும் அமைப்பில் கதிர்வீச்சு ஒளிகடத்தும் பொருள்மீது விழ வைக்கப்படுகிறது. இப்பொருள் பால அமைப்பின் (bridge) ஒரு புயமாக அமைகிறது. மற்றொரு புயத்தில் கடத்தி வைக்கப்படுகிறது. இரண்டு கடத்திகளும் ஒரே அளவில் கடத்துகிறபோது பாலம் சமநிலையில் இருக்கும். இப்பொழுது ஒளிகடத்தும் பொருள் மீது கதிர்வீச்சு விழும் எனில் கடத்துத்திறன் அதிகமாகிறது. எனவே பாலத்தின் சமநிலை பாதிப்படைகிறது. இதனால் பாலச்சுற்றில் மின்னழுத்தம் உருவாக்கப்படுகிறது. இச்சைகை மின்னழுத்தம் பின்னர் பெருக்கப்பட்டு அதன் வாயிலாகக் கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் அளவிடப்படுகிறது.

## 3.13. அகச்சிவப்பு நிறமாலையியல் சேர்மங்களைக் கையாளும் உத்திகள்

## (Sample handling techniques in IR spectroscopy)

திண்மநிலை சேர்மங்களின் அகச்சிவப்பு நிறமாலையைப் பதிவுசெய்வது சற்று கடினம். ஏனெனில் துகள்கள் படுகதிரைச் சிதறச் செய்வதால், சேர்மத்திற்குள் செல்லும் ஆற்றலின் அளவு எப்பொழுதும் குறைவாக இருப்பதால், உட்கவர் ஆற்றலின் அளவு குறைவு. எனவே திண்மநிலை பொருட்களின் நிறமாலையைப் பதிவு செய்யக் கீழ்க்காணும் மூன்று விதமான உத்திகள் கையாளப்படுகின்றன.

### (i) மல் உத்தி (Mull technique)

திண்மநிலைச் சேர்மம் நுண்துகள்களாக தூளாக்கப்படுகிறது. பின்னர் பராபின் எண்ணெய் அல்லது ஹெக்ஸா குளோரோ பியூட்டாடையீன் அல்லது பெர்ஃபுளுரோ கெரசின் இவற்றில் ஏதாவது ஒரு திரவத்தில் போடப்படுகிறது. பின்னர் இக்கலவை சேர்மக் குமிழின் சாளரத்தில் பூசப்பட்டு ஒன்று சேர்க்கப்படுகின்றன. இக்கலவை மல்கலவை எனப்படுகிறது. இப்பொழுது மல்கலவை ஒரு மெல்லிய படலமாக விரவுகிறது. பின்னர் இச்சாளரம் அகச்சிவப்பு கதிர் பாதையில் வைக்கப்பட்டு சேர்மத்தின் அகச்சிவப்பு நிறமாலை பதிவு செய்யப்படுகிறது. ஆனால் மல் பொருட்களுக்கான உட்கவர் பட்டைகள் நிறமாலையில் தோற்றமளிக்கும். இதுதான் இம்முறையில் உள்ள இடர்ப்பாடாகும். ஆனால் சேர்மத்துகள்களின் அளவு பயன்படுத்தப்படும் அகச்சிவப்பு கதிரின் அலைநீளத்தை விடக் குறைவாக எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டால் மேற்கூறிய இடர்ப்பாடை ஓரளவு கட்டுப்படுத்தலாம்.

### (ii) சிறுகுப்பி உத்தி (Pellet technique)

இம்முறையில் திண்மநிலை சேர்மம் பொட்டாசியம் புரோமைடு உப்புடன் சேர்க்கப்பட்டு நுண்ணிய துகள்களாகத் தூளாக்கப்படுகிறது. தக்க சாயங்களைப் பயன்படுத்தி இக்கலவை ஒளி ஊடுருவி செல்லக்கூடிய வகையில் சிறு உருண்டைகளாக அழுக்கப்படுகின்றன. பின்னர் இவ்வுருண்டைகள் அகச்சிவப்புகதிர் பாதையில் வைக்கப்பட்டு அவற்றின் உட்கவர் நிறமாலை பதிவு

செய்யப்படுகிறது.

இம்முறையின் மேன்மைகள் பின்வருமாறு.

1. குறுக்கீட்டுப் பட்டைகள் தெரிவதில்லை.
2. சிதறல் இழப்புக் குறைவாக உள்ளது.
3. நிறமாலைவரிகளின் பகுதிறன் மிக அதிகம்.
4. பிற்கால ஆய்விற்குச் சேமிப்பு செய்யலாம்.
5. ஆய்வு செய்தல் மிக எளிது.
6. சேர்மத்தின் செறிவைக் கட்டுப்படுத்தலாம். மேலும் ஒரு படித்தான தன்மையைப் பெறலாம்.

**(iii) திண்மென்படலங்கள் (Solid films)**

இம்முறையில் தக்க சாளரப் பொருள்மீது சோதனைக்குரிய சேர்மம் மெல்லிய படலமாகப் பதியவைக்கப்படுகிறது. அதாவது சேர்மம் செறிவு மிக்க கரைசலாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. சாளரம் இக்கரைசலில் மூழ்க வைக்கப்பட்டுப் பின்னர் மெதுவாக ஆவியாதல் முறையில் சாளரத்தின் மீது படலமாகப் பதிகிறது. சேர்மத்தின் தடிமனை கரைசலின் செறிவை மாற்றுவதன் வாயிலாக மாற்றி அமைக்க முடியும். இணைப்பரப்புகளில் நடைபெறுகின்ற பன்முக எதிரொளிப்பால் குறுக்கீட்டு விளைவு உண்டாக்கப்படுவதால் அளவீடுகளைத் துல்லியமாக பதிவு செய்ய முடியாது. இதுதான் இம்முறையில் உள்ள குறைபாடாகும்.

## 3.14. இராமன் நிறமாலையியல் (Raman spectroscopy)

இதுவரை நாம் பார்த்த மைக்ரோஅலையும் அகச்சிவப்பு நிறமாலைகளும் மூலக்கூறுகள் ஆற்றலை உட்கவருதலால் கிடைத்த உட்கவர் நிறமாலை ஆகும். ஆனால் இராமன் நிறமாலை மூலக்கூறுகளின் மீது படுகின்ற கதிர்வீச்சு சிதறலடைவதால் கிடைக்கின்ற நிறமாலை ஆகும். ஒரு ஒற்றை நிற ஒளிகதிர் (monochromatic) அல்லது மிகமிகச் சிறிய பட்டையைக் கொண்ட கதிர்கள் ஓர் ஊடகத்தில் செலுத்தப்பட்டு அவ்வூடகத்திலிருந்து சிதறடிக்கப்படுகின்ற கதிர்கள் ஆராயப்படும் பொழுது படுகதிரின்

அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட கதிர் மட்டுமின்றி அவ்வதிர்வெண்ணை விட குறைந்த மற்றும் அதிக அதிர்வெண் மதிப்புக் கொண்ட கதிர்களும் சிதறல் கதிரில் இருப்பதை இந்திய விஞ்ஞானி சர்.சி.வி. இராமன் கண்டறிந்தார். எனவே இவ்விளைவு இராமன் விளைவு என்றும் கிடைக்கப்பெறுகின்ற சிதறல் நிறமாலை இராமன் நிறமாலை என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன.

படுகதிரின் அதிர்வெண் $\nu_i$ என்றும் மூலக்கூறினால் சிதறடிக்கப்பட்ட சிதறல் நிறமாலையில் உள்ள கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண் $\nu_s$ என்றும் எடுத்துக்கொண்டால், இராமன் நிறமாலை வரிகளின் இடப்பெயர்ச்சி

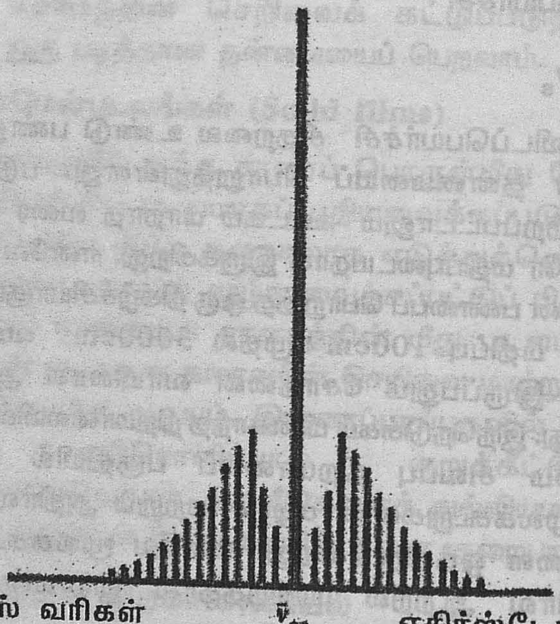
$$\Delta\nu = \nu_i - \nu_s \qquad \text{--- (3.36)}$$

ஆகும். இவ்விடப்பெயர்ச்சி சிதறலை உண்டு பண்ணுகின்ற மூலக்கூறுகளின் தன்மையைப் பொறுத்துள்ளது. படுகதிரின் அதிர்வெண் மாற்றப்பட்டாலும் ஊடகம் மாறாத வரை இராமன் இடப்பெயர்ச்சி ஒரே மதிப்புடையதாக இருக்கிறது. எனவே இராமன் சிதறல் ஊடகத்தின் பண்பைப் பொறுத்த ஒரு நிகழ்ச்சியாகும். மேலும் இடப்பெயர்ச்சி மதிப்பு $100 cm^{-1}$ முதல் $3000 cm^{-1}$ வரையுள்ள நெடுக்கத்தில் இருப்பதும் சோதனை வாயிலாக ஆராய்ந்து அறியப்பட்டுள்ளது. இந்நெடுக்கம் மின்காந்த நிறமாலையில் சேய்மை மற்றும் அண்மை சிவப்பு நிறமாலைப் பகுதியில் உள்ளது. இம்மதிப்புகள் மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்ற மதிப்புகளை ஒத்திருக்கிறது. எனவே மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி, அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றத்தால் இராமன் சிதறல் நடைபெறுகிறது என்பது தெளிவாகிறது.

இராமன் சிதறல் நிறமாலையில்

1. படுகதிரின் அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட வரிகள் (ராலே சிதறல்)
2. படுகதிரின் அதிர்வெண்ணை விட அதிக அதிர்வெண் கொண்ட எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் ($\nu_s > \nu_i$)
3. படுகதிரின் அதிர்வெண்ணை விட குறைந்த அதிர்வெண் கொண்ட ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் ($\nu_s < \nu_i$) என மூன்று பகுதிகள் உள்ளன.

அதிக பிரிதிறன் கொண்ட நிறமாலைமானியைப் பயன்படுத்தி ஆய்வு செய்யும் பொழுது படுகதிருக்கு இரு பக்கமும் சமதொலைவில் வரிகள் காணப்பட்டன. மேலும் இவ்வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளி சுழற்சி நிறமாலை வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளியைப் போன்று இருமடங்கு இருப்பதும் தெரியவந்தது. மேலும் ஸ்டோக்ஸ் மற்றும் எதிர்ஸ்டோக்ஸ் வரிகளில் நுண்வரி அமைப்பும் காணப்படுகிறது. இராமன் நிறமாலையின் அமைப்புப் படம் (3.16) தரப்பட்டுள்ளது. மேலும் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் எதிர்ஸ்டோக்ஸ் வரிகளை விடச் செறிவுமிக்கதாக உள்ளது.




படம் 3.16 இராமன் நிறமாலை

### 3.15 பழங்கொள்கையில் இராமன் விளைவிற்கான விளக்கம் (Classical theory of Raman effect)

அலைவுறுகின்ற மின் இருமுனையானது (oscillating dipole) அதே அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட மின்காந்த கதிர்வீச்சை வெளிவிடும் என்பது நாம் அறிந்ததாகும். அணுவோ அல்லது

மூலக்கூறோ மின்புலம் ஒன்றில் வைக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். அணு அல்லது மூலக்கூறில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் மின்புலத்தின் நேர்மின்வாய் பகுதியை நோக்கியும் அணுக்கருக்கள் எதிர்மின்வாய் பகுதியை நோக்கியும் இடப்பெயர்வு அடைகின்றன. இதனால் மூலக்கூறில் மின் இருமுனை தூண்டப்படுகிறது. இந்நிகழ்வு முனைவாகு (polarisation) நிகழ்வு என்றும் மூலக்கூறுகள் முனைவாக்கத்தைப் பெற்றுள்ளன என்றும் கூறப்படுகிறது. வெளிமின்புலத்தின் மதிப்பை 'E' எனக் கொண்டால் தூண்டப்பட்ட மின் இருமுனை திருப்புத்திறன் (μ)

$$\mu = \alpha E \qquad \text{--- (3.37)}$$

α - முனைவாக்க மாறிலி என அழைக்கப்படுகிறது. மின்காந்த கதிர்வீச்சில் உள்ள மின் வெக்டர் 'E' எனில்

$$E = E_0 \sin 2\pi\upsilon t \qquad \text{---(3.38)}$$ ஆகும்.

எனவே

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi\upsilon t \qquad \text{---(3.39)}$$

எனவே முனைவாக்கத்தால் மூலக்கூறுகளில் அலைவுறுகின்ற மின் இருமுனை தூண்டப்படுகிறது. பழங்கொள்கைப்படி இம்மின் இருமுனை அதே அதிர்வெண்ணில் கதிர்வீச்சை வெளிவிடுகிறது. எனவே படுகதிர் மற்றும் சிதறடிக்கப்பட்ட கதிர்களின் அதிர்வெண் சமமாக உள்ளது. இது ராலேச் சிதறலாகும்.

இங்கு மூலக்கூறுகளில் நடைபெறுகின்ற சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு போன்ற உள் இயக்கங்களை நாம் கருத்தில் கொள்ளவில்லை, எடுத்துக்கொண்ட மூலக்கூறு ஒரு ஈரணு மூலக்கூறு என்றும், அவ்விரு அணுக்களை இணைக்கின்ற கோட்டின் திசையில் மூலக்கூறுகள் அதிர்வு இயக்கத்தை மேற்கொண்டுள்ளது எனவும் கொள்வோம். எனவே அதிர்வின்போது இடப்பெயர்ச்சி தொடர்ந்து மாறுவதால் முனைவாகு திறனும் மாறுபடும். சமநிலையில் மூலக்கூறின் முனைவாகு திறன் $\alpha_0$ எனவும், சமநிலையிலிருந்து x என்ற சிறிய இடப்பெயர்ச்சி அடைந்த நிலையில் முனைவாகு திறனின் மதிப்பு α எனவும் கொண்டால்

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \frac{x}{A} \qquad \text{---(3.40)}$$

β - என்பது இடப்பெயர்ச்சியைப் பொறுத்து முனைவாகு திறன் மாறுகின்ற வீதத்தைக் குறிக்கிறது. A- என்பது அதிர்வின் வீச்சைக் குறிக்கிறது. மூலக்கூறு அதிர்வுநிலையில் சீரிசை இயக்கத்தை மேற்கொள்கிறது எனில்

$$x = A\sin 2\pi\nu_v t \qquad ---(3.41)$$

ஆகும்

$$\alpha = \alpha_o + \beta\frac{A\sin 2\pi\nu_v t}{A}$$

$$= \alpha_o + \beta\sin 2\pi\nu_v t$$

இம்மதிப்பைச் சமன்பாடு (3.39)–இல் பிரதியிட

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi\nu t$$

$$= (\alpha_o + \beta\sin 2\pi\nu_v t)E_o \sin 2\pi\nu t$$

$$= (\alpha_o E_o \sin 2\pi\nu t) + \beta E_o \sin 2\pi\nu t.\sin 2\pi\nu_v t$$

$$= (\alpha_o E_o \sin 2\pi\nu t) + \frac{1}{2}\beta E_o\left[\cos 2\pi(\nu-\nu_v)t - \cos 2\pi(\nu+\nu_v)t\right]$$

$$\mu = \alpha_o E_o \sin 2\pi\nu t + \frac{1}{2}\beta E_o\left[\cos 2\pi(\nu-\nu_v)t - \cos 2\pi(\nu+\nu_v)t\right] \qquad ---(3.42)$$

எனவே தூண்டப்படுகின்ற மின் இருமுனையில் (i) $\nu$ என்ற அதிர்வெண் கூறும் (ராலே சிதறல்) (ii) $(\nu+\nu_v)$ $(\nu-\nu_v)$ என்ற அதிர்வெண் கூறுகளும் உள்ளன. அதாவது மூலக்கூறு வெளிவிடுகின்ற கதிரில் படுகதிரின் அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட கதிர்வீச்சு மற்றும் அவ்வதிர்வெண்ணை விட குறைந்த அதிர்வெண்ணைக்(ஸ்டோக்ஸ்) கொண்ட கதிர் மற்றும் படுகதிரின் அதிர்வெண்ணை விட அதிக அதிர்வெண்ணைக் (எதிர் ஸ்டோக்ஸ்)

கொண்ட கதிர் ஆகிய மூன்று கூறுகளும் உள்ளன.

அதிர்வினால் கிடைக்கின்ற இராமன் இடப்பெயர்ச்சி

$$\Delta\nu = (\nu + \nu_v) - \nu = \nu_v \qquad \text{--- (3.43)}$$

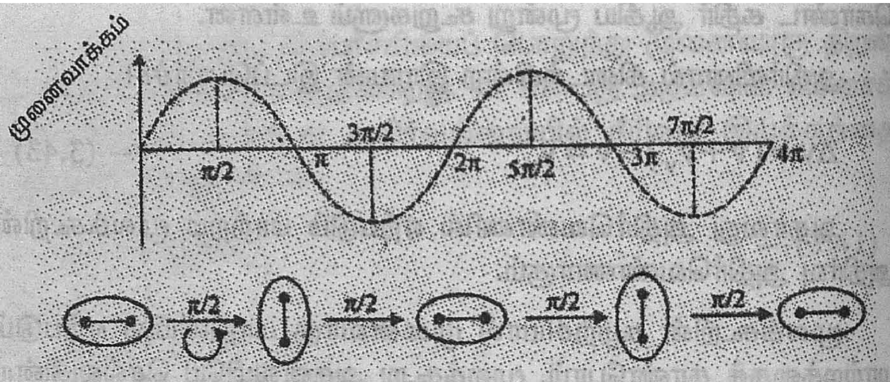
அதாவது அதிர்வெண்ணில் ஏற்படும் மாற்றம் மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண்ணாகும்.

மூலக்கூறின் சுழற்சியால் முனைவாகு மாறிலியில் ஏற்படும் மாற்றத்தைக் காண்போம். மூலக்கூறு அதன்வழியே செல்லுகின்ற ஏதேனும் ஒரு அச்சைப் பற்றிச் சுழலுகின்றபொழுது, கதிர்வீச்சின் மின்புல வெக்டரின் திசையைப் பொறுத்து மூலக்கூறின் திசைவாக்கம் மாறுகிறது. ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வினால் முனைவாக்கத்தில் ஏற்படும் மாற்றத்தைப் படம் (3.17) விளக்குகிறது.

மூலக்கூறு எல்லா திசைகளிலும் சமவியலான பண்பைப் (isotropic) பெற்றிருந்தால் முனைவாகு மாறிலி எல்லா திசைகளிலும் ஒரே மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். சமவியலான பண்பற்ற மூலக்கூறு எனில் முனைவாகுமாறிலி திசையொப்ப பண்பைப் பெற்றிருப்பதால் எல்லா திசைகளிலும் ஒரே மதிப்பைப் பெற்றிருக்காது. எனவே சுழற்சியின் காலத்தைப் பொறுத்து முனைவாகு மாறிலி மாறுகிறது. எனவே

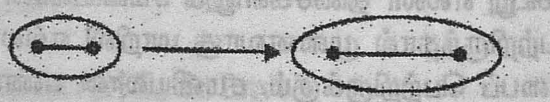
$$\alpha = \alpha_0 + \beta^1 \sin 2\pi(2\nu_r)t \qquad \text{--- (3.44)}$$

ஒரு முழுச்சுற்றுக்கு முனைவாகு மாறிலி இரண்டுமுறை மாற்றம் அடைவதால் சமன்பாடு (3.44)ல் $2\nu_r$ என எழுதப்பட்டுள்ளது.




பிணைப்பு அச்சைப் பொறுத்து சுழலும் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் முனைவாக்கத்தில் ஏற்படும் மாற்றம்

நீட்டிப்பு அதிர்வு



அதிர்வினால் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் முனைவாக்கத்தில் ஏற்படும் மாற்றம்

**படம் 3.17 சுழற்சி மற்றும் அதிர்வினால் ஈரணு மூலக்கூறின் முனைவாக்கத்தில் ஏற்படும் மாற்றம்.**

எனவே

$$\mu = \left(\alpha_0 + \beta^1 \sin 2\pi(2v_r)t\right)E_0 \sin 2\pi vt$$

$$= \alpha_0 E_0 \sin 2\pi vt + \frac{1}{2}\beta^1 E_0 \left[\cos 2\pi(v - 2v_r)t - \cos 2\pi(v + 2v_r t)\right]$$

---3.45

எனவே இராமன் நிறமாலையில் படுகதிரின் அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட கூறும் மற்றும் அதன் இருபக்கத்திலும் $2v_r$ - இடைவெளியில் $(v + 2v_r)$, $(v - 2v_r)$ என்ற அதிர்வெண்களைக் கொண்ட கூறுகளும் இடம்பெறுகின்றன.

முடிவாக மூலக்கூறின் முனைவாக்கப்பண்பு மாறுவதால் இராமன் விளைவு ஏற்பட்டு இராமன் நிறமாலை தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. ஆனால் அகச்சிவப்பு நிறமாலையில் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வினால் மூலக்கூறின் மின் இருமுனை திருப்புத்திறன் மாறுவதால் பெறப்படுகிறது. எனவே அகச்சிவப்பு நிறமாலையைப் பெற மூலக்கூறில் நிரந்தர மின் இருமுனை இருக்க வேண்டும். ஆனால் இராமன் நிறமாலையில் அவ்வாறில்லை. எனவே ஒரே வகை அணுவினால் ஆக்கப்பட்ட ஈரணு மூலக்கூறுகளும் இராமன் நிறமாலையைத் தருகின்றன.

## 3.16 இராமன் விளைவிற்கான குவாண்டக் கொள்கை (Quantum theory of Raman effect)

மூலக்கூறின் மீது செலுத்தப்படுகின்ற மின்காந்த கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண் $\nu$ எனில், குவாண்டக் கொள்கைப்படி இக்கதிர்வீச்சில் உள்ள போட்டான்களின் ஆற்றல் '$h\nu$' ஆகும். இக்கதிர்வீச்சு ஊடகத்தில் உள்ள ஏதேனும் ஒரு மூலக்கூறின் மீது மோதுகின்ற பொழுது மூலக்கூறு அவ்வாற்றலைக் கிரகித்து கிளர்ச்சியுற்ற நிலைக்குச் செல்லலாம். பின் அங்கிருந்து அதன் ஆரம்ப ஆற்றல் நிலைக்குத் தாவுகிறபோது படுகதிரின் ஆற்றலைக் கொண்ட கதிர்வீச்சை வெளிவிடும். இதுதான் ராலே சிதறல் எனப்படும். இது மீட்சியுறு வினையாகும். இவ்வாறின்றி ஆரம்ப ஆற்றல் நிலையை விட அதிக அல்லது குறைந்த ஆற்றலைக் கொண்ட நிலைகளுக்கு மூலக்கூறு தாவுகின்ற போது மூலக்கூறிலிருந்து சிதறடிக்கப்படுகின்ற கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் படுகதிரின் ஆற்றலைவிட குறைவாகவோ அல்லது அதிகமாகவோ இருக்கும். எனவே படுகதிரின் அதிர்வெண்ணை விடக் குறைந்த அதிர்வெண்களைக் கொண்ட ஸ்டோக்ஸ் வரிகளும், படுகதிரின் அதிர்வெண்ணை விட அதிக அதிர்வெண்களைக் கொண்ட எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளும், கிடைக்கின்றன. இது மீட்சியுறா வினையாகும்.

அதிர்வெண்ணில் ஏற்படுகின்ற மாற்றம் மூலக்கூறின் இரண்டு அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களின் ஆற்றல் வேறுபாட்டைக் கொண்ட ஆற்றலுக்குச் சமமான அதிர்வெண்ணாகவோ அல்லது இரண்டு சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களின் ஆற்றல் வேறுபாட்டைக் கொண்ட ஆற்றலுக்குச் சமமான அதிர்வெண்ணாகவோ இருக்கும். பொதுவாக மூலக்கூறின் இரு நிலைகளுக்கு இடையேயான ஆற்றல்

வேறுபாட்டிற்குச் சமமான அதிர்வெண் மதிப்பை $\nu_m$ எனக் கொண்டால்

$$\nu_s = \nu \pm \nu_m \qquad \text{--- (3.46)}$$

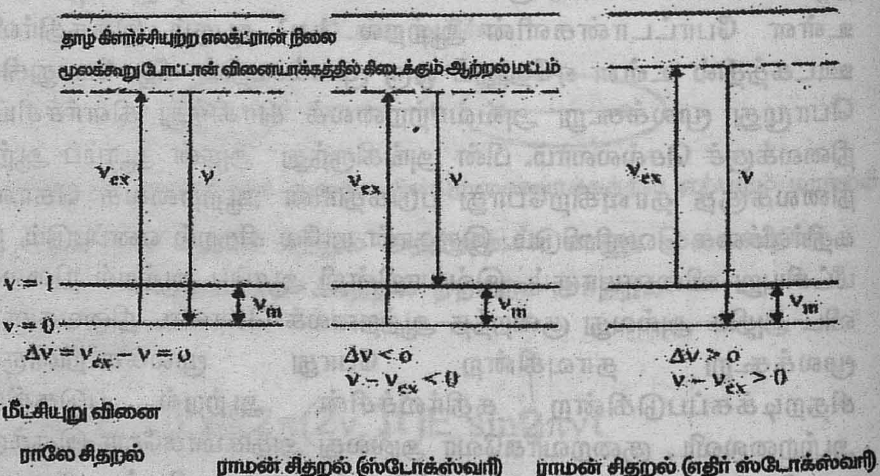
$\nu_s = \nu$ - ராலே சிதறல்

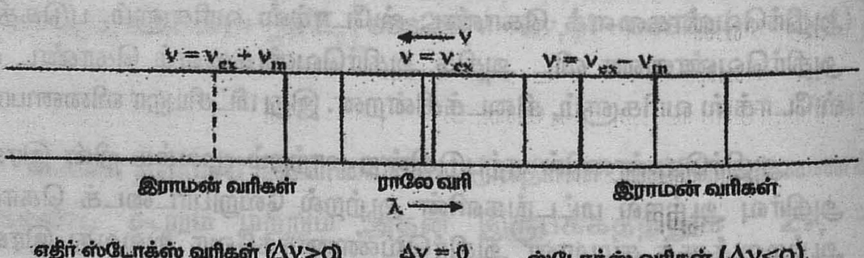
$\nu_s = \nu + \nu_m$ - எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள்

$\nu_s = \nu - \nu_m$ – ஸ்டோக்ஸ் வரிகள்

இங்கு $\nu_s$ என்பது சிதறடிக்கப்பட்ட கதிரின் அதிர்வெண்ணைக் குறிக்கிறது. கீழ்கண்ட படங்கள் (3.18(a), 3.18(b)) இராமன் சிதறலை விளக்குகின்றன.

படம் 3.18 a) குவாண்டக் கொள்கை அடிப்படையில் இராமன் சிதறல் நிகழ்ச்சியை உணர்த்துகின்ற படங்கள்.




படம் 3.18 b) மூலக்கூறின் இராமன் நிறமாலை.

## 3.17. சுழற்சி இராமன் நிறமாலை (Rotational Raman spectra)

மூலக்கூறுகள் ஒரே அதிர்வு ஆற்றல் நிலையில் உள்ள வெவ்வேறு சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே ஆற்றல் மாற்றம் செய்யும் பொழுது சுழற்சி இராமன் நிறமாலை கிடைக்கிறது. சுழற்சி இராமன் நிறமாலையை நேர்கோட்டு மூலக்கூறு மற்றும் சீர்மை மூலக்கூறு ஆகிய மூலக்கூறுகளுக்குக் காண்போம்.

## 3.19. நேர்கோட்டு மூலக்கூறுகள்

நேர்கோட்டு மூலக்கூறுகளுக்கான சுழற்சி ஆற்றல் சமன்பாடு

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2\ cm^{-1}$$

மேலும் J-யின் மதிப்பு 0,1,2,...... ஆகும்.

ஆனால் இராமன் நிறமாலையில் நிறமாலைவரிகளைப் பிரித்தறியும் திறன் மைக்ரோ அலை நிறமாலையை விட மிகமிகக் குறைவு என்பதால் மையவிலக்கு உருக்குலைவு மாறிலி D புறக்கணிக்கப்படுகிறது. எனவே ஆற்றல் சமன்பாடு

$$E_J = BJ(J+1)\ cm^{-1}$$ ஆகும்.

ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி

$\Delta J = 0, \pm 2$

ஏனெனில் மூலக்கூறின் ஒரு முழு சுழற்சி இயக்கத்தின் போது முனைவாக்க மாறிலி இருமுறை மாறுகிறது. $\Delta J = 0$ என்ற தேர்வு விதி ராலே சிதறலைக் குறிக்கிறது. $\Delta J = 2$ என்ற தேர்வுவிதி ராமன் நிறமாலையில் கிடைக்கின்ற ஸ்டோக்ஸ் வரிகளுக்கான தேர்வு விதி. அதேபோல் $\Delta J = -2$ எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளுக்கான தேர்வு விதி.

எனவே

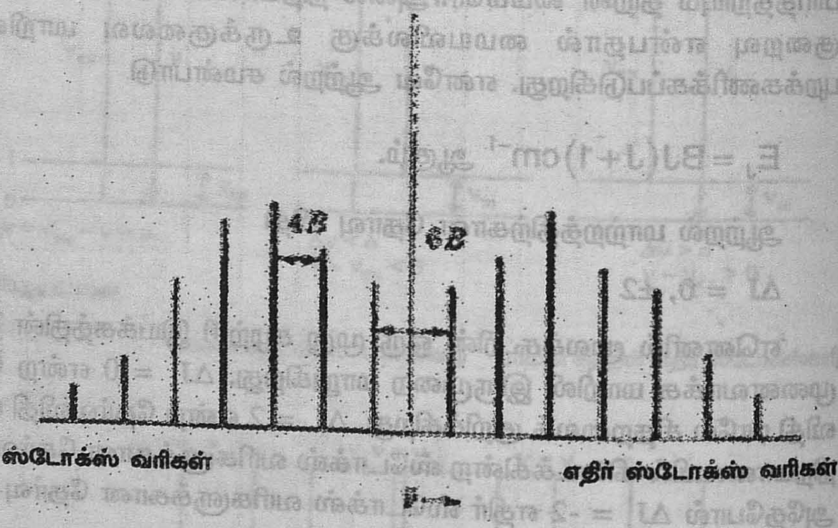
$$\Delta E_J = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1)$$

$$= B(4J+6)\ cm^{-1} \quad \text{--- (3.47)}$$

இங்கு J என்பது தாழ் ஆற்றல் நிலையில் மூலக்கூறின் சுழற்சி குவாண்ட எண்ணைக் குறிக்கிறது. மூலக்கூறு மோதலின் போது கதிரிலிருந்து சுழற்சி ஆற்றலுக்குச் சமமான ஆற்றலைப் பெறும் எனில் குறைந்த அலையெண் பக்கத்தில் உள்ள ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் கிடைக்கின்றன. அவ்வாறில்லாமல் மோதலின் போது அதன் சுழற்சி ஆற்றலுக்குச் சமமான ஆற்றலை இழக்கும் எனில் அதிக அலையெண் பக்கத்தில் உள்ள எதிர்ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் கிடைக்கின்றன. எனவே ஸ்டோக்ஸ் மற்றும் எதிர்ஸ்டோக்ஸ் வரிகளுக்கான அலையெண் மதிப்பு

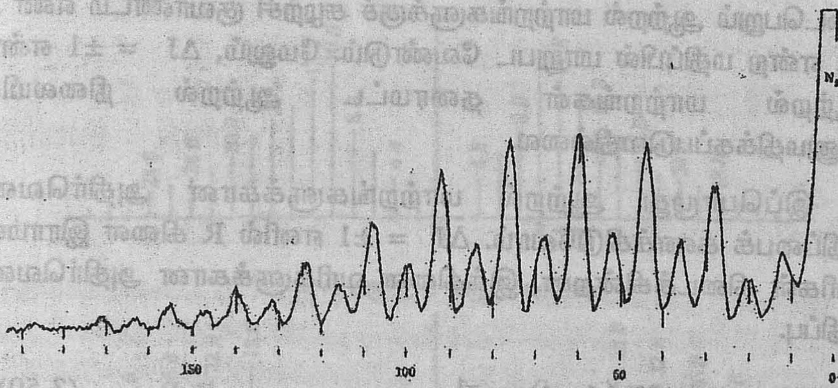
$$\bar{\nu}_s = \bar{\nu} \pm B(4J+6)\,cm^{-1} \qquad \text{--- (3.48)}$$

அனுமதிக்கப்பட்ட ஆற்றல் மாற்றங்கள் மற்றும் அதனால் கிடைக்கின்ற சுழற்சி இராமன் நிறமாலையும் கீழே காண்பிக்கப்பட்டுள்ளது.




படம் 3.19 சுழற்சி இராமன் நிறமாலை.

மேலும் நைட்ரஜன் ($N_2$) மூலக்கூறிற்கான சுழற்சி இராமன் நிறமாலையும் இங்கு கொடுக்கப்பட்டுள்ளது (படம் 3.20).




படம் 3.20 நைட்ரஜன் மூலக்கூறின் சுழற்சி ராமன் நிறமாலை.

## 3.19. சீர்மை மூலக்கூறுகள்

இம்மூலக்கூறுகளுக்கான சுழற்சி ஆற்றல் மதிப்பு

$$E_{rot} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 cm^{-1} \quad \text{--- (3.49)}$$

இங்கு J-யின் மதிப்பு 0,1,2,...... ஆகும்.

மேலும் K-யின் மதிப்பு +J, +(J-1)......ஆகும்.

இராமன் நிறமாலைக்கான தேர்வு விதிகள்

K=0 எனில் $\Delta K = 0$

$\Delta J = \pm 2$

K≠0 எனில் $\Delta K = 0$

$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ ....... ஆகும்.

$\Delta J = 0$ என்ற தேர்வுவிதி ராலே சிதறலைக் குறிக்கிறது. K-என்ற குவாண்ட எண் உச்சி அச்சைப்பற்றிய மூலக்கூறின் கோண உந்தத்தைக் குறிக்கிறது. எனவே $\Delta K = 0$ என்ற தேர்வுவிதி உச்சி அச்சைப் பற்றிய மூலக்கூறின் சுழற்சி இராமன் விளைவைத் தருவதில்லை என்ற உண்மையைப் புலப்படுத்துகிறது. மேலும் K=0 என்பது மூலக்கூறின் தரைமட்ட ஆற்றல் நிலைக்கான குவாண்ட எண் ஆகும். எனவே தரைமட்டஆற்றல் நிலையிலிருந்து

நடைபெறும் ஆற்றல் மாற்றங்களுக்குச் சுழற்சி குவாண்டம் எண் J, ±2 என்ற மதிப்பில் மாறுபட வேண்டும். மேலும், $\Delta J = \pm 1$ என்ற ஆற்றல் மாற்றங்கள் தரைமட்ட ஆற்றல் நிலையில் அனுமதிக்கப்படுவதில்லை.

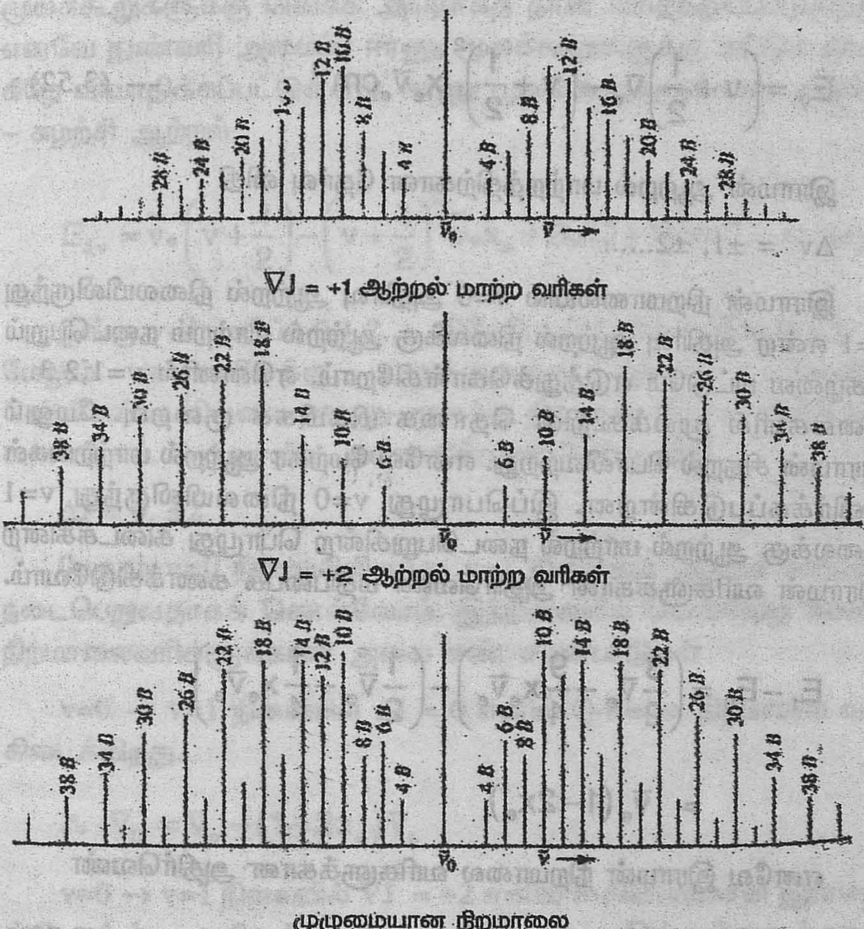
இப்பொழுது ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான அதிர்வெண் மதிப்பைக் கணக்கிடுவோம். $\Delta J = \pm 1$ எனில் R கிளை இராமன் வரிகள் கிடைக்கின்றன. இக்கிளை வரிகளுக்கான அதிர்வெண் மதிப்பு.

$$\bar{v}_R = \bar{v}_0 \pm 2B(J+1)cm^{-1} \qquad \text{--- (3.50)}$$

$\bar{v}_0$ – என்பது படுகதிரின் அலையெண் மதிப்பைக் குறிக்கின்றது. இதைப்போலவே $\Delta J = \pm 2$ எனில் S கிளை இராமன் வரிகள் கிடைக்கின்றன. இக்கிளை வரிகளுக்கான அதிர்வெண் மதிப்பு

$$\bar{v}_S = \bar{v}_0 \pm B(4J+6)cm^{-1} \qquad \text{--- (3.51)}$$

எனவே சீர்மை மூலக்கூறுகளுக்கான இராமன் நிறமாலையில் S மற்றும் R கிளை வரிகள் படுகதிருக்கு இருபக்கமும் அமைந்திருக்கும். கீழ்காணும் படம் (3.21). R-கிளை நிறமாலை, S- கிளை நிறமாலை மற்றும் இரண்டும் சேர்ந்த மொத்த இராமன் நிறமாலையைத் தருகிறது.




படம் 3.21 சீரமை மூலக்கூறின் இராமன் சுழற்சி நிறமாலை.

## 3.20. அதிர்வு இராமன் நிறமாலை (Vibrational Raman Spectra)

N அணுக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறு நேர்கோட்டு மூலக்கூறு எனில் அதில் (3N-5) உரிமைப் படிகள் அதிர்வு இயக்கத்தைக் குறிக்கின்றன. அதேபோல வளைவு மூலக்கூறுகளில் அதிர்வு இயக்கத்திற்கு (3N-6) உரிமைப்படிகள் இருக்கின்றன என்பதை முன்னர் கண்டோம். மூலக்கூறின் அதிர்வு இயக்கம் சீரிசையற்ற அலை இயக்கம் என எடுத்துக்கொள்வேமேயானால் இவ்வியக்கத்திற்கான அதிர்வு ஆற்றல்

$$E_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\bar{v}_e cm^{-1} \quad --- (3.52)$$

இராமன் ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி

$\Delta v = \pm1, \pm2......$

இராமன் நிறமாலையில் v=0 அதிர்வு ஆற்றல் நிலையிலிருந்து v=1 என்ற அதிர்வு ஆற்றல் நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறும் நிகழ்வை மட்டுமே எடுத்துக்கொள்கிறோம். ஏனெனில் v=1,2,3.... நிலைகளில் மூலக்கூறின் தொகை மிகமிகக் குறைவு. மேலும் இராமன் சிதறல் பொலிவற்றது. எனவே மேற்கூர ஆற்றல் மாற்றங்கள் தவிர்க்கப்படுகின்றன. இப்பொழுது v=0 நிலையிலிருந்து v=1 நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றல் நடைபெறுகின்ற பொழுது கிடைக்கின்ற இராமன் வரிகளுக்கான அதிர்வெண் மதிப்பைக் கணக்கிடுவோம்.

$$E_1 - E_0 = \left(\frac{3}{2}\bar{v}_e - \frac{9}{4}x_e\bar{v}_e\right) - \left(\frac{1}{2}\bar{v}_e - \frac{1}{4}x_e\bar{v}_e\right)$$

$$= \bar{v}_e(1-2x_e)$$

எனவே இராமன் நிறமாலை வரிகளுக்கான அதிர்வெண்

$$\bar{v} = \bar{v}_0 \pm \bar{v}_e(1-2x_e)cm^{-1} \quad --- (3.53)$$

(+) குறி எதிர்ஸ்டோக்ஸ் வரிகளையும், (–) குறி ஸ்டோக்ஸ் வரிகளையும் குறிக்கின்றன. மேலும் v=1 நிலையில் மிகச் சிறிய எண்ணிக்கையில் தான் மூலக்கூறுகள் இருக்க முடியும் என்பதனால் எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் செறிவு குறைந்த வரிகளாக இருக்கும். அதாவது ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் பொலிவு மிக்க வரிகளாகவும், எதிர் ஸ்டோஸ் வரிகள் பொலிவு குறைந்த வரிகளாகவும் கிடைக்கின்றன.

## 3.21. சுழற்சி அதிர்வு இராமன் நிறமாலை (அல்லது) இராமன் அதிர்வு நிறமாலையின் நுண்வரி அமைப்பு

இராமன் அதிர்வு நிறமாலையில் கிடைக்கின்ற நுண்வரி அமைப்பு ஈரணு மூலக்கூறுகளைத் தவிர ஏனைய

மூலக்கூறுகளுக்கு மிகமிக அரிதாகத் தான் பிரித்தறியப்படுகிறது. எனவே நுண்வரி அமைப்பு ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்கு மட்டும் தான் கீழே விவாதிக்கப்பட்டுள்ளது. ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்கான அதிர்வு – சுழற்சி ஆற்றல்

$$E_{J,v} = \bar{v}_e\left(v+\frac{1}{2}\right)-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\bar{v}_e x_e + BJ(J+1)cm^{-1} \text{---(3.54)}$$

இங்கு v-ன் மதிப்பு 0,1,2,..... இதேபோல் J-யின் மதிப்பு 0,1,2..... மேலும் மையவிலக்கு உருக்குலைவு இங்கே எடுத்துக் கொள்ளப்படவில்லை. ஈரணு மூலக்கூறிற்கான தேர்வு விதியைக் காண்போம். J-குவாண்ட எண்ணிற்கான தேர்வு விதி

$\Delta J = 0, \pm 2$

மேலும் v=0 நிலையிலிருந்து v=1 நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறுவதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் வெவ்வேறு கிளை நிறமாலைவரிகளுக்கான அலை எண் சமன்பாடுகள்

$v=0 \rightarrow v=1$ நிலையில் $\Delta J = 0$ எனில் Q-கிளை நிறமாலை வரி கிடைக்கிறது.

$$\therefore\ \bar{v}_Q = \bar{v}_o - (1-2x_e)\bar{v}_e$$

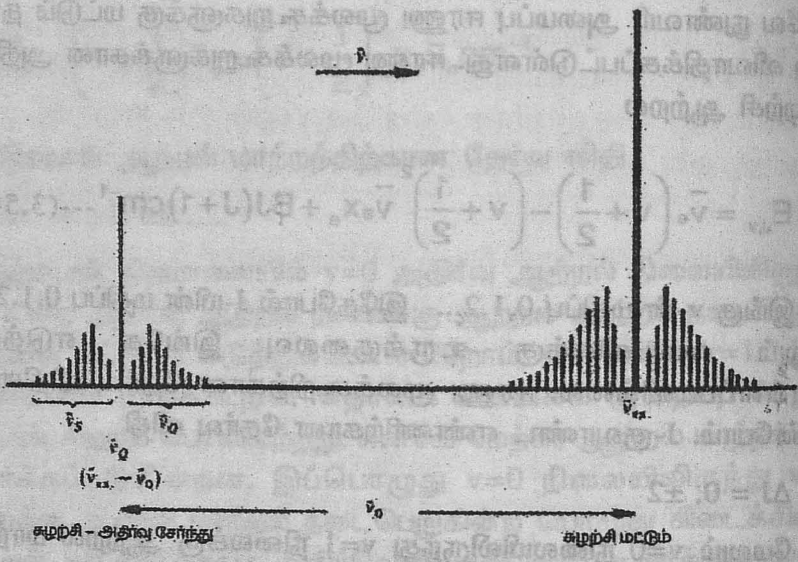
$v=0 \rightarrow v=1$ நிலையில் $\nabla J = +2$ எனில் S-கிளைக்கான இராமன் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் கிடைக்கின்றன. இவ்வரிகளுக்கான அலையெண் மதிப்பு.

$$\bar{v}_S = \bar{v}_o - \bar{v}_e(1-2x_e) - B(4J+6)cm^{-1} \quad \text{---(3.55 )}$$

$v=0 \rightarrow v=1$ நிலையில் $\nabla J = -2$ எனில் O-கிளைக்கான இராமன் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் கிடைக்கின்றன. மேலும்

$$\bar{v}_o = \bar{v}_0 - \bar{v}_e(1-2x_e) - B(4J+6)cm^{-1} \quad \text{---(3.56 )}$$

இவை அனைத்தும் அடங்கியுள்ள இராமன் நிறமாலை கீழே தரப்பட்டுள்ளது. படம் (3.22)–ல் ஒரே மூலக்கூறிற்கான இராமன் சுழற்சி நிறமாலையும், இராமன் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலைக்கு அருகில் தரப்பட்டுள்ளது.




படம் 3.22 இராமன் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை

எனவே இராமன் சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலையிலிருந்து நேரடியாக மூலக்கூறிற்கான சுழற்சி மாறிலி, B-யின் மதிப்பைப் பெறலாம். இம்மதிப்பை அறிந்தவுடன் அம்மூலக்கூறிற்கான நிலைம திருப்புதிறன் மற்றும் பிணைப்பு நீளம் முதலிய காரணிகளை நேரடியாக அளவிட முடியும்.

## 3.22. பரஸ்பர தவிர்த்தல் தத்துவம் (Mutual Exclusion Principle)

அகச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையியல் மற்றும் இராமன் சிதறல் நிறமாலை இவை இரண்டும் ஒரு மூலக்கூறில் நடைபெறுகின்ற வெவ்வேறு நிகழ்ச்சியாகும். மூலக்கூறின் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வு இயக்கம் இராமன் சிதறல் மற்றும் அகச்சிவப்பு உட்கவர் நிகழ்ச்சி ஆகிய இரண்டையும் தரலாம். இதனால் இரு நிகழ்விலும் மூலக்கூறினை பற்றி நாம் அறிகின்ற தகவல் ஒரே மாதிரியாக இருக்கும். ஆனால் அதே மூலக்கூறில் நடைபெறுகின்ற வேறு அதிர்வு இயக்கம் அகச்சிவப்பு உட்கவர் நிகழ்வை மட்டும் தரலாம். ஆனால் அதே அதிர்வு இயக்கம் இராமன் சிதறலைத் தருவதில்லை. ஒரு சில அதிர்வுகள் இராமன் சிதறலை மட்டும் தருகின்றன.

ஆனால் அதே அதிர்வு இயக்கத்திற்கு அகச்சிவப்பு உட்கவர் நிகழ்ச்சி நடைபெறுவதில்லை.

பொதுவாக சீர்மை மையம் (centre of symmetry) என்ற சீர்மை உறுப்பைப் பெற்றுள்ள மூலக்கூறுகளில் இராமன் சிதறல் நிகழ்வைத் தருகின்ற அதிர்வு இயக்கங்கள் அகச்சிவப்பு உட்கவர் நிகழ்வைத் தருவதில்லை. அதேபோல் அகச்சிவப்பு உட்கவர்தல் நிகழ்வைத் தருகின்ற அதிர்வு இயக்கங்கள் இராமன் சிதறலைத் தருவதில்லை. சீர்மை மையத்திற்குச் சமச்சீராக அமைந்த அதிர்வு இயக்கங்களால் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் மாற்றமடைவதில்லை. ஆனால் அதே சமயத்தில் முனைவாக்கம் மாற்றமடைகிறது. எனவே இராமன் சிதறல் நடைபெறுகிறது. சீர்மை மையத்தைப் பொறுத்து சமச்சீரற்ற அதிர்வுகளினால் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் மாற்றமடைவதால் அவ்வதிர்வுகள் அகச்சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையைத் தருகின்றன. இதுதான் பரஸ்பர தவிர்தல் கொள்கை எனப்படுகிறது. மேலும் ஒரு மூலக்கூறின் அதிர்வுகளைப் பற்றிய முழு தகவல்களையும் பெற வேண்டுமெனில் இரு நிறமாலைகளையும் ஆராய வேண்டும் என்பது இதனால் தெளிவுபெறுகிறது.

சீர்மை மையத்தைக் கொண்ட கார்பன்–டை–ஆக்ஸைடு மூலக்கூறில் மூன்று அதிர்வுகளில் இரண்டு அதிர்வுகள் (சமச்சீர் வளைவு, சமச்சீரற்ற நீட்டிப்பு) அகச்சிவப்பு நிறமாலையை மட்டும் தருகின்றன. மற்றொரு அதிர்வு (சமச்சீர் நீட்டிப்பு) இராமன் நிறமாலையைத் தருகிறது. நீர் மூலக்கூறில் சீர்மை மையம் என்ற சீர்மை உறுப்பு இல்லை. எனவே அம்மூலக்கூறில் நடைபெறும் மூன்று அதிர்வுகளும் அகச்சிவப்பு மற்றும் இராமன் நிறமாலைகளைத் தருகின்றன. கீழ்க்கொடுத்துள்ள அட்டவணையில் மேலே கூறப்பட்டுள்ள தகவல்களும் அனைத்தும் தரப்பட்டுள்ளன.

| அதிர்வு வகை | $CO_2$ மூலக்கூறு | | $H_2O$ மூலக்கூறு | |
|---|---|---|---|---|
| | இராமன் நிறமாலை | அகச்சிவப்பு நிறமாலை | இராமன் நிறமாலை | அகச்சிவப்பு நிறமாலை |
| சமச்சீர் பிணைப்பு நீட்டிப்பு அதிர்வு | தருகிறது | தருவதில்லை | தருகிறது | தருகிறது |
| சமச்சீர் வளைவு அதிர்வு | தருவதில்லை | தருகிறது | தருகிறது | தருகிறது |
| சமச்சீரற்ற பிணைப்பு நீட்டிப்பு அதிர்வு | தருவதில்லை | தருகிறது | தருகிறது | தருகிறது |

## 3.23. இராமன் நிறமாலைமானி

இராமன் நிறமாலைமானியில் கீழ்கண்ட முக்கிய பாகங்கள் உள்ளன. (1) ஒளிமூலம் (2) சேர்மம் வைக்கப்பட்டுள்ள அமைப்பு (3) நிறப்பிரிகை நடைபெறும் அமைப்பு (4) கண்டறியும் சாதனம் (5) நிறமாலையைப் பதிவு செய்யும் கருவி. இவை ஒவ்வொன்றின் அமைப்பையும் வேலை செய்யும் விதத்தையும் இங்கே விரிவாகக் காண்போம். (படம். 3.20)

### ஒளிமூலம்

இராமன் விளைவு கண்டுபிடிக்கப்பட்டவுடன் கண்ணே (eyes) கண்டறிவானாகப் பயன்படுத்தப்பட்டதால் சூரிய ஒளியே ஒளி மூலமாக பயன்படுத்தப்பட்டது. ஆனால் நிறமாலையைப் பதிவு செய்யும் முறை பயன்பாட்டிற்கு வந்தவுடன் பாதரச வில் விளக்கு (mercury arc lamp) ஒளி மூலமாகப் பயன்படுத்தப்பட்டது. அதிலும் 453.8nm அலைநீள மதிப்புக் கொண்ட நீல ஒளியும், 253.6nm அலைநீள மதிப்புக் கொண்ட புறஊதா ஒளியும் ஒளிமூலமாகப் பயன்படுத்தப்பட்டன. வண்ணச் சேர்மங்கள் (coloured sample) இக்கதிர்களை உட்கவர்ந்து கொள்வதால் அச்சேர்மங்களின் இராமன் நிறமாலையைப் பெறமுடியவில்லை. மேலும் மூலங்களின்

தொலைவு அதிகமாக இருப்பதால் ஓரலகு பரப்பில் ஒளிமூலத்தின் செறிவு மிகமிகக் குறைவு. எனவே உணரத்தக்க வகையில் நிறமாலையைப் பெற மிக அதிக அளவில் சேர்மமும் அதே போல் அதிக நேரமும் தேவைப்பட்டது. சில சமயங்களில் சேர்மங்களில் ஒளிர்தல் (fluorescence) நிகழ்ச்சியும் நடைபெறுவதால் பொலிவு குறைந்த இராமன் வரிகள் கிடைப்பதால் அவற்றை உணரமுடியவில்லை. எனவே இவ்விடர்பாடுகளை நீக்கி பொலிவு மிக்க இராமன் நிறமாலையைத் தரவல்ல ஒளிமூலம் லேசர் (laser) ஒளிமூலம் தான். எனவே நிகழ்காலங்களில் இராமன் நிறமாலைமானியில் லேசர் கதிர்கள் தான் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

லேசரின் திசைப்பண்பு மிகமிக அதிகம். மேலும் ஓரியல்பு கொண்ட செறிவு மிக்க ஒளியாக லேசர் இருப்பதால் சேர்மத்தில் அது செலுத்துகின்ற ஆற்றலும் மிகமிக அதிகம். திசைப்பண்பு அதிகம் என்பதால் சேர்மத்தின் அளவு மிகமிகக் குறைவாக இருக்கிறது. லேசரினால் பெறப்படுகின்ற ஆற்றல் சூரிய ஆற்றலைப் போன்ற பல மில்லியன் மடங்கு அதிகம். 632.8nm அலைநீள மதிப்பு கொண்ட He – Ne லேசர், 488nm மற்றும் 514.5nm அலைநீள மதிப்பு கொண்ட ஆர்கான் அயனி லேசர் (Argon ion laser), 647.1 nm, 568.2nm, 530.8nm, 520.8nm, 476.2nm ஆகிய அலைநீள மதிப்புகளைக் கொண்ட கிர்ப்ட்டான் லேசர் (Krypton laser), 488nm, 514.5nm, 647.1nm ஆகிய அலைநீள மதிப்புகளைக் கொண்ட ஆர்கான் – கிரிப்ட்டான் கலவை லேசர் (Argon – Krypton mixed laser) ஆகியவை நடைமுறையில் இராமன் நிறமாலைமானியில் பயன்படுத்தப்படும் லேசர்களாகும்.

**சேர்மம் வைக்கப்பட்டுள்ள அமைப்பு**

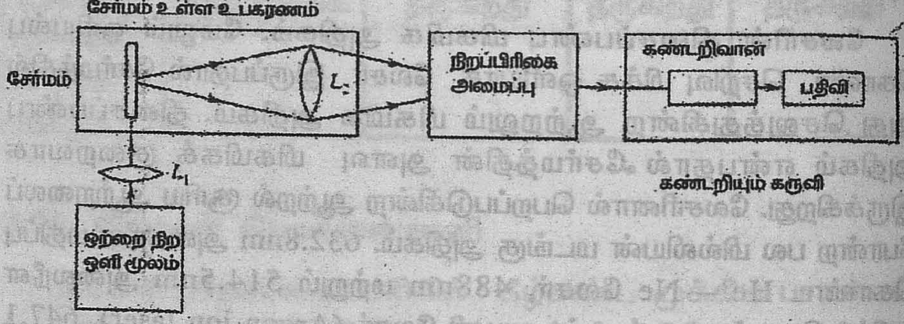
**(Sample device)**

வில்லையைப் பயன்படுத்தி லேசர் ஒளி ஒரு குறிப்பிட்ட புள்ளியில் குவியும்படி செய்யப்படுகிறது. குவிக்கும் நிகழ்ச்சி ஒரு குறிப்பிட்ட தூரம் வரை செய்யப்படுகிறது. அதன் பின்னர் அது விரிந்து செல்லலாம். இவ்வாறு லேசர் ஆற்றல் குவிக்கப்படுகின்ற பகுதி குவிய உருளை என அழைக்கப்படுகிறது. இவ்வுருளையின் விட்டத்தை 'D' எனவும் நீளத்தை 'L' எனவும் கொள்வோம்.

ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீள மதிப்பிற்கு 'D' மற்றும் 'L' மதிப்புகள் கீழ்கண்ட சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது.

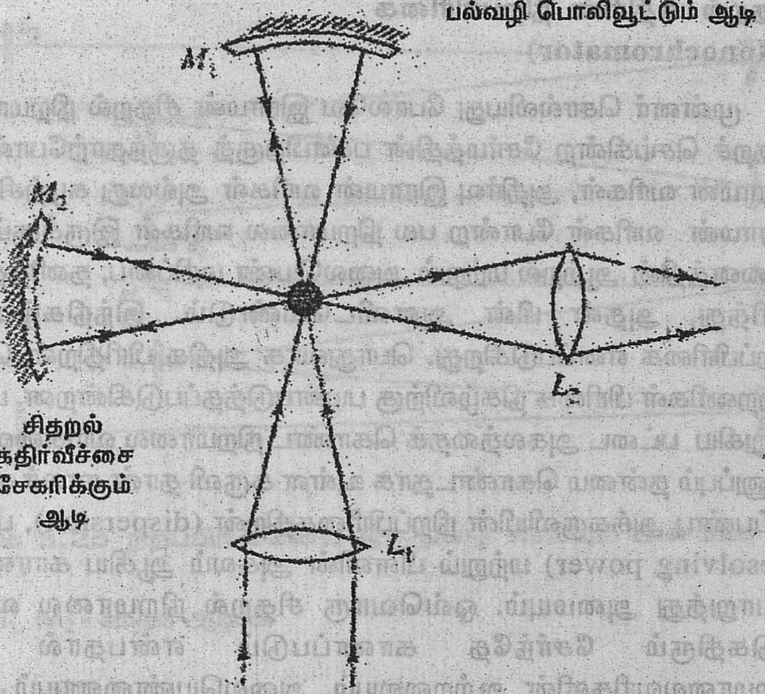
$$D = \frac{4\lambda f}{\pi d} \; ; \; L = \frac{16\lambda f^2}{\pi d^2} \quad ; \text{---} \; (3.57)$$

$\lambda$ - படுகதிர்வீச்சின் அலைநீளத்தைக் குறிக்கிறது. d- குவிக்கப்படாத லேசர் கற்றையின் விட்டத்தையும், f-குவிக்கும் வில்லையின் குவிய தூரத்தையும் குறிக்கின்றன.




படம் 3.23 இராமன் நிறமாலைமானியின் அமைப்பு

சேர்மத்தை வலுவலாக ஒளியூட்டதலும், மேலும் சேர்மத்திலிருந்து வெளிவருகின்ற கதிர்வீச்சை நிறப்பிரிகை செய்தலும் இந்நிறமாலையியலில் மிகமிக முக்கியம். எனவே $L_1$ வில்லையால் கதிர்வீச்சு சேர்மத்தில் குவிக்கப்படுகிறது. மேலும் $L_2$ வில்லை சிதறடிக்கப்பட்ட கதிர்வீச்சை நிறப்பிரிகை செய்யும் அமைப்பிற்குக் குவித்து அனுப்புகிறது. இது மட்டுமில்லாது சேர்மத்தை வலிமையாக ஒளியூட்ட கீழ்கண்ட படத்தில் (படம் 3.24) உள்ள அமைப்புப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

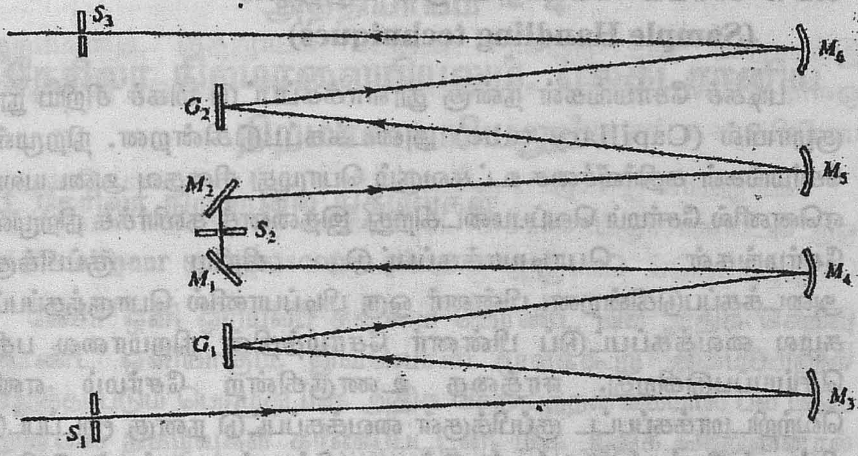



படம் 3.24 வலுவாக பொலிவூட்டும் அமைப்பு

சேர்மம் வைக்கப்பட்டுள்ள இடத்தை முக்கியக் குவியமாக கொண்ட இரு குழியாடிகள் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்து திசையில் அமையும் வண்ணம் படத்தில் காட்டியுள்ளபடி வைக்கப்படுகின்றன. இதனால் ஒளியூட்டல் செறிவு 4 முதல் 5 மடங்கு வரை அதிகரிக்கிறது. அதேபோல் சிதறல் கதிர்வீச்சின் செறிவும் 8 முதல் 10 மடங்கு வரை அதிகரிக்கப்படுகிறது. மேலும் ஒளிக்கற்றை குவிக்கப்படும் பகுதியின் பருமன் $10^{-5}cm^3$ என்பதால் இராமன் நிறமாலை தேவைப்படும் சேர்மத்தின் அளவும், குவிக்கப்படும் பகுதியின் பருமன் அளவிற்கு இருந்தால் போதுமானது. மேலும் தளவிளைவாக்கி (polarizer), அவ்வாறு தளவிளைவுற்ற ஒளியைக் கண்டறியும் பகுப்பான் (analyzer) போன்ற ஒளியியல் கருவிகளும் படுகதிரிலோ அல்லது சிதறல் கதிரிலோ பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

## சிதறல் கதிரின் நிறப்பிரிகை (Monochromator)

முன்னர் சொல்லியது போலவே இராமன் சிதறல் நிறமாலையில் சிதறச் செய்கின்ற சேர்மத்தின் பண்பிற்குத் தகுந்தாற்போல் சுழற்சி இராமன் வரிகள், அதிர்வு இராமன் வரிகள் அல்லது சுழற்சி அதிர்வு இராமன் வரிகள் போன்ற பல நிறமாலை வரிகள் இருக்கும். இவை அனைத்தின் ஆற்றல் மற்றும் அலையெண் மதிப்பை, தனித்தனியாக பிரித்து, அதன் பின் அளவிடவேண்டும். இந்நிகழ்வு தான் நிறப்பிரிகை எனப்படுகிறது. பொதுவாக அதிக பிரிதிறன் கொண்ட கீற்றணிகள் பிரிகை நிகழ்விற்கு பயன்படுத்தப்படுகின்றன. மிகமிகக் குறுகிய பட்டை அகலத்தைக் கொண்ட நிறமாலை வரிகளை மட்டும் அனுப்பும் தன்மை கொண்டதாக உள்ள கருவி தான் சாலச் சார்ந்தது. இப்பண்பு அக்கருவியின் நிறப்பிரிகைதிறன் (dispersion), பகுதிறன் (resolving power) மற்றும் பிளவின் அகலம் ஆகிய காரணிகளை பொறுத்து அமையும். ஒவ்வொரு சிதறல் நிறமாலை வரியுடன் படுகதிரும் சேர்ந்தே காணப்படும் என்பதால் சிதறல் நிறமாலைவரிகளின் ஆற்றலையும், அலையெண்ணையும் அறிவது கடினம். அதாவது படுகதிர் இக்கதிர்களை மூடி மறைப்பதால் அளவிட முடிவதில்லை. அதாவது படுகதிர் முகமூடியாக (mask) மறைக்கிறது. இதனை முழுவதுமாக நீக்க இருமுறை அல்லது மும்முறை நிறப்பிரிகை நிகழ்ச்சி நடத்தப்படுகிறது. நிறப்பிரிகை நிகழ்ச்சி இருமுறை நடைபெறும் விதத்தைக் கீழ்கண்ட படம் (படம். 3.25) விளக்குகிறது.




**படம் 3.25 நிறப்பிரிகையை இருமுறை செய்யும் அமைப்பு**

$M_1$, $M_2$ - சமதள ஆடிகள்

$M_3$, $M_4$, $M_5$, $M_6$ - குழி ஆடிகள்

$G_1$, $G_2$ - கீற்றணிகள்

$S_1$ பிளவின் வழியே உள்ளே வரும் ஒளிக்கதிர் $G_1$, $G_2$ என்ற கீற்றணிகள் மூலம் நிறப்பிரிகை செய்யப்பட்டு பின்னர் $S_3$ பிளவின் வழியாக கண்டறிவானுக்கு அனுப்பப்படுகிறது. கீற்றணிகளைச் சுழற்றி அடுத்துள்ள நிறமாலைப் பட்டைகள் கண்டறிவானுக்கு அனுப்பப்பட்டு ஆராயப்படுகிறது.

ஒளிமின் விளைவைப் பயன்படுத்தி நிறப்பிரிகை அடைந்த கதிரின் ஆற்றல் அளவிடப்படுகிறது. ஒளிமின் பெருக்கிக் குழாய் (photo multiplier tube) கண்டறியும் கருவியாக பயன்படுகிறது. சைகையில் இரைச்சல் வெப்ப அயனி உமிழ்வால் உண்டாக்கப்படும். எனவே இரைச்சலை சிறுமமாக்க ஒளிமின் பெருக்கிக் குழாய் குளிர்வூட்டப்படுகிறது. ஒளிமின் பெருக்கிக் குழாய் அதிக பயனுறுதிறனும் 4000 முதல் 8000 வரையுள்ள நெடுக்கத்தில் சீரான உணர்வு திறனும் கொண்டுள்ளது. எனவே தான் இக்குழாய் கண்டறிவானாகப் பயன்படுகிறது.

## 3.24. சேர்மம் கையாளப்படும் உத்திகள் (Sample Handling techniques)

படிகச் சேர்மங்கள் நன்கு தூளாக்கப்பட்டு மிகச் சிறிய நுண் குழாயில் (Capillary tube) அடைக்கப்படுகின்றன. நிறமுள்ள சேர்மங்கள் கதிர்வீச்சை உட்கவரும் பொழுது சிதைவு அடையலாம். ஏனெனில் சேர்மம் வெப்பமடைகிறது. இதனைத் தவிர்க்க நிறமுள்ள சேர்மங்கள் பொடியாக்கப்பட்டு சிறிய குப்பிக்குள் அடைக்கப்படுகின்றன. பின்னர் ஒரு பிடிப்பானில் பொருத்தப்பட்டு சுழல வைக்கப்பட்டுப் பின்னர் சேர்மத்தின் நிறமாலை பதிவு செய்யப்படுகிறது. ஈரத்தை உணருகின்ற சேர்மம் எனில் வெற்றிடமாக்கப்பட்ட குப்பிக்குள் வைக்கப்பட்டு நன்கு மூடப்பட்டுப் பின்னர் சேர்மம் வைக்கப்படும் கருவிக்குள் வைக்கப்படுகிறது. இவ்வாறாகச் சேர்மத்தின் தன்மையைப் பொறுத்து பல வழிகளில் அவை கையாளப்பட்டு அவற்றின் நிறமாலை பதிவு செய்யப்படுகிறது.

# அத்தியாயம் – 4

# நேரிலா நிறமாலையியலும், எலக்ட்ரானிய நிறமாலையியலும்

## 4.1. நேரிலா நிறமாலை நிகழ்வுகள் (Nonlinear spectroscopic phenomena)

லேசர் ஒளி ஓரியல்பு தன்மை கொண்ட மிக அதிக செறிவு கொண்ட ஒளியாகும். இவ்வொளி மூலக்கூறு அமைப்பினுள் செலுத்தப்படும் பொழுது மிக அதிக செறிவுத்தன்மையால் பல புதிய நிறமாலை நிகழ்வுகள் காணப்பட்டன. மிக அதிக செறிவினால் ஊடகத்தின் முனைவாக்கம் நேரிலா பண்பைப் பெறுவதே மேற்கூறிய புதிய நிகழ்வுகளுக்குக் காரணமாகும். உட்கவர் ஆற்றல் நிலையைவிட கிளர்ச்சியுள்ள ஆற்றல் நிலையில் மூலக்கூறின் தொகை அதிகமாக இருக்கிறது. ஏனெனில் செறிவுமிக்க ஒளி ஆற்றல் ஊடகத்தினுள் செலுத்தப்படும் பொழுது ஒளியியல் மேல் ஏற்றத்தால் (optical pumping) தாழ் ஆற்றல் நிலையை விட உயர் ஆற்றல் நிலையில் மூலக்கூறின் அடர்த்தி அதிகரிக்கிறது. ஏனவே மீ இராமன் விளைவு (Hyper Raman efffect), ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறல் (Photo – acoustic Raman scattering) மற்றும் தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் (stimulated raman scattering) போன்ற புதிய நிகழ்வுகள் நடைபெறுகின்றன.

## 4.2. நேரிலா இராமன் நிகழ்விற்கான விளக்கம் (Nonlinear Raman Phenomena – Explanation)

ஒளிபுகும் ஊடகத்தினுள் (optical medium) ஒளிக்கதிர் ஊடுருவிச் செல்லும் பொழுது ஒளிக்கதிருடன் தொடர்புடைய மின்வெக்டர் ஊடகத்தில் மின் இருமுனைகளைத் தூண்டுகின்றன. எனவே ஊடகம் முனைவாக்கம் பெறுகிறது. இவ்வாறாகத் தூண்டப்பட்ட முனைவாக்கம் P எனில்

$$P = \alpha E \qquad \text{---- (4.1)}$$

இங்கு E என்பது ஒளிக்கதிரின் மின்வெக்டரைக் குறிக்கிறது. α - என்பது முன்னர் சொல்லப்பட்டது போல முனைவாக்க மாறிலி

இம்மாறிலி ஊடகத்தின் பண்பைப் பொறுத்து அமைகிறது. ஒளிக்கதிரின் செறிவு குறைவாக உள்ள போது இம்மதிப்பு மாறிலியாக உள்ளது.

பொதுவாக இம்மதிப்பு ஊடகத்தின் திசைப்பண்பைப் பொறுத்த ஒரு டென்ஸாராகும். எனவே செறிவுமிக்க ஒளிக்கதிர் ஊடகத்தில் செலுத்தப்படும் பொழுது முனைவாக்க மதிப்பு, மாறிலி என்ற கருத்தைக் கைவிட வேண்டும். இந்நிலையில் முனைவாக்கம் P க்கான மதிப்பு

$$P = \alpha E + \frac{1}{2}\beta E^2 + \frac{1}{2}\gamma E^3 + \ldots\ldots \qquad ---- (4.2)$$

என்ற சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது. இங்கு $\beta$, $\gamma$ என்பன மீமுனைவாக்க டென்ஸார்களைக் குறிக்கின்றன. $\beta$ முதல் மீமுனைவாக்க மதிப்பாகும். $\gamma$ இரண்டாம் மீமுனைவாக்க மதிப்பாகும். இம்மதிப்புகள் மூலக்கூறினுள் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் உருக்குலைவுகளின் அளவைத் தருகின்றன. அதாவது மூலக்கூறினுள் உள்ள அணுக்கரு மற்றும் எலக்ட்ரான் அமைப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தினைப் பொறுத்து உருக்குலைவு நிகழ்வுகிறது. மேலும் சமன்பாடு (4.2)–இனைக் கீழ்கண்டவாறும் எழுதலாம்.

$$P = \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \ldots\ldots \qquad ---- (4.3)$$

$\chi_1$ - நேர் முனைவாக்க மதிப்பு

$\chi_2$, $\chi_3$ - நேரிலா முனைவாக்க மதிப்புகள்

தூண்டப்பட்ட முனைவாக்கத்திற்கு மீமுனைவாக்கத்தின் பங்களிப்புப் படுகதிரின் செறிவைப் பொறுத்துள்ளது. எனவே நேர்கோட்டுத் தன்மையற்ற வினையாக்கம் நடைபெற்று மீ இராமன் விளைவு போன்ற புதிய நிகழ்வுகள் ஊடகத்தில் நடைபெற வேண்டுமெனில் மிகு மதிப்புக் கொண்ட மின்புலம் தேவைப்படுகிறது. நேரிலா நிகழ்வில் முதல் நேரிலா நிலை அதாவது $\beta$ என்ற முதல் மீ முனைவாக்க பதம், நேர் முனைவாக்க மதிப்பு $\alpha$ -யைப் போல் ஒரு சதவீதம் அதாவது 1% இருக்க வேண்டும் எனில் $6 \times 10^6$ வோல்ட்/செ.மீ மதிப்புடைய மிக உயர்ந்த மின்புபலம் அவசியம். இவ்வுயர்ந்த மின்புல வலிமையைப்பெற மின்திறன் $4 \times 10^{10}$

W/செ.மீ$^2$ மதிப்பு கொண்ட மின்மூலம் அவசியம். ஆனால் பாதரச வில் விளக்கு போன்ற நடைமுறைச் சாதனங்கள் வெளிவிடுகின்ற ஒளியின் மின்புல மதிப்பு 27 v/cm ஆகும். எனவே நேரிலா பண்புடைய புதிய நிகழ்வுகளை இவ்வொளிமூலங்களின் உதவி கொண்டு நடைபெறச் செய்ய முடியாது. எனவே தான் லேசர் கதிரின் கண்டுபிடிப்பிற்கு முன்னால் இந்நிகழ்வுகள் கண்டுணரப் படவில்லை.

எனவே பிரம்மாண்ட துடிப்பு லேசரின் உதவி கொண்டு இந்நிகழ்வுகள் நடத்தப்பட்டன. $30 \times 10^{-19}$s துடிப்பு நேரத்தையும் 1J என்ற ஆற்றலையும் கொண்டு பிரம்மாண்ட லேசர் கற்றை 0.3மிமீ விட்ட அளவு கொண்டு இடத்தில் குவிக்கப்படும் பொழுது அவ்விடத்தில் திறன் அடர்த்தி $4 \times 10^{10}$ W/cm$^2$ என்ற அளவினைப் பெறுகிறது. எனவே பிரம்மாண்ட துடிப்பு லேசர் கற்றைகள் மீ இராமன் விளைவை ஏற்படுத்துகின்றன. மேலும் இந்நிகழ்வுகளை ஆராய்ந்து அறியும் பொழுது ஊடகத்தினுள் உள்ள மூலக்கூறுகளைப் பற்றிய பல அரிய தகவல்கள் கிடைக்கின்றன.

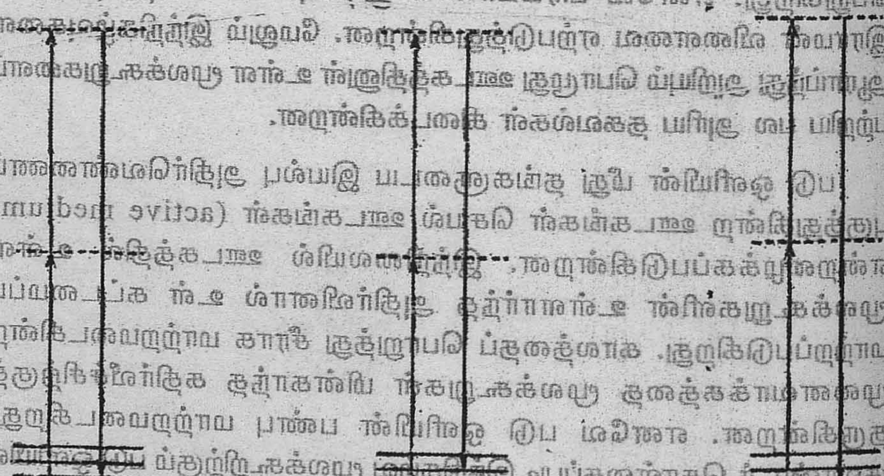
படு ஒளியின் மீது தங்களுடைய இயல்பு அதிர்வெண்ணைப் புகுத்துகின்ற ஊடகங்கள் செயல் ஊடகங்கள் (active medium) என்றழைக்கப்படுகின்றன. இந்நிலையில் ஊடகத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் உள்ளார்ந்த அதிர்வினால் உள் கட்டமைப்பு மாற்றப்படுகிறது. காலத்தைப் பொறுத்து சீராக மாற்றமடைகின்ற முனைவாக்கத்தை மூலக்கூறுகள் மின்காந்த கதிர்வீச்சிற்குத் தருகின்றன. எனவே படு ஒளியின் பண்பு மாற்றமடைகிறது. குவாண்டக் கொள்கைப்படி இந்நிகழ்வு மூலக்கூறிற்கும் படு ஒளியில் உள்ள போட்டானுக்கும் இடையே நடைபெறுகின்ற மீட்சியுறு மோதலாகும்.

## 4.3. மீ இராமன் விளைவு

இராமன் நிறமாலையைத் தரவல்ல அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட ஊடகத்தினுள் மிக பிரமாண்ட லேசர் கற்றை செலுத்தப்படுகிறது. இந்நிலையில் சிதறல் நிறமாலையை ஆய்வு செய்யும் பொழுது சிதறல் நிறமாலையில் $\nu_0$, $(\nu_0 + \nu_m)$, $(\nu_0 - \nu_m)$, $2\nu_0$, $(2\nu_0 + \nu_m)$, $(2\nu_0 - \nu_m)$ போன்ற அதிர்வெண்களைக் கொண்ட நிறமாலைவரிகள் காணப்படுகின்றன. $\nu_0$ என்ற அதிர்வெண் ராலே

சிதறலையும், $(\nu_0 + \nu_m)$ $(\nu_0 - \nu_m)$ என்ற அதிர்வெண்கள் இராமன் நிறமாலையில் உள்ள எதிர் ஸ்டோக்ஸ் மற்றும் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளையும், $2\nu_0$ மீ ராலே சிதறல் வரியையும், $(2\nu_0 + \nu_m)$,

$(2\nu_0 - \nu_m)$, போன்ற அதிர்வெண்களை உடைய வரிகள் மீ இராமன் விளைவினால் கிடைக்கின்ற எதிர்ஸ்டோக்ஸ் மற்றும் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளையும் குறிக்கின்றன. படுஒளியின் செறிவு மிக மிக அதிகம் எனில் $3\nu_0$, $(3\nu_0 + \nu_m)$, $(3\nu_0 - \nu_m)$ போன்ற அதிர்வெண்களைக் கொண்ட சிதறல் வரிகளும் கிடைக்கின்றன. மீராலே மற்றும் மீ இராமன் சிதறல்கள் மூன்று போட்டான்களால் நடைபெறுகின்ற நிகழ்வுகளாகும். இரண்டு போட்டான்கள் படு ஒளியில் உள்ள போட்டான்கள், ஒன்று சிதறலால் கிடைக்கின்ற போட்டான். இந்நிகழ்வுகள் படம் (4.1) இல் தரப்பட்டுள்ளன.




படம். 4.1 மீ இராலே மற்றும் மீ இராமன் சிதறல் நிகழ்வுகளுக்கான படங்கள்

மீஇராமன் விளைவிற்கான தேர்வு விதிகள் சாதாரண இராமன் விளைவிற்கான தேர்வுவிதிகளிலிருந்து முற்றிலும் மாறுபட்டது. கீழே சொல்லப்பட்ட பண்புகளை உடைய தேர்வு விதிகள் படி மீ இராமன் சிதறல் நிகழ்வு நடைபெறுகிறது. ஒரு மூலக்கூறில்

1. அகச்சிவப்பு நிறமாலைப்பட்டைகள் அனைத்தும் மீ இராமன் விளைவைத் தருகின்றன.

2. இராமன் நிறமாலைப் பட்டைகள் அனைத்தும் மீ இராமன் விளைவைத் தருவதில்லை.

3. அகச்சிவப்பு மற்றும் இராமன் நிறமாலையைத் தராத ஒரு சில அதிர்வுகள் மீ இராமன் விளைவைத் தருகின்றன.

4. அகச்சிவப்பு நிறமாலையையும், மீ இராமன் விளைவையும் ஒரு சேரத் தருகின்ற அதிர்வுகள் எப்பொழுதும் தளவிளைவுற்ற அதிர்வுகளாகும்.

## 4.4. பழங்கொள்கைப்படி மீ இராமன் விளைவிற்கான விளக்கம் (Classical treatment of Hyper Raman effect)

படுகதிரின் மின்வெக்டர் மதிப்பை 'E' என்று குறிப்பிடுவோம். காலத்தைப் பொறுத்து E வெக்டர் மாற்றமடைவதை

$$E = E_o \cos 2\pi \upsilon_o t \qquad \text{--- (4.4)}$$

என்ற சமன்பாடு தருகிறது.

ஊடகத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் அதிர்வை மட்டும் எடுத்துக் கொள்வோம். மேலும் அதிர்வுகளைச் சீரிசை அதிர்வுகள் என்று எடுத்துக்கொள்வோமானால், அதிர்விற்கான சமன்பாடு

$$Q = Q_o \cos 2\pi \upsilon_m t \qquad \text{--- (4.5)}$$

சமன்பாடு (4.3)-இல் தரப்பட்டுள்ள மீமுனைவாக்கத் தன்மையில் முதல் இரு கூறுகளை மட்டும் கருத்தில் கொள்வோம். மேலும் இவ்விரு கூறுகளை Q-யினைப் பொறுத்த டாய்லர் தொடராக (Taylor series) எழுதுவோமானால்,

$$\chi_1 = \chi_{10} + \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial Q}\right)_0 Q + \text{உயர்வரிசை உறுப்புகள்} \qquad \text{--- (4.6)}$$

இதேபோல

$$\chi_2 = \chi_{20} + \left(\frac{\partial \chi_2}{\partial Q}\right)_0 Q + \text{உயர்வரிசை உறுப்புகள்} \qquad \text{--- (4.7)}$$

உயர்வரிசை உறுப்புகளை நீக்கிவிட்டால்

$$\chi_1 = \chi_{10} + \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial Q}\right)_0 Q$$

$$\chi_2 = \chi_{20} + \left(\frac{\partial \chi_2}{\partial Q}\right)_0 Q \qquad \text{----(4.8)}$$

எனவே

$$\begin{aligned} P &= \chi_1 E + \chi_2 E^2 \\ &= \chi_1 E_o \cos 2\pi \nu_o t + \chi_2 E_o^2 \cos^2 2\pi \nu_o t \\ &= \left[\chi_{10} + \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial Q}\right)_o Q_o \cos 2\pi \nu_m t\right] E_o \cos 2\pi \nu_o t + \\ &\quad \left[\chi_{20} + \left(\frac{\partial \chi_2}{\partial Q}\right)_o Q_o \cos 2\pi \nu_m t\right] E_o^2 \cos^2 2\pi \nu_o t \end{aligned}$$

ஆனால் திரிகோணகணிதப்படி

$$\cos^2 (2\pi \nu_o t) = \frac{1}{2}(1 + \cos 4\nu_o t)$$

$$P = \left[\chi_{10} + \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial Q}\right)_o Q_o \cos 2\pi \nu_m t\right] E_o \cos 2\pi \nu_o t$$
$$+ \left[\chi_{20} + \left(\frac{\partial \chi_2}{\partial Q}\right)_o Q_o \cos 2\pi \nu_m t\right] E_o^2 \left[\frac{1}{2}(1 + \cos 4\pi \nu_o t)\right] \qquad \text{---(4.9)}$$

மேலும்

$$\cos 2\pi\nu_o t.\cos 2\pi\nu_m t = \frac{1}{2}\left[\cos 2\pi(\nu_o+\nu_m)t + \cos 2\pi(\nu_o-\nu_m)t\right]$$

$$\therefore P = \chi_{10}E_o \cos 2\pi\nu_o t + \frac{1}{2}E_o Q_o\left(\frac{\partial\chi_1}{\partial Q}\right)_o \cos 2\pi(\nu_o-\nu_m)t +$$

$$\frac{1}{2}E_o Q_o\left(\frac{\partial\chi_1}{\partial Q}\right)_o \cos 2\pi(\nu_o+\nu_m)t + \frac{1}{2}\chi_{20}E_o^{\,2}$$

$$+\frac{1}{2}E_o^{\,2}\chi_{20}\cos 2\pi(2\nu_o t) + \frac{1}{2}E_o^{\,2}Q_o\left(\frac{\partial\chi_2}{\partial Q}\right)_o \cos 2\pi\nu_m t +$$

$$+\left[\frac{1}{2}Q_o E_o^{\,2}\left(\frac{\partial\chi_2}{\partial Q}\right)_o\right]\left[\cos 2\pi(2\nu_o+\nu_m)t + \cos 2\pi(2\nu_o-\nu_m)\right)$$

---(4.10)

எனவே முனைவாக்கத்திற்குத் தனித்தனி அதிர்வெண்களைக் கொண்ட எட்டு கூறுகள் உள்ளன.

i. $\frac{1}{2}\chi_{20}E_o^{\,2}$ என்ற d-c கூறு. இதன் அதிர்வெண் $\nu = 0$

ii. $\nu = \nu_o$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட ராலே சிதறல் கூறு.

iii. $\nu = (\nu_o - \nu_m)$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட இராமன் ஸ்டோக்ஸ் கூறு.

iv. $\nu = (\nu_o - \nu_m)$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட இராமன் எதிர் ஸ்டோக்ஸ் கூறு.

v. $\nu = \nu_m$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட மூலக்கூறின் இயல்பு அதிர்வெண் கூறு.

vi. $\nu = 2\nu_o$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட மீ ராலே சிதறல் கூறு.

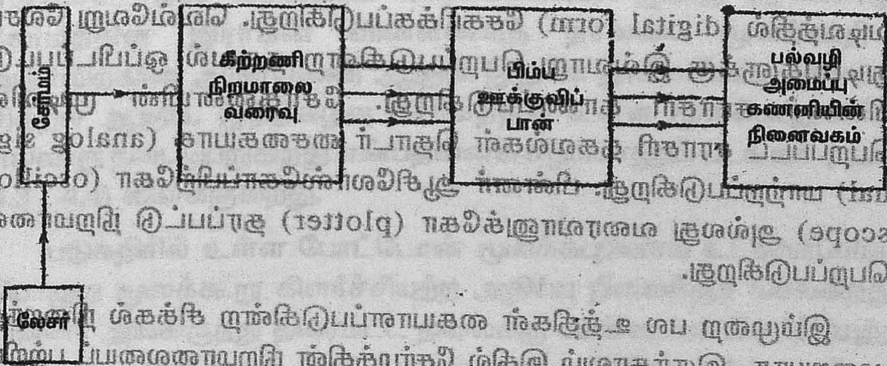
vii. $\nu = (2\nu_o + \nu m)$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட மீ இராமன் எதிர் ஸ்டோக்ஸ் கூறு. மற்றும்

viii. $\nu = (2\nu_o - \nu_m)$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட மீ இராமன் ஸ்டோக்ஸ் கூறு.

இதில் (i) மற்றும் (v), (vi), (vii), (viii) கூறுகள் நேரிலா முனைவாக்க தன்மையை வெளிபடுத்துகின்ற கூறுகள் ஆகும். முனைவாக்கப் பண்பு மின்புலத்தின் மும்மடி மதிப்பை பொறுத்து அமையும் என கருதினால் அதாவது $\chi_3$ என்ற பதத்தையும் எடுத்துக் கொண்டேமேயானால் $\upsilon = 3\upsilon_o$ என்ற இரண்டாம் நிலை மீ இராலே சிதறல் கூறு, $\upsilon = 3\upsilon_o - \upsilon_m$ என்ற இரண்டாம் நிலை மீ இராமன் ஸ்டோக்ஸ் கூறு $\upsilon = 3\upsilon_o + \upsilon_m$ என்ற இரண்டாம்நிலை மீ இராமன் எதிர் ஸ்டோக்ஸ் கூறு போன்ற பிற கூறுகளும் கிடைக்கின்றன. இவ்வாறாக மீ இராமன் விளைவு பழங்கொள்கைப்படி விளக்கப்படுகிறது.

## 4.5. மீ இராமன் விளைவிற்கான சோதனை (Experimental technique for Hyper Raman effect)

ஏற்கனவே சொல்லப்பட்டது போல பிரம்மாண்டமான துடிப்பு லேசர் ஒளி மூலமாக செயல்படுகிறது. லேசர் $\upsilon_o$ அதிர்வெண்ணில் $10^{17}$ போட்டான்களைச் சேர்மத்திற்குள் செலுத்துகிறது. ஆனால் மீ இராமன் விளைவினால் கிடைக்கின்ற அதிர்வெண்களாகிய $(2\upsilon_o - \upsilon_m)$ அல்லது $(2\upsilon_o + \upsilon_m)$ அதிர்வெண்களை கொண்ட போட்டான்கள் மிக மிக குறைவு. அதாவது லேசர் 100 துடிப்புகளை அனுப்புகின்றபொழுது சிதறல் நிறமாலையில் கிடைக்கின்ற மீ இராமன் வரிகளுக்கான போட்டான்கள் ஒரு சில தான். எனவே இவ்வரிகளைக் கண்டறிதல் மிகமிக கடினம். எனவே சிதறல் நிறமாலையைப் பதிவு செய்ய இரு சோதனை உத்திகள் கையாளப்படுகின்றன. (i) ஒரு வழி கண்டறிதல் (single channel detection) (ii) பல்வழி கண்டறிதல் (multichannel detection). இருமுறைகளிலும் லேசர் ஒளிக்கற்றை சேர்மத்திற்குள் குவிக்கப்படுகிறது. படுகதிரின் திசைக்குச் செங்குத்து திசையில் சிதறல் ஒளி விரி கோணத்தை உடைய வில்லைகளால் சேகரிக்கப்பட்டு பின்னர் நிறப்பிரிகை நடைபெறுவதற்காகக் கீற்றணியில் செலுத்தப்படுகின்றன.




படம். 4.2 மீ இராமன் விளைவிற்கான சோதனை அமைப்பு

ஒருவழி கண்டறிதல் முறையில் கீற்றணி ஒற்றை அலைநீளத்தை மட்டும் அனுப்பும் சாதனமாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. சிதறல் ஒளியிலிருந்து ஒரு குறுகிய அதிர்வெண் நெடுக்கத்தில் உள்ள கதிர்களை மட்டும் கீற்றணி அனுப்புகிறது. இக்கதிர்களின் செறிவு ஒளி மின் விளைவு முறையில் கண்டறியப்படுகிறது. 50 முதல் 100 வரையிலான லேசர் துடிப்புகள் சேர்மத்தினுள் செலுத்தப்படுகின்ற பொழுது கிடைக்கின்ற ஒளியின் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஒவ்வொரு முறையும் கணக்கிடப்பட்டு பின்னர் அவற்றின் சராசரி மதிப்புக் காணப்படுகிறது. இம்முறை மொத்த அதிர்வெண் நெடுக்கத்திற்கும் மீண்டும் செய்யப்படுகிறது. எனவே இம்முறையில் நிறமாலையைப் பதிவு செய்ய அதிக நேரம் தேவைப்படும். 1000 தனித்த அதிர்வெண் நெடுக்கத்தில் நிறமாலையைப் பதிவு செய்ய கிட்டத்தட்ட 15 மணி நேரம் தேவைப்படும். அதேபோல் ஒரு அதிர்வெண் நெடுக்கத்திற்கு 50 துடிப்புகள் எனில், 50,000 லேசர் துடிப்புகள் பயன்படுத்த வேண்டும்.

பல்வழி கண்டறிதல் முறையில், ஒரு லேசர் துடிப்பிற்கு எல்லா அதிர்வெண் நெடுக்கத்திற்குமான தகவல் சேகரிக்கப்படுகிறது (படம் 4.2). எனவே கீற்றணி நிறமாலைவரைவி போல் செயல்படுகிறது. சிதறல் கதிர் வெளியேறும் பாதையில் உள்ள ஒளிமின்பெருக்கிக் குழாய்க்குப் பதிலாக பிம்ப ஊக்குவிப்பான் (image intensifier) பயன்படுத்தப்படுகிறது. பின்னர் தொலைக்காட்சி புகைப்படக்கருவி (television camera) மூலம் நுட்பமாக வரிக்

கண்ணோட்டம் (scan) செய்யப்படுகிறது. பின்னர் எண்ணிலக்க வடிவத்தில் (digital form) சேகரிக்கப்படுகிறது. வெவ்வேறு லேசர் துடிப்புகளுக்கு இவ்வாறு பெறப்படுகின்ற தகவல் ஒப்பிடப்பட்டு பின்னர் சராசரி காணப்படுகிறது. சோதனையின் முடிவில் பெறப்பட்ட சராசரி தகவல்கள் தொடர் சைகையாக (analog signal) மாற்றப்படுகிறது. பின்னர் ஆசிலோஸ்கோப்பிற்கோ (oscilloscope) அல்லது வரைவானுக்கோ (plotter) தரப்பட்டு நிறமாலை பெறப்படுகிறது.

இம்முறை பல உத்திகள் கையாளப்படுகின்ற சிக்கல் நிறைந்த முறையாக இருந்தாலும் இதில் சேர்மத்தின் நிறமாலையைப் பற்றிய தகவல்களைச் சிறிது நேரத்திலேயே அறியலாம். மேலும் லேசர் ஒளி மூலத்திற்கும் சேதமும் குறைவு.

## 4.6. தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் (Stimulated Raman Scattering)

இந்நிகழ்வு ஏதேச்சையாக காணப்படும் நிகழ்வு. நைட்ரோபென்சீன் (Nitrobenzene) சேர்மத்தின் இராமன் நிறமாலையை ஆய்வு செய்ய பிரம்மாண்ட துடிப்பு ரூபி லேசர் பயன்படுத்தப்பட்ட போது சிதறல் நிறமாலையில் $\lambda$ =7670 என்ற அலைநீளம் கொண்ட நிறமாலை வரி பதிவு செய்யப்பட்டது. அதாவது $\lambda$ = 6943.3 என்ற அலைநீளம் கொண்ட படுகதிருடன் மேற்சொன்ன வரியும் பதிவு செய்யப்பட்டது. மேலும் இவ்வரியின் செறிவும் அதிகமாக இருந்தது. இயல்பு வரியுடன் இவ்வரியும் சேர்ந்து கிடைத்ததால் இந்நிகழ்வு தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் என்றழைக்கப்பட்டது.

பிரம்மாண்ட துடிப்புலேசர் கற்றை சேர்மத்தில் செலுத்தப்படுகிறது. சிதறல் நிறமாலை படுகதிரின் திசைக்கு இணையான திசையில் காட்சிப்பதிவுகள் எடுக்கப்படும் பொழுது, படுகதிருடன் படுகதிருக்கு இருபக்கமும்

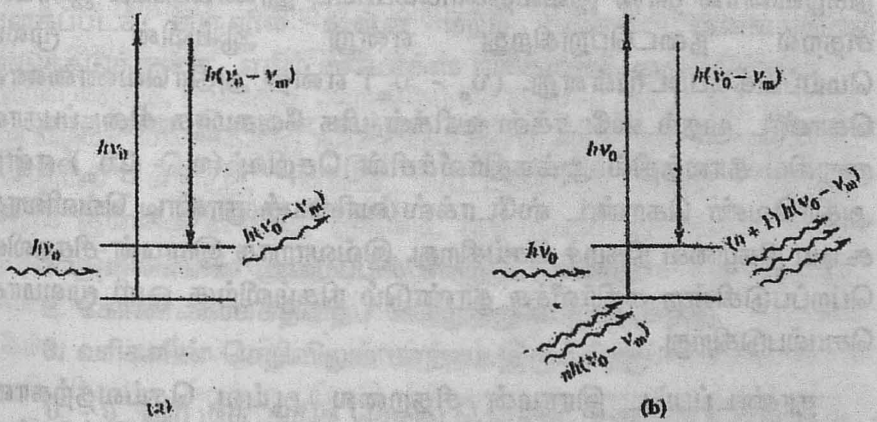
$$\nu = \nu_o \mp n\nu_m \qquad \text{--- (4.11)}$$

n=1,2..........

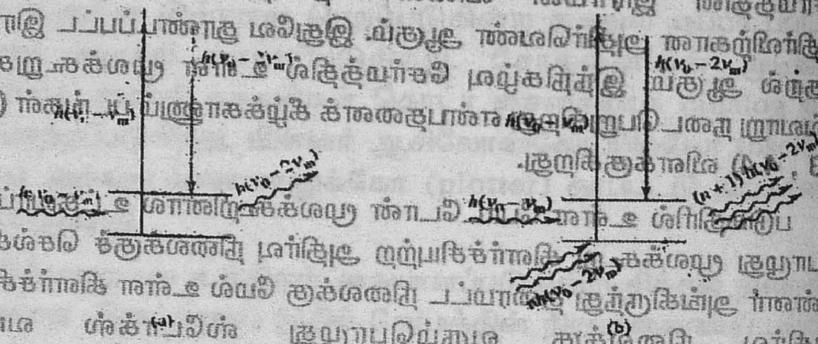
என்ற அதிர்வெண்களை உடைய ஸ்டோக்ஸ் மற்றும்

எதிர்ஸ்டோக்ஸ் வரிகளும் காணப்பட்டன. இங்கு $\gamma_m$ என்பது சேர்மத்தின் இராமன் விளைவைத் தரவல்ல மூலக்கூறின் அதிர்விற்கான அதிர்வெண் ஆகும். இதுவே தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் ஆகும். இந்நிகழ்வு சேர்மத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகளில் எவ்வாறு நடைபெறுகிறது என்பதனைக் கீழ்க்காணும் படங்கள் (படம். 4.3 , 4.4) விளக்குகிறது.

படுகதிரில் உள்ள போட்டோன் மூலக்கூறினால் உட்கவரப்படும் பொழுது மூலக்கூறு கிளர்ச்சியுற்ற அதிர்வு நிலைக்குச் செல்கிறது. பின்னர் அங்கிருந்து தரைமட்ட நிலைக்கு மேல் உள்ள கிளர்ச்சியுற்ற அதிர்வு நிலைக்கு வரும்பொழுது ஸ்டோக்ஸ் வரியை வெளிவிடுகிறது. இவ்வாறாக வெளிவரும் போட்டான் கிளர்ச்சியுற்ற அதிர்வு நிலையில் உள்ள மேலும் சில மூலக்கூறுகளையும் தூண்டுவதால் பெருக்கப்பட்ட ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் கிடைக்கின்றன. இந்நிகழ்வு நடைபெற தொகை தலைகீழாக்கம் (population inversion) என்ற நிபந்தனை தேவையில்லை.




படம்.4.3 (a) தன்னிச்சையான இராமன் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் (b) தூண்டப்பட்ட இராமன் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள்

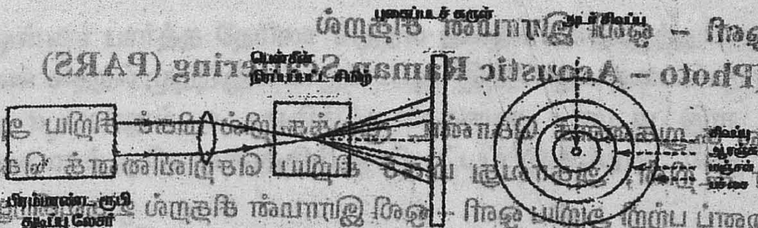


படம்.4.4 (a) $(\nu_0 - 2\nu_m)$ அதிர்வெண்ணில் தன்னிச்சையான இராமன் சிதறல்

(b) $(\nu_0 - 2\nu_m)$ அதிர்வெண்ணில் தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல்

மூலக்கூறில் நடைபெறுகின்ற parametric பெருக்கம் என்ற நிகழ்வினால் தான் இவ்வதிகரிக்கப்பட்ட தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் நடைபெறுகிறது என்று ஆய்வின் மூலம் மெய்ப்பிக்கப்பட்டுள்ளது. $(\nu_0 - \nu_m)$ என்ற அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட முதல் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் மிக வேகமாக கிடைப்பதால் குறுகிய காலத்தில் அக்கதிர்வீச்சின் செறிவு $(\nu_0 - 2\nu_m)$ என்ற அதிர்வெண் கொண்ட ஸ்டோக்ஸ் வரியைத் தூண்டி வெளிவரக் கூடிய நிகழ்வை நிகழச் செய்கிறது. இவ்வாறாக இராமன் சிதறலில் பெறப்படுகின்ற கதிர்வீச்சு தூண்டும் நிகழ்விற்கு ஒளி மூலமாக செயல்படுகிறது.

தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறலை ஆய்வு செய்வதற்கான சோதனை அமைப்புப் படம் (4.5)–இல் தரப்பட்டுள்ளது. பிரம்மாண்ட துடிப்பு ரூபிலேசர் ஒளியானது பென்சீன் சேர்மம் உள்ள சிமிழுக்கள் வில்லைகளின் உதவியால் குவிக்கப்படுகிறது. சிதறல் ஒளி படுகதிரின் திசைக்கு மிகச்சிறிய கோண விலக்கம் கொண்ட திசையில் ஆராயப்படுகிறது. பென்சீன் சேர்மத்திற்கான சாதாரண இராமன் சிதறல் நிறமாலையில் செறிவுமிக்க நிறமாலைப்பட்டை $992 cm^{-1}$ என்ற அலையெண் மதிப்பில் காணப்பட்டது. மேலும் சோதனையில் பெறப்பட்ட ஸ்டோக்ஸ் மற்றும் எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளின் அலையெண் $992 cm^{-1}$ என்ற அலையெண் மதிப்பின் மடங்குகளாக இருந்தது




படம்.4.5 (a) தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறலுக்கான சோதனை அமைப்பு (b) பென்சீன் சோமத்திற்கான காட்சிப் பதிவுகள்

தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் நிறமாலையை வண்ணத்தை உணருகின்ற ஒளிப்படச் சுருளில் (colour sensitive photo film) புகைப்படமாகப் பதிவுசெய்யும் பொழுது படத்தில் காட்டியுள்ளது போல் ஒருமைய வண்ண வளையங்கள் காணப்பட்டன. நடுவில் தெரிகின்ற சிவப்பு புள்ளி ரூபி லேசரிலிருந்து வெளிவருகின்ற ஒளியையும் மேலும் சேர்மம் லேசர் கதிரின் திசையில் வெளிவிடுகின்ற ஸ்டோக்ஸ் வரிகளின் ஒளியையும் குறிக்கின்றன. புகைப்படச் சுருளில் உள்ள மற்ற வண்ண வளையங்கள் அடுத்தடுத்துள்ள எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளைக் குறிக்கின்றன.

சாதாரண இராமன் சிதறல் மற்றும் தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் கீழ் சொல்லப்பட்டுள்ள பண்புகளில் வேறுபடுகின்றன. தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல்

1. அலையெண் அமைப்பில் வேறுபட்டுள்ளது.
2. கோணவிலக்கத்தைப் பொறுத்து மாறுபடுகிறது.
3. வரிகளின் செறிவிலும் மாற்றம் இருக்கிறது.

$\nu_0 - \nu_m$ வரி மிக அதிக செறிவு கொண்ட வரியாக உள்ளது. $\nu_0 - 2\nu_m$ வரி அதைவிடச் சற்று குறைவான செறிவைப் பெற்றுள்ளது. n=3,4 என்ற மதிப்புகள் வரையில் தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் வரிகளின் செறிவு சாதாரண இராமன் சிதறல் வரிகளின் செறிவை விட அதிகமாக உள்ளது. மேலும் நிறமாலை வரிகளின் அகலம் தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறலில் இயல்பு இராமன் சிதறல் வரிகளின் அகலத்தை விடக் குறைவாக உள்ளது. சிதறல் பொருள்களைத் திறம்படத் தேர்வு செய்வதன் மூலம் அதிக நெடுக்கம் கொண்ட அலைஎண்களைக் கொண்ட செறிவுமிக்க ஒரியல்பு லேசர் ஒளிகளை இந்நிகழ்வின் மூலம் உருவாக்கலாம்.

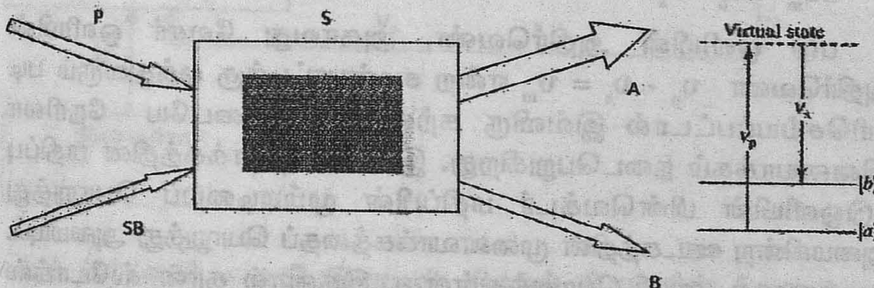
## 4.7. ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறல்
## (Photo – Acoustic Raman Scattering (PARS)

பல கூறுகளைக் கொண்ட மூலக்கூறில் மிகச் சிறிய அளவில் உள்ள கூறின், அதாவது மிகச் சிறிய செறிவினைக் கொண்ட கூறினைப் பற்றி அறிய ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறல் உதவுகிறது. இது மிகச்சிறிய செறிவினை உடைய கூறின் உட்கவர் ஆற்றலைப் பற்றி அறிந்துகொள்ள உதவும் மிகவும் நுட்பமான உத்தியாகும். இம் முறையின் தத்துவம் பின்வருமாறு. மூலக்கூறில் உள்ள இரு ஆற்றல் நிலைகளைக் கருதுவோம். இவை முறையே $E_a$ மற்றும் $E_b$ என குறிக்கப்படுகின்றன. மேலும் $E_a < E_b$. மூலக்கூறினை உடைய உட்கவர் சிமிழுக்குள் லேசர் கற்றை செலுத்தப்படுகிறது. இந்நிலையில் மேலே சொல்லப்பட்டுள்ள ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையேயான ஆற்றல் வேறுபாட்டினை உடைய லேசர் கற்றை உள்ளே செல்லுமாறு அமைப்பு (tuning) இசைவு செய்யப்படுகிறது. கிளர்ச்சியுற்ற ஆற்றல் நிலையில் உள்ள மூலக்கூறுகள் தங்களின் ஆற்றலை மோதலால் பிற மூலக்கூறுகளுக்கு மாற்றம் செய்கின்றன. அதாவது ஆற்றல் மாற்றம் முழுவதுமாகவோ அல்லது பகுதியாகவோ இருக்கலாம். மேலும் இரு ஆற்றல் நிலைகளுக்கிடையே உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு மூலக்கூறின் இடப்பெயர்ச்சி அல்லது அதிர்வு அல்லது சுழற்சி ஆற்றலுக்குச் சமமாகவும் இருக்கும்படி இசைவு செய்யப்படுகிறது. வெப்பச் சமநிலையில் மூலக்கூறில் உள்ள எல்லா உரிமைப்படிகளிலும் இவ்வாற்றல் விருப்பப்படி பங்கீடு செய்யப்பட்டிருப்பதால் மூலக்கூறின் வெப்ப ஆற்றல் அதிகரிக்கிறது. இதனால் மூலக்கூறின் வெப்பநிலையும், அழுத்தமும் அதிகமாகிறது. லேசர் கற்றையின் அதிர்வெண் 20KHZ-க்கு கீழ் இருக்குமாறு குறைக்கப்பட்டால் சேர்மச் சிமிழில் நடைபெறுகின்ற அழுத்த மாற்றம் காலத்தைப் பொறுத்துச் சீரான மாற்றமாக இருக்கும். இம்மாற்றத்தை உணர்வு நுட்பம் அதிகமாக உள்ள மைக்ரோஃபோனின் உதவியால் கண்டறியலாம். சேர்மச் சிமிழுக்குள் மைக்ரோஃபோன் வைக்கப்படுகிறது. இக்கருவியின் வெளியீடு உட்கவர் ஆற்றல் தூண்டுகின்ற அழுத்த மாற்றத்திற்கு ஏற்றாற்போல் இருக்கும்.

முன்னர் பார்த்த நேரிலா சிதறல் நிகழ்வுகளிலிருந்து ஒளி–ஒலி இராமன் சிதறல் முற்றிலும் மாறுபட்டது. இந்நிகழ்வு நடைபெற சேர்மச் சிமிழ் $\nu_p$ மற்றும் $\nu_s$ அதிர்வெண்களை உடைய இரு லேசர் கற்றைகளால் ஒரே சமயத்தில் ஒளியூட்டப்படுகின்றன. மேலும்,

$$\nu_p - \nu_s = \nu_m \qquad \text{--- (4.12)}$$

என்ற வரையறையும் நிறுவப்பட வேண்டும். இங்கு $\nu_m$ என்பது இராமன் சிதறல் நிகழ்வு நடைபெற தேவையான ஆற்றல் மாற்ற அதிர்வெண்ணாகும். இந்நிகழ்வு கீழ்க்காணும் படத்தில் தரப்பட்டுள்ளது.




S – சேர்மச் சிமிழ் P – ஏற்றுக் கற்றை

A – பெருக்கப்பட்ட ஸ்டோக்ஸ் கற்றை SB - ஸ்டோக்ஸ் கற்றை

B – செறிவு குறைந்த ஏற்றுக்கற்றை

### படம் 4.6 ஒளி–ஒலி இராமன் சிதறல் நிகழ்வு

$\nu_p$ அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட லேசர் ஒளி ஏற்றுக் கற்றை (pump beam) என்றும் $\nu_s$ அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட லேசர் ஒளி ஸ்டோக்ஸ் கற்றை (stokes beam) என்றும் அழைக்கப்படுகின்றன. இவ்விரு கதிர்வீச்சுகளும் மூலக்கூறில் உள்ள $E_a$ மற்றும் $E_b$ ஆற்றல் நிலைகளுடன் வினையாக்கம் செய்கின்றன. எனவே தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல் நிகழ்வால் ஸ்டோக்ஸ் கற்றையின் செறிவு அதிகமாகக் கொண்டே செல்கிறது. ஏற்றுக் கற்றையின் செறிவு குறைந்து கொண்டே வருகிறது. எனவே $E_b$ – ஆற்றல் நிலையில் மூலக்கூறின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது. தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறலைத் தொடர்ந்து கிளர்ச்சியுற்ற மூலக்கூறுகளின் மோதல் தளர்வினால் சேர்மத்தில் அழுத்த மாற்றம் நடைபெறுகிறது. எனவே

ஒலி அலை தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. இம்மாற்றத்தைத் தான் சேர்மத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ள மைக்ரோஃபோன் கண்டுபிடிக்கிறது. மூலக்கூறின் அதிர்வு மற்றும் இடப்பெயர்வு தளர்வு வீதத்தை விட உள்ளே செலுத்துகின்ற லேசர் கற்றைகளின் அதிர்வெண் வெட்டு வீதம் அதாவது பண்பேற்ற அதிர்வெண் மாற்றம் குறைவாக உள்ளபோது, வெப்பநிலை மாற்றம் மேலும் அதைத் தொடர்ந்து நடைபெறுகின்ற அழுத்தமாற்றம் ஆகியவை லேசர் கற்றைகளின் பண்பேற்ற அதிர்வெண்ணைப் பொறுத்து அமையும். மேலே சொல்லப்பட்டுள்ள ஆற்றல் நிலைகளுக்கான இராமன் அதிர்வெண் $\upsilon_m$ என்றால்

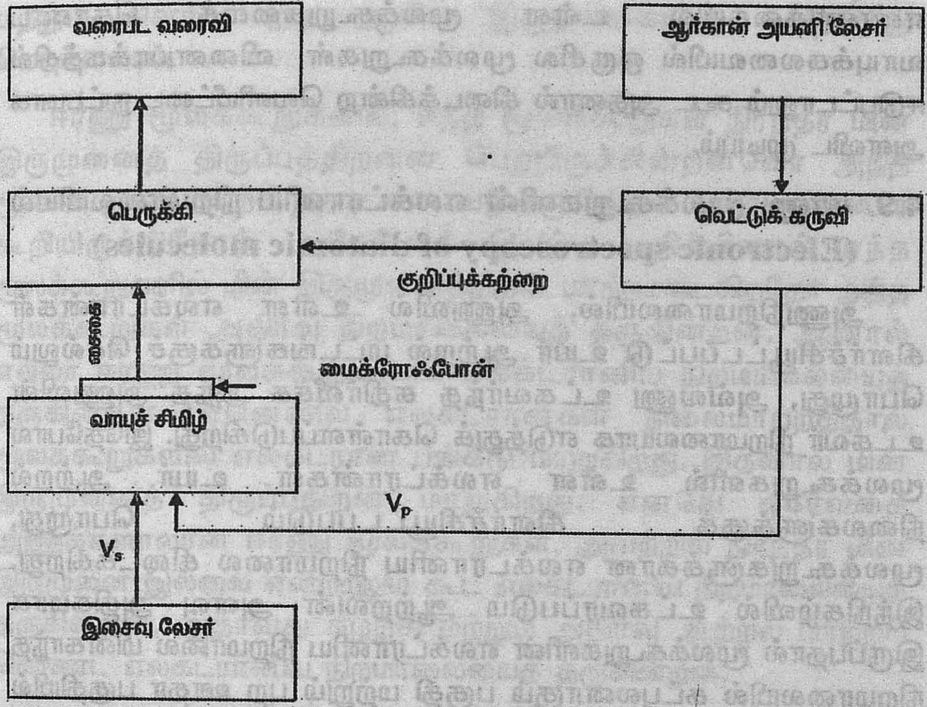
$$h\upsilon_m = E_b - E_a \qquad \text{--- (4.13)}$$

படு ஒளியின் அதிர்வெண், அதாவது லேசர் ஒளியின் அதிர்வெண் $\upsilon_p - \upsilon_s = \upsilon_m$ என்ற சமன்பாட்டிற்கு ஒத்துவரும் படி சரிசெய்யப்பட்டால் இவ்விரு கற்றைகளுக்கிடையே நேரிலா வினையாக்கம் நடைபெறுகிறது. இவ்வினையாக்கத்தின் மதிப்பு படுஒளியின் மின்வெக்டர் மதிப்பின் மும்மடியைப் பொறுத்து அமைகின்ற ஊடகத்தின் முனைவாக்கத்தைப் பொறுத்து அமையும். அதாவது $\chi_3$-யைப் பொறுத்துள்ளது. இதனால் தான் ஸ்டோக்ஸ் கற்றையின் செறிவு பெருக்கமடைகிறது. அதே சமயத்தில் ஏற்றுக்கற்றையின் செறிவு குறைகிறது.

## 4.8. ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறலை ஆய்வு செய்யும் சோதனை அமைப்பு

## Experimental arrangement for studying photo – acoustic Raman scattering

இங்கு தொடர் அலையாக (continuous wave) வெளிவரும் லேசர் மூலம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இந்நிகழ்வில் ஊடகத்தில் தூண்டப்படும் அழுத்த மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற ஒலி அலைகள் கண்டறியப்படுகின்றன. ஏனைய மீ இராமன் விளைவுகளில் ஊடகத்திலிருந்து வெளிவரும் ஒளிச் சைகைகள் கண்டறியப்படுகின்றன. எனவே சோதனை அமைப்பில் மாறுபட்ட கோணத்தில் புதிய உத்தி கையாளப்படுகிறது. அதனைப் பயன்படுத்திச் சேர்மத்தின் ஆற்றல் அறியப்படுகிறது. கீழ்க்காணும் படம் (4.7) சோதனை அமைப்பைத் தருகிறது.




படம் 4.7 ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறல் நிகழ்வின் சோதனை அமைப்பு

இசைவு செய்யும் வசதியுள்ள லேசர் மூலத்திலிருந்து வருகின்ற ஒளிக்கற்றையும், மூலக்கூறின் இராமன் அதிர்வெண் மதிப்பிற்குத் தகுந்தாற்போல் அதிர்வெண் பண்பேற்றப்பட்ட லேசர் ஒளிக்கற்றையும் ஒரே சமயத்தில் ஊடகத்திற்குள் செலுத்தப்படுகிறது. படு ஒளிக்கற்றைகளின் திசைக்கு இணையான திசையில் வைக்கப்பட்டுள்ள மைக்ரோஃபோன் மூலக்கூறில் நடைபெறுகின்ற அழுத்த மாற்றத்தைக் கண்டறிகிறது பின்னர் இது பெருக்கி வழியாக வரைபட வரைவிக்கு (chart recorder) தரப்படுகிறது. வரைபட வரைவி வெளியீட்டைப் பதிவு செய்கிறது. வெளியீட்டில் இராலே சிதறல் கூறு முழுவதுமாகத் தவிர்க்கப்படுவதால் மூலக்கூறில் நடைபெறுகின்ற அதிர்வு அல்லது சுழற்சி இயக்கத்தால் கிடைக்கின்ற மிகச்சிறிய ஆற்றல் மாற்றங்களைக் கூட இந்நிகழ்வில் பதிவு செய்யலாம். இது தான் இம்முறையின் சிறப்பு ஆகும். அதாவது ஒரு மில்லியன்

எண்ணிக்கையில் உள்ள மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட வாயுக்கலவையில் ஒருசில மூலக்கூறுகள் வினையாக்கத்தில் ஈடுபட்டாலும் கூட அதனால் கிடைக்கின்ற வெளியீட்டை நுட்பமாக அளவிட முடியும்.

## 4.9. ஈரணு மூலக்கூறுகளின் எலக்ட்ரானிய நிறமாலையியல் (Electronic spectroscopy of diatomic molecules)

அணுநிறமாலையில், அணுவில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் கிளர்ச்சியூட்டப்பட்டு உயர் ஆற்றல் மட்டங்களுக்குச் செல்லும் பொழுது, அவ்வணு உட்கவர்ந்த கதிர்வீச்சு அந்த அணுவின் உட்கவர் நிறமாலையாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இதேபோல மூலக்கூறுகளில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் உயர் ஆற்றல் நிலைகளுக்குக் கிளர்ச்சியூட்டப்படும் பொழுது, மூலக்கூறுகளுக்கான எலக்ட்ரானிய நிறமாலை கிடைக்கிறது. இந்நிகழ்வில் உட்கவரப்படும் ஆற்றலின் அளவு அதிகமாக இருப்பதால் மூலக்கூறுகளின் எலக்ட்ரானிய நிறமாலை மின்காந்த நிறமாலையில் கட்புலனாகும் பகுதி மற்றும் புற ஊதா பகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே மூலக்கூறுகளில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் அமைப்பில் மாற்றம் நிகழும்பொழுது எலக்ட்ரானிய நிறமாலை தோன்றுகிறது.

எலக்ட்ரான்கள் ஓர் ஆற்றல் நிலையிலிருந்து மற்றோர் ஆற்றல் நிலைக்குச் செல்லும் பொழுது மூலக்கூறுகளின் அதிர்வு ஆற்றலும் மற்றும் சுழற்சி ஆற்றலுமாகிய ஆற்றல்களும் சேர்ந்தே மாறுகின்றன. எனவே எலக்ட்ரான் நிலை மாற்றத்தால் மாற்றமடைகின்ற மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றலால் பல குழுக்களைக் கொண்ட பட்டை நிறமாலை கிடைக்கிறது. இவ்வமைப்பு அடிப்படை அதிர்வு பட்டை அமைப்பைத் (vibrational coarse structure) தருகிறது. அதேபோல் எலக்ட்ரான் ஆற்றல் மாற்றத்தால் மாற்றமடைகின்ற மூலக்கூறின் சுழற்சி ஆற்றலால் அதிர்வு நிறமாலையில் உள்ள பட்டைகளில் தொடர்ச்சியாக அமைந்த வரி அமைப்பைத் தருகிறது. இது சுழற்சி நுண்வரி அமைப்பு (Rotational fine structure) என்றழைக்கப்படுகிறது. எனவே மூலக்கூறின் எலக்ட்ரானிய நிறமாலையை விரிவாக ஆய்வு செய்வதன் வாயிலாக மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலிகள் மற்றும் அதிர்வு அதிர்வெண்களைத் தரைநிலை

மற்றும் கிளர்ச்சியுற்ற ஆகிய இருநிலைகளிலும் தெரிந்து கொள்ளலாம்.

ஈரணு மூலக்கூறுகளில், எந்த மூலக்கூறுகள் நிரந்தர மின் இருமுனைத் திருப்புத்திறனை பெற்றிருக்கின்றனவோ அந்த மூலக்கூறுகள் சுழற்சி நிறமாலையைத் தருகின்றன என்று முன்னரே கூறியிருக்கிறோம். அதேபோல் இயல்பு அதிர்வினால் எந்த மூலக்கூறுகளில் மின் இருமுனைத்திறன் மாற்றமடைகிறதோ அந்த மூலக்கூறுகள் அதிர்வு நிறமாலையைத் தருகின்றன. ஆனால் எல்லா ஈரணு மூலக்கூறுகளும் எலக்ட்ரானிய நிறமாலையைத் தருகின்றன. ஏனெனில் எலக்ட்ரான்கள் நிலைமாற்றத்தால் மூலக்கூறுகளில் எலக்ட்ரான் பங்கீடு மாறுகிறது. இதனால் மின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் மாறுகிறது. எனவே ஒரேவகை அணுக்களாலான ஈரணு மூலக்கூறுகள், அவற்றில் நிரந்தர மின் இருமுனை இல்லை என்றாலும் கூட எலக்ட்ரானிய நிறமாலையைத் தருகின்றன. அதாவது சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றம் கொண்ட எலக்ட்ரானிய நிறமாலையைத் தருகின்றன.

## 4.10. அடிப்படையான அதிர்வு நிறமாலை அமைப்பு (Vibrational coarse structure)

மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு

$$E_{tot} = \varepsilon_{el} + E_v + E_r \qquad ---(4.14)$$

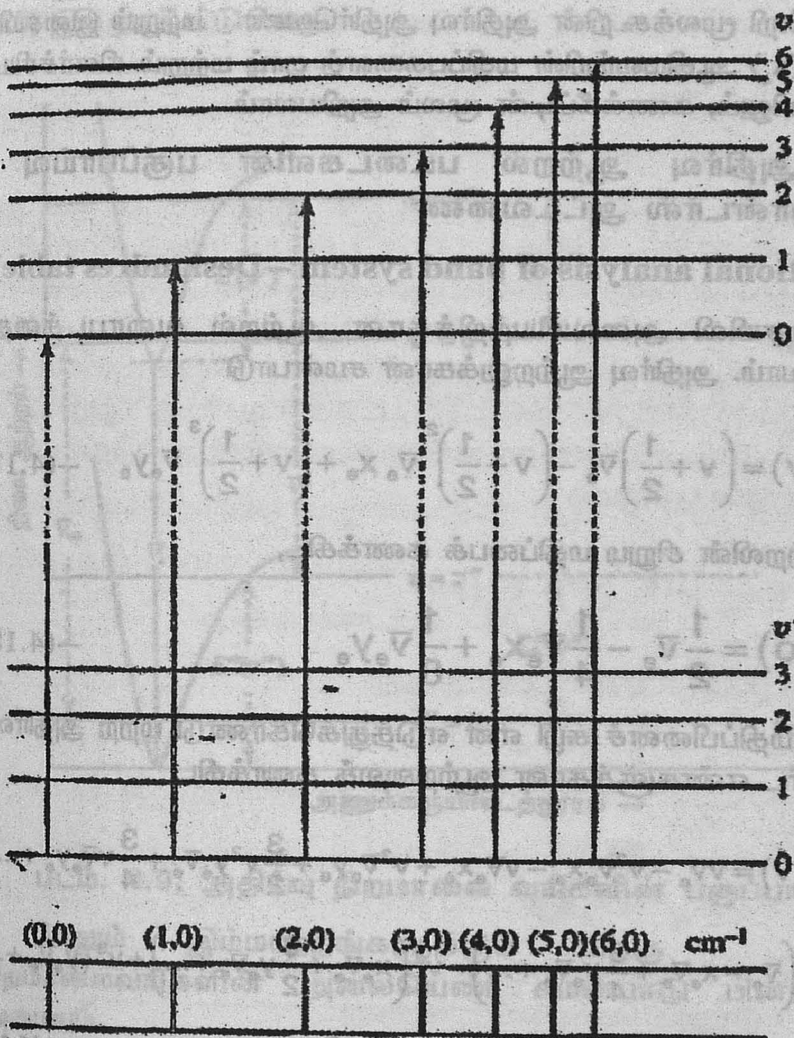
மூலக்கூறில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் ஆற்றல் மாற்றத்தால் மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றல் மாறுகிறது என்பதை முன்னரே பார்த்தோம். இந்த ஆற்றல் மாற்றத்தால் பல குழுக்களைக் கொண்ட பட்டை நிறமாலை கிடைக்கிறது. இதனைப் பகுத்து ஆய்வு செய்யப்புகுவதால் மூலக்கூறின் சுழற்சி ஆற்றல் தற்சமயம் புறக்கணிக்கப்படலாம். எனவே மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றலுக்கானச் சமன்பாடு

$$E_{tot} = \varepsilon_{el} + E_v$$

$$= E_{el} + (v+1/2)\bar{v}_e - (v+1/2)^2 \bar{v}_e x_e + (v+1/2)^3 y_e \bar{v}_e + \ldots cm^{-1} \qquad ---(4.15)$$

இங்கு v = 0,1,2,3..... போன்ற முழு எண் மதிப்புகளைப் பெற்றுள்ளன. கிளர்ச்சியுற்ற எலக்ட்ரானிய நிலைகள் பலவீனமான பட்டையைத் தருகின்றன. எனவே கிளர்ச்சியுற்ற அதாவது உயர் ஆற்றல் நிலையில் மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண் குறைவாக உள்ளது. எனவே கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையேயான இடைவெளி தாழ் ஆற்றல் நிலையில் உள்ள இடைவெளியை விட குறைவாக உள்ளது குறிப்பிடத்தக்கது.

எலக்ட்ரான் ஆற்றல் நிலை மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கு எந்தவித தேர்வு விதியும் கிடையாது. எல்லா ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட நிகழ்திறன் (probability) உண்டு. எனவே நிறமாலையின் அமைப்பை விவரிப்பது சிக்கல் நிறைந்ததாகும். ஆனால் உட்கவர் நிறமாலை எனில் அது சற்றே எளிதாகும். ஏனெனில் எலக்ட்ரானிய தரைநிலையிலிருந்து அதாவது கீழ்மட்ட நிலையிலிருந்து உட்கவர் நிகழ்ச்சி நடைபெறும். மேலும் அறைவெப்பநிலையில் ஏறத்தாழ எல்லா மூலக்கூறுகளும் v=0 என்ற அதிர்வுக் குவாண்ட எண்ணை உடைய தாழ்நிலையில் இருக்கும். தாழ் ஆற்றல் நிலையில் அதிர்வு குவாண்ட எண் v" என்ற குறியீட்டாலும் உயர் ஆற்றல் நிலையில் இம்மதிப்பு v' என்ற குறியீட்டாலும் குறிக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். எனவே எலக்ட்ரானிய ஆற்றல் மாற்றத்தால், மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றமும் மேலும் அதனால் கிடைக்கின்ற உட்கவர் நிறமாலை அமைப்பும் படம் (4.8) இல் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஒவ்வொரு நிறமாலைவரியும் அவற்றின் (v', v") மதிப்புகளைக் கொண்டு குறிக்கப்பட்டுள்ளது. இந்நிறமாலை வரிகள் v' வரிசை வரிகள் (v' progression lines) என்றழைக்கப்படுகின்றன. ஏனெனில் அடுத்தடுத்துள்ள வரிகளுக்கு v' மதிப்பு ஓரலகு மாற்றத்தைக் கொண்டுள்ளது.




படம். 4.8 அடிப்படை எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலை

(0,0) வரிக்கான அலை எண் மதிப்பைக் காண்போம்.

$$\bar{v}_{0,0} = \left(\varepsilon'_{el} - \varepsilon''_{el}\right) + \frac{1}{2}\bar{v}'_e - \frac{1}{4}x'_e\bar{v}'_e - \frac{1}{2}\bar{v}''_e + \frac{1}{4}x''_e\bar{v}''_e \quad ---(4.16)$$

எனவே v' வரிசை நிறமாலை வரிகளில் ஒரு சில வரிகளின் அலையெண் மதிப்பைச் சோதனை மூலம் அறிவதன் வாயிலாக

மூலக்கூறின் எலக்ட்ரானிய நிலைகளுக்கிடையேயான ஆற்றலை மட்டுமின்றி மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண் மற்றும் இசையிலி மாறிலி ($x_e$) ஆகியவற்றின் மதிப்புகளைத் தாழ் மற்றும் கிளர்ச்சியுறு நிலைகளிலும், கணக்கீட்டின் மூலம் அறியலாம்.

## 4.11. அதிர்வு ஆற்றல் பட்டைகளின் பகுப்பாய்வு - டெஸ்லான்டர்ஸ் அட்டவணை

## (Vibrational analysis of band system – Deslandres table)

இசையிலி அலையியற்றிக்கான ஆற்றல் வரைபடத்தைக் கருதுவோம். அதிர்வு ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு

$$E(v) = \left(v+\frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 \bar{v}_e x_e + \left(v+\frac{1}{2}\right)^3 \bar{v}_e y_e \quad \text{--(4.17)}$$

ஆற்றலின் சிறும மதிப்பைக் கணக்கிட,

$$E(o) = \frac{1}{2}\bar{v}_e - \frac{1}{4}\bar{v}_e x_e + \frac{1}{8}\bar{v}_e y_e \quad \text{--(4.18)}$$

இம்மதிப்பினைச் சுழி என எடுத்துக்கொண்டு மற்ற அதிர்வுக் குவாண்ட எண்களுக்கான ஆற்றலைக் கணக்கிட

$$E_o(v) = v\bar{v}_e - v^2\bar{v}_e x_e - v\bar{v}_e x_e + v^3\bar{v}_e y_e + \frac{3}{2}v^2 y_e \bar{v}_e + \frac{3}{4}v\bar{v}_e y_e + \ldots\ldots$$

$$= v\left(\bar{v}_e - x_e\bar{v}_e + \frac{3}{4}y_e\bar{v}_e + \ldots\right) - v^2\left(x_e\bar{v}_e + \frac{3}{2}y_e\bar{v}_e + \ldots\right) + v^3\left(y_e\bar{v}_e + \ldots\right)$$

$$E_o(v) = v\bar{v}_o - x_o\bar{v}_o v^2 + y_o\bar{v}_o v^3 + \ldots\ldots \quad \text{----(4.19)}$$

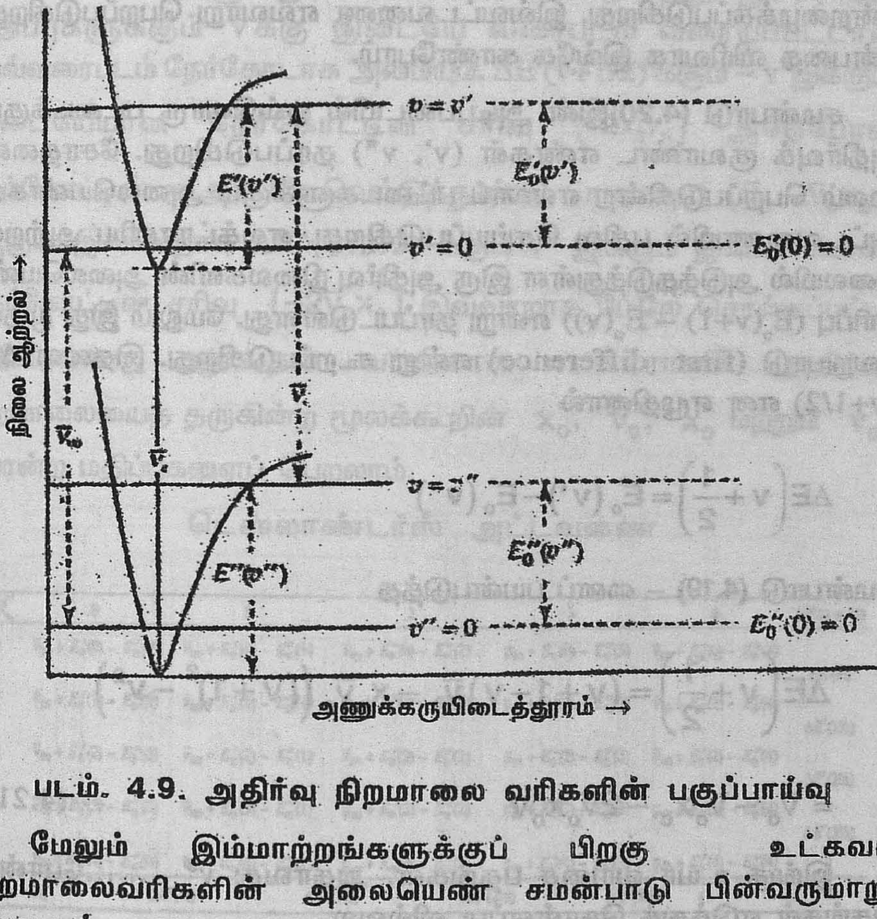
இங்கு

$$\bar{v}_o = \bar{v}_e - x_e\bar{v}_e + \frac{3}{4}y_e\bar{v}_e + \ldots.$$

$$x_o\bar{v}_o = x_e\bar{v}_e - \frac{3}{2}y_e\bar{v}_e + \ldots..$$

$$y_o\bar{v}_o = y_e\bar{v}_e + \ldots...$$

இம்மாற்றங்களுக்குப்பின் மூலக்கூறின் ஆற்றல் வரைபடம் படம் (4.9) இல் தரப்பட்டுள்ளது.




படம். 4.9. அதிர்வு நிறமாலை வரிகளின் பகுப்பாய்வு

மேலும் இம்மாற்றங்களுக்குப் பிறகு உட்கவர் நிறமாலைவரிகளின் அலையெண் சமன்பாடு பின்வருமாறு அமையும்.

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_{oo} + E_o'(v') - E_o''(v'') \qquad \text{----(4.20)}$$

இங்கு $\nu_{oo}$ என்பது (0,0) ஆற்றல் மாற்றத்தின் போது கிடைக்கின்ற நிறமாலைவரியின் அலையெண் மதிப்பாகும்.

காணப்படுகின்ற நிறமாலையிலிருந்து மூலக்கூறின் பண்புகளைப் பற்றிய தகவல்களை அறிய, ஒரு பட்டையிலுள்ள நிறமாலைவரிகளின் (v', v'') மதிப்புகள் முதலில் தெரிந்திருக்க

வேண்டும். எனவே எல்லா பட்டைகளுக்கான (v', v") மதிப்புகள் அட்டவணையில் முறைப்படி வரிசைப்படுத்தப்படுகின்றன. இந்த அட்டவணை தான் டெஸ்லாண்டர்ஸ் அட்டவணை என்றழைக்கப்படுகிறது. இவ்வட்டவணை எவ்வாறு பெறப்படுகிறது என்பதை விரிவாக இங்கே காண்போம்.

சமன்பாடு (4.20)இன் அடிப்படையில் ஒவ்வொரு பட்டைக்கும் அதிர்வுக் குவாண்ட எண்கள் (v', v") தரப்படுகிறது. சோதனை மூலம் பெறப்படுகின்ற எல்லாப் பட்டைகளுக்கும் அலையெண்கள் அட்டவணையில் பதிவு செய்யப்படுகிறது. எலக்ட்ரானிய ஆற்றல் நிலையில் அடுத்தடுத்துள்ள இரு அதிர்வு நிலைகளின் அலையெண் பிரிப்பு ($E_o(v+1) - E_o(v)$) என்று தரப்பட்டுள்ளது. மேலும் இது முதல் வேறுபாடு (first difference) என்று கூறப்படுகிறது. இதனை $\Delta E(v+1/2)$ என எழுதினால்

$$\Delta E\left(v+\frac{1}{2}\right)=E_o(v')-E_o(v'')$$

சமன்பாடு (4.19) – னைப் பயன்படுத்த

$$\Delta E\left(v+\frac{1}{2}\right)=(v+1-v)\bar{v}_o-x_o\bar{v}_o\left((v+1)^2-v^2\right)$$

$$=\bar{v}_o-\bar{v}_o x_o-2\bar{v}_o x_o v \qquad \text{---(4.21)}$$

இங்கு உயர் வரிசை பதங்கள், அதாவது $v^3$ ........போன்ற பதங்கள் எடுத்துக் கொள்ளப்படவில்லை.

அட்டவணையைப் பயன்படுத்தி முதல் வேறுபாடு அலை எண் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். அதாவது அட்டவணையில் அடுத்தடுத்துள்ள வரிசைகளில் ஒரே v" மதிப்புகளின் வேறுபாட்டையோ அல்லது அடுத்தடுத்துள்ள பத்திகளில் ஒரே v' மதிப்புகளின் வேறுபாட்டையோ கணக்கிட்டால் அம்மதிப்பு தான் முதல் வேறுபாடாகும். V' மாறினால் அம்மதிப்பு $\Delta E'$ என்றும் v" மாறினால் அம்மதிப்பு $\Delta E''$ என்றும் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. அட்டவணையில் v மதிப்புகள் 0 முதல் 4 வரை மாற்றமடையும்

பொழுது பெறப்படுகின்ற அலையெண் மதிப்பும் அதேபோல் ΔE (1/2) முதல் ΔE (7/2) வரை மாறுகின்ற மதிப்பும் தரப்பட்டுள்ளன.

ΔE மதிப்புகளுக்குச் சராசரி காணப்படுகிறது. இச்சராசரி மதிப்புகளுக்கும் Vக்கு இடையே வரைபடம் வரையப்பட்டால் அவ்வரைபடம் நேர்கோடாக அமையும். ΔE'(v+1/2) க்கும் – v'இக்கும் இடையேயான நேர்கோட்டின் சரிவு $(-2x_0'v_0')$ அதேபோல் அக்கோட்டின் y அச்சின் வெட்டுத்துண்டு (intercept) $(\bar{v}_0 - \bar{v}_0 x_0)$ ஆகும். இவ்வாறாக ΔE"(v+1/2) க்கும் v" இக்கும் இடையேயான நேர்கோட்டின் சரிவு $(-2\bar{v}_0'' x_0'')$ இவ்வாறாக மேலே சொல்லப்பட்ட மதிப்புகளை அறிவதன் வாயிலாக எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலையைத் தருகின்ற மூலக்கூறின் $x_0'$, $v_0'$, $x_0''$ மற்றும் $v_0''$ போன்ற மதிப்புகளைப் பெறலாம்.

டெஸ்லாண்டர்ஸ் அட்டவணை

| v' \ v'' | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | ΔE'(v + ½) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | $\bar{v}_{00} + E_0'(0) - E_0''(0)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(0) - E_0''(1)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(0) - E_0''(2)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(0) - E_0''(3)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(0) - E_0''(4)$ | ΔE'(½) |
| 1 | $\bar{v}_{00} + E_0'(1) - E_0''(0)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(1) - E_0''(1)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(1) - E_0''(2)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(1) - E_0''(3)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(1) - E_0''(4)$ | ΔE'(1½) |
| 2 | $\bar{v}_{00} + E_0'(2) - E_0''(0)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(2) - E_0''(1)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(2) - E_0''(2)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(2) - E_0''(3)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(2) - E_0''(4)$ | ΔE'(2½) |
| 3 | $\bar{v}_{00} + E_0'(3) - E_0''(0)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(3) - E_0''(1)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(3) - E_0''(2)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(3) - E_0''(3)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(3) - E_0''(4)$ | ΔE'(3½) |
| 4 | $\bar{v}_{00} + E_0'(4) - E_0''(0)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(4) - E_0''(1)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(4) - E_0''(2)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(4) - E_0''(3)$ | $\bar{v}_{00} + E_0'(4) - E_0''(4)$ | ↑ |
| ΔE"(v + ½) | ΔE"(½) | ΔE"(1½) | ΔE"(2½) | ΔE"(3½) | ← | |

இரண்டாம் வேறுபாட்டை (second difference) $\nabla^2 E(v+1)$ என்று எடுத்துக் கொள்வோம். மேலும் இம்மதிப்பு

$$\Delta^2 E(v+1) = \Delta E(v+3/2) - \Delta E(v+1/2) \qquad \text{--- (4.22)}$$

சமன்பாடு (4.21)–இனைப் பயன்படுத்த

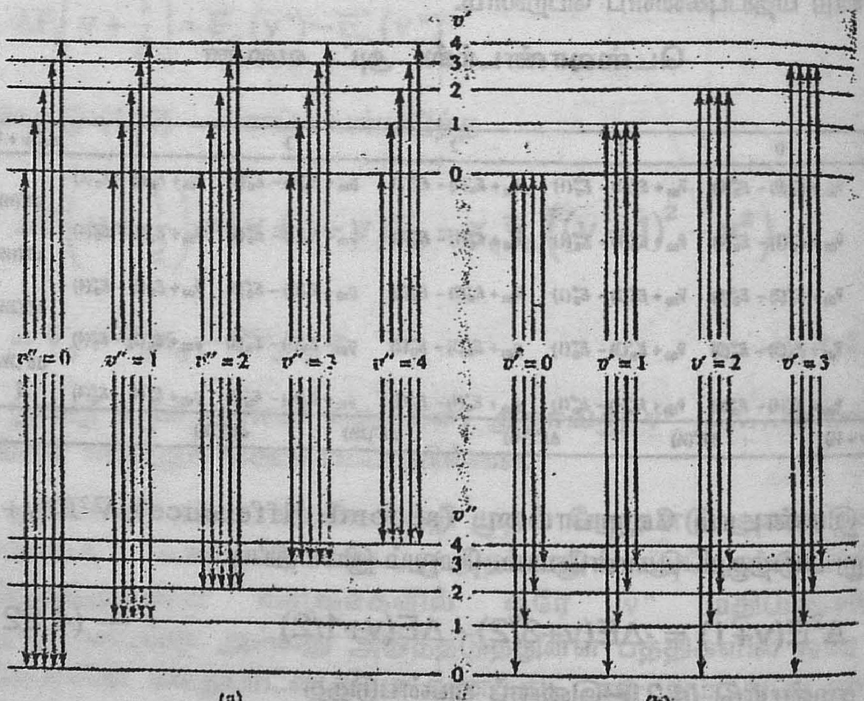
$$\Delta^2 E(v+1) = \left[\bar{v}_o - \bar{v}_o x_o - 2x_o \bar{v}_o (v+1)\right] - \left[\bar{v}_o - \bar{v}_o x_o - 2x_o \bar{v}_o v\right] \qquad \text{---(4.23)}$$

$$= -2x_o \bar{v}_o$$

எனவே தாழ் ஆற்றல் நிலையில் வேறுபாடு $(-2x_o''\bar{v}_o'')$. கிளர்ச்சி நிலையில் இரண்டாம் வேறுபாடு $(-2x_o'\bar{v}_o')$ ஆகும்.

## 4.12. வரிசைகளும், தொடர்களும் (Progressions and sequences)

அதிர்வு ஆற்றலினால் கிடைக்கும் நிறமாலையைப் பகுப்பாய்வு செய்ய முதலில் ஒரே பட்டையில் கிடைக்கின்ற நிற மாலை வரிகளுக்கான (v', v") மதிப்புகள் உறுதி செய்யப்படுகின்றன. ஒரு பத்தியில் உள்ள நிறமாலைப் பட்டையில் அடுத்தடுத்துள்ள நிறமாலை வரிகளின் அலையெண் வேறுபாட்டைப் பார்த்தால் அம்மதிப்பு மாறிலியாக இருப்பதை உணரலாம். இந்நிறமாலை வரிகள் v' வரிசை வரிகள் (v' progression lines) ஆகும்.




படம். 4.10. (a) v' வரிசை நிறமாலை வரிகள்

(b) v" வரிசை நிறமாலை வரிகள்

அதேபோல் ஒரு வரியில் (row) அடுத்தடுத்துள்ள பத்தியில் உள்ள நிறமாலை வரிகளின் அலையெண் வேறுபாடும் மாறிலியாக இருப்பதை உணரலாம். இந்நிறமாலை வரிகள் v" வரிசை வரிகள் (v" progression lines) ஆகும். இதேபோல் அட்டவணையில் குறுக்காக அமைந்துள்ள அடுத்தடுத்துள்ள வரிகளின் அலையெண் மதிப்பினைக் காணும்போது அம்மதிப்புகளில் வேறுபாடு இல்லாததை நாம் அறியலாம். இவ்வாறு குறுக்காக உள்ள நிறமாலை வரிகளின் தொகுப்புத் தொடர்கள் (sequences) என்று அழைக்கப்படுகின்றன. மேலே உள்ள அட்டவணையில் உள்ள தொடர்களின் தொகுப்பு பின்வருமாறு (1) (0,0) (1,1), (2,2), (3,3), (4,4)....... தொடர் (2) (0,1), (1,2), (2,3), (3,4).... (3) (0,2), (1,3), (2,4) .... தொடர்.

## 4.13. அதிர்வு நிறமாலைப் பகுப்பாய்விலிருந்து பெறப்படும் தகவல்கள்

## (Information derived from vibrational analysis)

(i) மூலக்கூறின் இசையிலி மாறிலி ($x_e$) மற்றும் அதிர்வு அதிர்வெண் $\left(\overline{\nu}_e\right)$ போன்ற மதிப்புகளிலிருந்து மூலக்கூறின் அதிர்வுநிலை ஆற்றலை

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\overline{\nu}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e\overline{\nu}_e$$

என்ற சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தி உடனடியாகக் கணக்கிடலாம்.

(ii) $$\overline{\nu}_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\,cm^{-1} \qquad \text{---- (4.24)}$$

என்ற தொடர்பைப் பயன்படுத்தி மூலக்கூறின் விசை மாறிலி k-யின் மதிப்பை அறியலாம். எனவே பிணைப்பின் வலிமையைப் பற்றிய கருத்துத் தெளிவாகும்.

(iii) மோர்ஸ் சார்பு

$$U(r) = D_e\left[1 - e^{(a(r_{eq} - r))}\right]^2 \qquad \text{----(4.25)}$$

மூலக்கூறின் நிலை ஆற்றலையைப் பற்றிய தகவலை அளிக்கிறது. இச்சமன்பாட்டில் உள்ள 'a' என்ற மாறிலியின் மதிப்பு

$$a = \sqrt{\frac{8\pi^2 \mu x_e \bar{v}_e c}{h}} \qquad ---(4.26)$$

என்ற சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது. இதனையும் நாம் கணக்கிடலாம்.

(iv) மூலக்கூறின் பிரிகை ஆற்றல்

$$D_e = \frac{\bar{v}_e}{4x_e} \qquad ---(4.27)$$

என்ற சமன்பாட்டின் படி அமைகிறது. இதனையும் நாம் கணக்கிடலாம். இவ்வாறாக மூலக்கூறினைப் பற்றிய பல தகவல்களை நாம் அடிப்படை அதிர்வு நிறமாலையை ஆய்வு செய்வதன் மூலம் பெறமுடியும்.

## 4.14 எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலைவரிகளின் செறிவு - ப்ரான்க் காண்டன் தத்துவம்

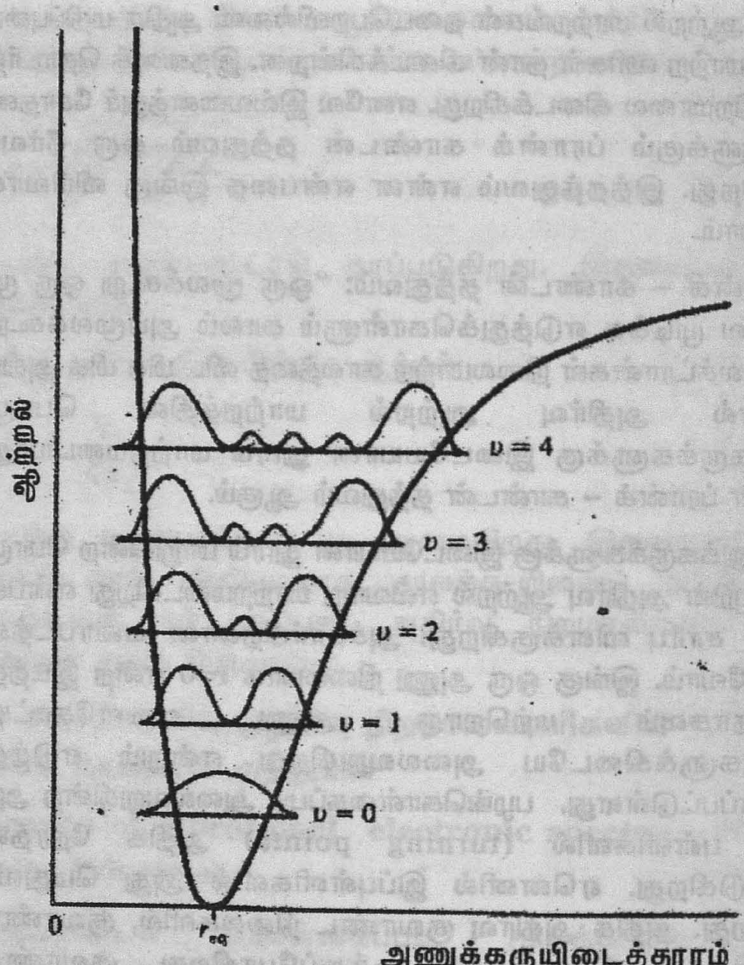
## (Intensity of vibrational electronic spectra – Franck Condon Principle)

குவாண்டக் கொள்கைப்படி, மூலக்கூறில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் நிலை மாறுவதால் கிடைக்கின்ற அதிர்வு நிறமாலையில், அதிர்வுக் குவாண்ட எண்களின் மாறுபாட்டிற்கு எந்தவித நிபந்தனையும் கிடையாது. அதாவது $\Delta v$ எல்லா முழுஎண் மதிப்புகளையும் பெற்றிருக்கலாம். ஆனால் இவ்வாறு கிடைக்கின்ற அதிர்வு நிறமாலையில் உள்ள வரிகளின் செறிவு, ஒரு குறிப்பிட்ட வரிசையை எடுத்துக் கொண்டால் அவ்வரிசையில் உள்ள எல்லா வரிகளுக்கும் சமமாக இருக்கவில்லை. ஒரு சில மூலக்கூறுகளில் (0,0) மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற வரியின் செறிவு பெருமமாக உள்ளது. ஒரு சில மூலக்கூறுகளில் v' மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க வரிசையில் உள்ள வரிகளின் செறிவும் அதிகரித்து ஒரு குறிப்பிட்ட v' மதிப்பிற்கு உச்சத்தைப் பெற்றிருக்கிறது. ஒரு சில மூலக்கூறுகளுக்குக் குறைவான அதிர்வுக் குவாண்ட எண்ணினை

உடைய ஆற்றல் மாற்றங்கள் நடைபெறவில்லை. அதிக மதிப்புடைய ஆற்றல் மாற்ற வரிகள் தான் கிடைக்கின்றன. இதனைத் தொடர்ந்து தொடர்நிறமாலை கிடைக்கிறது. எனவே இவ்வனைத்துச் சோதனை முடிவுகளுக்கும் ப்ரான்க் காண்டன் தத்துவம் ஒரு தீர்வாக அமைகிறது. இத்தத்துவம் என்ன என்பதை இங்கு விரிவாகக் காண்போம்.

ப்ரான்க் – காண்டன் தத்துவம்: "ஒரு மூலக்கூறு ஒரு முழு அதிர்வை முடிக்க எடுத்துக்கொள்ளும் காலம் அம்மூலக்கூறில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் நிலைமாற்ற காலத்தை விட மிக மிக அதிகம் என்பதால் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றத்தின் பொழுது அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் மாற்றமடையாது". இதுதான் ப்ரான்க் – காண்டன் தத்துவம் ஆகும்.

அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் மாறுகின்ற பொழுது மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றல் எவ்வாறு மாற்றமடைகிறது என்பதை மோர்ஸ் சார்பு விளக்குகிறது. அச்சார்பிற்கான வரைபடத்தை நோக்குவோம். இங்கு ஒரு அணு நிலையாக r=0 என்ற இடத்தில் இருப்பதாகவும் மற்றொரு அணு வளைகோட்டின் விளிம்புகளுக்கிடையே அலைவுறுகிறது என்றும் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டுள்ளது. பழங்கொள்கைப்படி அலைவுறுகின்ற அணு திருப்பு புள்ளிகளில் (turning points) அதிக நேரத்தை செலவிடுகிறது. ஏனெனில் இப்புள்ளிகளில் அது மெதுவாக நகருகிறது. அதிக அதிர்வு குவாண்ட நிலைகளில், குவாண்டக் கொள்கையும் இக்கருத்தில் ஒத்துப்போகிறது. குவாண்டக் கொள்கைப்படி v=0 அதிர்வு நிலையில் அணு பெரும்பாலும் சமநிலைப்புள்ளியில் (equilibrium point) இருக்கிறது. ஆனால் v-யின் மதிப்பு அதிகரிக்க அதாவது v=1,2,3..... எனில் அணு இருப்பதற்கான அதிக நிகழ்திறன் எல்லைப் புள்ளிகளில் (extreme position) அதிகமாக உள்ளது v-யின் மிக அதிக மதிப்புகளுக்கு அணு இருப்பதற்கான நிகழ்திறன் மதிப்பு எல்லைப் புள்ளிகளில் மட்டுமே இருக்கிறது. எனவே அதிக அதிர்வு குவாண்ட எண்களில் பழங்கொள்கையும் குவாண்டக் கொள்கையும் ஒத்தாற்போல் அமைகிறது. v-யின் ஒரு சில மதிப்புகளுக்கு அணுவின் இருப்பிடத்திற்கான நிகழ்திறன் பங்கீடு எவ்வாறு இருக்கும் என்பதைக் கீழ்க்காணும் படத்தின் வாயிலாக அறியலாம். (படம்.4.11)



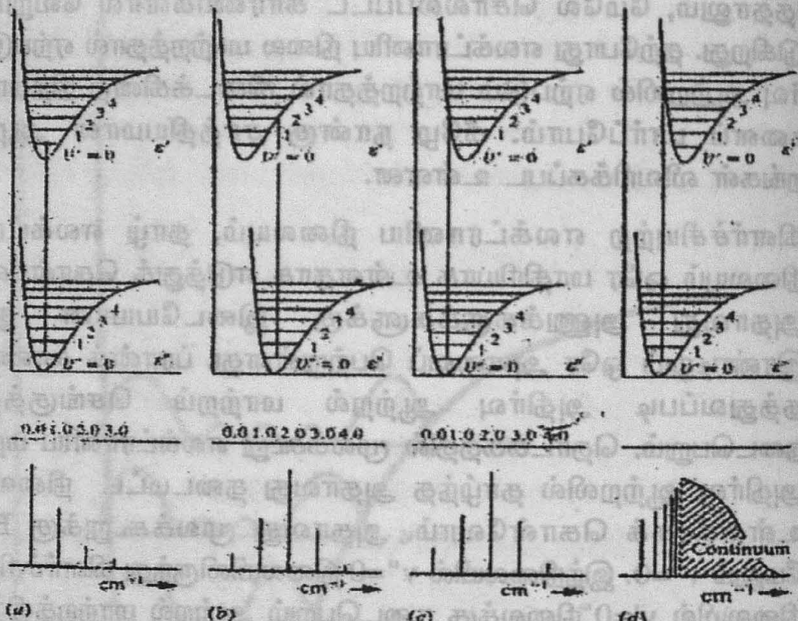

பட". 4.11 குவாண்டக் கொள்கைப்படி ஈரணு மூலக்கூறின் இருப்பிடத்திற்கான நிகழ்திறன் பங்கீடு

ஈரணு மூலக்கூறிற்கான எலக்ட்ரானிய ஆற்றல் நிலைகளைக் கருதுவோம். எல்லா நிலைகளிலும் ஆற்றல் மதிப்பு மோர்ஸ் சார்பால் தரப்பட்டாலும் ஒவ்வொரு நிலையும் மற்ற நிலைகளிலிருந்து மாறுபட்டிருக்கும். ஏனெனில் மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண், சமநிலையில் அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம், மற்றும் பிரிகை ஆற்றல் போன்ற காரணிகள் எல்லா நிலைகளிலும் சமமாக இருப்பதில்லை. ஆற்றல் வளைகோடு ஒரேமாதிரி தோற்றம்

அளித்தாலும், மேலே சொல்லப்பட்ட காரணிகளால் வேறுபாடு ஏற்படுகிறது. தற்போது எலக்ட்ரானிய நிலை மாற்றத்தால் ஏற்படுகிற அதிர்வு ஆற்றலில் ஏற்படும் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற நிறமாலை வரிகளைப் பார்ப்போம். கீழே நான்கு சாத்தியமான ஆற்றல் மாற்றங்கள் விவரிக்கப்பட உள்ளன.

(i) கிளர்ச்சியுற்ற எலக்ட்ரானிய நிலையும், தாழ் எலக்ட்ரான் நிலையும் ஒரே மாதிரியாக உள்ளதாக எடுத்துக் கொள்வோம். அதாவது அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் இரண்டிலும் ஒரே அளவைப் பெற்றுள்ளது. ப்ரான்க் காண்டன் தத்துவப்படி அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றம் செங்குத்தாக நடைபெறும். தொடக்கத்தில் மூலக்கூறு எலக்ட்ரானிய மற்றும் அதிர்வு ஆற்றலில் தாழ்ந்த அதாவது தடைமட்ட நிலையில் உள்ளதாகக் கொள்வோம். அதாவது மூலக்கூறுக்கு E"=0 மேலும் v"=0. இந்நிலையில் v"=0 நிலையிலிருந்து கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் v'=0 நிலைக்கு நடைபெறும் ஆற்றல் மாற்றத்திற்குத் தான் அதிக நிகழ்திறன் உண்டு. எனவே v"=0 நிறமாலை வரிசையில் (0,0) நிறமாலைவரியின் செறிவு தான் மிக அதிகமாக இருக்கும் இதனைப் படம் (4.12)(a) விளக்குகிறது. ஏனைய ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற நிறமாலை வரிகளின் செறிவு v' அதிகரிக்க அதிகரிக்க குறைகிறது. இது வரைபடத்திற்குக் கீழே காட்டப்பட்டுள்ளது.

(ii) தரைமட்ட ஆற்றல் அதாவது தாழ் ஆற்றல் நிலையை விட கிளர்ச்சியுற்ற ஆற்றல் நிலையில் அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் குறைவாக உள்ளதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் v"=0 நிலையிலிருந்து v'=2 என்ற நிலைக்குச் செல்லுகின்ற ஆற்றல் மாற்றத்திற்குத் தான் அதிக நிகழ்திறன் உண்டு. ஏனெனில் செங்குத்து மாற்றம் தான் நடைபெற முடியும். எனவே இந்நிலையில் (2,0) நிறமாலை வரி அதிகச்செறிவைப் பெற்றிருக்கும். இதுவும் ஏனைய ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற வரிகளின் செறிவும் படம் (4.12)(b)-இல் தரப்பட்டுள்ளது.




படம். 4.12 எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலைவரிகளின் செறிவு (ப்ரான்க்கான்டன் தத்துவம்)

(iii) தரைமட்ட ஆற்றல் நிலையை விட கிளர்ச்சியுற்ற ஆற்றல் நிலையில் அணுக்கருக்களுக்கிடையேயான தூரம் அதிகமாக இருப்பதாகக் கொள்வோம். மேலே சொல்லப்பட்டுள்ள கருத்துப்படி இந்நிலைக்கான நிறமாலை அமைப்பும் (ii) வகை நிறமாலை அமைப்பும் ஏறத்தாழ ஒரேமாதிரியாக அமைகிறது. இது படம் (4.12) (c)-இல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

(iv) தரைமட்ட ஆற்றல் நிலையை விடக் கிளர்ச்சியுற்ற ஆற்றல் நிலையில் அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் (iii) வகையை விட இன்னும் அதிகமாக இருப்பதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் v" = 0 என்ற நிலையிலிருந்து அதிக மதிப்பு கொண்ட v' நிலைக்கான மாற்றத்திற்கான சாத்தியக்கூறு தான் அதிகம். இவ்வுயர்ந்த v' மதிப்பில் கிளர்ச்சியுற்ற மூலக்கூறின் ஆற்றல் அதனுடைய பிரிகை ஆற்றலுக்குச் சமமாக இருக்கலாம். எனவே மூலக்கூறுகள் அணுக்களாகப் பிரிபடுகின்றன. மேலும் பிரிபட்ட அணுக்களின் இயக்க ஆற்றல்

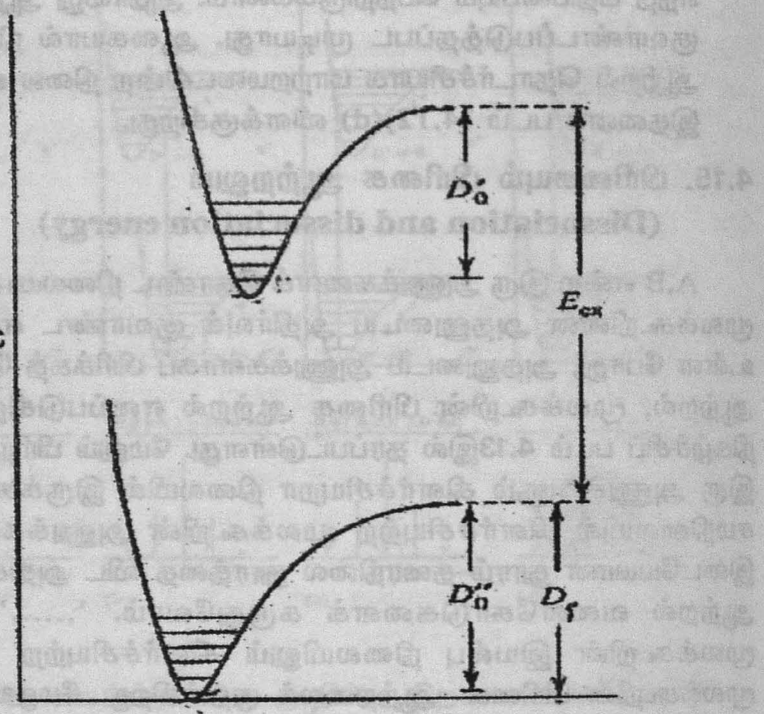
எந்த மதிப்பையும் பெற்றிருக்கலாம். அதாவது ஆற்றல் மாற்றம் குவாண்டப்படுத்தப்பட முடியாது. ஆகையால் நிறமாலையில் ஆற்றல் தொடர்ச்சியாக மாற்றமடைகின்ற நிலை உருவாகிறது. இதனைப் படம் (4.12)(d) விளக்குகிறது.

## 4.15. பிரிகையும் பிரிகை ஆற்றலும் (Dissociation and dissociation energy)

A,B என்ற இரு அணுக்களைக் கொண்ட நிலையாக உள்ள ஒரு மூலக்கூறினை அதனுடைய அதிர்வுக் குவாண்ட எண் சுழியாக உள்ள போது, அதனுடைய அணுக்களாகப் பிரிக்கத் தேவைப்படும் ஆற்றல், மூலக்கூறின் பிரிகை ஆற்றல் எனப்படுகிறது. பிரிகை நிகழ்ச்சிப் படம் 4.13இல் தரப்பட்டுள்ளது. மேலும் பிரிந்த நிலையில் இரு அணுக்களும் கிளர்ச்சியுறா நிலையில் இருக்க வேண்டும். சமநிலையில் கிளர்ச்சியுற்ற மூலக்கூறின் அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் தரைநிலை தூரத்தை விட அதிகமாக உள்ள ஆற்றல் வளைகோடுகளைக் கருதுவோம். '......' கோடுகள் மூலக்கூறின் இயல்பு நிலையிலும் கிளர்ச்சியுற்ற நிலையிலும் மூலக்கூறின் பிரிகை ஆற்றலைக் குறிக்கிறது. மேலும் v=0 என்ற அதிர்வு நிலையிலிருந்து பிரிகை ஆற்றலின் மதிப்பைக் காண அது தாழ்நிலையில் $D_0''$ என்றும் கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் $D_0'$ என்றும் குறிக்கப்பட்டுள்ளது. மேலும் மூலக்கூறின் சுழிப்புள்ளி ஆற்றல் $E_o$ என்றால்

$$D_e = D_o + E_o \qquad \text{---- (4.28)}$$

கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் பிரிதலுக்குப் பின் பிரிகின்ற அணுக்களின் மொத்த ஆற்றல் தரைநிலையில் பிரிதலுக்குப் பின் பிரிகின்ற அணுக்களின் மொத்த ஆற்றலை விட அதிகமாகத் தான் இருக்கும். இம்மதிப்பு $E_{ex}$ என்று குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது. அதாவது $E_{ex}$ பிரிதலுக்குப் பின்னால் பிரிகின்ற இரு அணுக்களின் கிளர்ச்சியுறு ஆற்றலாகவோ அல்லது ஏதாவது ஒரு அணுவின் கிளர்ச்சியுறு ஆற்றலாக அமைகிறது. இரு அணுக்களின் கிளர்ச்சியுறு ஆற்றலாக அமைவது மிகமிக அரிதாகும்.




படம் 4.13 பிரிகை நிகழ்ச்சியை விளக்கும் படம்

மூலக்கூறின் எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலையில் ஏற்கனவே குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது போல் குவாண்டப்படுத்தப்பட்ட ஆற்றல் மாற்றங்கள் மற்றும் குவாண்டப்படுத்தப்படாத தொடர் ஆற்றல் மாற்றங்கள் இரண்டும் நடைபெறுகின்றன. குவாண்டப்படுத்தப்படாத ஆற்றல் மாற்றம் தொடர்ச்சியான நிறமாலையைத் தருகிறது. இந்நிலைதான் மூலக்கூறில் பிரிகை நிகழ்ச்சி நடைபெறும் நிலையைக் குறிக்கிறது.

தாழ் ஆற்றல் நிலையில் பிரிகை ஆற்றல் பிரிகைக்குப் பின் சுழி ஆற்றலுடன் பிரிகின்ற அணுக்களின் நிலையைக் குறிக்கிறது. கிளர்ச்சியுறு நிலையில் பிரிகை ஆற்றல், பிரிகை மற்றும் பிரிந்த அணுவின் கிளர்ச்சி ஆற்றல் இரண்டையும் சேர்ந்தே குறிக்கும். எனவே அதிர்வு நிறமாலையில் தொடர்ச்சி நிறமாலையின் ஆரம்ப ஆற்றல், பிரிகை ஆற்றல் மற்றும் அணுவின் கிளர்ச்சிநிலை ஆற்றல் ஆகிய ஆற்றலின் மொத்தமதிப்பாகும். எனவே

$\bar{v}_{தொடர்ச்சிப்புள்ளி} = D_0'' + E_{ex}$ (தரைநிலை) ---(4.29)

$\bar{v}_{தொடர்ச்சிப்புள்ளி} = D_0' + \bar{v}_{oo}$ (கிளர்ச்சியுற்ற நிலை) ---(4.30)

$\therefore \quad D_0'' = D_0' + \bar{v}_{oo} - E_{ex}$ ---(4.31)

தொடர்ச்சிப்புள்ளி மதிப்பை மூலக்கூறின் எலக்ட்ரானிய நிறமாலையிலிருந்து பெறலாம். $E_{ex}$ மதிப்பு அணுவின் நிறமாலைமதிப்பிலிருந்து பெற முடியும். எனவே இவ்விரு மதிப்புகளும் தெரிந்த நிலையில், மூலக்கூறின் பிரிகை ஆற்றல் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{v}_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \bar{v}_e cm^{-1} \quad \text{--- (4.32)}$$

அடுத்தடுத்துள்ள இரு அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கு இடையேயான ஆற்றல் வேறுபாடு, அதாவது

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \bar{v}_e \left(1 - 2x_e (v+1)\right) cm^{-1} \quad \text{--- (4.33)}$$

பிரிகை நிகழ்வு நடைபெறும் நிலையில் நிறமாலை தொடர்ச்சியாக இருப்பதால் ஆற்றல் வேறுபாடு சுழியாகும். இந்நிலையில் அதிர்வுக் குவாண்ட எண்ணை $v_{max}$ என எடுத்துக்கொண்டால்

$$\bar{v}_e \left(1 - 2x_e (V_{max} + 1)\right) = 0$$

$$2x_e (V_{max} + 1) = 1$$

$$V_{max} = \frac{1}{2x_e} - 1 \quad \text{--- (4.34)}$$

இந்நிலையில் மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றல் பிரிகை ஆற்றலுக்குச் சமமாக இருக்கும்.

$$D_e = \left(V_{max}+\frac{1}{2}\right)\overline{\nu}_e - \left(V_{max}+\frac{1}{2}\right)^2 x_e\overline{\nu}_e$$

$$= \left(\frac{1}{2x_e}-1+\frac{1}{2}\right)\overline{\nu}_e - \left(\frac{1}{2x_e}-\frac{1}{2}\right)^2 x_e\overline{\nu}_e$$

$$= \left(\frac{1}{2x_e}-\frac{1}{2}\right)\overline{\nu}_e - \left(\frac{1}{2x_e}-\frac{1}{2}\right)^2 \overline{\nu}_e x_e$$

$$= \frac{\overline{\nu}_e}{4x_e} - \frac{1}{4}x_e\overline{\nu}_e = \frac{\overline{\nu}_e}{4x_e}$$

$$D_e = \frac{\overline{\nu}_e}{4x_e} \qquad \text{--- (4.35)}$$

அதிர்வு நிறமாலையிலிருந்து பெறப்பட்ட $\overline{\nu}_e$ மற்றும் $x_e$ மதிப்புகளிலிருந்து பிரிகை ஆற்றலின் மதிப்பை உறுதி செய்யலாம்.

## 4.16. எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலையில் தோன்றுகிற சுழற்சி நுண்வரி அமைப்பு

## (Rotational fine structure of Electronic vibration spectra)

மூலக்கூறில் உள்ள எலக்ட்ரான் நிலை மாற்றத்தில் ஏற்படும் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற அதிர்வு நிறமாலையை முன்னர் கண்டோம். அதிக பிரிதிறன் கொண்ட நிறமாலைக் கருவியைப் பயன்படுத்திப் பார்க்கும் பொழுது ஒவ்வோர் அதிர்வு நிறமாலைவரியிலும் மிகவும் அருகில் அமைந்த பல வரிகள் தெரிகின்றன. மேற்சொல்லப்பட்டுள்ள ஆற்றல் மாற்றத்தால் மூலக்கூறின் சுழற்சி ஆற்றலில் மாற்றம் உண்டாகிறது. இதனால் தான் நுண்வரி அமைப்பு கிடைக்கிறது. அடிப்படை எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலையைப் பற்றி ஆய்வு செய்த பொழுது மூலக்கூறின் சுழற்சி ஆற்றலை நாம் எடுத்துக் கொள்ளவில்லை இதனைக் கணக்கில் எடுத்துக் கொண்டால் மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றல்

$$E_{tot} = E_{el} + E_v + E_r \quad \text{--- (4.36)}$$
$$E_r = BJ(J+1) \quad \text{--- (4.37)}$$

மூலக்கூறின் எலக்ட்ரானிய தரைநிலை மற்றும் கிளர்ச்சியுற்ற நிலையைக் கருதுவோம். தரைநிலையில் மொத்த ஆற்றல்

$$E''_{tot} = E''_{el} + E''_v + B''J''(J''+1)$$

கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில்

$$E'_{tot} = E'_{el} + E'_v + B'J'(J'+1)$$

J", J' மூலக்கூறின் சுழற்சி குவாண்ட எண்கள் ஆகும். மொத்த ஆற்றல் மாற்றத்தால் கிடைக்கின்ற நிறமாலை வரிக்கான அலைஎண் மதிப்பு

$$\bar{v} = \left(E'_{el} - E''_{el}\right) + \left(E'_v - E''_v\right) + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1)$$

--- (4.38)

$$\bar{v} = \bar{v}_{v',v''} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1)$$

அணுக்களைப் பிணைக்கின்ற பிணைப்பு அச்சுப் பொறுத்து தரைநிலை மற்றும் கிளர்ச்சியுற்ற நிலைகளில் எலக்ட்ரானின் கோண உந்தம் மாறவில்லை எனில் சுழற்சி ஆற்றல் நிலைமாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி

$\Delta J = \pm 1$ ---(4.39)

எனவே நிறமாலையில் P மற்றும் R கிளை வரிகள் கிடைக்கின்றன ஏனைய நிலைமாற்றத்திற்கு தேர்வு விதி

$\Delta J = 0, \pm 1$ ---(4.40)

J=0 என்ற நிலையிலிருந்து J=0 என்ற நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நிகழவில்லை என்பதும் குறிப்பிடத்தக்கது. அதாவது

$J=0 \rightarrow J=0$ மாற்றம் நடைபெறாது. இத்தேர்வு விதிப்படி நிறமாலையில் P,R கிளைவரிகளுடன் Q கிளை வரியும் சேர்ந்து கிடைக்கும்.

இப்பொழுது ஒவ்வொரு கிளைகளுக்கும் நிறமாலை வரியின் அலையெண்ணின் மதிப்பைக் காணலாம்.

P- கிளை வரிகளுக்கு

$\Delta J = -1$ or $J' - J'' = -1$

$$B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) = B'(J''-1)(J'') - BJ''(J''+1)$$

$$= -(B'+B'')J'' + (B'-B'')J''^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_p = \bar{\nu}_{v'\to v''} - (B'+B'')J'' + (B'-B'')J''^2 \text{ cm}^{-1} \quad \text{---(4.41)}$$

மேலும் $J''=1,2,3......$ ஆகும்

அல்லது

$$\bar{\nu}_p = \bar{\nu}_{v'\to v''} - (B'+B'')(J'+1) + (B'-B'')(J'+1)^2$$

மேலும் $J' = 1,2,3......$ ஆகும்

R- கிளை வரிகளுக்கு

$\Delta J = +1 \quad J' - J'' = 1$

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_{v'\to v''} + (B'+B'')(J''+1) + (B'-B'')(J''+1)^2 \quad \text{---(4.42)}$$

மேலும் $J'' = 0,1,2,....$ ஆகும்.

Q கிளை வரிகளுக்கு

$\Delta J = 0, J'' = J'$

$$\bar{\nu}_Q = \bar{\nu}_{v'\to v''} + (B'-B'')J''^2 + (B'-B'')J'' \text{ cm}^{-1} \quad \text{---(4.43)}$$

மேலும் $J'' = 1,2,3 ....$ ஆகும்.

$J=0$ நிலையிலிருந்து $J'=0$ நிலைக்கு ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெற வாய்ப்பில்லை என்பதால் R மற்றும் Q கிளை வரிகளைக் கொண்ட நிறமாலையில் $\bar{\nu}_{v'\to v''}$ வரி இருக்காது. மேலும் P கிளையிலும் $J''=0$

ஏனில் J'=-1 எனில் ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறும். ஆனால் சுழற்சி குவாண்ட எண் எதிர்குறி மதிப்பைப் பெற வாய்ப்பில்லை. எனவே J"=0 லிருந்து J'=0 க்கு ஆற்றல் மாற்றமும் நடைபெற வாய்ப்பில்லை. ஏனெனில் தேர்வு விதிப்படி நடைபெறாது. எனவே எந்தக் கிளைநிறமாலையாக இருந்தாலும் $\bar{V}_{v'\rightarrow v''}$ வரி இடம்பெற வாய்ப்பில்லை. மேலும் இவ்வதிர்வெண் மதிப்புப் பட்டை தோற்றுவாய் (band origin) மதிப்பு எனப்படுகிறது.

மேலும் P மற்றும் R கிளை நிறமாலை வரிகளின் அதிர்வெண் சமன்பாட்டைக் கீழ்க்காணுமாறு ஒரே சமன்பாடாக எழுதலாம்.

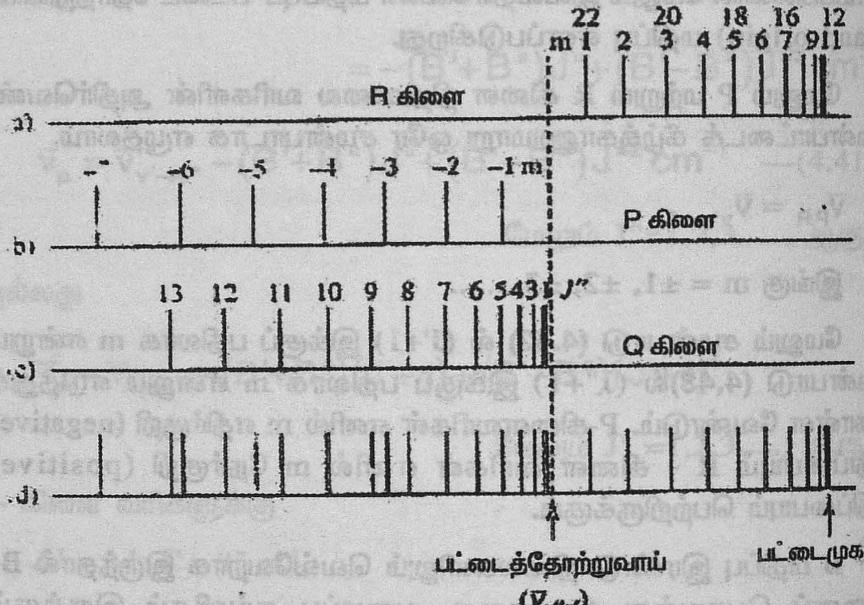
$$\bar{V}_{P,R} = \bar{V}_{v'\rightarrow v''}$$

இங்கு m = ±1, ±2, ±3........

மேலும் சமன்பாடு (4.42) ல் (J'+1) இக்குப் பதிலாக m என்றும் சமன்பாடு (4.43)ல் (J"+1) இக்குப் பதிலாக m என்றும் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். P-கிளைவரிகள் எனில் m எதிர்குறி (negative) மதிப்பையும் R - கிளை வரிகள் எனில் m நேர்குறி (positive) மதிப்பையும் பெற்றிருக்கும்.

B மதிப்பு இரண்டு நிலைகளிலும் வெவ்வேறாக இருந்தால் B-யினைப் பொறுத்து நிறமாலை அமைப்பு எவ்விதம் இருக்கும் என்பதை இங்கே காண்போம். அணுக்கருயிடைத் தூரம் உயர் ஆற்றல் மட்டத்தில் தாழ் ஆற்றல் மட்டத்தை விட அதிகமாக இருக்குமெனில் உயர் ஆற்றல் மட்டத்தில் B மதிப்பு (B') தாழ் ஆற்றல் மட்ட மதிப்பு (B") விட குறைவாக இருக்கும். அதாவது B'<B". இந்நிலையில் P கிளை வரிகள் பட்டைத் தோற்றுவாயிலிருந்து குறைந்த அலையெண் பக்கத்தில் அமைகிறது. மேலும் m மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க நிறமாலை வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளியும் அதிகரிக்கும். அதேபோல் R கிளை வரிகள் பட்டை தோற்றுவாயிலிருந்து அதிக அலையெண் பக்கத்தில் அமைகிறது. மேலும் m மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க நிறமாலை வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளி குறைந்து, நிறமாலைவரிகள் நெருக்கமாகக் காட்சியளிக்கும். R கிளைவரிகள் ஒரு புள்ளியில் மிக மிக நெருக்கமாக அதாவது ஒரே வரியாக காட்சியளிக்கும். இந்தப்

புள்ளி பட்டை முகப்பு (band head) என்றழைக்கப்படுகிறது. Q கிளை வரிகளும் பட்டைத் தோற்றுவாய்க்குக் குறைந்த அலை எண் பக்கத்தில் அமைகின்றன. இடைவெளியும் J" மதிப்பைப் பொறுத்து அதிகரிக்கிறது. இவ்வனைத்துக் கிளைகளையும் உள்ளடக்கிய நிறமாலை படம் (4.14)இல் தரப்பட்டுள்ளது.




**படம் 4.14 எலக்ட்ரானிய நிறமாலையின் சுழற்சி அதிர்வு நுண்வரி அமைப்பு**

அணுக்கருயிடைத் தூரம் உயர் ஆற்றல் மட்டத்தில் தாழ் ஆற்றல் மட்டத்தைவிடக் குறைவாக இருக்குமெனில் B'-யின் மதிப்பு B"-யின் மதிப்பைவிட அதிகமாக இருக்கும். எனவே B'>B". இந்நிலையில் சுழற்சி நுண்வரி அமைப்பு நிறமாலை மேலே சொல்லப்பட்ட தோற்றத்திற்கு நேர்மாறாக அமையும். P கிளை வரிகள் நெருக்கமாக அமைந்து பட்டை முகப்பு நிறமாலையில் சிவப்பு வண்ணத்தில் அமையும். R-கிளை வரிகள் அதிக அலையெண் பக்கத்தில் அமைந்தாலும் வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளி m-இயைப் பொறுத்து அதிகரிக்கும், Q கிளை வரிகள் அதிக அலையெண் பக்கத்தில் அமைகிறது. J" அதிகரிக்க அதிகரிக்க

நிறமாலை வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளியும் அதிகரிக்கும்.

B' = B" எனில் நிறமாலை தூய அதிர்வு சுழற்சி நிறமாலையைப் போன்று இருக்கும்; பட்டை முகப்பைப் பெற்றிருக்காது.

எனவே எலக்ட்ரானிய நிறமாலையைப் பார்த்து அம்மூலக்கூறின் B மதிப்பு எவ்வாறு இருக்கும் என்பதை ஊகிக்க முடியும். மேலும் B-யிலிருந்து எலக்ட்ரானிய நிலையில் அணுக்கருயிடைத் தூரத்தை அளவிட முடியும்.

எளிய மற்றும் வாயு நிலையில் உள்ள மூலக்கூறுகளுக்குத் தான் சுழற்சி நிறமாலைப் பகுத்து உணர முடியும். திரவநிலையில் உள்ள மூலக்கூறுகள் அதிர்வு நிறமாலையைத் தான் தரும்.

# அத்தியாயம் – 5

# அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையியலும் எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையியலும்

## 5.1 ஒத்திசைவு நிகழ்ச்சியும், அதன் உத்திகளும்

இதுவரை நாம் பார்த்த மைக்ரோ அலை, அகச்சிவப்பு, புறஊதா மற்றும் கட்புலன்பகுதி நிறமாலையியல்கள் மூலக்கூறின் கட்டமைப்பு, அதனுள் அமைந்துள்ள பிணைப்பின் தன்மை மற்றும் பிணைப்பு நீளம், பிணைப்புக் கோணம் ஆகியவற்றைப் பற்றிய விவரங்களைத் தெள்ளத் தெளிவாக அறிய பெருந்துணையாக இருந்தன. இருந்தாலும் மூலக்கூறினுள் அமைந்துள்ள எலக்ட்ரான்களின் பங்கீடு பற்றி அறிய மேற்கூறிய நிறமாலையியல்கள் பயன்படுவதில்லை. அதாவது போதுமான தகவல்களைத் தரவில்லை. இந்நிலையில் மூலக்கூறில் உள்ள அணுக்கருக்களை கருவியாக பயன்படுத்தி எலக்ட்ரான்களின் பங்கீட்டைப் பற்றி ஆராய்ந்து அறியலாம். ஏனெனில் ஓர் அணுக்கரு, நிறை, மின்னூட்டம், தற்சுழற்சி மற்றும் உள்ளார்ந்த கோண உந்தம் முதலிய அடிப்படை பண்புகளைப் பெற்றுள்ளது. அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி குவாண்டை எண் I=1/2 எனில் அவ்வணுக்கரு அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையையும் (Nuclear magnetic resonance) I–ன் மதிப்பு ½ யைவிட அதிகமாக, அதாவது I>1/2 எனில் அவ்வணுக்கரு அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையையும் (Nuclear quadrupole resonance) தருகின்றன. ஒத்திசைவு நிறமாலையை அணுக்கருக்கள் எவ்வாறு தருகின்றன என்பதை இனிக் காண்போம்.

## 5.2 காந்த திருப்புத்திறன் பண்பு

அணுக்கரு தற்சுழற்சி இயக்கத்தை மேற்கொள்ளும் பொழுது அதிலுள்ள மின்னூட்டம் கொண்ட புரோட்டான்கள் தற்சுழற்சி இயக்கத்தை மேற்கொள்ளும். மின்னூட்டம் கொண்ட துகள் சுற்றும் பொழுது அதன் சுற்று இயக்கத்தை ஒரு வளைய மின்னோட்டமாகக் (loop current) கருதலாம். ஒரு மூடிய வளையத்தில் I-மதிப்பு

கொண்ட மின்னூட்டம் பாயும் பொழுது அந்த வளையத்தின் மையத்தில் காந்தப்புலம் உருவாகும். எனவே ஒவ்வோர் அணுக்கருவையும் ஒரு சிறிய காந்தமாகக் கருதலாம். இவ்வணுக்கரு காந்தம் காந்த மின் இருமுனை திருப்புத்திறனைத் தருகிறது. அணுக்கருவின் இந்த அடிப்படைப் பண்பே அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையைத் தருகிறது.

அணுக்கருவில் உள்ள புரோட்டானின் நிறையை $m_p$ எனவும், அதன் மின்னூட்ட மதிப்பை e- எனவும், தற்சுழற்சி இயக்க அதிர்வெண் மதிப்பை ω எனவும் கொள்வோம்.

காந்த மின் இருமுனைத் திருப்புத்திறன் மதிப்பை $\mu_I$ எனக் கொண்டால்

$$\mu_I = g_N \frac{e\hbar}{2m_p}\sqrt{I(I+1)} \qquad \text{---(5.1)}$$

I – அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்.

$g_N$ – அணுக்கருவிற்கான g- காரணியின் மதிப்பு

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ஆகும். இந்நிலையில் இவ்வணுக்கரு சீரான காந்தப்புலம் ஒன்றில் வைக்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். மேலும் அணுக்கரு காந்தம் வெளிகாந்தப்புலத்தின் திசைக்கு θ – கோணத்தில் முனைவு கொண்டுள்ளதாகக் கொள்வோம். வெளிக்காந்தப்புலம் அணுக்கரு காந்தத்தை அதன் திசைக்கு திருப்ப முயற்சிக்கும். ஆனால் அணுக்கருவின் சுழற்சி சடத்துவப் பண்பு (rotational inertia) இத்திருப்பத்தை எதிர்க்கும். எனவே முடிவாக அணுக்கரு காந்தம் வெளிப்புலத்தின் திசையை அச்சாகக் கொண்டு லார்மரின் அச்சுச் சுழற்சி (precessional) இயக்கத்தை மேற்கொள்ளும் இவ்வச்சுச்சுழற்சி இயக்கத்தின் கோண அதிர்வெண்

$$\omega = \gamma H \qquad \text{---(5.2)}$$

இங்கு $\gamma$ என்பது காந்த இருமுனை திருப்புத்திறனுக்கும் கோண உந்தத்திற்கும் இடையேயான தகவைக் குறிக்கிறது. அதாவது

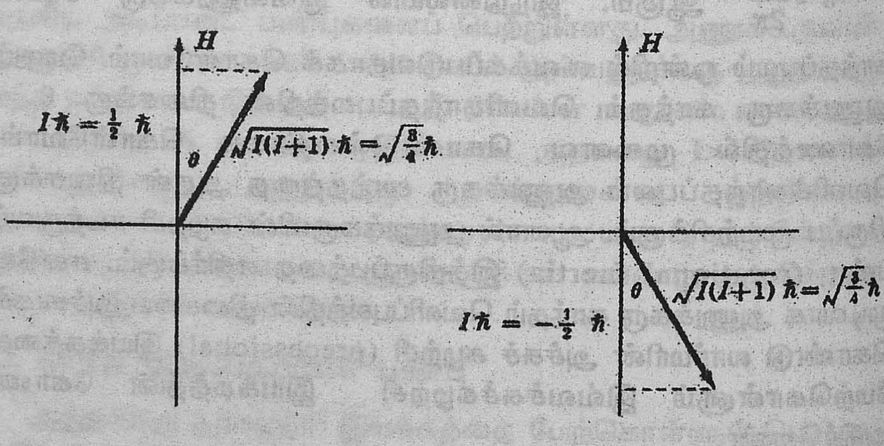
$$\gamma = \frac{\text{காந்த இருமுனை திருப்புத்திறன்}}{\text{கோண உந்தம்}}$$

$$= \frac{\mu_I}{\sqrt{I(I+1)}\hbar} = g_N \frac{e\hbar}{2m_p} \qquad \text{---(5.3)}$$

மேலும் இவ்விளைவினால் அணுக்கருவின் ஆற்றல் மாறுகிறது. அணுக்கருவின் புதிய ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு,

$$E = -\mu_I H \cos\theta \qquad \text{--- (5.4)}$$

பழங்கொள்கைப்படி அணுக்காந்தம் வெளிகாந்தப் புலத்தைப் பொறுத்து எப்படி வேண்டுமானாலும் முனைவு கொள்ளலாம். அதாவது 'θ' எந்த மதிப்பை வேண்டுமானாலும் பெற்றிருக்கலாம். எனவே அணுக்கருவின் ஆற்றல் தொடர்ச்சியாக மாற்றமடையும் மதிப்பை கொண்டிருக்கும். ஆனால் குவாண்டக் கொள்கைப்படி அணுக்கரு காந்தம் வரையறுக்கப்பட்ட ஒரு சில திசைகளில் தான் முனைவு கொள்ள முடியும் என்பதால் 'θ' குறிப்பிட்ட சில மதிப்புகளைத் தான் பெற முடியும். எனவே அணுக்கருவின் ஆற்றலும் குறிப்பிட்ட சில மதிப்புகளை மட்டும் தான் பெற்றிருக்கும்.




படம் 5.1. அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி குவாண்ட எண் வெக்டர் மற்றும் வெளி காந்தப் புலத்தின் திசையில் அதன் கூறு

$$E = -g_N \frac{e\hbar}{2m_p}\sqrt{I(I+1)}.H\cos\theta$$

$$= -g_N \frac{e\hbar}{2m_p} HI\cos\theta$$

$$= -g_N \frac{e\hbar}{2m_p} H\ M_I \qquad [\because M_I = I\cos\theta]$$

$$E = -g_N\beta_N H\ M_I \qquad ---(5.5)$$

இங்கு $\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ இது அணுக்கரு மாக்னெட்டான் (nuclear magneton) என அழைக்கப்படுகிறது.

இப்பொழுது I=1/2 என்ற மதிப்பைக் கொண்ட அணுக்கருவைக் கருதுவோம். குவாண்டம் எந்திரவியல் படி $M_I$-க்கு இரண்டு அனுமதிக்கப்பட்ட மதிப்புகள் தான் உண்டு (i) $M_I=+1/2$ (ii) $M_I=-1/2$ எனவே 'θ' விற்கு $35^0 15'$ அல்லது $144^0 15'$ என்ற இரு மதிப்புகள் தான் இருக்க முடியும்.

$M_I = ½$ எனில்

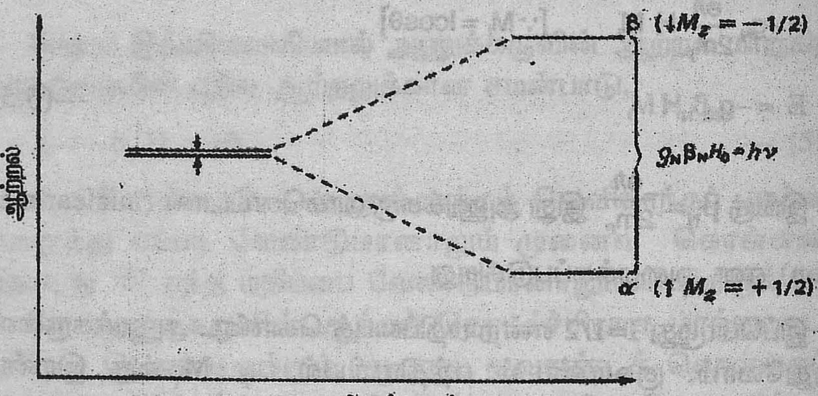
$E_{+1/2} = -\frac{1}{2} g_N\beta_N H$ என்ற மதிப்பும்

$M_I = -\frac{1}{2}$ எனில்

$E_{-1/2} = \frac{1}{2} g_N\beta_N H$ என்ற மதிப்பும் கிடைக்கும்.

$E_{+1/2}$ என்ற தாழ்ந்த ஆற்றல் அணுக்கருக்காந்தம் காந்தப்புலத்தின் திசையில் ஒத்து இருப்பதையும் $E_{-1/2}$ என்ற உயர்ந்த ஆற்றல் அணுக்கருக்காந்தம் காந்தப்புலத்திற்கு எதிர்திசையில் இருப்பதையும் காட்டுகிறது. எனவே காந்தப்புலம் செயல்படாத பொழுது அணுக்கரு பெற்றிருந்த ஆற்றல்மதிப்புக் காந்தப்புலத்தின் விளைவால் இருகூறுகளாக பிரிகிறது. அணுக்கருக்காந்தம் என்ற பண்பு அணுக்கருவில் உள்ள புரோட்டான்களால் தரப்படுகிறது

என்பதால் புரோட்டான் காந்த ஒத்திசைவு (Proton magnetic resonance) என்றும் இந்நிகழ்ச்சி அழைக்கப்படுகிறது. இப்பொழுது இவ்விரு ஆற்றல் மதிப்புகளுக்கு இடையேயான வேறுபாட்டை ($\Delta E$) க் கணக்கிடுவோம்.




படம் 5.2 வெளி காந்தப்புலத்தில் அணுக்கருவின் ஆற்றல் மட்டங்கள்

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{+1/2} = g_N\beta_N . H \quad \text{--- (5.6)}$$

தற்பொழுது $\Delta E = g_N\beta_N . H$ என்ற ஆற்றல் மதிப்பைக் கொண்ட மின்காந்த கதிர்வீச்சு அணுக்கருவிற்குள் செலுத்தப்பட்டால் அணுக்கருவிற்கும் கதிர்வீச்சிற்கும் இடையே வலிமையான இடைவினை ஏற்பட்டு அணுகாந்தம் அவ்வாற்றலை உட்கவரும். அதாவது ஆற்றலை உட்கவருகின்ற தாழ் ஆற்றல் மட்ட நிலையுள்ள அணுக்கருக்கள் உயர் ஆற்றல் மட்ட நிலைக்கு மாற்றம் அடைகின்றன. இதைத் தான் ஒத்திசைவு என்கிறோம். எனவே I=1/2 என்ற மதிப்புக் கொண்ட அணுக்கருவிற்கான ஒத்திசைவு நிபந்தனை.

$$\Delta E = h\nu = g_N\beta_N . H \quad \text{--- (5.7}$$

## 5.3 பிரிக்கப்பட்ட ஆற்றல் மட்டங்களில் அணுக்கருக்களின் தொகை

அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை தேவைப்படுகின்ற சேர்மத்தை எடுத்துக் கொள்வோமானால் அதில் கணக்கற்ற அணுக்கருக்கள் இருக்கும். மேலும் வெளி காந்தபுலத்தில் வைக்கப்படும் பொழுது ஒரு சில அணுக்கருக்கள் தாழ் ஆற்றல் மட்டத்திலும் ஒரு சில உயர் ஆற்றல் மட்டத்திலும் இருக்கும். எனவே இவ்விரு ஆற்றல் மட்டங்களிலும் உள்ள அணுக்கருக்களின் தொகையை $n_{+1/2}$ மற்றும் $n_{-1/2}$ எனக் கொள்வோமேயானால் இவற்றுற்கிடையேயான தகவு போல்ட்ஸ் மேன் பங்கீட்டின் படி கீழ்கண்டவாறு அமையும்.

$$\frac{n_{1/2}}{n_{-1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \qquad \text{--- (5.8)}$$

k- என்பது போல்ட்ஸ்மேன் மாறிலி, T என்பது சேர்மத்தின் தனி வெப்பநிலையாகும். அறை வெப்பநிலையில் அணுக்கருக்களுக்கு இம்மதிப்பை கணக்கிடுவோம்.

$T = 300^0K$

$\Delta E = 4x10^{-26}J$ (H-ன் மதிப்பு 1.4092T எனில்)

$k = 1.38x10^{-23}\ JK^{-1}$

எனவே

$$\frac{n_{1/2}}{n_{-1/2}} = \exp\left(-\frac{4x10^{-26}}{4.2x15^{21}}\right)$$

$= 1 - 1x10^{-5}$

$\approx 1$ (ஏறக்குறைய)

எனவே இரு ஆற்றல் மட்டங்களும் ஒரே அளவில் அணுக்கருக்களைப் பெற்றுள்ளன என்பது தெரியவருகிறது. அதாவது மில்லியன் ($10^6$) அணுக்கருக்கள் சேர்மத்தில் இருக்கும் எனில் தாழ்ஆற்றல் மட்டத்தில் உயர்ஆற்றல் மட்டத்தில் உள்ளதைவிடப் பத்து (10) அணுக்கருக்கள் அதிகமாக இருக்கும்.

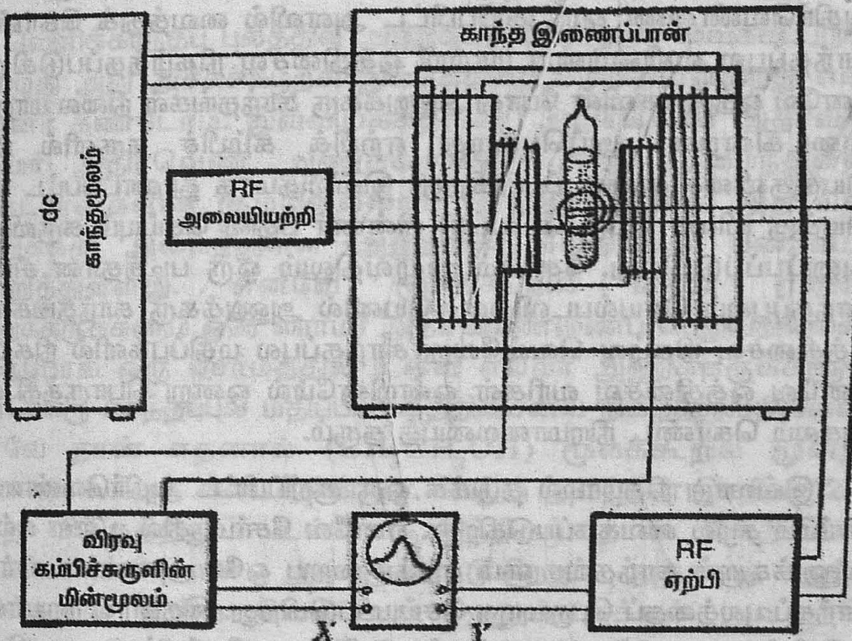
## 5.4 சோதனை உத்திகள்

அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையியல் சோதனைக்குரிய சேர்மம், எவ்வளவு மின்காந்த ஆற்றலை உட்கவருகிறது என்பதை ஆய்வு செய்வதாகும். எனவே கண்டறி உணர்வு நுட்பத்தை அதிகரிக்கத் தாழ்ஆற்றல் மட்ட நிலையில் அணுக்கருக்கள் அதிக அளவில் இருக்க வேண்டும். சேர்மத்தின் வெப்பநிலையைக் குறைப்பதன் மூலமாக அல்லது வெளிக் காந்தப்புலத்தின் வலிமையை அதிகரிப்பதன் வாயிலாக தாழ்ஆற்றல் மட்டநிலையில் அதிகஅளவு அணுக்கருக்களைப் பெற முடியும். நடைமுறையில் இவ்விரு மதிப்புகளையும் மாற்றுவதில் சில வரம்புகள் உள்ளன.

அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலைமானியில் கீழ் சொல்லப்படுகின்ற முக்கிய பாகங்கள் உள்ளன.

1. ரேடியோ அதிர்வெண் ஆற்றலைத் தருகின்ற ஆற்றல் மூலம்.
2. சேர்மம் வெளிவிடுகின்ற மின்னழுத்தத்தை பெற்றுக் கொள்ளும் ஏற்பி கம்பிச்சுருள்.
3. நேர்திசை காந்தப்புலம் மற்றும்
4. நிறமாலையைப் பதிவு செய்யும் கருவி அல்லது ஆசிலோஸ்கோப்.

இக்கருவிகள் அனைத்தும் அமைக்கப்பட்டுள்ள விதத்தை படம் 5.3 விளக்குகிறது.

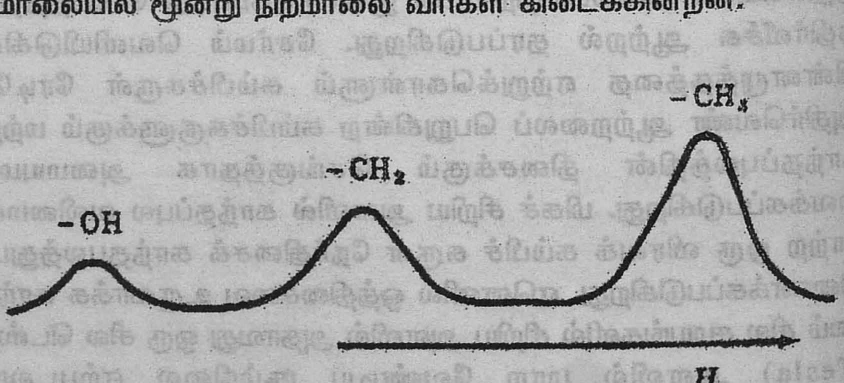



படம். 5.3. அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை வரைவி

அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை தேவைப்படுகின்ற சேர்மம் வலிமை வாய்ந்த காந்த துருவங்களுக்கு இடையே வைக்கப்படுகிறது. சேர்மத்தைச் சுற்றியுள்ள கம்பிச் சுருள் ரேடியோ அதிர்வெண் அலையியற்றியுடன் இணைக்கப்பட்டு சேர்மத்திற்குக் கதிர்வீச்சு ஆற்றல் தரப்படுகிறது. சேர்மம் வெளியிடுகின்ற மின்னழுத்தத்தை ஏற்றுக்கொள்ளும் கம்பிச்சுருள் ரேடியோ அதிர்வெண் ஆற்றலைப் பெறுகின்ற கம்பிச்சுருளுக்கும் மற்றும் காந்தப்புலத்தின் திசைக்கும் செங்குத்தாக அமையுமாறு வைக்கப்படுகிறது. மிகச் சிறிய அளவில் காந்தப்புல வலிமையை மாற்ற ஒரு விரவுக் கம்பிச் சுருள் நேர்திசைக் காந்தபுலத்துடன் இணைக்கப்படுகிறது. ஏனெனில் ஒத்திசைவை உருவாக்க காந்தப் புலம் சில சமயங்களில் சிறிய அளவில் அதாவது ஒரு சில டெஸ்லா (Tesla) அளவில் மாற வேண்டிய சூழ்நிலை ஏற்படலாம். அச்சமயங்களில் விரவுக் கம்பிச் சுருளில் செல்லுகின்ற மின்னோட்ட அளவை மாற்றித் தேவையான காந்தப்புல மதிப்பைப் பெறலாம்.

சோதனையில் ரேடியோ அதிர்வெண் ஆற்றலின் அதிர்வெண்ணை ஒரு குறிப்பிட்ட அளவில் வைத்துக் கொண்டு காந்தப்புல வலிமையை மாற்றி ஒத்திசைவு நிகழ்த்தப்படுகிறது. எனவே ஒத்திசைவின் போது அணுக்கரு காந்தங்கள் நிலை மாற்றம் அடைகின்றன. அப்பொழுது எற்பிக் கம்பிச் சுருளில் மின் இயக்குவிசை தூண்டப்படுகிறது. இவ்விதமாக தூண்டப்பட்ட மின் இயக்கு விசை பெருக்கப்பட்டு பின்னர் பதிவு செய்யும் கருவிக்கு அனுப்பப்படுகிறது. சேர்மம் முழுவதிலும் ஒரு படித்தான சீரான காந்தப்புலம் செயல்படவில்லையெனில் அணுக்கரு காந்தங்களில் ஒத்திசைவு நிகழ்வு வெவ்வேறு காந்தப்புல மதிப்புகளில் நிகழும். எனவே ஒத்திசைவு வரிகள் ஒன்றின்மேல் ஒன்று பொருத்தி வரி அகலம் கொண்ட நிறமாலையைத் தரும்.

இவ்வாறு நிகழாமல் தடுக்க ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் சேர்மம் சுழல வைக்கப்படுகிறது. எனவே சேர்மத்தில் உள்ள எல்லா அணுக்கருக் காந்தங்களும் ஏறக்குறைய ஒரே அளவான சராசரி காந்தப் புலத்தைப் பெறுமாறு செய்யப்படுகிறது. இதனால் நிறமாலை வரியின் அகலம் குறைக்கப்படுகிறது. சேர்மம் சுழலுகின்ற அதிர்வெண் மதிப்புக் காந்தப்புல ஏற்ற இறக்க வீதத்திற்குத் தகுந்தவாறு இருக்க வேண்டும். இங்ஙனம் நிகழ்த்தப்பட்ட சோதனையில் எத்தனால் ($CH_3CH_2OH$) மூலக்கூறிற்கு மூன்று காந்தப்புல மதிப்புகளில் ஒத்திசைவு நிகழ்வு நடைபெறுகிறது. எனவே எத்தனால் மூலக்கூறிற்கான அணுக்கரு காந்த ஒத்திசை நிறமாலையில் மூன்று நிறமாலை வரிகள் கிடைக்கின்றன.




படம். 5.4. குறைந்த பிரிதிறன் கொண்ட நிறமாலைமானியில் பதிவு செய்யப்பட்ட எத்தனால் மூலக்கூறின் NMR நிறமாலை

## 5.5 வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி (chemical shift)

வெளிக்காந்தப் புலத்தில் அணுக்கருக் காந்தம் வைக்கப்படும்பொழுது அது அச்சுச்சுழற்சி இயக்கத்தை மேற்கொள்கிறது என முன்னர் கண்டோம். இவ்வியக்கத்தின் அதிர்வெண் அதாவது லார்மர் அதிர்வெண் அணுக்கருவைச் சுற்றி அமைந்துள்ள எலக்ட்ரான்களின் சூழ்நிலையைப் பொறுத்துள்ளது. அதாவது அணுக்கரு அமைந்துள்ள அணுவின் வேதியியல் பண்பைப் பொறுத்துள்ளது. எனவே மூலக்கூறில் உள்ள எல்லா அணுக்கருக்களும் ஒரே லார்மர் அதிர்வெண்ணைப் பெறுவதில்லை. அதேபோல ஒரு சேர்மத்தில் உள்ள எல்லா அணுக்கருக்களும் ஒரேயொரு காந்தப்புல மதிப்பில் ஒத்திசைவை நிகழ்த்துவதில்லை. எனவே தான் எதனால் ($CH_3CH_2OH$) மூலக்கூறில் மூன்று நிறமாலை வரிகள் கிடைக்கின்றன. மேலும் அவற்றின் செறிவு 1:2:3 என்ற விகிதத்திலும் உள்ளன. இந்நிகழ்வுதான் வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி என அழைக்கப்படுகிறது. அதாவது ஒரே மூலக்கூறில் உள்ள வெவ்வேறு அணுக்கருக்கள் அவற்றின் வெவ்வேறு வேதியியல் சூழ்நிலைக்கு ஏற்ப வெவ்வேறு காந்தப்புல மதிப்புகளில் ஒத்திசைவை மேற்கொள்வதை வேதியியல் இடப்பெயர்வு என்கிறோம்.

மேலும் இவ்வேதியியல் இடப்பெயர்வு ஓர் அணுக்கருவிற்குப் பதிவு செய்யப்படுகின்ற காந்தப்புல வலிமையைப் பொறுத்து அமைகிறது. மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட அணுக்கரு அதனைச் சூழ்ந்துள்ள எலக்ட்ரான்களால் வெளிக்காந்தப் புலத்திலிருந்து மறைக்கப்படுவதால் அதாவது வெளிக் காந்தப்புலம் முழுவதும் அவ்வணுக்கரு மீது முழுவதுமாகச் செயல்படாமல் தடுக்கப்படுவதால் இவ்வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி நடைபெறுகிறது. அணுக்கருவைச் சூழ்ந்துள்ள எலக்ட்ரான்களும் தற்சுழற்சி இயக்கத்தை மேற்கொள்வதாலும் மேலும் எலக்ட்ரான்களுக்கு மின்னூட்டம் உள்ளது என்பதாலும் அணுக்கருவைச் சுற்றி தூண்டு காந்தப்புலம் (induced field) உருவாகிறது. சில சூழ்நிலைகளில் இந்த உள்காந்தப்புலம் வெளிப்புலத்தின் திசையிலும், மேலும் சில சூழ்நிலைகளில் வெளிக் காந்தப்புலத்தின் திசைக்கு எதிர்திசையிலும் அமைகிறது. எனவே அணுக்கருவின் மீது செயல்படும் நிகர காந்தப்புலம் $H_{eff}$ எனில்

$$H_{eff}=H(1-\sigma) \quad --- (5.9)$$

H – என்பது வெளிக் காந்தப்புலத்தின் வலிமை

σ - என்பது தடுப்பு மாறிலி ஆகும்.

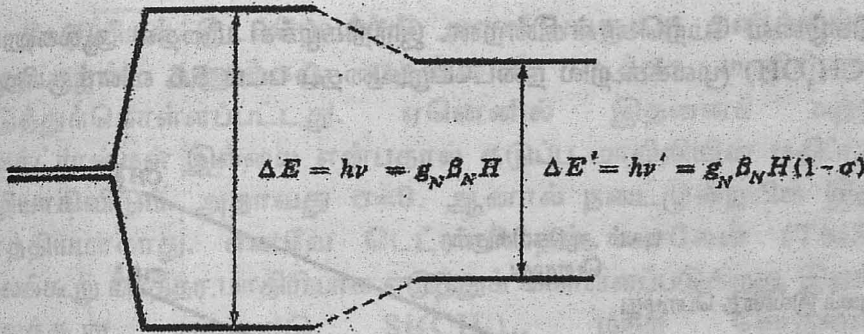
மூலக்கூறுகளுக்கு வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி அதிர்வெண் அலகிலே அளவிடப்படுகிறது. புலத்தைச் சார்ந்திராத பரிமாணமற்ற அளவினால் இவ்வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி அளக்கப்படுகிறது. இதற்கான சமன்பாடு

$$\text{வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி (ppm)} = \frac{\text{வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி (Hz)}\times 10^6}{\text{பதிவு செய்யப்பட்ட அதிர்வெண்}} \quad —— (5.10)$$

60 MHz அதிர்வெண்ணில் மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு குறிப்பிட்ட அணுக்கருவின் வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி அதிர்வெண்ணை 90Hz என்க. இது 100MHz அதிர்வெண்ணில் அளக்கப்பட்ட வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி அதிர்வெண் 150Hzக்கு சமம்.

$$\frac{90\times10^6}{60\times10^6}=\frac{150\times10^6}{100\times10^6}=1.5 \text{ ppm} \quad \text{(மில்லியனில் ஒரு பங்கு)}$$

எலக்ட்ரான்களால் சூழப்படாத அணுக்கருவிலும் அதே அணுக்கருவைச்சுற்றி எலக்ட்ரான்கள் சூழ்ந்துள்ள நிலையிலும் ஒத்திசைவு மாறுபடுகிறது. இதனைக் கீழ்க்காணும் படம் (படம் 5.5) விளக்குகிறது.




படம். 5.5 எலக்ட்ரான்களின் அமைப்பால் மாற்றியமைக்கப்பட்ட அணுக்கருவின் ஆற்றல் வரைபடம்

$H_{eff} = H(1-\sigma)$ என்பதால்

$$\Delta E = g_N \beta_N (1-\sigma) H$$

அல்லது

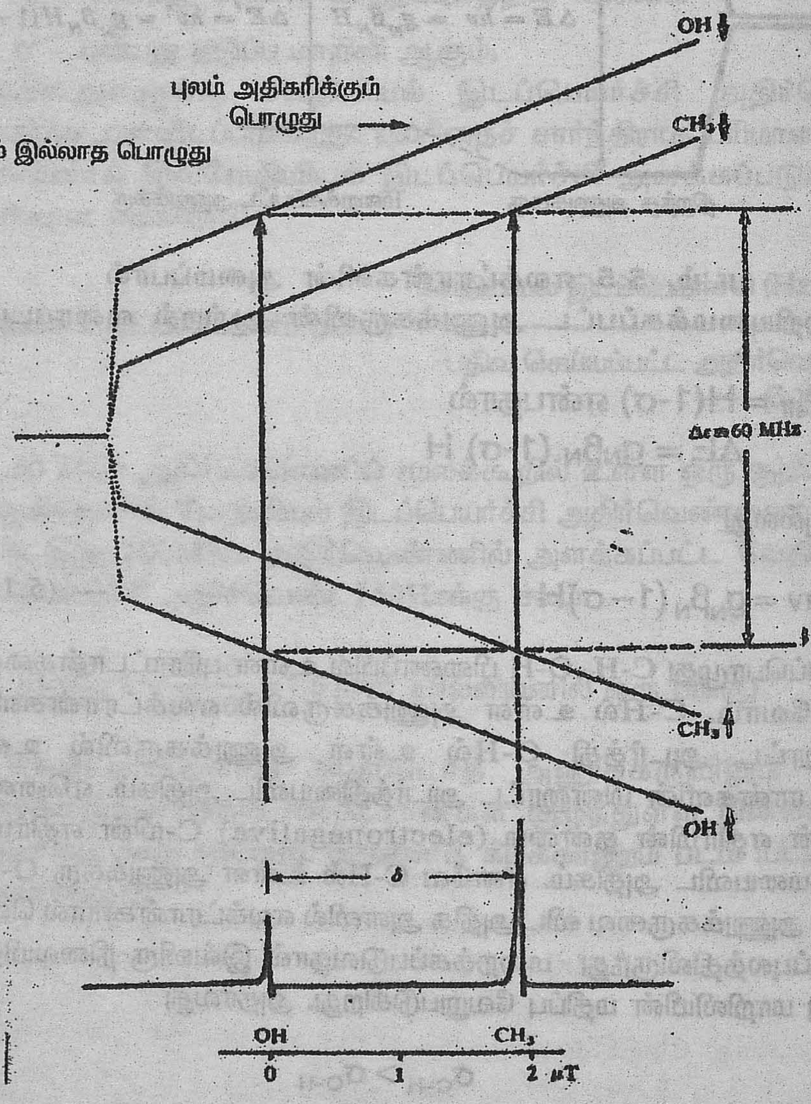
$$h\nu = g_N \beta_N (1-\sigma) H \quad \text{--- (5.11)}$$

இப்பொழுது C-H, O-H பிணைப்பில் உள்ள புரோட்டான்களைக் கருதுவோம். C-Hல் உள்ள அணுக்கருவில் எலக்ட்ரான்களின் மின்னூட்ட அடர்த்தி O-Hல் உள்ள அணுக்கருவில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் மின்னூட்ட அடர்த்தியைவிட அதிகம். ஏனெனில் O-வின் எதிர்மின் தன்மை (electronegative) C-யின் எதிர்மின் தன்மையைவிட அதிகம். எனவே C-Hல் உள்ள அணுக்கரு O-Hல் உள்ள அணுக்கருவை விட அதிக அளவில் எலக்ட்ரான்களால் வெளி காந்தப்புலத்திலிருந்து மறைக்கப்படுவதால் இவ்விரு நிலையிலும் தடுப்பு மாறிலியின் மதிப்பு வேறுபடுகிறது. அதாவது

$$\sigma_{C-H} > \sigma_{O-H}$$

எனவே வெளிக்காந்தப்புலம் படிபடியாக உயர்த்தப்படும் நிலையில் O-H பிணைப்பில் உள்ள அணுக்கரு முதலிலும் C-H பிணைப்பில் உள்ள அணுக்கரு அதன் பின்னரும் ஒத்திசைவு

நிகழ்வை மேற்கொள்கின்றன. இந்நிகழ்ச்சி மீதைல் ஆல்கஹால் ($CH_3OH$) மூலக்கூறில் நடைபெறுவதைப் படம் 5.6 விளக்குகிறது.




படம்.5.6. மீதைல் ஆல்கஹால் மூலக்கூறின் OH-ஹைட்ரஜன் மற்றும் $CH_3$ – ஹைட்ரஜன் ஆற்றல் மட்டங்களில் செயல்படும் காந்தப்புலம்.

வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி அளவீடுகளுக்கு தனித்துள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கரு முதன்மைப் படித்தர மாதிரியாக எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டது. ஏனெனில் இதனைச் சுற்றி எலக்ட்ரான்கள் இல்லை என்பதால் தடுப்பு மாறிலியின் மதிப்புச் சுழியாகிவிடும். அதாவது σ=0. ஆனால் நடைமுறையில் இது சாத்தியமாகாது. எனவே டெட்ராமீதைல் சைலேன் (TMS) மூலக்கூறு படித்தர மாதிரியாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $Si(CH_3)_4$. மற்ற சோதனை மூலக்கூறுகளுக்கான வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி TMS மூலக்கூறை அடிப்படையாகக் கொண்டு அளவிடப்படுகிறது. இந்நிலையில் வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சிக்கான சமன்பாடு

$$\delta = \frac{H\ (\text{சோதனைக்குரிய மூலக்கூறு}) - H\ (\text{மாதிரி})}{H\ (\text{மாதிரி})} \times 10^6 PPm \quad \text{--(5.12)}$$

TMS-யை மாதிரியாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதற்கான காரணங்கள் பின்வருமாறு.

(i) TMS-க்கான ஒத்திசைவு வரி கூர்மையாகவும் செறிவுமிக்கதாகவும் இருக்கிறது. ஏனெனில் இம்மூலக்கூறில் பன்னிரண்டு சமான அணுக்கருக்கள் இருக்கின்றன. அவை அனைத்தும் ஒரே வேதியியல் சூழலில் அமைந்துள்ளன.

(ii) மற்ற கரிம மூலக்கூறில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கருக்கான ஒத்திசைவு காந்தப்புல மதிப்பைவிட TMS மூலக்கூறில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கருவின் ஒத்திசைவு காந்தப்புல மதிப்பு மிகமிக அதிகமாக உள்ளது.

(iii) இதன் கொதிநிலை மிகமிகக் குறைவு. அதாவது 27°C. எனவே பயன்பாட்டிற்கு பின் இதனை சோதனைக்குரிய மூலக்கூறிலிருந்து மிக எளிதாக நீக்கிவிடலாம்.

நீரினைக் கரைப்பானாகக் கொண்ட கரைசலின் அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை ஆய்விற்கு TMS-யை மாதிரியாக எடுத்துக் கொள்ள முடியாது. ஏனெனில் TMS நீருடன் கலப்பதில்லை.

TMS மூலக்கூறிற்கான ஒத்திசைவு காந்தபுல மதிப்பு மற்ற மூலக்கூறுகளை விட அதிகமாக இருப்பதால் சமன்பாடு (5.12)–ன்படி கணக்கிடப்படுகின்ற வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி மதிப்பு அநேகமாக எல்லா மூலக்கூறுகளுக்கும் எதிர்மதிப்பு உடையதாக இருக்கும். எனவே இதனை தவிர்க்க $\tau$ என்ற மாறுபட்ட வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி சில சமயங்களில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. TMS-க்கு $\tau$ மதிப்பு 10 என எடுத்துக் கொள்ளபட்டு அதனை அடிப்படையாகக் கொண்டு மற்ற மூலக்கூறுகளுக்கு $\tau$ மதிப்பு காணப்படுகிறது.

$\tau$ (சோதனைக்குரிய மூலக்கூறு) = 10.00 + $\delta$ (சோதனைக்குரிய மூலக்கூறு, TMS) ---(5.13)

## 5.6 அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை நிகழ்ச்சியில் நடைபெறும் தளர்வு நிகழ்வுகள்

வெளிகாந்தப்புலத்தினால் அணுக்கரு பெற்றுள்ள இயல்பான ஆற்றல் மட்டம் இரண்டாக பிரிகிறது. இவ்விரு நிலைகளுக்கு இடையேயான ஆற்றல் வேறுபாட்டைக் கொண்ட கதிர்வீச்சு மூலக்கூறினுள் செலுத்தப்பட்டால் கதிர்வீச்சு ஆற்றல் மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கருவினால் உட்கவரப்பட்டு ஒத்திசைவு நிகழ்வு நடைபெறுகிறது. எனவே உட்கவர் நிறமாலைவரி கிடைக்கிறது. ஆனால் மிகக் கூர்மையான ஒத்திசைவு நிறமாலைவரி கிடைக்க வேண்டுமெனில் அணுக்கரு கிளர்ச்சியுள்ள ஆற்றல் நிலையில் அதிக நேரத்தை செலவிட வேண்டும். ஹைசன்பெர்க்கின் உறுதி பாடில்லாக் கோட்பாட்டின் படி

$\Delta E . \Delta t$ = மாறிலி ---(5.14)

இங்கு $\Delta E$ என்பது ஆற்றலை அளவிடுதலில் உள்ள உறுதிபாடில்லாமையையும், $\Delta t$ என்பது நேரத்தை அளவிடுதலில் உள் உறுதிபாடில்லாமையையும் குறிக்கின்றன. உட்கவர் நிறமாலையில் $\Delta t$ என்பது கிளர்ச்சியுள்ள ஆற்றல் நிலையில் அணுக்கரு தங்கிருக்கும் நேரத்தைக் குறிக்கும். இப்பொழுது $\Delta t$ என்பது மிகக்குறைவு எனக் கொள்வோம். இந்நிலையில் $\Delta E$ அதிகமாக இருக்கும். மேலும் ஆற்றலுக்கும் கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண்ணிற்கும் நேரடி தொடர்பு உள்ளது. அதாவது $E=h\nu$ ஆகும். எனவே E-ல் அதிகமாற்றம் இருக்குமெனில் உட்கவர் நிறமாலையில் $\nu$-ன் மதிப்பு ஒரு குறிப்பிட்ட

அளவாக இல்லாமல் ஒரு நெடுக்கத்தை, அதாவது v முதல் $v+\Delta v$ வரையுள்ள நெடுக்கத்தைப் பெறுவதால் உட்கவர் நிறமாலை வரி கூர்மையாக இல்லாமல் பட்டை அகலம் கொண்ட வரியாகக் கிடைக்கிறது.

எனவே பட்டை அகலம் கொண்ட நிறமாலை வரி தவிர்க்கப்பட வேண்டுமெனில் $\Delta t$ அதிகமாக இருக்க வேண்டும். அதாவது ஆற்றலை உட்கவர்ந்து கிளர்ச்சியுற்ற நிலைக்குச் செல்லுகின்ற அணுக்கருக்கள் அந்நிலையில் அதிக நேரம் இருக்க வேண்டும். கிளர்ச்சியுள்ள நிலையிலிருந்து ஆற்றலை இழந்து கிளர்ச்சியுறா நிலைக்கு அணுக்கரு செல்லும் நிகழ்வே தளர்வு நிகழ்வு என்றும், கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் அணுக்கரு இருக்கும் நேரம் தளர்வு நேரம் என்றும் வரையறுக்கப்படுகின்றன. அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையில் இருவிதமான தளர்வு நிகழ்வுகள் நடைபெறுகின்றன. ஒன்று நெட்டவாகு தளர்வு நிகழ்வு. மற்றொன்று குறுக்குவாகு தளர்வு நிகழ்வு.

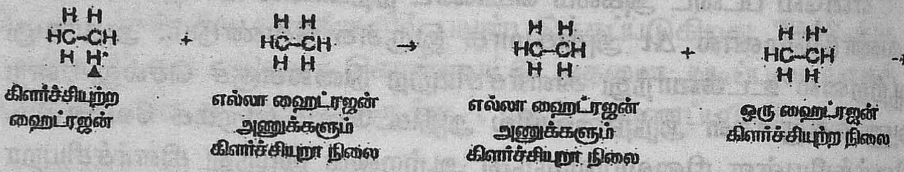
## நெட்டவாகு தளர்வு நிகழ்வு

இந்நிகழ்வில் கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் உள்ள அணுக்கரு அதனுடைய கிளர்ச்சியுறு ஆற்றலை அதாவது உட்கவர்ந்த கதிரின் ஆற்றலை அதனைச் சுற்றியுள்ள அணிக்கோவைக்கு தருகிறது. அணிக்கோவையில் உள்ள மூலக்கூறுகள் வேகமாக நகரும் தன்மை கொண்டதால் இந்நிகழ்வு விரைவாக நடைபெறுகிறது. இதனால் மூலக்கூறு முழுவதும் சூடாகிறது. அதாவது அணிக்கோவை ஆற்றலைப் பெற்றுக் கொள்வதால் ஆற்றல் வெளிவிடப்படுவதில்லை. வேறு ஒரு அணுக்கருவும் கிளர்ச்சி அடைவதில்லை. எனவே சோதனைக்குரிய சேர்மத்தின் வெப்பநிலை அதிகரிக்கிறது.

## குறுக்குவாகு தளர்வு நிகழ்வு

மூலக்கூறில் உள்ள கிளர்ச்சியுற்ற அணுக்கரு அதே ஒத்த மூலக்கூறில் உள்ள கிளர்ச்சியுறா அணுக்கருவிற்கு ஆற்றலைத் தருகிறது. இதனால் கிளர்ச்சியுறா நிலையிலுள்ள அணுக்கரு கிளர்ச்சியுற்ற நிலைக்கும், கிளர்ச்சியுற்ற அணுக்கரு கிளர்ச்சியுறா நிலைக்கும் மாறுகின்றன. எனவே அமைப்பில் எந்தவிதமான நிகர

ஆற்றல் மாற்றமும் நடைபெறாது. ஆனால் கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் ஓர் அணுக்கரு இருக்கின்ற நேரம் குறைகின்றது. இந்நிகழ்வு ஈதேன் மூலக்கூறில் எவ்வாறு நடைபெறுகிறது என்பதைக் கீழ்கண்ட படம் விளக்குகிறது.

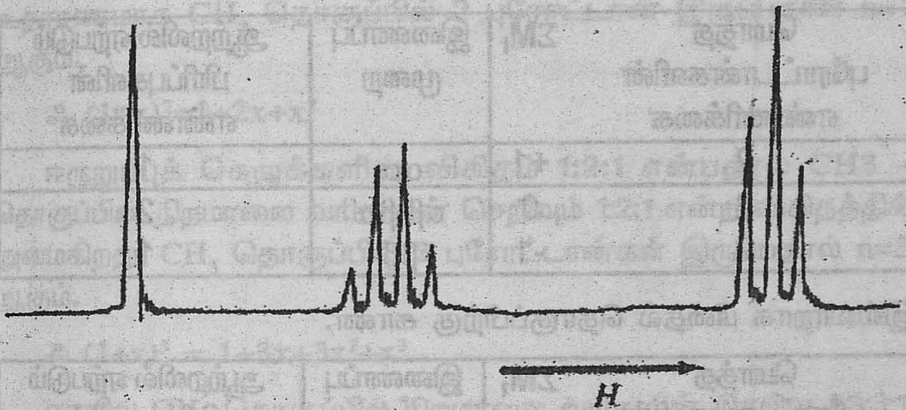



படம் 5.7 ஈதேன் மூலக்கூறில் நடைபெறும் குறுக்குவாகு தளர்வு நிகழ்வு

திரவ சேர்மங்களில் தளர்வு நேரம் திட சேர்மங்களை விட அதிகமாக இருப்பதால் திரவ சேர்மங்கள் கூர்மையான உட்கவர் நிறமாலையைத் தருகின்றன.

## 5.7 அணுக்கரு தற்சுழற்சி வினையாக்கம் (அல்லது) நிறமாலைவரியின் நுண்வரி அமைப்பு (Spin spin coupling or fine structure of spectral lines)

அதிக அளவு பிரிதிறன் கொண்ட நிறமாலைமானியைப் பயன்படுத்தி எத்தனால் (Ethanol) மூலக்கூறின் அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை பதிவு செய்யப்படும் பொழுது அம் மூலக்கூறில் உள்ள OH, $CH_2$, $CH_3$ அணுக்கருக்களுக்கான நிறமாலை உச்சங்களில் அருகருகே அமைந்துள்ள பல உச்சங்கள் படத்தில் காட்டியுள்ளவாறு கிடைக்கின்றன. (படம். 5.8)




படம். 5.8. எதனால் மூலக்கூறின் நுண்வரி அமைப்பு நிறமாலை

அதாவது OH- பிணைப்பில் உள்ள அணுக்கருவால் ஒரு உச்ச மதிப்பும் $CH_2$ – பிணைப்பில் உள்ள அணுக்கருக்களால் 4 உச்ச மதிப்புகளும் $CH_3$ – பிணைப்பில் உள்ள அணுக்கருக்களால் 3 உச்ச மதிப்புகளும் கொண்ட நிறமாலை பதிவு செய்யப்படுகிறது. இது எங்ஙனம் சாத்தியம் என்று ஆராயும் பொழுது இந்நிகழ்வு அணுக்கருக்களின் தற்சுழற்சிகள் தங்களுக்கு உள்ளேயும் மற்றும் அருகாமையில் உள்ள மற்ற அணுக்கருக்களின் தற்சுழற்சி வெக்டர்களுடன் வினைபுரிவதால் ஏற்படுகிறது எனக் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. அணுக்கருவில் உள்ள புரோட்டானின் காந்த தற்சுழற்சிக் குவாண்ட எண் $M_I$- யின் மதிப்பு +1/2 மற்றும் -1/2 என அமையலாம். ஏனெனில் I=1/2 எனில் $M_I=\pm 1/2$ ஆகும். இப்பொழுது $M_I=+1/2$ என்ற திசைவாகத்தை β என்ற எழுத்தாலும் $M_I=-1/2$ என்ற திசைவாகத்தை α என்ற எழுத்தாலும் குறிப்பதாகக் கொள்வோம். எத்தனால் மூலக்கூறில் உள்ள மீதைலின் $(CH_2)$ மற்றும் மீதைல் $(CH_3)$ தொகுப்புகளைக் கருதுவோம். மீதைலின் தொகுப்பின் மொத்த காந்த தற்சுழற்சிக் குவாண்ட எண்ணின் மதிப்பு மற்றும் காந்த தற்சுழற்சி வெக்டர்களின் இணைப்பையும் அதனால் ஆற்றலில் ஏற்படும் பிரிப்புகளையும் கீழ்க்காணும் அட்டவணை விளக்குகிறது.

மீதைலின் தொகுப்பு ($CH_2$)

| மொத்த புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை | $\Sigma M_I$ | இணைப்பு முறை | ஆற்றலில் ஏற்படும் பிரிப்புகளின் எண்ணிக்கை |
|---|---|---|---|
| 2 | +1 | αα | 1 |
| 2 | 0 | αβ,βα | 2 |
| 2 | -1 | ββ | 1 |

இவ்வாறாக மீதைல் தொகுப்பிற்கு காண.

| மொத்த புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கை | $\Sigma M_I$ | இணைப்பு முறை | ஆற்றலில் ஏற்படும் பிரிப்புகளின் எண்ணிக்கை |
|---|---|---|---|
| 3 | +3/2 | ααα | 1 |
| 3 | +1/2 | ααβ,αβα, βαα | 3 |
| 3 | -1/2 | ββα, βαβ, αββ | 3 |
| 3 | -3/2 | βββ | 1 |

சமமான வேதியியல் சூழலில் உள்ள அணுக்கருக்கள் அதாவது புரோட்டான்கள் ஒத்திசைவு நிறமாலையைப் பொதுவாக பாதிப்பதில்லை. எனவே ஒரு தொகுப்பில் உள்ள ஒத்த புரோட்டான்கள் தற்சுழற்சி வினையாக்கத்தில் ஈடுபடுவதில்லை.

எனவே மீதைலின் தொகுப்பில் உள்ள 2 புரோட்டான்கள் மூன்று வழிகளில் இணைக்கப்படுவதால் மூன்று உள் புலத்தை மீதைல் புரோட்டான்கள் மீது செலுத்துகின்றன. அதேபோல் மீதைல் தொகுப்பில் உள்ள 3 புரோட்டான்கள் 4 வழிகளில் இணைவதால் 4 உள்புலத்தை மீதைலின் புரோட்டான்கள் மீது செலுத்துகின்றன. இதனால் ஒத்திசைவு நிறமாலையில் $CH_2$ தொகுப்பில் 4 உச்சங்களும் $CH_3$ தொகுப்பில் 3 உச்சங்களும் கிடைக்கின்றன. பொதுவாக ஒரு தொகுப்பில் சமான சூழ்நிலையில் n புரோட்டான்கள் இருக்கும் எனில் (n+1) உச்சங்கள் கிடைக்கின்றன. இவ்வாறு கிடைக்கப் பெறுகின்ற உச்சங்களின் செறிவு $(1+x)^n$ என்ற ஈருறுப்பு விரிவாக்கத்தின் கெழுக்களின் மதிப்பைக் கொண்டிருக்கின்றன.

உதாரணமாக $CH_2$ தொகுப்பில் 2 புரோட்டான் இருப்பதால் n=2 ஆகும்.

$\therefore (1+x)^2=1+2x+x^2$

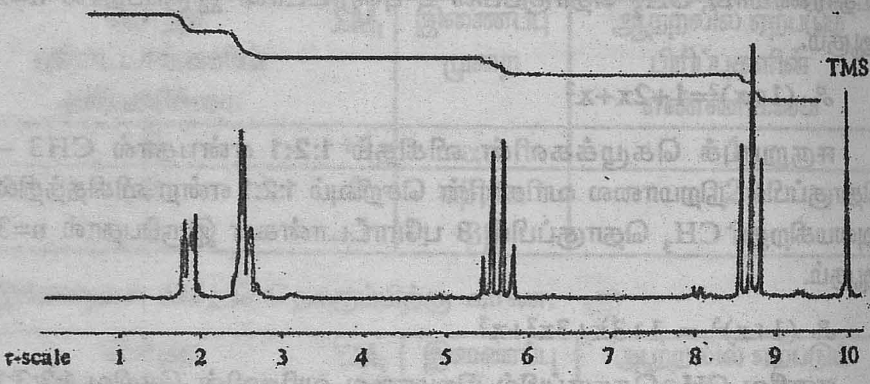
ஈருறுப்புக் கெழுக்களின் விகிதம் 1:2:1 என்பதால் CH3 – தொகுப்பின் நிறமாலை வரிகளின் செறிவும் 1:2:1 என்ற விகிதத்தில் அமைகிறது. $CH_3$ தொகுப்பில் 3 புரோட்டான்கள் இருப்பதால் n=3 ஆகும்.

$\therefore (1+x)^3 = 1+3x+3x^2+x^3$

எனவே $CH_2$ தொகுப்பில் நிறமாலை வரிகளின் செறிவு 1:3:3:1 என்ற விகிதத்தில் அமைகிறது.

## 5.8 அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையும் வேதியியல் பகுப்பாய்வும்

மூலக்கூறிற்கான அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையை ஆய்வு செய்வதன் வாயிலாக மூலக்கூறின் கட்டமைப்பு மற்றும் இயைபு அமைப்பு ஆகியவற்றை கண்டறியலாம். மேலும் அம்மூலக்கூறின் நிறமாலை வரிகளின் $\tau$ மதிப்பைத் தெரிந்து கொள்வதன் வாயிலாக மூலக்கூறில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ள தொகுதிகளைக் கண்டறியலாம். அதேபோல நிறமாலை வரிகளின் ஒப்புமைச் செறிவை அளப்பதன் மூலமாக கண்டறிந்த ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உள்ள தொகுதிகளின் விகிதங்களையும் கண்டறியலாம். இவ்வாறாக அணுக்கரு காந்தஒத்திசைவு நிறமாலை மூலக்கூறுகளின் வேதியியல் பகுப்பாய்விற்குப் பயன்படுகிறது. நிறமாலை வரிகளின் நுண்வரி அமைப்பைத் தெரிந்து கொள்வதால் ஒரு தொகுதியுடன் இணைக்கப் பெற்றுள்ள மற்ற அணுக்கருக்களின் எண்ணிக்கையையும் மேலும் ஒரு தொகுதியின் அருகில் இருக்க வேண்டிய பிற தொகுதிகளையும் பற்றிய தகவல்களும் கிடைக்கின்றன. ஈதைல் தொகுதி ($CH_3CH_2$), ஈதலின் தொகுதி ($CH_2CH_2$) மற்றும் ப்ரோபைல் தொகுதி ($(CH_3)_2CH$) போன்ற தொகுதிகள் மூலக்கூறில் உள்ளன என்பது இவ்வாறு தான் கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. மேற்சொல்லப்பட்ட கருத்துக்களை எளிமையாக புரிந்து கொள்ள கீழே தரப்படும் அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையைக் கருதுவோம் (படம் 5.9).




படம் 5.9 ஈதைல் பென்சோயேட் மூலக்கூறின் அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை

τ-ன் மதிப்பு 1.8, 2.5, 5.6 மற்றும் 8.7 உள்ளபோது எடுத்துக்கொண்டுள்ள சேர்மத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகள் ஒத்திசைவு உச்சத்தைக் கொடுத்துள்ளன. மேலும் 5.6 மற்றும் 8.7 மதிப்புகளில் உச்சங்கள் நுண்வரி அமைப்பை தந்துள்ளன. படித்தர τ-மதிப்புடன் ஒப்பிடும் பொழுது 1.8 மற்றும் 2.5 மதிப்புகள் பினைல் ($C_6H_5$) தொகுதிக்கான மதிப்புகள் என்பதால் மூலக்கூறில் கண்டிப்பாகப் பினைல் தொகுதி உள்ளது உறுதி செய்யப்படுகிறது. அதே போல் நுண்வரி அமைப்பை நோக்கும் பொழுது அது ஈதைல் ($CH_3CH_2$) தொகுதிக்கான நுண்வரி அமைப்பு என்பது தெளிவாகிறது. எனவே மூலக்கூறில் ஈதைல் தொகுதி இருப்பதும் உறுதி செய்யப்படுகிறது.

இப்பொழுது உச்சங்களின் செறிவைக் காண்போம் 1.8 மற்றும் 2.5 உச்சங்களின் செறிவின் கூட்டுத்தொகையும், 5.6 மற்றும் 8.7 உச்சங்களின் செறிவின் மதிப்பும் 5:2:3 என்ற விகிதத்தில் அமைந்துள்ளதால் பினைல் தொகுதியும், ஈதைல் தொகுதியும் 1:1 என்ற விகிதத்தில் அமைந்துள்ளதை நாம் உணரலாம். சேர்மத்தின் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_9H_{10}O_2$ எனில் அதன் பிணைப்பு $CH_3CH_2$-$_O$-$C_O$-$C_6H_5$ என்று அல்லது $C_6H_5CO.O.CH_2CH_3$ என அமையும். மேலும் $CH_3$ மற்றும் $CH_2$ தொகுதிகள் நேரடியாக இணைக்கப்படுகின்றன, அவை O வழியாகவோ அல்லது CO வழியாகவோ இணைக்கப்படுவதில்லை. ஏனெனில் பின்

சொல்லப்பட்ட இணைப்பில் இணைப்பு மாறிலி மிகமிகக் குறைவாக உள்ளது. எனவே மூலக்கூறின் கட்டமைப்பு $C_6C_5.CO.O.CH_2CH_3$ என்பது உறுதி செய்யப்படுகிறது. மேலும் மூலக்கூறு ஈதைல் பென்சோயேட் ஆகும்.

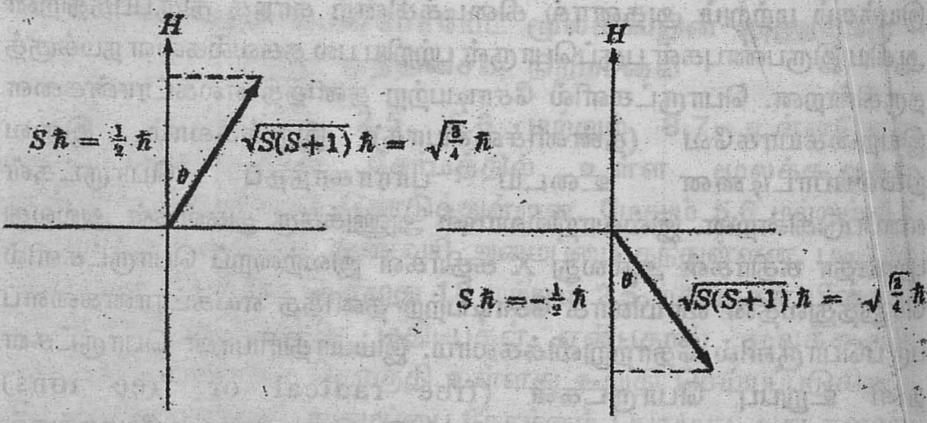
## 5.9. எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையியல் (Electron spin resonance spectroscopy)

ஒன்று அல்லது ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட சோடியற்ற தனித்த எலக்ட்ரான்களைக் (unpaired electrons) கொண்ட பருப்பொருட்களைப் பற்றிய ஆய்வே எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையியல் ஆகும். எலக்ட்ரானின் தற்சுழற்சி இயக்கம் மற்றும் அதனால் கிடைக்கின்ற காந்த திருப்புத்திறன் ஆகிய இருபண்புகள் பருப்பொருள் பற்றிய பல தகவல்களை நமக்குத் தருகின்றன. பொருட்களில் சோடியற்ற தனித்த எலக்ட்ரான்களை இயற்கையாகவே (தன்னிச்சையாக) இருக்கலாம். இவை நிலைப்பாட்டினை உடைய பாராகாந்தப் பொருட்கள் எனப்படுகின்றன. இவ்வாறில்லாமல் அணுக்கரு துகள்கள் அல்லது புறஊதா கதிர்கள் அல்லது X கதிர்கள் இவற்றைப் பொருட்களில் செலுத்துவதன் வாயிலாக சோடியற்ற தனித்த எலக்ட்ரான்களைப் பருப்பொருளில் தோற்றுவிக்கலாம். இம்மாதிரியான பொருட்கள் தனி உறுப்பு பொருட்கள் (free radical or free ions) என்றழைக்கப்படுகின்றன. NO, $O_2$, $NO_2$ இடைநிலை உலோகங்கள் (transition metals) மற்றும் அரிய புவி வகை மூலகங்கள் (rare earth elements) நிரந்தர பாரா காந்தப் பொருட்களுக்கு எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்ளலாம்.

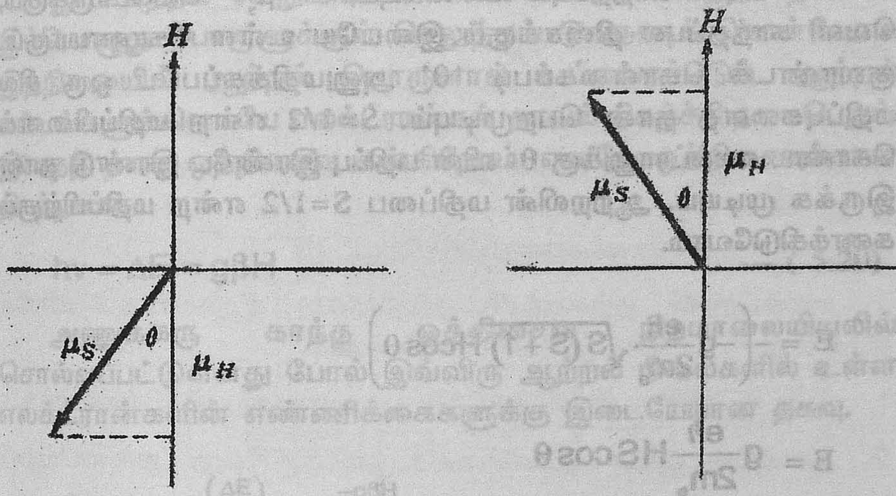
எலக்ட்ரான்கள் 1. நிறை, 2. மின்னூட்டம் 3. தற்சுழற்சி போன்ற அடிப்படை பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன. எலக்ட்ரானின் தற்சுழற்சி இயக்கத்தால் வளைய மின்னூட்டம் உருவாவதால் காந்தப்புலம் தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. இதனால் எலக்ட்ரான் காந்த இருமுனை திருப்புத்திறனைப் பெறுகின்றன. எலக்ட்ரானின் தற்சுழற்சி கோண உந்தத்தை $\mu_s$ எனவும், அதன் காந்த திருப்புத்திறனை $\mu_s$ எனவும் குறிப்போமேயானால்,

$$\mu_s = -g\frac{e\hbar}{2m_e}\sqrt{S(S+1)} \quad \text{--- (5.15)}$$

இங்கு g – என்பது கட்டற்ற எலக்ட்ரான்களுக்கான g காரணி. $m_e$ – என்பது எலக்ட்ரானின் நிறை, $\sqrt{S(S+1)}$ – தற்சுழற்சி கோண உந்த வெக்டரின் எண் மதிப்பு. எலக்ட்ரானின் மின்னூட்டம் எதிர்குறி உடையது என்பதால் S-வெக்டரும், $m_s$ – வெக்டரும் எதிர்எதிர் திசையில் அமையும் என்பதை சமன்பாடு (5.15)–இல் உள்ள எதிர்குறி காட்டுகிறது.




**படம் 5.10 எலக்ட்ரானின் தற்சுழற்சி வெக்டரும், வெளிக் காந்தப்புலத்தின் திசையில் அதன் கூறும்**




படம் 5.11 எலக்ட்ரானின் காந்த திருப்புத்திறன் வெக்டரும், வெளிக் காந்தப் புலத்தின் திசையில் அதன் கூறும்

காந்தப்பண்பு கொண்ட எலக்ட்ரான் சீரான வெளிக்காந்தப்புலத்தில் வைக்கப்படும் பொழுது வெளிக்காந்தப் புலத்தின் திசையை அச்சாகக் கொண்டு அச்சுச் சுழற்சி இயக்கத்தை மேற்கொள்கிறது. இவ்வியக்கத்திற்கான கோண அதிர்வெண் ω எனில்

$$\omega = \gamma H \qquad \text{---- (5.16)}$$

இங்கு γ என்பது எலக்ட்ரானின் காந்த இருமுனை திருப்புத்திறனுக்கும், கோண உந்தத்திற்கும் இடையே உள்ள தகவைக் குறிக்கிறது.

$$\gamma = \frac{\mu_s}{\sqrt{S(S+1)}} = g\frac{e\hbar}{2m_e} \qquad \text{--- (5.17)}$$

இவ்வியக்கத்தால் எலக்ட்ரானின் ஆற்றல் மாறுபடுகிறது. எலக்ட்ரானின் புதிய ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு.

$$E = -\mu_s H\cos\theta$$

H – வெளி காந்தப்புல வலிமையும், θ - $\mu_s$ – வெக்டாருக்கும், வெளி காந்தப்புல திசைக்கும் இடையே உள்ள கோணமாகும். குவாண்டக் கொள்கைப்படி 'θ' அனுமதிக்கப்பட்ட ஒரு சில மதிப்புகளைத் தான் பெறமுடியும். S=1/2 என்ற மதிப்பினைக் கொண்ட எலக்ட்ரானுக்கு θ- வின் மதிப்பு இரண்டே இரண்டு தான் இருக்க முடியும். ஆற்றலின் மதிப்பை S=1/2 என்ற மதிப்பிற்குக் கணக்கிடுவோம்.

$$E = -\left(-g\frac{eh}{2m_e}\sqrt{S(S+1)}\,H\cos\theta\right)$$

$$E = g\frac{e\hbar}{2m_e}HS\cos\theta$$

$$E = g\frac{e\hbar}{2m_e}HM_s$$

$$= g\beta HM_s\ [\because \beta = \frac{e\hbar}{2m} = \text{போர் மாக்னெட்டான்}]$$

--- (5.18)

S=1/2 எனில் குவாண்டக் கொள்கைப்படி $M_s = \pm 1/2$ என்ற இருமதிப்புகளைப் பெற்றிருக்கும்.எனவே ஆற்றல் மட்டம் இரு கூறுகளாகப் பிரிகிறது. $M_s = 1/2$ உயர் ஆற்றல் மட்டத்தையும் $M_s = -½$ தாழ் ஆற்றல் மட்டத்தையும் குறிக்கின்றன. தாழ் ஆற்றல் மட்டம், காந்தத் திருப்புத்திறன் வெக்டர் $M_s$ வெளிக் காந்தப்புலத்தின் திசைக்கு இணையான திசையில் முனைவு கொண்டுள்ளதையும், உயர் ஆற்றல் மட்டம், $M_s$ காந்தப்புலத்தின் திசைக்கு எதிர் திசையில் முனைவு கொண்டுள்ளதையும் குறிக்கின்றது. இவ்விரு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கான ஆற்றல் வேறுபாட்டைக் காண

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = g\beta H\left(\frac{1}{2}\right) - g\beta H\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$\Delta E = g\beta H \qquad \text{--- (5.19)}$$

இவ்வாற்றல் வேறுபாட்டைக் கொண்ட மின்காந்த கதிர்வீச்சு இப்பொழுது பொருளுக்குள் செலுத்தப்படுவதாகக் கொள்வோம். இந்நிலையில் ஆற்றல் பொருளால் உட்கவரப்படும். ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே எலக்ட்ரான்கள் தாவல் நிகழ்ச்சி நடைபெறும். இதைத் தான் ஒத்திசைவு என்கிறோம். எனவே ஒத்திசைவுக்கான நிபந்தனை.

$$h\nu = \Delta E = g\beta H \qquad \text{--- (5.20)}$$

அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையியலில் சொல்லப்பட்டுள்ளது போல் இவ்விரு ஆற்றல் நிலைகளில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கைகளுக்கு இடையேயான தகவு.

$$\frac{n_{1/2}}{n_{-1/2}} = e^{-\left(\frac{\Delta E}{KT}\right)} = e^{\frac{-g\beta H}{KT}} \qquad \text{--- (5.21)}$$

அறைவெப்பநிலையிலும், H-ன் மதிப்பு 0.35T (Telsa) உள்ள நிலையிலும் கிட்டதட்ட இருமட்டங்களும் ஒரே அளவிலான தொகையையே கொண்டுள்ளன.

## 5.10. சோதனை முறை

ஒத்திசைவு நிகழ்வில் சோதனைக்குட்படுகின்ற சேர்மம் உட்கவரும் ஆற்றலின் அளவைக் கண்டறிவதே சோதனையின் நோக்கமாகும். எனவே செறிவுமிக்க உட்கவர் நிறமாலை வரி கிடைக்க, தாழ் ஆற்றல் நிலையில் எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாக இருக்க வேண்டும். சமன்பாடு (5.21)ன் படி வெப்பநிலையைக் குறைவாக வைப்பதன் வாயிலாகவோ அல்லது வெளிகாந்தப்புல மதிப்பை அதிகரிப்பதன் வாயிலாகவோ அல்லது இரண்டையும் மாற்றுவதன் வாயிலாக தாழ்நிலையில் அதிக எலக்ட்ரான்களைப் பெறமுடியும். ஆனால் H-யை அதிகரித்தால் கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண்ணும் அதிகரிக்கப்பட வேண்டும். எனவே அதிர்வெண் அதிகரிக்கப்படுவதில் ஒரு உச்ச வரம்பு உள்ளள. 36,000 MHz அதிர்வெண்ணிற்கு மேல் கதிர் வீச்சை உருவாக்குதல் மற்றும் அதனைக் கண்டறிதல் போன்ற நிகழ்ச்சிகள் கடினமானதாகும். எனவே சோதனை அமைப்பில்

பயன்படுத்தப்படுகின்ற கதிர்வீச்சுகள் X- பட்டைப் பகுதியிலோ அதாவது அதிர்வெண் மதிப்பு 9,500MHz யிலோ அல்லது K பட்டைப் பகுதியிலோ, அதாவது அதிர்வெண் மதிப்பு 36,000MHz யிலோ உருவாக்கப்படுகின்றன. இவ்விரு அதிர்வெண்களும் மைக்ரோ அலை பகுதியில் இருப்பதால் எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையியல் மைக்ரோ அலை நிறமாலையியல் பகுதியின் அங்கமாகக் கருதப்படுகிறது.

எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலைமானியில் கீழ்க்காணும் முக்கிய பாகங்கள் உள்ளன.

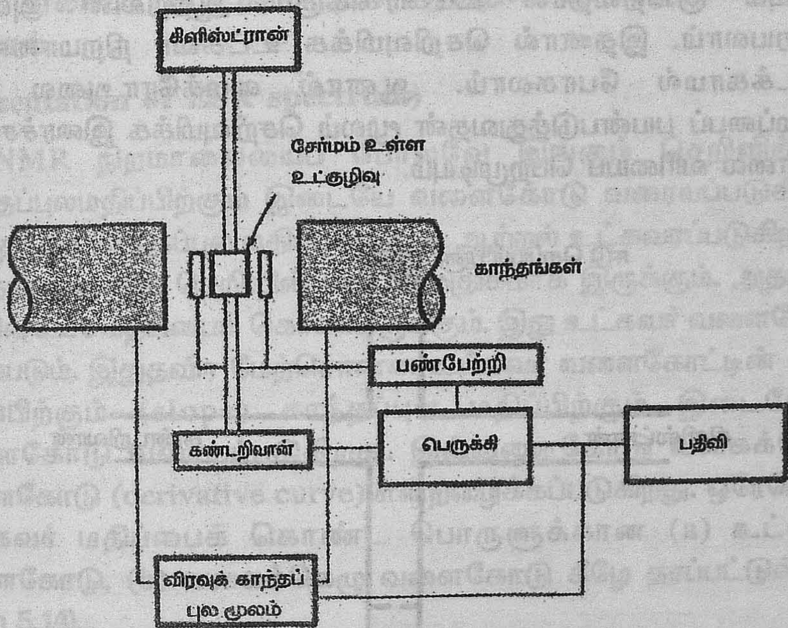
1. ஒரு படித்தான சீரான காந்தப்புலத்தைத் தரவல்ல மின்காந்தம்.

2. மைக்ரோ அலை கதிர்வீச்சை உருவாக்குகின்ற அலையியற்றி.

3. எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலை தேவைப்படுகின்ற சேர்மத்தை உடைய உட்குழிவு (sample cavity)

4. மைக்ரோ அலை ஆற்றலில் உள்ள மாற்றத்தைக் கண்டறியும் படிகம்.

5. கண்டறியும் சாதனத்திலிருந்து பெறப்பட்ட சைகைகளைக் காட்சிப் பதிவாகக் காட்டவல்லத்தக்க காட்சிப் பதிவி.

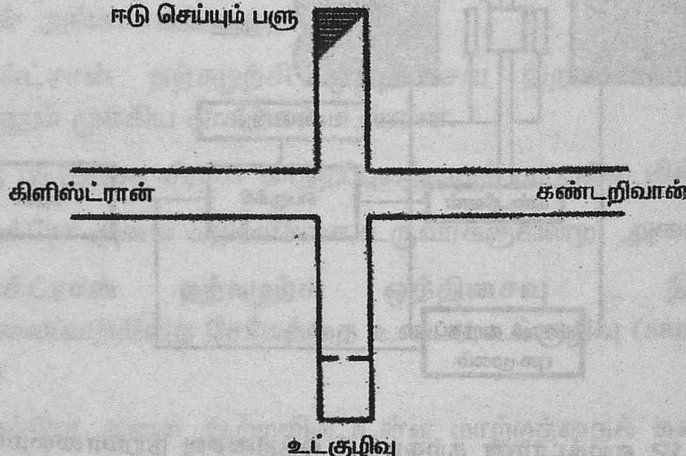



படம் 5.12 எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலைமானியின் கட்டப் படம்

கிளிஸ்ட்ரான் மைக்ரோஅலை அலையியற்றியில் தோற்றுவிக்கப்படுகின்ற மைக்ரோ அலை ஆற்றல் செவ்வக வடிவ அலைவழிப்படுத்தி வழியாக சேர்மம் உள்ள உட்குழிவை அடைகின்றன. அங்கு மைக்ரோ அலை ஆற்றல் உட்கவரப்படும் எனில், படிக கண்டறிவானுக்கு (detector) வருகின்ற ஆற்றலின் அளவு குறைந்துவிடும். பின்னர் கண்டறிவானிலிருந்து பெறப்பட்ட சைகை பெருக்கி மூலம் பெருக்கப்பட்டுக் காட்சிப்பதிவுக் கருவிக்கு அனுப்பி வைக்கப்படுகிறது. மிக உயர்ந்த மின்னோட்டத்தில் செயல்படுகின்ற இச்சாதனங்களில் தேவையற்ற சைகை அதாவது இரைச்சல் மிகப்பெரிய பிரச்சினையாகும். எனவே இரைச்சல் கட்டுப்படுத்தப்பட வேண்டும்.

கண்டறிவானுக்குச் சென்றடைகின்ற ஆற்றலின் அளவைக் குறைப்பதன் வாயிலாக இரைச்சலைக் கட்டுப்படுத்த முடியும். ஆனால் அதேசமயம் உட்குழிவுக்குச் செல்லுகின்ற ஆற்றலின்

அளவும் குறைவதால் உட்கிரகிக்கும் ஆற்றலின் அளவும் குறையலாம். இதனால் செறிவுமிக்க உட்கவர் நிறமாலைவரி கிடைக்காமல் போகலாம். ஆனால் மைக்ரோ அலை பால அமைப்பைப் பயன்படுத்துவதன் மூலம் செறிவுமிக்க இரைச்சலற்ற நிறமாலை வரியைப் பெறமுடியும்.



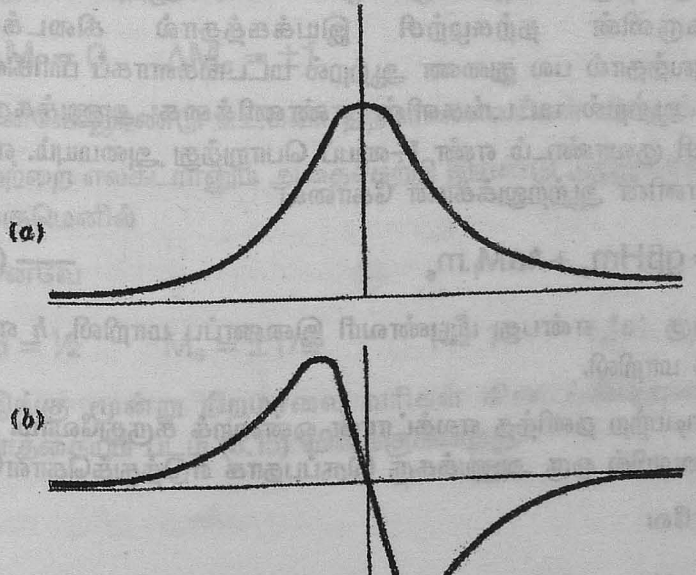

படம் 5.13 T – வடிவ பால அமைப்பு

மைக்ரோ அலை பாலஅமைப்புப் படத்தில் (படம் 5.13) காட்டப்பட்டுள்ளது. இவ்வமைப்பு T அமைப்பு என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. கிளிஸ்ட்ரானிலிருந்து நேரடியாக கண்டறிவானுக்குச் செல்லுகின்ற மைக்ரோ அலை ஆற்றல் இவ்வமைப்பின் மூலமாக தடுக்கப்படுகிறது. T- அமைப்பின் ஒரு புறம் சோதனைச் சேர்மத்தைக் கொண்ட உட்குழிவு இணைக்கப்படுகிறது. மற்றொரு புறத்தில் உட்குழிவின் மின் எதிர்ப்பைக் கொண்ட பளு இணைக்கப்படுகிறது. கிளிஸ்ட்ரானிலிருந்து வருகின்ற கதிர்வீச்சு ஆற்றல் T – அமைப்பில் சமமாக மேலும் கீழும் செலுத்தப்படுவதால் கண்டறிவானுக்கு ஆற்றல் செல்லாது. இந்நிலையில் உட்குழிவில் சேர்மம் வைக்கப்பட்டு வெளிக்காந்தப்புலம் செயல்படுத்தப்பட்டால் சேர்மம் மைக்ரோ அலை ஆற்றலை உட்கவருவதால் மைக்ரோ அலை பாலத்தின் சமநிலை பாதிக்கப்படுகிறது. எனவே ஆற்றல் கண்டறிவானுக்குச் செல்லுகிறது. இவ்வாறாக ஒத்திசைவு நிகழ்ந்து இரைச்சல் தடுக்கப்படுகிறது.

## 5.11. எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையைக் காணல்

## (Presentation of ESR spectrum)

NMR நிறமாலையைப் போலவே இங்கும் செறிவிற்கும், காந்தப்புலமதிப்பிற்கும் இடையே வளைகோடு வரையப்படுகிறது. எந்தெந்தக் காந்தப்புல மதிப்புகளுக்கு ஆற்றல் உட்கவரப்படுகிறதோ அந்தநிலைகளில் செறிவின் மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும். அதாவது செறிவு உச்சமதிப்பைக் கொண்டிருக்கும். இது உட்கவர் வளைகோடு எனப்படும். இதுதவிர மேற்சொன்ன உட்கவர் வளைகோட்டின் சரிவு மதிப்பிற்கும் (slope) காந்தப்புல மதிப்பிற்கும் இடையேயும் வளைகோடு வரையப்படுகிறது. இவ்வளைகோடு வகைக்கெழு வளைகோடு (derivative curve) என்றழைக்கப்படுகிறது. ஒரேயொரு உட்கவர் மதிப்பைக் கொண்ட பொருளுக்கான (a) உட்கவர் வளைகோடு, (b) வகைக்கெழு வளைகோடு கீழே தரப்பட்டுள்ளது (படம் 5.14).




படம் 4.14 a) சேர்மத்தின் உட்கவர் வளைகோடு
b) சேர்மத்தின் வகைக்கெழு வளைகோடு

வகைக்கெழு வளைகோட்டின் சிறப்பு என்னவெனில் உட்கவர் நிறமாலையைப் பற்றிய தகவல்களை உடனடியாக விளக்க முடியும். வகைக்கெழு அச்சைக் கடக்கின்றன ஒவ்வொரு எதிர் சரிவும் (negative slope) செறிவின் பெரும மதிப்பையும் (maximum) அதேபோல வகைக்கெழு அச்சைக் கடக்கின்றன ஒவ்வொரு நேர் சரிவும் (positive slope) செறிவின் சிறும மதிப்பையும் தருகின்றன. அதாவது உட்கவர் வளைகோட்டில் ஒரு உச்சமதிப்பு எனில் வகைக்கெழு வளைகோட்டில் ஒரு சிறுமமும் ஒரு பெருமமும் அமையும். வளைகோட்டின் மொத்த பரப்பு சேர்மத்தில் உள்ள சோடியற்ற தனித்த எலக்ட்ரான்களின் மொத்த எண்ணிக்கையைத் தருகின்றன.

## 5.12. நிறமாலை வரியின் மீநுண்வரி அமைப்பு

எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையின் முக்கியப் பண்பே அதன் மீநுண்வரி அமைப்பாகும். எலக்ட்ரான்களைச் சுற்றியுள்ள அணுக்கருக்கள் தருகின்ற காந்தபுலத்தால் இந்நிகழ்ச்சி நடைபெறுகிறது. அதாவது ஒவ்வோர் ஆற்றல் மட்டமும் அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி இயக்கத்தால் கிடைக்கின்ற காந்தப்புலத்தால் பல துணை ஆற்றல் மட்டங்களாகப் பிரிகின்றன. துணை ஆற்றல் மட்டங்களின் எண்ணிக்கை அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண் I—யைப் பொறுத்து அமையும். எனவே எலக்ட்ரானின் ஆற்றலுக்கான கோவை

$$E = g\beta H m_s + \hbar a M_I . m_s \quad \text{---- (5.22)}$$

இங்கு 'a' என்பது மீநுண்வரி இணைப்பு மாறிலி, $\hbar$ என்பது ப்ளான்க் மாறிலி.

சோடியற்ற தனித்த எலக்ட்ரான் ஒன்றைக் கருதுவோம். இதன் அருகாமையில் ஒரு அணுக்கரு இருப்பதாக எடுத்துக்கொள்வோம்.

எனவே

$S = \frac{1}{2}$ $\quad M_s = \pm 1/2$ $\quad I = \frac{1}{2}$ $\quad M_I = \pm 1/2$

இந்நிலையில்

$M_s = +1/2$ மற்றும் $M_I = 0, \pm1$ எனில்

$$E_1 = \frac{1}{2} g\beta H + ah\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$E_2 = \frac{1}{2} g\beta H + ah\left(\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)$$

இதேபோல்

$M_s = -1/2$ மற்றும் $M_I = \pm1/2$ எனில்

$$E_3 = -\frac{1}{2} g\beta H + ah\left(-\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} g\beta H + ah\left(-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)$$

ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி

$\Delta M_I = 0 \qquad \Delta M_s = \pm1$

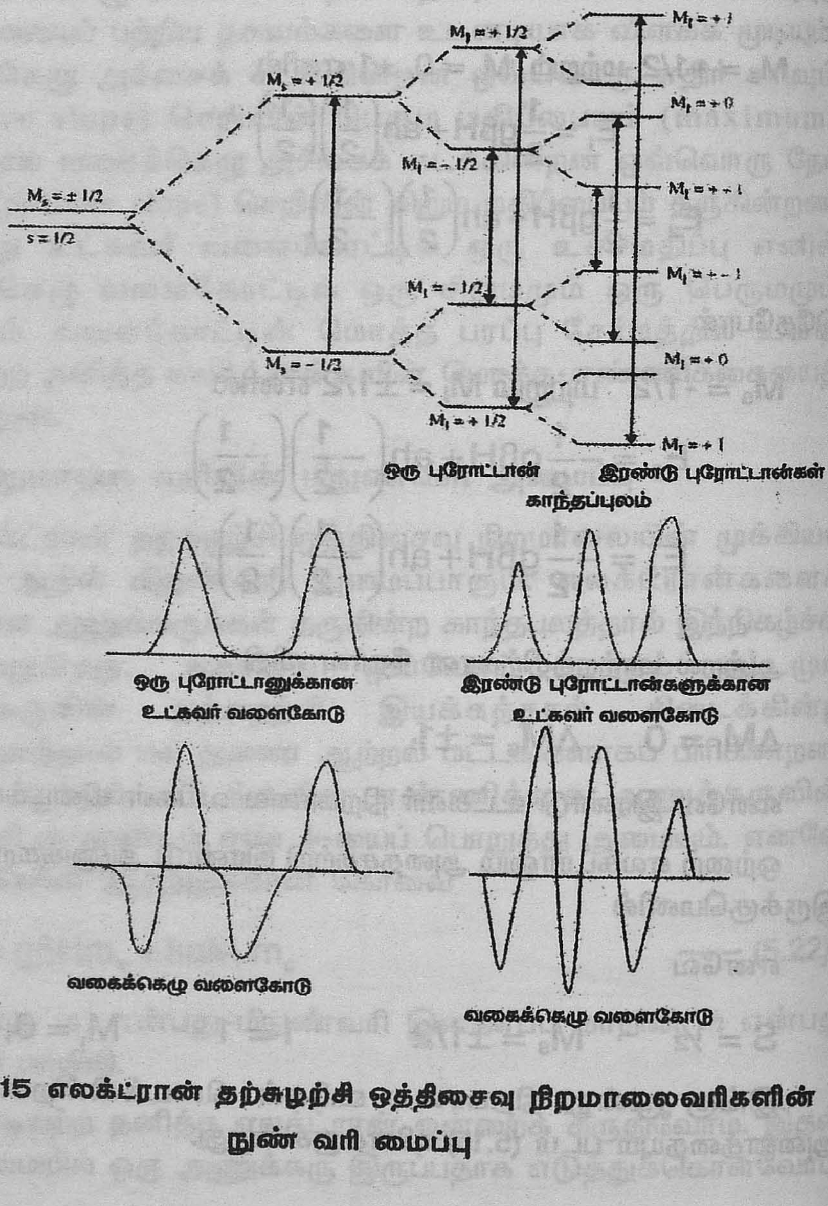
எனவே இரண்டு உட்கவர் நிறமாலை வரிகள் கிடைக்கின்றன.

ஒற்றை எலக்ட்ரானும் அதைச்சுற்றி இரண்டு அணுக்கருக்களும் இருக்குமெனில்

எனவே

$S = ½ \qquad M_s = \pm1/2 \qquad I = 1 \qquad M_I = 0, \pm 1$

இங்கு மூன்று நிறமாலை வரிகள் கிடைக்கின்றன. இவை அனைத்தையும் படம் (5.15) விளக்குகின்றது.




**படம் 5.15 எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலைவரிகளின் நுண் வரி மைப்பு**

பொதுவாக தனித்த எலக்ட்ரான் N சமமான அணுக்கருக்கள் சூழ்ந்துள்ள நிலையில் இருக்குமெனில் (N+1) உட்சுவர் நிறமாலை வரிகள் கிடைக்கும். மேலும் அவ்வரிகளின் செறிவு $(1+x)^n$ என்ற ஈருறுப்பு விரிவாக்கத்தின் (binomial expansion) கெழுக்களின் (coefficient) மதிப்பைக் கொண்டிருக்கும். சுற்றியுள்ள அணுக்கருக்கள் சமான சூழ்நிலையில் இல்லாமல் வெவ்வேறு சூழலில் இருந்தால் நிறமாலை வரிகள் $(2nI_i+1)$ $(2mI_j+1)$ என்ற சமன்பாட்டின் படி பிரிதல் அடைகின்றன. இங்கு $I_i$ தற்சுழற்சியைக் கொண்ட ஒத்த அணுக்கருக்களின் எண்ணிக்கை n மற்றும் $I_j$ மதிப்பைக் கொண்ட சமான அணுக்கருக்களின் எண்ணிக்கை m ஆகும்.

## வரி அகலம் (Line width)

NMR நிறமாலையைப் போலவே, ESR-லும் நிறமாலை வரியின் வரி அகலம் சேர்மத்தில் நடைபெறும் தளர்வு நிகழ்வுகளைப் பொறுத்து அமைகிறது. முன்னர் சொன்னது போலவே குறுக்குவாகு தளர்வு நிகழ்வின் தளர்வு நேரம் $10^{-6}$ s-லிருந்து $10^{-8}$ s- வரை உள்ளது. அறைவெப்பநிலையில் தளர்வு நேரம் $10^{-6}$ s. வெப்பநிலை குறையக் குறைய தளர்வு நேரமும் தொடர்ந்து குறைகிறது. சோதனைக்கு உட்படுத்தப்படும் எல்லா சேர்மங்களுக்கும் $10^{-7}$s தளர்வு நேரமாக அமையும்படி செய்யப்படுகிறது. இம்மதிப்பிற்கான அதிர்வெண் நெடுக்கம் கிட்டத்தட்ட 1MHz ஆகும். காந்தப்புல மதிப்பில் சொல்ல வேண்டுமெனில் கிட்டத்தட்ட 1 gauss ஆகும். NMR-ல் இந்த மதிப்பு 0.1 gauss என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. வரி அகலம் அதிகமாக இருப்பதால் ESR- நிறமாலையில் வெளிக் காந்தப்புலம் கண்டிப்பாக ஒரு படித்தான சீரான மதிப்பைக் கொண்டிருக்கவேண்டும் என்ற நிபந்தனை சற்றே தளர்த்தப்படுகிறது. ஆனால் NMR-ல் இந்த நிபந்தனை கண்டிப்பாக நிறைவு செய்யப்பட வேண்டும். ஆனால் வரி அகலம் அதிகமாக இருக்கின்ற நிறமாலை வரிகளை பதிவு செய்வது சற்றே கடினமாகும்.

# அத்தியாயம் –6

# அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையியலும், மாஸ்பார் நிறமாலையியலும்

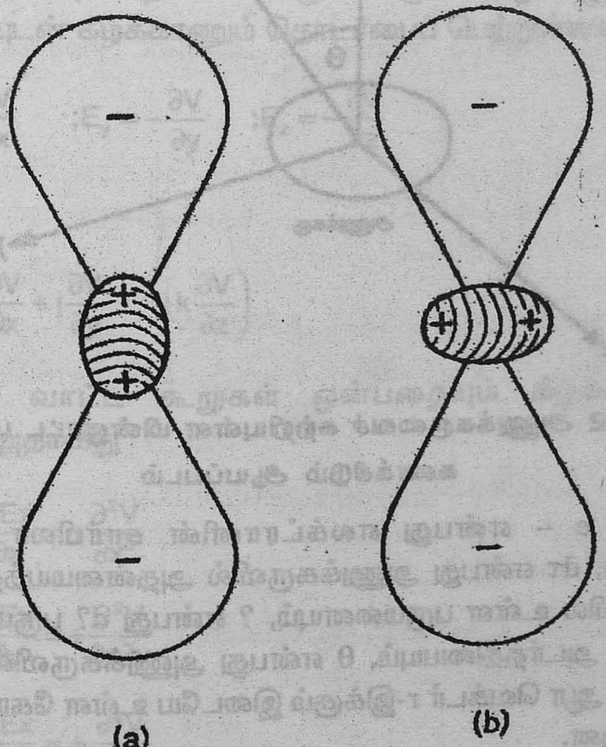
## 6.1 அடிப்படைக் கருத்துகள்

அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையியல் என்பது ரேடியோ அதிர்வெண் நிறமாலையியல் ஆகும். அணுக்கருவின் மின் நான்முனைவு திருப்புத்திறனும் அதனைச் சுற்றி அமைந்துள்ள மின்னூட்ட பகிர்வினால் கிடைக்கின்ற மின் புல வாட்டமும் ஒன்றுடன் ஒன்று வினைபுரிவதால் ஆற்றல் மாற்றம் நடைபெறுகிறது. ஆனால் அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையில் ஒத்திசைவு அதிர்வெண் அதன் மீது செயல்படுகின்ற வெளிக்காந்தப்புலத்தின் மதிப்பைப் பொறுத்து அமைந்திருப்பதால் நிலையான அதிர்வெண் மதிப்பைக் கொண்ட அலையியற்றியைப் பயன்படுத்தி அணுக்கருவை ஒத்திசைவுக்கு உட்படுத்தலாம். ஆனால் அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையில் மின்னூட்ட பகிர்வினால் கிடைக்கின்ற மின்புல வாட்டம் மூலக்கூறின் நிலையான பண்பு என்பதாலும், மேலும் அதன் மதிப்பு நடைமுறையில் பயன்படுத்துகின்ற வெளிப்புலத்தின் வாட்ட மதிப்பை விட பன்மடங்கு அதிகம் என்பதாலும், நிலையான அதிர்வெண் மதிப்பைக் கொண்ட அலையியற்றியைப் பயன்படுத்தி ஆராய்வது என்பது நடைமுறையில் சாத்தியமற்றது. மேலும் பல ஆற்றல் மட்டங்களுக்கு ஒத்திசைவு அதிர்வெண் 100kHz லிருந்து 1000MHz வரை மாறுவதால் நிலையான ஒரேயொரு அதிர்வெண் கொண்ட நிறமாலை மானியைப் பயன்படுத்தி ஆராய்வது மிக மிகக் கடினம் ஆகும்.

## 6.2 அணுக்கரு மின் நான்முனைவு திருப்புத்திறன்

அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி, தற்சுழற்சியின் சிதைவு ஆகிய காரணிகளால் மின் நான்முனைவுத் திருப்புத்திறன் கிடைக்கிறது. எந்த அணுக்கருவிற்குத் தற்சுழற்சி மதிப்பு ஒன்றாகவோ அல்லது ஒன்றைவிட அதிகமாகவோ (I>1) உள்ளதோ அவ்வணுக்கருக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறு நான்முனைவுத்

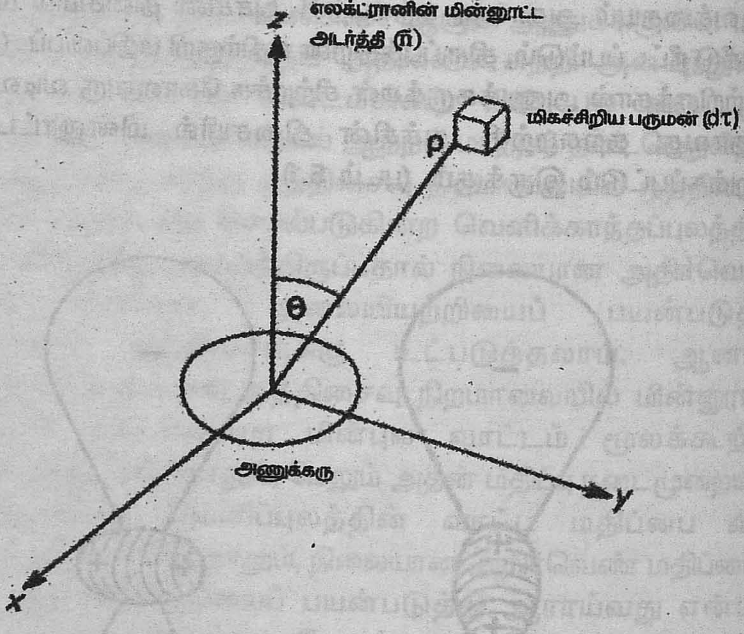
திருப்புத்திறனைக் கொண்டுள்ளது. இம்மூலக்கூறுகளில் கோளக சீர்மைப் பண்பு குலைக்கப்படுகிறது. அதாவது தற்சுழற்சி அச்சின் திசையில் அணுக்கருவின் மின்னூட்டம் சீராக பரவப்படாமல் குலைவு ஏற்படுகிறது. அதாவது மின்னூட்டப் பங்கீடு தற்சுழற்சி அச்சின் திசையில் இறுக்கப்பட்டோ அல்லது நீட்டப்பட்டோ இருப்பதாக நாம் கற்பனை செய்து கொள்ளலாம். திருப்புத்திறன் நேர்குறி மதிப்புப் பெற்றிருந்தால் அணுக்கருக்கள் பேரச்சு கோளவுரு வடிவத்தையும் அதாவது தற்சுழற்சி அச்சின் திசையில் மின்னூட்ட பங்கீடு நீட்டப்பட்டும், திருப்புத்திறன் எதிர்குறி மதிப்பைப் (negative) பெற்றிருந்தால் அணுக்கருக்கள் சிற்றச்சு கோளவுரு வடிவத்தையும், அதாவது தற்சுழற்சி அச்சின் திசையில் மின்னூட்ட பங்கீடு இறுக்கப்பட்டும் இருக்கும். (படம் 5.1)




படம் 6.1. Iயின் மதிப்பு 1/2 யை விட அதிகமாக உள்ள அணுக்கருக்களில் மின்னூட்ட பகிர்வு

நான்முனைவு திருப்புத்திறன் என்பது கோளகச் சீர்மை வடிவத்திற்கு மூலக்கூறு அல்லது அதிலுள்ள அணுக்கருக்கள் எவ்வளவு தூரம் விலகியுள்ளது என்பதைக் குறிக்கிறது. மேலும் அதன் மதிப்பு eQ எனில்

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1)\, d\tau \qquad \text{--- (6.1)}$$




**படம் 6.2 அணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள மின்னூட்ட பகிர்வைக் கணக்கிடும் ஆயப்படம்**

இங்கு e – என்பது எலக்ட்ரானின் சார்பிலா மின்னூட்ட மதிப்பையும், dτ என்பது அணுக்கருவில் அதன்மையத்தில் இருந்து r தொலைவில் உள்ள பருமனையும், ? என்பது d? பருமனில் உள்ள மின்னூட்ட அடர்த்தியையும், θ என்பது அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி அச்சிற்கும் ஆர வெக்டர் r-இக்கும் இடையே உள்ள கோணத்தையும் குறிக்கின்றன.

## 6.3 மின்புல வாட்டத்திற்கான சமன்பாடு

மின்புல வாட்டம் என்பது திசைப்பண்பு கொண்ட ஒரு டென்ஸாராகும். தேக்காட்டின் ஆயக்கூறுகள் (Cartisian Co-ordi-

nates) அமைப்பில் இது ஒன்பது கூறுகளைக் கொண்டுள்ளது. நான்முனைவுத் திருப்புத்திறன் கொண்ட அணுக்கருக்களைக் கொண்ட மூலக்கூறில் ஆதியைக் கொண்ட ஒரு தேக்காட்டின் ஆயக் கூறுகளைக் கருதுவோம். அணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்களால் அணுக்கருவின் ஏதாவது ஒரு புள்ளியில் உண்டாக்கப்படுகின்ற காலச் சராசரி (time average) மின்னழுத்தத்தை 'V' எனக் கொள்வோம். இப்புள்ளியின் மின்புல மதிப்பை E எனக் கொண்டால்

$$E = iE_x + jE_y + kE_z \qquad \text{--- (6.2)}$$

இங்கு i, j, k என்பன முறையே x, y, z திசைகளில் ஓரலகு வெக்டரைக் குறிக்கின்றன. $E_x$, $E_y$, $E_z$ என்பது இம் மூன்று திசைகளில் மின்புல மதிப்பின் கூறுகளாகும். மேலும் இம்மின் புலக் கூறுகள் V-யுடன் கீழ்க்காணும் தொடர்பைப் பெற்றுள்ளன. அதாவது

$$E_x = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad ; E_y = -\frac{\partial V}{\partial y} \quad ; E_z = -\frac{\partial V}{\partial z} \qquad \text{---(6.3)}$$

எனவே

$$E = -\left( i\frac{\partial V}{\partial x} + j\frac{\partial V}{\partial y} + k\frac{\partial V}{\partial z} \right) \qquad \text{---(6.4)}$$

மின்புல வாட்ட கூறுகள் ஒன்பதையும் கீழ்க்காணுமாறு எழுதலாம். அதாவது

$$q_{xx} = -\frac{\partial Ex}{\partial x} = +\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$$

$$q_{xy} = -\frac{\partial Ex}{\partial y} = +\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}$$

$$q_{xz} = -\frac{\partial Ex}{\partial z} = +\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \qquad \text{--- (6.5)}$$

இதேபோல

$$q_{yx} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x}; \quad q_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}; \quad q_{yz} = \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}$$

$$q_{zx} = \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}; \quad q_{zy} = \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y}; \quad q_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

இக்கூறுகள் அனைத்தும் ஒரு 3x3 அணியாக எழுதலாம்.

$$\begin{bmatrix} q_{xx} & q_{xy} & q_{xz} \\ q_{yx} & q_{yy} & q_{yz} \\ q_{zx} & q_{zy} & q_{zz} \end{bmatrix}$$

ஆனால் மின்புல வாட்ட டென்ஸார் சமச்சீர் டென்ஸார் என்பதால்,

$$q_{xy} = q_{yx}$$
$$q_{xz} = q_{zx}$$
$$q_{yz} = q_{zy} \quad \text{--- (6.6)}$$

எனவே மேலே எழுதப்பட்ட அணியை

$$\begin{bmatrix} q_{xx} & q_{xy} & q_{xz} \\ q_{xy} & q_{yy} & q_{yz} \\ q_{xz} & q_{yz} & q_{zz} \end{bmatrix}$$ என எழுதலாம்.

மேலும் இவ்வணியின் மூலைவிட்ட கூறுகள் லாப்லாசின் சமன்பாட்டின் படி அமைவதால்

$$q_{xx} + q_{yy} + q_{yy} = 0 \quad \text{--- (6.7)}$$

அதாவது $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$

எனவே மின்புல வாட்ட டென்ஸார் ஐந்தே ஐந்து தனித்த கூறுகளைக் கொண்டுள்ளது. மேலும் எடுத்துக் கொண்ட தேக்காட்டி ஆயக்கூறு முதன்மை அச்சைக் (principal axis) கொண்ட அமைப்பாக இருக்குமெனில் $q_{ij}$ போன்ற குறுக்குக் கூறுகளின் மதிப்புச் சுழியாகி விடுகிறது. எனவே முடிவில் மூன்றே மூன்று கூறுகள் மட்டும் தான் எஞ்சியுள்ளது. அதாவது $q_{xx}$, $q_{yy}$ மேலும் $q_{zz}$ கூறுகள் மட்டுமே உள்ளன.

மேலும் முதன்மை அச்சு அமைப்பில் $|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}|$ ஆகும்.

மேலும் இம்மூன்றின் கூட்டுத்தொகை சுழியாகும். எனவே மின்புல வாட்ட மதிப்பைத் தருவதற்கு ஏதாவது இரண்டு கூறுகள் தெரிந்திருந்தால் போதும். மேலும் சீர்மையற்ற தன்மையைக் குறிக்க $\eta$ என்ற காரணியைப் பயன்படுத்துவோம். இதன் மதிப்பு

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \quad \text{--- (6.8)}$$

என்ற சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது. மேலும் இதன் மதிப்பு 0 விருந்து 1 வரை மாறுபடுகிறது.

$\eta = 0$ எனில்,

அணுக்கருவின் சுழற்சி அச்சைப் பொறுத்துச் சீர்மைப் பண்புடைய மின்புல வாட்டத்தைக் குறிக்கிறது. இந்நிலையில்

$q_{xx} = q_{yy}$ எனவே $q_{xx} = q_{yy} = ½\, q_{zz}$

மேலும் $q_{xx} = q_{yy} = q_{zz}$ எனில் மின்புலவாட்டம் ஒரு சீரான கோளமாக அமைகிறது. இந்நிலையில் நான்முனைவு திருப்புத்திறனுக்கும் மின்புல வாட்டத்திற்கும் இடையே வினையாக்கம் நடைபெறுவதில்லை.

மேலும் $q_{xx} = q_{yy} = q_{zz}$ எனில் மின்புலவாட்டம் சீர்மையற்ற பண்பை அதிகமாகக் கொண்டுள்ளது.

## 6.4 வினையாக்க ஆற்றல்

நான் முனைவு திருப்புத்திறன் உள்ள அணுக்கரு வெவ்வேறு திசைகளில் நிலை கொள்ளலாம். ஒவ்வொரு திசைநிலைக்கும்

ஒவ்வொரு ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும். இவ்வாறாக அணுக்கருவிற்குப் பல ஆற்றல் மட்டங்கள் கிடைக்கின்றன. ஆனால் நான்முனைவுத் திருப்புத்திறன் கொண்ட அணுக்கருவிற்குக் காந்த இருமுனைத்திருப்புத்திறனும் உண்டு. எனவே அலைவுறுகின்ற காந்தத் தூண்டல் அணுக்கருவிற்குத் தரப்படும் பொழுது, காந்த இருமுனை திருப்புத்திறனும் தரப்படுகின்ற காந்தத் தூண்டலும் இணைந்து அணுக்கருவின் நிலையை மின்புலவாட்டத்தின் பெருமதிப்புத் திசைக்குத் தகுந்தாற்போல் மாற்றுகிறது. ஆற்றல் மட்டங்கள் நான்முனைவுத் திருப்புத்திறனால் தரப்பட்டாலும், அணுக்கருவின் நிலைமாற்றம் காந்த இருமுனைத் திருப்புத்திறனைப் பொறுத்துள்ளது.

$\eta = 0$ எனில்

தற்சுழற்சி அச்சைப்பற்றிச் சீர்மைப் பண்பு கொண்டுள்ள மின்புல வாட்டம் எனில் ஆற்றல் மதிப்புப் பின்வரும் சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது.

$$E = e^2Qq\left[\frac{3M_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}\right] \quad \text{--- (6.9)}$$

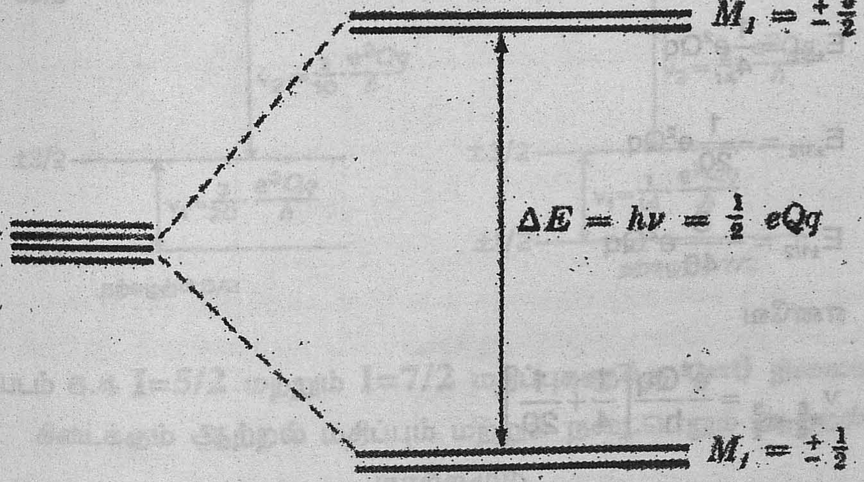
இங்கு eQ என்பது அணுக்களின் நான்முனைவுத் திருப்புத்திறன் eq சீர்மை அச்சு திசையில் மின்புல வாட்டத்தின் எண் மதிப்பு, I – என்பது அணுக்கருவின் தற்சுழற்சிக் குவாண்ட எண், $M_I$ – என்பது அணுக்கருவின் காந்தத் தற்சுழற்சிக் குவாண்ட எண் ஆகும். மேலும் $M_I$,(+I) (I-1);.......... – (I-1), (-I) வரையுள்ள எல்லா மதிப்புகளையும் பெற்றிருக்கும். சமன்பாட்டில் $M_I^2$ வருவதால் $+M_I$யோ அல்லது $-M_I$யோ இவை இரண்டிற்கும் ஒரே ஆற்றல் மதிப்பு தான் இருக்கும்.

### 6.5 அரை முழு எண் தற்சுழற்சி கொண்ட மூலக்கூறுகளில் நிலை மாற்றம்

$^{35}Cl$, $^{79}Br$ மற்றும் $^{81}Br$ ஆகிய அணுக்கருக்களின் தற்சுழற்சிக் குவாண்ட எண் I=3/2 ஆகும். இவ்வணுக்கருக்களுக்கு இரண்டே இரண்டு ஆற்றல் நிலை தான் இருக்க முடியும். I=3/2 என்பதால் $M_I=\pm3/2$ என்ற மதிப்பையும் $M_I=\pm1/2$ என்ற மதிப்பையும் பெற்றிருக்கும். எனவே

$$E_{\pm 3/2} = \frac{1}{4} e^2 qQ$$

$$E_{\pm 1/2} = -\frac{1}{4} e^2 qQ$$




**படம் 6.3 சீர்மைப்பண்பு கொண்டுள்ள மின்புலத்தால் கிடைக்கும் ஆற்றல் மட்ட வரைபடம் (தற்சுழற்சி I = 3/2)**

நிலை மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி $\Delta M_I = \pm 1$ என்பதால் ஒரே ஒரு ஆற்றல் மாற்றமும் ஒரே ஒரு அதிர்வெண் மதிப்பும் தான் உண்டு.

$$h\nu = \Delta E = (1/2)e^2 Qq$$

$$\therefore \nu = \frac{(1/2)e^2 Qq}{h} \qquad \text{--- (6.10)}$$

$\frac{e^2 Qq}{h}$ என்பது அணுக்கரு நான்முனைவு இணைப்பு மாறிலி (quadrupole coupling constant) என அழைக்கப்படுகிறது. மேலும் இதன் அலகு அதிர்வெண்ணாகும்.

இதேபோல் I=5/2 எனக் கொள்வோம். உதாரணமாக $127_I$ மற்றும் $^{127}Sb$ போன்ற அணுக்கருக்கள் இம்மதிப்பைப் பெற்றுள்ளன. இந்நிலையில் $M_I = \pm 5/2$, $M_I = \pm 3/2$ மற்றும் $M_I = \pm 1/2$ என்ற மதிப்புகள் தரப்படலாம் என்பதால் மூன்று ஆற்றல் மட்டங்களும், இரண்டு ஆற்றல் நிலை மாற்றங்களும் அதன் காரணமாக இரண்டு அதிர்வெண்களும் கிடைக்கின்றன.

$$E_{\pm 5/2} = \frac{1}{4} e^2Qq$$

$$E_{\pm 3/2} = -\frac{1}{20} e^2Qq$$

$$E_{\pm 1/2} = -\frac{8}{40} e^2Qq$$

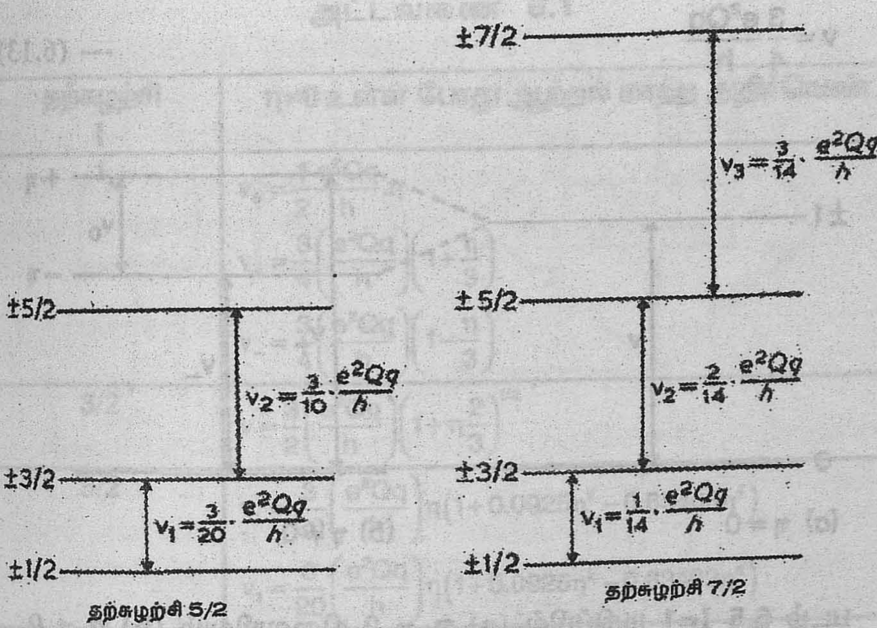
எனவே

$$\nu_{\pm\frac{5}{2}\to\pm\frac{3}{2}} = \frac{e^2Qq}{h}\left[\frac{1}{4}+\frac{1}{20}\right]$$

$$= \frac{3}{10}\frac{e^2Qq}{h} \qquad \text{--- (6.11)}$$

$$\nu_{\pm\frac{3}{2}\to\pm\frac{1}{2}} = \frac{e^2Qq}{h}\left[-\frac{1}{20}+\frac{8}{40}\right]$$

$$= \frac{3}{20}\frac{e^2Qq}{h} \qquad \text{--- (6.12)}$$




படம் 6.4 $I=5/2$ மற்றும் $I=7/2$ மதிப்புகளுக்கு $\eta=0$ நிலையில் கிடைக்கும் ஆற்றல் மதிப்பும் மற்றும் நடைபெறும் ஆற்றல் மாற்றமும்

## 6.6 முழு எண் தற் சுழற்சி கொண்ட மூலக்கூறுகளில் நிலைமாற்றம்

$I=1$ எனவும், $\eta=0$ எனவும் கொள்வோம் எனவே $M_I$க்கு $M_I=\pm1$ என்ற மதிப்பும், $M_I=0$ என்ற மதிப்பும் தரப்படலாம்.

$M_I = \pm1$ எனில்

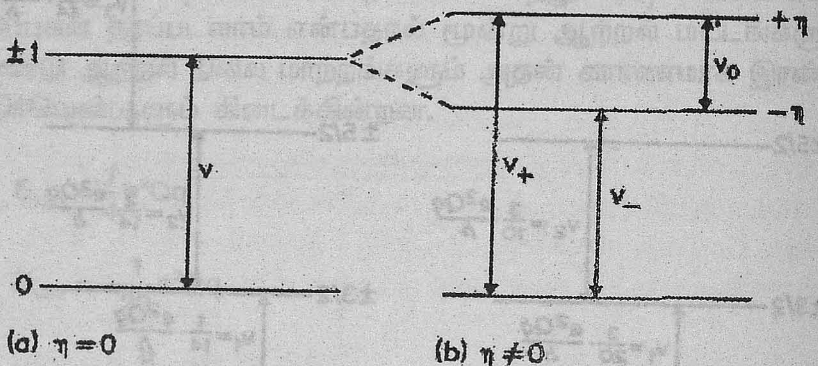
$$E_{\pm1} = \frac{1}{4} e^2Qq$$

இதேபோல் $M_I=0$ எனில்

$$E_0 = -\frac{1}{2} e^2Qq$$

எனவே ஒரேயொரு அதிர்வெண்ணைக் கொண்ட ஒரு நிலைமாற்றம் தான் நடைபெற முடியும்.

$$\nu = \frac{3}{4}\frac{e^2Qq}{h} \qquad \text{--- (6.13)}$$




**படம் 6.5 I=1 மதிப்பில் (a) η = 0 நிலையிலும் (b) η ≠ 0 நிலையிலும் கிடைக்கும் ஆற்றல் மட்டமும் மற்றும் ஆற்றல் மாற்றமும்**

இதே I மதிப்பிற்கு η≠0 எனில் MI = ±1 என்ற ஆற்றல் நிலை மேலும் இரு கூறுகளாகப் பிரிக்கப்படுவதால் மூன்று வகையான ஆற்றல் மாற்றங்களும் அதேபோல மூன்று அதிர்வெண்களும் கிடைக்கின்றன. அதிர்வெண் மதிப்புகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

$$\nu_+ = \frac{3}{4}\frac{e^2Qq}{h}\left(1+\frac{\eta}{3}\right)$$

$$\nu_- = \frac{3}{4}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\left(1-\frac{\eta}{3}\right)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2}\frac{e^2Qq}{h}.\eta \qquad \text{--- (6.14)}$$

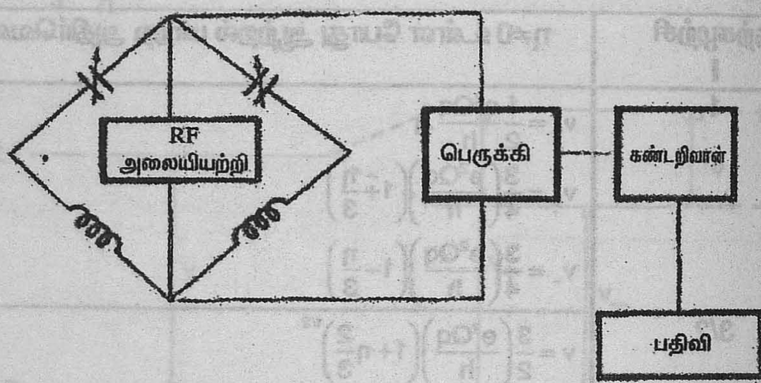
மேலும் η-ன் மதிப்பு 0.25க்கு குறைவாக உள்ள போது I-ன் மதிப்பு 1, 3/2, 5/2, 7/2 என்றிருக்கும் போது நடைபெறும் ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான அதிர்வெண் கீழே உள்ள அட்டவணையில் முழுவதுமாக தரப்பட்டுள்ளது.

அட்டவணை 6.1

| தற்சுழற்சி I | η≠0 உள்ள போது ஆற்றல் மாற்ற அதிர்வெண் |
|---|---|
| 1 | $v_0 = \frac{1}{2}\frac{e^2Qq}{h}.\eta$ <br> $v_+ = \frac{3}{4}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\left(1+\frac{\eta}{3}\right)$ <br> $v_- = \frac{3}{4}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\left(1-\frac{\eta}{3}\right)$ |
| 3/2 | $v = \frac{3}{2}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\left(1+\eta\frac{2}{3}\right)^{1/2}$ |
| 5/2 | $v_1 = \frac{3}{20}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\eta\left(1+0.0925\eta^2-0.63403\eta^4\right)$ <br> $v_1 = \frac{3}{20}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\eta\left(1+0.0925\eta^2-0.63403\eta^4\right)$ |
| 7/2 | $v_1 = \frac{1}{14}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\eta\left(1+3.63333\eta^2-7.26070\eta^4\right)$ <br> $v_2 = \frac{2}{14}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\eta\left(1-0.56667\eta^2-1.85952\eta^4\right)$ <br> $v_3 = \frac{3}{14}\left(\frac{e^2Qq}{h}\right)\eta\left(1-0.1001\eta^2-0.01804\eta^4\right)$ |

## 6.7 சோதனை முறை

அணுக்கருக் காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையியல் புறக் காந்தப்புலம் வாயிலாக ஆற்றல்மட்டம் பிரிதல் நிகழ்ச்சி தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. ஆனால் அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையியலில் அணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்கள் மூலமாக இந்நிகழ்வு நடைபெறுகிறது. எனவே




படம் 6.6 அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலைமானியின் கட்ட வரைபடம்

ஆற்றல் மாற்ற அதிர்வெண்கள் எலக்ட்ரான்களின் அமைப்பைப் பொறுத்து நிலையான ஒரு மதிப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. எனவே அதிர்வெண் மாற்றத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு பல ஆற்றல் மதிப்புகளுக்கிடையே ஒத்திசைவு நிகழ்த்தப்படுகிறது.

அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையை ஆய்வதற்கான கருவியின் அமைப்பு மேலே உள்ள படத்தில் (படம் 6.6) காட்டப்பட்டுள்ளது. ஏற்கனவே சமன் செய்யப்பட்ட பால சுற்றில் உள்ள மின்நிலைமத்தில் சோதனைக்குரிய சேர்மம் வைக்கப்படுகிறது. இப்பொழுது ரேடியோ அதிர்வெண் ஆற்றல் பால சுற்றிற்குத் தரப்பட்டால் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் ரேடியோஅலை ஆற்றல் சேர்மத்தினால் உட்கவரப்படுகிறது. இந்நிலையில் பாலச்சுற்றின் சமநிலை பாதிப்படைகிறது. எனவே பாலச் சுற்றிலிருந்து மின்னழுத்தம் வெளியீடாக பெறப்படுகிறது. இது பின்னர் பெருக்கிச்சுற்றிற்குத் தரப்பட்டு பெருக்கமடைகிறது. பின்னர் கண்டறியும் கருவிக்கு அனுப்பப்படுகிறது. அதன் பின்னர் பதிவு செய்யும் கருவிக்குத் தரப்பட்டு நிறமாலை பெறப்படுகிறது. அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலைத் திடப்பொருளுக்கு மட்டுமே கிடைக்கிறது. திரவ, வாயு பொருட்களில் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே உள்ள மோதல் காரணமாகச் சுழற்சி

அச்சுத் தொடர்ந்து மாற்றமடைகிறது. இதனால் எலக்ட்ரான்கள் அணுக்கருவிற்குத் தருகின்ற சராசரி மின்புல வாட்ட மதிப்பு சுழியாவதால் திரவ, வாயு நிலைகளில் அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலை பெறமுடிவதில்லை. இதனால் தான் அணுக்கரு காந்தஒத்திசைவு நிறமாலை அளவினைப் போன்று அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலை அதிக அளவில் பயன்படுவதில்லை.

## 6.8 பயன்பாடுகள்

### வேதியியல் பிணைப்பின் தன்மை

அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலை மூலக்கூறுகளில் எலக்ட்ரான்களின் கட்டமைப்பை ஆராய்வதற்கு மிகவும் பயன்படுகிறது. ஓர் அணுக்கருவின் அணுக்கரு நான்முனைவு இணைப்பு மாறிலியின் மதிப்புகளை அவ்வணுக்கரு அணு நிலையிலும், மூலக்கூறு நிலையிலும் உள்ள போது கண்டு ஒப்பிடப்படும் பொழுது எலக்ட்ரான்களின் கட்டமைப்பை முழுவதுமாக அறியமுடிகிறது. எலக்ட்ரான் பிணைப்பு அயனிப்பிணைப்பா அல்லது கலப்பின பிணைப்பா மேலும் கலப்பின பிணைப்பின் அளவு எது வரை என்பன போன்ற தகவல்களை அறிய முடிகிறது. இப்பயன்பாட்டை ஹைட்ரஜன் சல்பைடு ($H_2S$) சேர்மத்தின் உதவி கொண்டு விரிவாக அறியலாம். கந்தகத்தின் எலக்ட்ரான் கட்டமைப்பு $[Ni]3s^23p^4$ ஆகும். $H_2S$–இல் பிணைப்பு கோணம் $90^0$. எனவே கந்தகத்தின் p-மண்டிலகங்கள் மட்டுமே பிணைப்பில் உள்ளன என முன்னர் கருதப்பட்டது. ஆனால் இச்சேர்மத்திற்கான அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையை ஆய்வு செய்த பொழுது கந்தகத்தின் சீர்மையற்ற காரணி (Asymmetric parameter) மதிப்பு -0.60 என பெறப்பட்டது. மேலும் சீர்மைப்பண்பற்ற மூலக்கூறுகளில் மூன்று அச்சு திசைகளிலும் மின்புலவாட்ட மதிப்பு பின்வரும் சமன்பாட்டால் தரப்படுகிறது.

$$e^2Qq_{xx} = -\left(\frac{N_y + N_z}{2} - N_x\right) e^2Qq_{atom}$$

$$e^2Qq_{yy} = -\left(\frac{N_x + N_z}{2} - N_y\right) e^2Qq_{atom} \quad \text{--- (6.15)}$$

$$e^2Qq_{zz} = -\left(\frac{N_x + N_y}{2} - N_z\right) e^2Qq_{atom}$$

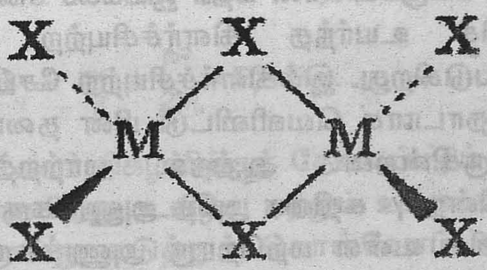
இங்கு $N_x$, $N_y$ மற்றும் $N_z$ என்பன $p_x$, $p_y$ மற்றும் $p_z$ மண்டிலங்களில் எலக்ட்ரான்களின் தொகையைக் குறிக்கின்றன. மேலும்.

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} = \frac{3(N_y - N_x)}{N_x + N_y - 2N_z} = -0.60 \quad \text{--- (6.16)}$$

மேலும் $p_z$ மண்டிலம் தனித்து ஜோடியைக் கொண்டுள்ளது எனக் கொண்டால் $N_z=2$ ; $1.33\ N_y = N_x+1$. எனவே $N_x$ மதிப்பு சூலன் மதிப்பிற்குச் சமமாக இராது. எனவே முழுவதுமாக p-மண்டில பிணைப்பு மட்டுமே இருக்க வாய்ப்பில்லை. அதிக அளவு சீர்மையற்ற காரணி மதிப்பிற்கான காரணம் என்னவெனில் பிணைப்பில் d-வகை மண்டிலங்களின் பங்கும் இருக்கிறது என்பதாகும். மேலும் இதன் பங்கு 15 சதவீதமாக உள்ளது என்பதனையும் அறிய முடிகிறது.

## 6.9 கட்டமைப்பு தகவல்கள்

ஆவர்த்தன அட்டவணையில் தொகுதி III-ல் உள்ள $MX_3$ – வகை உலோக உப்பீனிகள் அமைப்பு அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலை மூலம் ஆராயப்பட்டது. அடிப்படை உப்பீனிகளின் நிறமாலையில் மூன்று ஒத்திசைவு வரிகள் இருக்கின்றன. அவற்றில் இரண்டு மிக நெருக்கமாகவும் மேலும் மூன்றாவது வரிலிருந்து மிகவும் தொலைவிலும் உள்ளது. எனவே ஒரே அணுக்கருவிற்கு வெவ்வேறு ஒத்திசைவு அதிர்வெண்கள் காணப்பட்டதால் அவ்வணுக்கரு வேறுபட்ட வேதியில் சூழலில் இருப்பது நன்கு தெரிகிறது. x- கதிர் சோதனை மூலம் பெறப்பட்ட முடிவுகளும் இதனை உறுதி செய்கிறது. அதாவது $MX_3$ சேர்மம் இருமடி (dimer) நிலையில் இருப்பதை இதன் மூலம் அறியலாம். எனவே $MX_3$ – யின் கட்டமைப்பு



படம். 6.7 உலோக உப்பினியின் இருமடி கட்டமைப்பு
M- உலோகம், X- உப்பீனி

ஒத்திசைவு அதிர்வெண்ணில் உள்ள மிக சிறிய வித்தியாசம், படிகப் புலத்தில் உள்ள வித்தியாசத்தால் கிடைக்கிறது.

## 6.10 மாஸ்பார் நிறமாலையியல்

அணுக்கருவின் பண்புகளைப் பயன்படுத்தி அணுக்கருவைச் சூழ்ந்துள்ள சுற்றுப்புறத்தைப் பற்றிய தகவலை அறிந்துகொள்ள உதவும் நிறமாலையியல் மாஸ்பார் நிறமாலையியல் எனப்படும். தொழிற்சாலைகளிலும் பலவகைப்பட்ட துறைகளில் எடுத்துக்காட்டாக திண்மநிலை இயற்பியல், தாதுக்களிலிருந்து உலோகத்தைப் பிரித்து எடுக்கும் துறை, வேதியியல் மற்றும் உயிரி வேதியியல் முதலிய துறைகளில் இந்த உத்தியன் பயன்பாடு மிக மிக அதிகம். எடுத்துக்காட்டாக தாதுக்களிலும், உலோகக் கலவைகளில் உள்ள இரும்பு மற்றும் வெள்ளியத்தின் அளவை, அதாவது அளவிடும் சதவீதம் 0.03 இருந்தால் கூட பொருளுக்கு எந்த விதமான பாதிப்புமின்றி ஏறக்குறைய 10 நிமிடங்களில் அளவிட இந்த உத்தியில் முடியும். எனவே தாதுக்களிலிருந்து உலோகத்தைப் பிரிக்கும் துறையில் இம்முறை முக்கிய பங்கு வகிக்கிறது. ஒரு அணுவின் வெவ்வேறு மின்னூட்ட நிலையின் ஒப்புமை விழுக்காட்டைக் கண்டறிய இந்த உத்தி மிகவும் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டிற்கு ஒரு பொருளில் உள்ள $Fe^{2+}$ மற்றும் $Fe^{3+}$ அயனிகளின் அளவை அளவிட இம்முறைச் சாலச்சிறந்தது. மற்ற எந்த ஒரு உத்தியையும் பயன்படுத்தி மேற்சொன்ன காரணியைச் சுலபமாக அளவிட முடியாது.

அணுக்கருவில் ஒத்திசைவு உட்கவர்தல் மற்றும் ஒளிர்தல் ஆகிய இரண்டின் தோற்றப்பாடுதான் மாஸ்பார் நிறமாலையியலின்

தத்துவம் ஆகும். பெரும்பாலான கதிர் இயக்கச் சிதைவுகளில் சேய் அணுக்கரு மிக உயர்ந்த கிளர்ச்சியுற்ற நிலையிலேயே தோற்றுவிக்கப்படுகிறது. இக்கிளர்ச்சியுற்ற சேய் அணுக்கரு γ கதிர்களைத் தொடராக வெளிவிட்டு பின் தரைமட்ட ஆற்றல் நிலைக்கு வருகின்றன. ஆற்றல் மாற்றத்தின் போது வெளியிடப்படுகின்ற γ- கதிரை அதே அணுக்கருவில் தரைமட்ட ஆற்றல் நிலையில் உள்ள மற்றொரு அணுக்கரு உட்கவர்ந்து கொள்ளுமெனில் அணுக்கரு ஒத்திசைவு உட்கவர்தல் மற்றும் ஒளிர்தல் (nuclear resonant absorption and fluoresence) நிகழ்வு நடைபெற சாத்தியம் உண்டு. அதிக ஆற்றலும், உந்தமும் கொண்ட γ - கதிர் போட்டான் வெளிவிடப்படும் பொழுது அணுக்கருவில் பின்உதைப்பு நிகழ்வும், அதனால் அதிக பின்உதைப்பு ஆற்றலும் கிடைக்கிறது. எனவே அணுக்கருவில் ஒத்திசைவு உட்கவர்தல் மற்றும் ஒளிர்தல் நிகழ்வினைக் கண்டறிய முடிவதில்லை. இப்பின்உதைப்பு நிகழ்வு கட்டுப்படுத்தப்பட்டால் அல்லது முழுவதுமாக தடுக்கப்பட்டால் கண்டறிவதும் சாத்தியமாகும். இது எங்ஙனம் என்பதைக் கீழே காண்போம்.

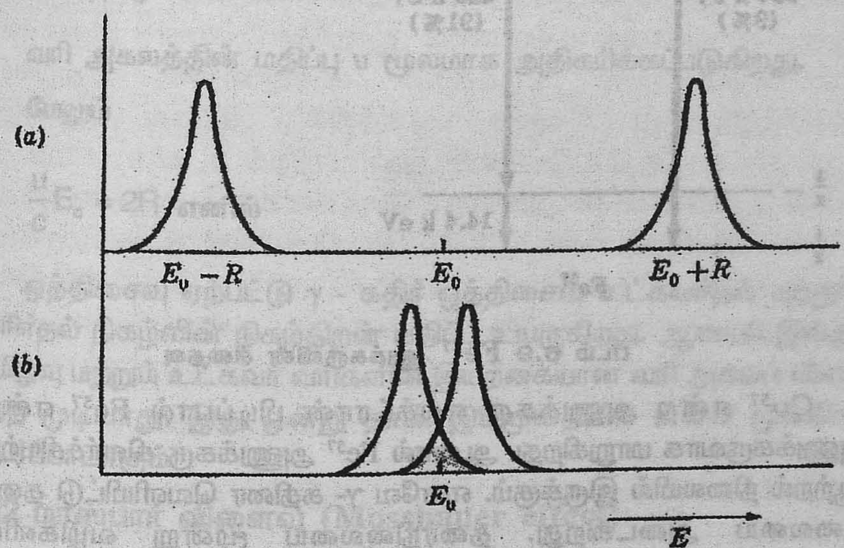
## 6.11 பின்உதைப்பற்ற உமிழ்வும் உட்கவர்தலும்

அமைதி நிலையில் உள்ள அணுவில் உள்ள அணுக்கருவில் இருந்து γ - கதிர் போட்டான் வெளிவிடப்படுவதாகக் கொள்வோம். எனவே இவ்வுமிழ்வின் போது அணுக்கரு $\frac{P^2}{2M}$ என்ற பின்உதைப்பு ஆற்றலுடன் பின்உதைப்பு நிகழ்வுக்கு உட்படுத்தப்படுகிறது. இங்கு P என்பது அணுக்கருவின் உந்தம் மேலும் M என்பது அணுக்கருவின் நிறை ஆகும். எனவே இந்த ஆற்றல் அணுக்கருவுடன் சென்று விடுவதால் உமிழப்படுகின்ற போட்டானின் ஆற்றல் பின்உதைப்பு இல்லாமல் உமிழப்படுகின்ற γ கதிர் போட்டானின் ஆற்றலை விடக் குறைவாக இருக்கும். மேலும் γ- கதிர் போட்டான் அணுக்கருவினால் உட்கவரப்பட்டு அணுக்கருவின் ஆற்றல் மாற்றம் அடையும் பொழுது, அதிக அளவு ஆற்றல் கொண்ட நிகழ்வு (உட்கவர்தல்) என்பதால் இவ் உட்கவர் நிகழ்விலும் பின்உதைப்புத் தவிர்க்க முடியாத நிகழ்வாகும்.

$E_{ex}$ மற்றும் $E_g$ என்பன கிளர்ச்சியுற்ற மற்றும் தரைமட்ட நிலைகளில் அணுக்கருவின் ஆற்றல்கள் எனக் கொண்டால்

$$E_{ex} - E_g = E_o = E_\gamma^e + \frac{P^2}{2M} = E_\gamma^e + R.....\qquad --- (6.17)$$

எனவே உட்கவர் நிகழ்விற்குத் தேவைப்படும் ஆற்றல் $E_o + R$ என்பது தெளிவாகிறது. உமிழ்வு மற்றும் உட்கவர் நிகழ்வின் வரி அகலம் (Γ) என்று எடுத்துக் கொள்வோம். ஒரே காலத்தில் உட்கவர்தல் மற்றும் உமிழ்வு நடைபெறுவதால் இவ்விரு வரிகளுக்கு இடையே 2R ஆற்றல் அளவு கொண்ட இடைவெளி அமையும் என்பது தெள்ளத் தெளிவாகத் தெரிகிறது. உமிழ்வையும் உட்கவர்தல் நிகழ்வையும் விளக்கும் படம் கீழே தரப்பட்டுள்ளது.

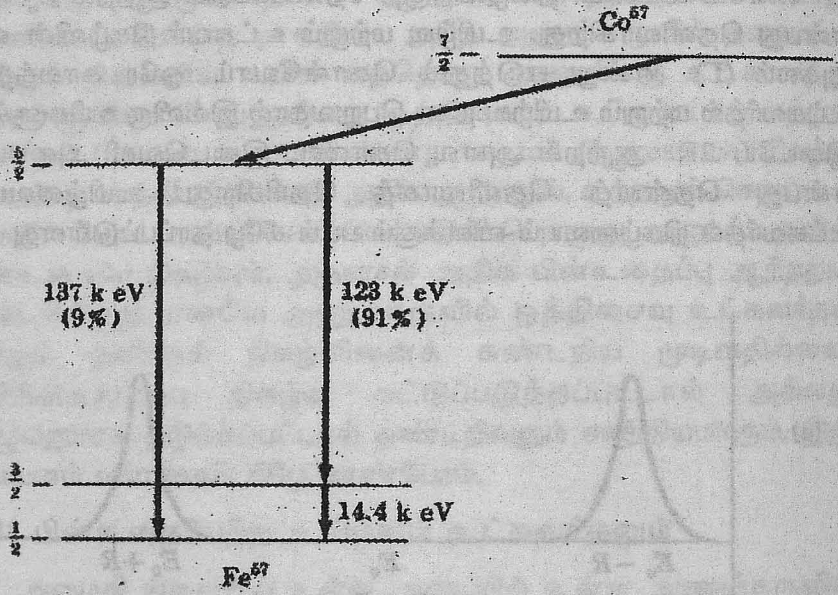



படம். 6.8. உட்கவர்தல் மற்றும் உமிழ்தல் ஒத்திசைவு நிறமாலை

(a) = 2R>(Γ) (b) 2R~(Γ)

உமிழ்வு மற்றும் உட்கவர் நிறமாலைவரிகளின் வரி அகலம் (line width) பின் உதைப்பு ஆற்றலின் அளவை விட குறைவாக இருக்குமெனில் அதாவது இரு வரிகளும் தனித்து இருக்கும் பட்சத்தில் கிளர்ச்சியுறு அணுக்கரு γ- கதிர் போட்டான்களை வெளிவிடுவதும் அதே சமயத்தில் தரை நிலை அணுக்கரு

அவ்வாற்றலை உட்கவருதலும் சாத்தியம் ஆகாது. இதனை $Fe^{57}$ என்ற அணுக்கரு சிதைவினைப் பயன்படுத்தி விளக்கலாம்.




படம் 6.9 $Fe^{57}$ ணுக்கருவின் சிதைவு

$Co^{57}$ என்ற அணுக்கரு எலக்ட்ரான் பிடிப்பால் $Fe^{57}$ என்ற அணுக்கருவாக மாறுகிறது. ஆனால் $Fe^{57}$ அணுக்கரு கிளர்ச்சியுற்ற ஆற்றல் நிலையில் இருக்கும். எனவே $\gamma$- கதிரை வெளியிட்டு தரை நிலையை அடைகிறது. தரைநிலையை மூன்று வழிகளில் அடையலாம். இம்மூன்று வழிகளில் 14.4 Kev ஆற்றல் கொண்ட ஆற்றல் மட்டுமே முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது எனவே வெளிவிடப்படுகின்ற $\gamma$-கதிர் போட்டானின் ஆற்றல் $E_o = 14.4$ Kev. மேலும் M-ன் மதிப்பு $1.67 x 10^{-27}$kg. எனவே $R=2x10^{-3}$ev. மிகத் தாழ்ந்த கிளர்ச்சியுறு நிலையின் அதாவது (3/2) நிலையின் அரை ஆயுட்காலம் $10^{-7}$ வினாடி. இம்மதிப்பிற்கான வரி அகலத்தின் ($\Gamma$)மதிப்பு $5x10^{-9}$ev ஆகும். சுன் மதிப்பும், ($\Gamma$) ன் மதிப்பும் ஒத்துப் போகவில்லை. எனவே இந்நிலையில் ஒத்திசைவு ஏற்பட வாய்ப்பில்லை.

ஆரம்ப காலத்தில் டாப்ளர் விளைவினைப் பயன்படுத்தி உமிழ்வு

ஆற்றல்நிலைக்கான வரி அகலத்தின் மதிப்பு அதிகரிக்கப்பட்டு ஒத்திசைவு நடைபெற்றது. இங்கு γ-கதிர் மூலம் உட்கவர் அணுக்கருவை நோக்கி நகருமாறு செய்யப்படுகிறது. மூலத்தின் சார்பு திசைவேகம் u எனில் அதிர்வெண் பெயர்ச்சி

$$\Delta v = \frac{vu}{c} \ldots\ldots \qquad \text{--- (6.18)}$$

அல்லது ஆற்றல் இடைவெளி

$$\Delta E = h\frac{vu}{c} \ldots\ldots \qquad \text{--- (6.19)}$$

வரி அகலத்தின் மதிப்பு u மூலமாக அதிகரிக்கப்படுகிறது.

மேலும்

$\frac{u}{c}E_0 = 2R$ எனில்

ஒத்திசைவு ஏற்பட்டு γ - கதிர் ஒத்திசைவு உட்கவர்தல் மற்றும் ஒளிர்தல் நிகழ்வின் நிகழ்திறன் மதிப்பு உயருகிறது. ஆனால் இங்கு உமிழ்வு மற்றும் உட்கவர் வரிகளின் இயற்கையான வரி அகலம் மீளப் பெற முடியாது. இது ஒன்று தான் இம்முறையில் உள்ள முக்கிய இடர்ப்பாடாகும்.

## 6.12 மாஸ்பார் விளைவு (Mossbauer effect)

மேலே கூறப்பட்டுள்ள γ-கதிர் உமிழ்வு அல்லது உட்கவர்தல் நிகழ்வில் அணுக்கருவின் பின்உதைப்புக் குறைக்கப்பட்டாலோ அல்லது முழுவதுமாக நீக்கப்பட்டாலோ உட்கவர் மற்றும் உமிழ்வு வரிகளின் இயற்கையான வரி அகலத்திற்கு எந்தவிதப் பாதிப்புமின்றி ஒத்திசைவு நிகழ்ச்சியைப் பெற முடியும். இந்த உத்தியைத் தான் மாஸ்பார் என்ற விஞ்ஞானி 1958–இல் கண்டுபிடித்தார். அதாவது கதிரியக்க அணுக்கருவை ஒரு திண்மப் பொருளுக்குள் வைத்து வெப்பநிலையும் குறைக்கப்பட்டால் பின் உதைப்பு ஆற்றல் இழப்பற்ற உமிழ்வையும் உட்கவர்தல் செயலையும் செய்ய முடியும் என நிருபித்தார். இதுவே மாஸ்பார் விளைவு ஆகும்.

எனவே γ-கதிர் ஒத்திசைவு உட்கவர் மற்றும் ஒளிர்தல் நிறமாலையியல் மாஸ்பார் நிறமாலையியல் என அழைக்கப்பட்டது.

திண்மப் பொருளுக்குள் திணிக்கப்பட்ட கதிரியக்க அணுக்கருவில் பின் உதைப்பு நிகழ்வு எவ்வாறு தடுக்கப்படுகிறது என்பதை இங்கே காண்போம். திண்ம அணிக்கோவையுடன் கதிரிக்க அணுக்கரு வேதியியல் பிணைப்பினால் இணைக்கப்பட்டுள்ளது. ஆனால் பின் உதைப்பு ஆற்றல் இப்பிணைப்பினைத் தகர்க்கும் அளவில் இல்லை. எனவே திண்ம அணிக்கோவையை விட்டு அணுக்கரு நகர இயலாமல் அது இருந்த இடத்திலேயே γ-கதிர் போட்டானை வெளிவிடுகிறது ஆனால் பின் உதைப்பு ஆற்றலின் அளவு படிக அணிக்கோவைக்கான அதிர்வு ஆற்றலின் அதாவது ஃபோனான் ஆற்றலின் அளவாக இருப்பதால் பின்உதைப்பாற்றல் படிகத்தில் ஃபோனான் ஆற்றலாக மாற்றப்படுகிறது மேலும் படிகத்தின் அதிர்வு ஆற்றலும் குவாண்டப்படுத்தப்படுவதால் அதிர்வாற்றல் 0, ±hυ, ±2hυ etc என்ற அளவில் தான் அமையும். பெருவாரியான அணுக்கருக்கள் கதிரை வெளி விடலாம். அதேபோல் ஏராளமான அணுக்கருக்கள் அக்கதிரை உட்கவரலாம். எனவே ?-கதிரை வெளிவிடுகின்ற மொத்த அணுக்கருக்களில் பின்உதைப்பற்ற உமிழ்வின் நிகழ்திறன் பின்உதைப்பில்லா பின்னம் (f)–யைப் பொறுத்து அமையும். பின்உதைப்பில்லா பின்ன மதிப்பு.

$$f = 1-\frac{R}{hv}\ldots\ldots$$ என்ற வாய்ப்பாட்டால் தரப்படுகிறது.

R=0 எனில் அதாவது பின்உதைப்பு முழுமையாக நீக்கப்பட்டால் f-ன் மதிப்பு பெருமமாக '1' என அமையும். இதேபோல் R=hυ எனில் பின் உதைப்பு நிகழ்வின் நிகழ்திறன் சுழியாகும். இந்நிலையில் f-ன் மதிப்பு சுழியாகிவிடும். அதாவது γ- கதிர் ஒத்திசைவு உட்கவர் மற்றும் ஒளிர்தல் நிகழ்வு அதாவது மாஸ்பார் விளைவு நடைபெறுவது சாத்தியமன்று. எனவே மாஸ்பார் விளைவு நடைபெற வேண்டுமெனில், அதாவது ஒத்திசைவு நிறமாலையைப் பெறவேண்டுமெனில் Rன் மதிப்பு hv-யாக இருக்கக் கூடாது. அதாவது R≠hυ. மேலும் பின்உதைப்பு நிகழ்வு γ கதிர் ஆற்றலை உமிழ்கின்ற அணுக்கருவிலும் நடைபெறாது. ஏனெனில் அணுக்கரு

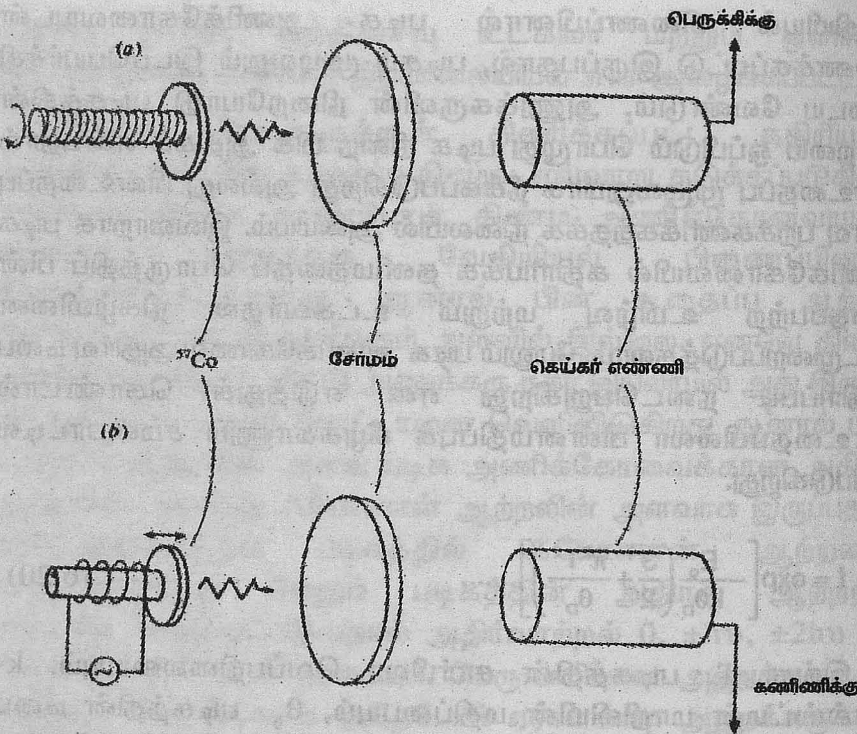
வேதியியல் பிணைப்பினால் படிக அணிக்கோவையுடன் பிணைக்கப்பட்டு இருப்பதால், படிகம் முழுவதும் இடப்பெயர்ச்சி அடைய வேண்டும். அணுக்கருவின் நிறையோடு படிகத்தின் நிறையை ஒப்பிடும் பொழுது படிக நிறை மிக அதிகம் என்பதால் பின்உதைப்பு முழுவதுமாக நீக்கப்படுகிறது அல்லது பின்உதைப்பு அளவு புறக்கணிக்கத்தக்க நிலையில் அமையும். இவ்வாறாக படிக அணிக்கோவையில் கதிரியக்க தனிமத்தைப் பொருத்திப் பின் உதைப்பற்ற உமிழ்வு மற்றும் உட்கவர்தல் நிகழ்வினை நடைமுறைப்படுத்தலாம். மேலும் படிக அணிக்கோவை அதிர்வு டீபை மாதிரிப்படி நடைபெறுகிறது என எடுத்துக் கொண்டால் பின்உதைப்பில்லா பின்னமதிப்புக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டில் தரப்படுகிறது.

$$f = \exp\left[-\frac{E_0}{k\theta_D}\left(\frac{3}{2}+\frac{\pi^2T^2}{\theta_D}\right)\right] \ldots\ldots \qquad \text{--- (6.20)}$$

இங்கு T. படிகத்தின் சார்பிலா வெப்பநிலையையும், k- போல்ஸ்ட்மன் மாறிலியின் மதிப்பையும், $\theta_D$ படிகத்தின் டீபை வெப்பநிலையையும் குறிக்கின்றன. இச்சமன்பாட்டிலிருந்து வெப்பநிலை குறைவாக உள்ள போது மாஸ்பார் விளைவு அதிகமாக நடைபெறும் என்பதை நாம் உணரலாம்.

## 6.13 சோதனை அமைப்பு

மாஸ்பார் சோதனை அமைப்பு மிக எளிதான ஒன்று. சோதனையின் அமைப்பு படம் 6.10இல் தரப்பட்டுள்ளது.



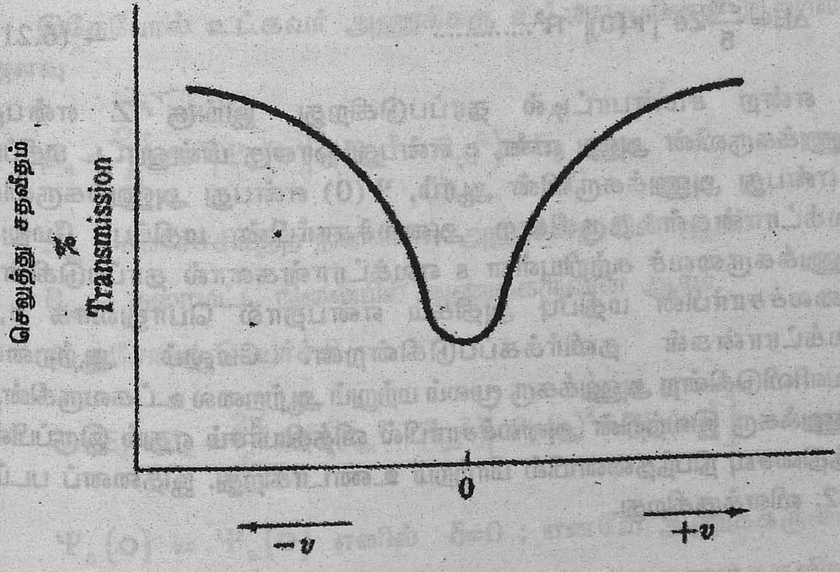

**படம் 6.10 மாஸ்பார் நிறமாலைமானி**

**a) திருகுபுரி அமைப்பு b) அலைவுறு அமைப்பு**

$\gamma$-கதிரை உமிழ்கின்ற கதிரியக்கத் தனிமம் அதாவது $CO^{57}$ தனிமம் ஒரு திருகுபுரியில் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. திருகுபுரி சுழற்றப்படும் போது கதிரியக்க மூலம் ஒரு நிலையான திசைவேகத்துடன் நகருகிறது. அதேபோல் $\gamma$-கதிரை உட்கிரகின்ற தனிமம் கதிரியக்க மூலத்திற்கு முன்னால் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. இந்த உட்கிரகிப்பானுக்குப் பின்னால் $\gamma$-கதிரைக் கண்டறியும் சாதனம், அதாவது கெய்கர் முல்லர் எண்ணி பொருத்தப்பட்டுள்ளது. கெய்கர் முல்லர் எண்ணி பின்பெருக்கியுடன் இணைக்கப்பட்டு அதிலிருந்து வரும் வெளியீடு உட்கவர் நிறமாலையை ஆராயும் காரணியாக பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது ஓர் எளிய முறை. இது படம் 6.10(a) இல் தரப்பட்டுள்ளது.

மற்றொரு முறையில் கதிரியக்க மூலம் ஒலிபெருக்கி கம்பிச் சுருளுடன் இணைக்கப்படுகிறது (படம் 6.10b). ஒலிப்பெருக்கி

கம்பிச்சுருளுக்கு மாறுதிசை மின்னோட்டம் தரப்படுகிறது. எனவே கதிரியக்க மூலம் முன்னும் பின்னுமாக அலைவுறுகிறது. அலைவுறும் பொழுது மூலம் முனைப்புள்ளி நிலைகளில் இருக்கும்பொழுது சுழி திசைவேகத்தையும், மையப்புள்ளி நிலையில் இருக்கும்பொழுது பெரும திசைவேகத்தையும் பெற்றிருக்கும். பெரும திசைவேகத்தின் திசை உட்கவரும் அணுக்கருவை நோக்கியோ அல்லது விலகியோ இருக்கும். கெய்கர் எண்ணிலிருந்து பெறப்படுகின்ற வெளியீடு தற்போது பல்வழிஅமைப்புக் கொண்ட கணனிக்குத் தரப்படுகிறது. மூலத்தின் இயக்கத்தில் அதன் ஒவ்வொரு புள்ளி நிலையிலும் கிடைக்கின்ற முடிவுகள் ஒன்று திரட்டப்பட்டுப் பின்னர் ஒரு முழுச் சுற்றிருக்கும் கூட்டப்படுகின்றன. எனவே தரமான நிறமாலை கிடைக்கப் பல நிமிடங்கள் முதல் சில மணி நேரம் வரை தேவைப்படும். இறுதி நிறமாலை, ஒரு வினாடியில் கிடைக்கின்ற எண்ணிக்கையையும் மற்றும் டாப்ளர் திசை வேகத்தையும் அளவீடாகக் கொண்டு திரையிடப்படுகிறது. உட்கவர் அணுக்கருவில் உட்கவர்தல் நடைபெறுகிற பொழுது எண்ணிக்கையின் அளவு வெகுவாகக் குறைகிறது.




படம் 6.11. ぃ - கதிர் எண்ணிக்கைக்கும், டாப்ளர் திசைவேகத்திற்குமான வரைபடம்.

## 6.14 மீநுண்வரி அமைப்பும் அதற்கான காரணிகளும்

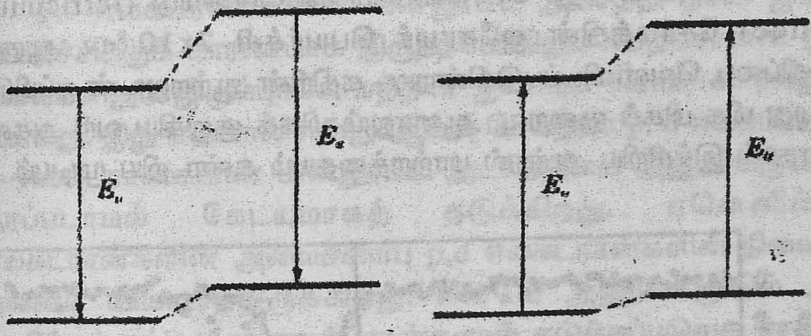
மாஸ்பார் நிறமாலையில் மூன்று முக்கிய மீநுண்வரி வினையாக்கம் நடைபெறுவதாகக் காணப்பட்டுள்ளது. அவையாவன: (1) ஐசோமர் பெயர்ச்சி (2) நான்முனைவு பிரிதல் மற்றும் (3) அணுக்கரு சீமன் பிரிதல். இம் மூன்று வினையாக்கங்களும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்த அவற்றின் மாற்றங்களும் அணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள வேதியியல் பண்புத் தகவல்களை நமக்குத் தருகின்றன. எனவே ஒவ்வொரு வினையாக்கத்தைப் பற்றியும் கீழே விரிவாகக் காண்போம்.

### ஐசோமர் பெயர்ச்சி (δ) (isomer shift)

எலக்ட்ரான்களால் சூழப்பட்டுள்ள அணுக்கருவைப் பற்றிய ஆய்வு தான் மாஸ்பார் நிறமாலையியல் ஆகும். எனவே அணுக்கருவிற்கும், சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்களுக்கும் இடையே செயல்படுகின்ற நிலைமின்னியல் வினையால் அணுக்கருவின் ஆற்றல் மட்டத்தில் மாறுபாடு ஏற்படுகிறது. ஆற்றலின் மதிப்பில் ஏற்படுகின்ற பெயர்ச்சியை ΔE எனக் கொண்டால்,

$$\Delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 \left|\Psi(0)\right|^2 R^2 \text{............} \qquad \text{--- (6.21)}$$

என்ற சமன்பாட்டில் தரப்படுகிறது. இங்கு Z என்பது அணுக்கருவின் அணு எண், e என்பது ஓரலகு மின்னூட்ட மதிப்பு, R-என்பது அணுக்கருவின் ஆரம், Ψ(0) என்பது அணுக்கருவில் எலக்ட்ரான்கள் தருகின்ற அலைச்சார்பின் மதிப்பு. மேலும் அணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள s எலக்ட்ரான்களால் தரப்படுகின்ற அலைச்சார்பின் மதிப்பு அதிகம் என்பதால் பொதுவாக p,d எலக்ட்ரான்கள் தவிர்க்கப்படுகின்றன. மேலும் ஆற்றலை வெளிவிடுகின்ற அணுக்கரு மூலம் மற்றும் ஆற்றலை உட்கவருகின்ற அணுக்கரு இவற்றின் அலைச்சார்பில் வித்தியாசம் ஏதும் இருப்பின் ஒத்திசைவு நிபந்தனையில் மாற்றம் உண்டாகிறது. இதனைப் படம். 6.12. விளக்குகிறது.




படம். 6.12. மூலம், உட்கவர் அணுக்கருக்களில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம்.

மேலும் கிளச்சியுற்ற அணுக்கருவின் ஆரம் தரைமட்ட நிலை அணுக்கருவின் ஆரத்தை விட அதிகம். எனவே மூல அணுக்கரு வெளிவிடுகின்ற ஆற்றலின் அளவு.

$$E_s = \frac{2\pi}{5} ze^2 \left|\Psi_s(0)\right|^2 \left(R_{ex}^2 - R_{gd}^2\right) + E_o$$

இதேபோல் உட்கவர் அணுக்கரு உட்கவருகின்ற ஆற்றலின் அளவு

$$E_a = \frac{2\pi}{5} ze^2 \left|\Psi_a(0)\right|^2 \left(R_{ex}^2 - R_{gd}^2\right) + E_o$$

$R_{ex}$ - கிளர்ச்சியுற்ற நிலையில் அணுக்கருவின் ஆரம்

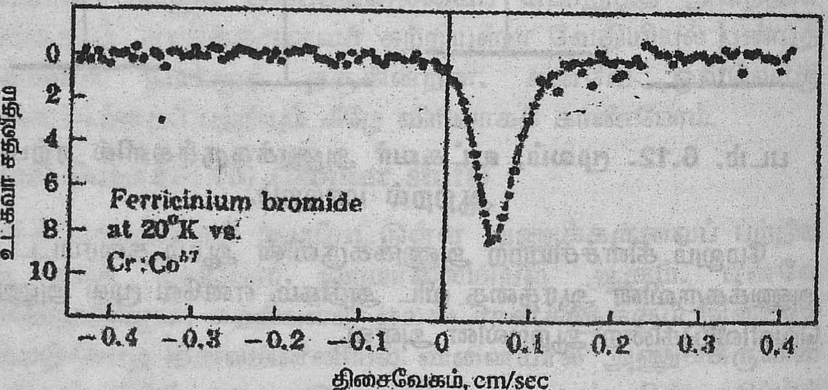
$R_{gd}$ – தரைமட்ட நிலையில் அணுக்கருவின் ஆரம்

∴ ஐசோமர் பெயர்ச்சி

$$\delta = E_a - E_s = \frac{2\pi}{5} ze^2 \left(R_{ex}^2 - R_{gd}^2\right)\left[\Psi_a(0)^2 - \Psi_s(0)^2\right]$$

$\Psi_a(0) = \Psi_s(0)$ எனில் $\delta=0$ ; எனவே அணுக்கருவைச் சூழ்ந்துள்ள எலக்ட்ரான்களின் கட்டமைப்பு மூல அணுக்கருவிலும், உட்கவர் அணுக்கருவிலும் வித்தியாசமாக இருந்தால் ஐசோமர்

பெயர்ச்சி கிடைக்கிறது, பெரிசினியம் ஃப்ரோமைடு (ferricinium bromide) சேர்மத்தின் ஐசோமர் பெயர்ச்சி $2x10^{-8}$ev ஆகும். இம்மதிப்பை, வெளிவிடப்படுகின்ற $\gamma$ - கதிரின் ஆற்றலுடன் ஒப்பிடும் பொழுது மிக மிகக் குறைவு. ஆனாலும் மிகக் குறுகிய வரி அகலம் உள்ளதால் இச்சிறிய ஆற்றல் மாற்றத்தையும் கண்டறிய முடியும்.




படம் 6.13. பெரிசினியம் ஃப்ரோமைடு சேர்மத்தின் ஐசோமர் இடப்பெயர்ச்சி

வெவ்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் கொண்ட இரும்புச் சேர்மத்தின் அணுக்கரு நிலை மற்றும் அதனைச் சூழ்ந்துள்ள எலக்ட்ரான்களின் நிலை பற்றிய தகவல்களை மிகத் துல்லியமாக ஐசோமர் பெயர்ச்சியை அளவிடுதல் மூலம் கண்டறியலாம். அணுக்கருவில் s- எலக்ட்ரான்களின் மின்னூட்ட அடர்த்தி அதிகரிக்குமானால் ஒத்திசைவு வரி எதிர்மதிப்பு (negative) டாப்ளர் திசைவேகப் பக்கத்திற்கு இடப்பெயர்வு அடைகிறது. இரும்பு சேர்மத்தின் எலக்ட்ரான் கட்டமைப்பைச் சற்று நோக்குவோம். இரும்பு உலோகமாக உள்ளபோது அதன் எலக்ட்ரான் கட்டமைப்பு . −|Ar|$3d^7 4s^1$

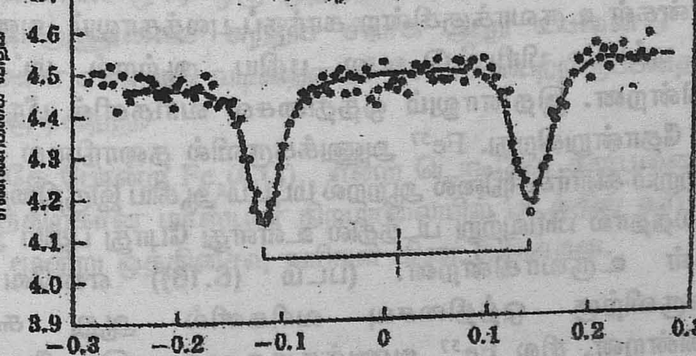
$Fe^{2+}$ யாக ஆக்ஸினேற்ற நிலையில் உள்ள போது அதன் எலக்ட்ரான் கட்டமைப்பு −|Ar|$3d^6$.

$Fe^{3+}$ யாக ஆக்ஸினேற்ற நிலையில் உள்ள போது அதன் எலக்ட்ரான் கட்டமைப்பு −|Ar|$3d^5$.

s – எலக்ட்ரான்களின் மின்னூட்ட அடர்த்தி தான் ஐசோமர் பெயர்ச்சிக்குக் காரணமாக இருந்தபோதிலும் மேற்சொன்ன மூன்று நிலைகளிலும் இரும்புச்சேர்மத்தின் ஐசோமர் பெயர்ச்சி வேறுபட்டு உள்ளது. இது எதனால் என்று ஆய்வு செய்தால் p, d எலக்ட்ரான்கள் s- எலக்ட்ரான்களின் மின்னூட்ட அடர்த்தியை அணுக்கருவிற்குத் தரப்படாமல் கேடயமாகத் தடுக்கிறது. ஏனெனில் s-எலக்ட்ரான்களின் அலைச்சார்பு p,d எலக்ட்ரான்களின் நிலையைத் தாண்டி வியாபித்திருக்கிறது. எனவே அணுக்கருவில் அதன் ஆதிக்கம் மற்ற யீ,ன எலக்ட்ரான்களால் தடுக்கப்படுவது சாத்தியம். எனவே இரும்பு சேர்மத்தில் உள்ள 3s எலக்ட்ரான் $Fe^{2+}$ சேர்மம், $Fe^{3+}$ சேர்மத்தை விட அதிக அளவு தடுக்கப்படுகிறது. எனவே இரும்பு சேர்மங்களில் ஐசோமர் பெயர்வு வேறுபடுகிறது.

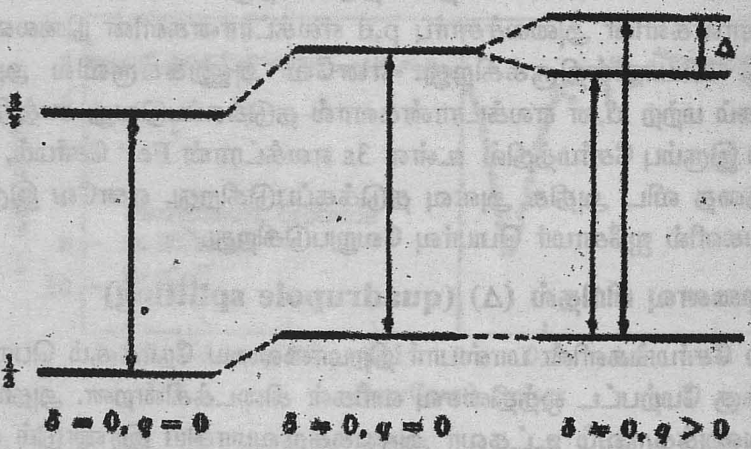
## நான்முனைவு பிரிதல் (Δ) (quadrupole splitting)

பல சேர்மங்களின் மாஸ்பார் நிறமாலையை நோக்கும் பொழுது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஒத்திசைவு வரிகள் கிடைக்கின்றன. அதாவது மூல அணுக்கருவும் உட்கவர் அணுக்கருவுமாகிய இரண்டும் ஒரே மாதிரியான வேதியியல் சூழ்நிலையில் இருக்கும் பொழுது கூட ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட ஒத்திசைவு வரிகள் கிடைக்கின்றன. உதாரணமாக $Fe(CO)_5$ சேர்மத்தில் கீழ்க்காணும் படத்தில் (படம். 6.14) காட்டியுள்ளபடி இரு ஒத்திசைவு வரிகள் கிடைக்கின்றன.




படம் 6.14 $Fe(CO)_5$ சேர்மத்தின் நான்முனைவுப் பிரிதலால் ஏற்படும் மாஸ்பார் நிறமாலை

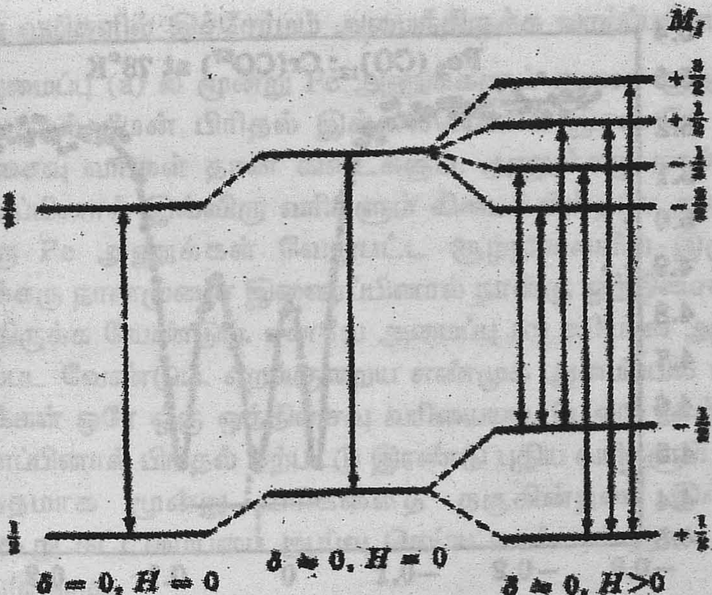
நான்முனைவு திருப்புத்திறன் விளைவால் அணுக்கரு ஆற்றல் மட்டம் பிரிந்து புதிய ஆற்றல் மட்டங்கள் உருவாகிறது. இரும்பு சேர்மத்திற்கு கிளர்ச்சியுள்ள நிலையில் I=3/2 என்ற மதிப்பிற்கு ஆற்றல் மட்டம் இரு மட்டமாக பிரிபடுவதால் 2 ஒத்திசைவு வரிகள் கிடைக்கின்றன.




படம் 6.15. நான்முனைவு வினையாக்கத்தால் $Fe^{57}$ அணுக்கருவில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம்

## அணுக்கரு சீமன் பிரிதல் (nuclear zeeman splitting)

நான்முனைவு திருப்புத்திறனால் அணுக்கருவின் ஆற்றல் நிலைகள் பிரிபடுவது போல அணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள எலக்ட்ரான்கள் உருவாக்குகின்ற காந்தப் புலத்தாலும் அணுக்கரு ஆற்றல் மட்டம் பிரிபட்டு பல புதிய ஆற்றல் மட்டங்கள் உருவாகின்றன. இதனாலும் ஒத்திசைவு வரிகளில் மீநுண்வரி அமைப்பு தோன்றுகிறது. $Fe^{57}$ அணுக்கருவில் தரைநிலை ஆற்றல் மட்டம் மற்றும் கிளர்ச்சிநிலை ஆற்றல் மட்டம் ஆகிய இருநிலைகளும் காந்தப்புலத்தால் பிரிவுற்று படத்தில் உள்ளது போது புதிய ஆற்றல் மட்டங்கள் உருவாகின்றன. (படம் (6.16)) எனவே $Fe^{57}$ அணுக்கருவிற்கு ஒத்திசைவு வரிகளில் ஆறு கூறுகள் கிடைக்கின்றன. சில $Fe^{57}$ அணுக்கருகளுக்கு இது சோதனை வாயிலாகவும் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. பிரிதல் மதிப்பைக் கணக்கில் கொண்டு அணுக்கருவில் செயல்படும் காந்தப்புலத்தின் மதிப்பு $3.3 \times 10^5$G என கணக்கிடப்பட்டுள்ளது.



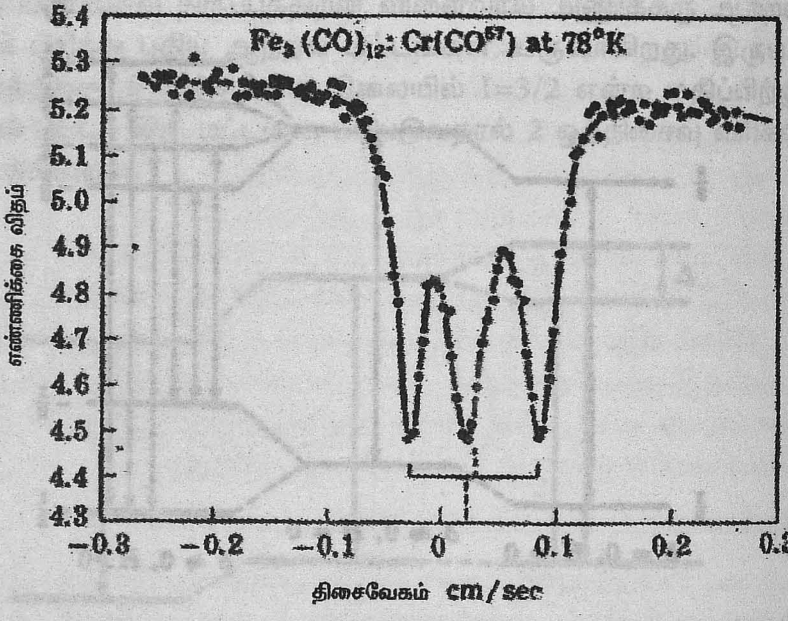

படம் 6.16. காந்த வினையாக்கத்தால் $Fe^{57}$ அணுக்கருவில் ஏற்படும் புதிய ஆற்றல் மட்டங்கள்

## 6.15. பயன்பாடுகள்

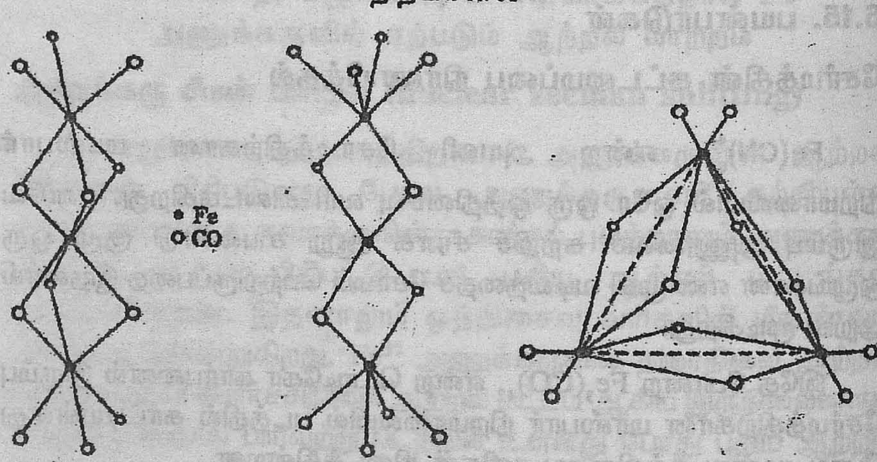
### சேர்மத்தின் கட்டமைப்பை நிர்ணயித்தல்

$Fe(CN)_6^{4-}$ என்ற அயனி சேர்மத்திற்கான மாஸ்பார் நிறமாலையில் ஒரே ஒரு ஒத்திசைவு வரி கிடைக்கிறது. எனவே இரும்பு அணுவைச் சுற்றிச் சீராக ஆறு சயனைடு சூழ ஒரு ஒழுங்கான எண்முகி வடிவத்தைச் சேர்மம் பெற்றிருப்பதை இதனால் அறிய முடிகிறது.

இதே போன்ற $Fe_3(CO)_{12}$ என்ற டொடிகோ கார்பனைல் இரும்பு சேர்மத்திற்கான மாஸ்பார் நிறமாலையில் படத்தில் காட்டியுள்ளது போல மூன்று ஒத்திசைவு வரிகள் கிடைக்கின்றன.




படம் 6.17 டொடிகோ கார்பனைல் சேர்மத்திற்கான மாஸ்பார் நிறமாலை




படம் 6.18 டொடிகோ கார்பனைல் சேர்மத்தின் வெவ்வேறு விதமான கட்டமைப்பு

இப்பொழுது இச்சேர்மத்தின் கட்டமைப்பை நோக்குவோம்.

மூன்று வழிகளில் இச்சேர்மம் அமைந்திருக்க வாய்ப்புள்ளது.

அமைப்பு (a) ல் மூன்று Fe அணுக்களும் சமான சூழ்நிலையில் இருப்பதால் சீமன் பிரிதல் இல்லையெனில் இரண்டே இரண்டு ஒத்திசைவு வரிகள் தான் கிடைக்கும். அணுக்கரு நான்முனைவு இணைப்பினால் இவ்விரு வரிகளும் கிடைக்கின்றன. அமைப்பு (b) ல் இரு Fe அணுக்கள் வேறுபட்ட சூழ்நிலையில் இருப்பதால் அணுக்கரு நான்முனை இணைப்பினால் நான்கு ஒத்திசைவு வரிகள் இருந்திருக்க வேண்டும். எனவே அமைப்பு (c) சரியான அமைப்பாக கருதப்பட வேண்டும். ஏறக்குறைய எண்முக அமைப்பில் உள்ள Fe அணுக்கள் ஒரே ஒரு ஒத்திசைவு வரியையும், மேலும் நான்முனைவு இணைப்பினால் பிரிதல் ஏற்பட்டு இரண்டு புதிய வரிகளும் அதாவது மொத்தமாக மூன்று வரிகளைத் தருகின்றன. இவ்வாறாக மூலக்கூறு கட்டமைப்பை ஆய்வு செய்ய மாஸ்பார் நிறமாலையியல் பயன்படுகிறது.

# அத்தியாயம் – 2

1. கார்பன் மோனாக்ஸைடு (Co) மூலக்கூறின் சுழற்சி நிறமாலையின் முதல் வரியின் அதிர்வெண் $3.8424 cm^{-1}$ எனில் மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலி மற்றும் பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிடுக.

சுழற்சி நிறமாலையில் முதல் வரியின் அதிர்வெண் சமன்பாடு

$\bar{v} = 2B\ cm^{-1}$

∴ $2B = 3.8424\ cm^{-1}$

$B = 1.9212\ cm^{-1}$

$$I = \mu r^2 = \frac{h}{8\pi^2 BC}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12x16}{12+16} x1.67x10^{-27} = 1.14x10^{-26} kg$$

$$I = \frac{6.626x10^{-34}}{8x\pi^2 x3x10^{10} x1.9212}$$

$= 14.554 \times 10^{-47}\ kgm^2$

$$\therefore\ r^2 = \frac{I}{\mu} = \frac{14.554}{1.14} x10^{-21}$$

$= 1.2767 \times 10^{-20} m^2$

∴ $r = 1.13 \times 10^{-10} m$

$= 0.113 nm$

2. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு (HCl) மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலி மற்றும் மையவிலக்கு உருக்குலைவு மாறிலியின் மதிப்புகள் 10.593 cm-1, $5.3 \times 10^{-4} cm^{-1}$ எனில் மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண்ணையும், விசை மாறிலியையும் கணக்கிடுக.

மையவிலக்கு உருக்குலைவு $D = \frac{4B^3}{\bar{v}^2}$

$$\therefore \bar{v} = \left[\frac{4B^3}{D}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[\frac{4x(10.593)^3}{5.3x10^{-4}}\right]^{1/2}$$

$= 2995.2\ cm^{-1}$

விசைமாறிலி $k = 4\pi^2 c^2 \mu \bar{v}^2$

$$\mu = \frac{1x35.5}{36.5} x1.67x10^{-27}$$

$= 1.6261x10^{-27} kg$

$$\therefore k = 4x\ 4x\pi^2 x(3x10^{10})^2 x1.6261x10^{-27} x(2995.2)^2$$

$= 518.3\ Nm^{-1}$

பயிற்சி கணக்குகள்

3. வாயு நிலையில் உள்ள CN மூலக்கூறின் சுழற்சி நிறமாலையில் $3.7978 cm^{-1}$ இடைவெளியில் அமைந்துள்ள நிறமாலைவரிகள் கிடைக்கின்றன எனில், மூலக்கூறின் அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரத்தை அளவிடுக. C மற்றும் N அணுக்களின் மோலார் நிறைகள் $12_C = 12.011\ gmol^{-1}$ $14_N = 14.007\ gmol^{-1}$. அவெகாட்ரோ எண் $6.022 \times 10^{23}$.

4. கார்பன் மோனாக்ஸைடு மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளம் 113pm. $J=0 \rightarrow J=1$, $J=1 \rightarrow J=2$ போன்ற மாற்றங்களுக்கான ஆற்றலை அலையெண் அலகில் காண்க.

## அத்தியாயம் – 3

1. $^{14}N^{16}O$ என்ற மூலக்கூறின் அடிப்படை மற்றும் முதல் மேற்சுர அதிர்வெண்கள் $1876.06 cm^{-1}$ மற்றும் $3724.20 cm^{-1}$ ஆகும். இம்மூலக்கூறின் இயல்பு அதிர்வெண் மற்றும் இசையிலி மாறிலி மதிப்பைக் கண்டுபிடி.

அடிப்படை அதிர்வெண்ணிற்கான சமன்பாடு

$$\bar{v}_{0\to1} = \bar{v}_e(1-2xe)$$

முதல் மேற்சுர அதிர்வெண்ணிற்கான சமன்பாடு

$$\bar{v}_{0\to2} = 2\bar{v}_e(1-3xe)$$

$$\therefore \bar{v}_e(1-2xe) = 1876.06\ cm^{-1} \quad \text{--- (1)}$$

$$2\bar{v}_e(1-3xe) = 3724.20\ cm^{-1} \quad \text{--- (2)}$$

(1) x 3

$$3\bar{v}_e - 6\bar{v}_e x_e = 5628.18$$

$$2\bar{v}_e - 6\bar{v}_e x_e = 3724.20$$

$$\therefore \bar{v}_e = 1903.98$$

$$1-2xe = \frac{1876.06}{1903.98}$$

$$x_e = \frac{1903.98-1876.06}{2x1903.98}$$

$$= \frac{127.92}{2x1903.98}$$

$$= 7.332 \times 10^{-3}$$

2. கீழே கொடுத்துள்ள தகவல்களைப் பயன்படுத்தி HCl மூலக்கூறின் பட்டை மையம் மற்றும் சுழற்சி மாறிலியின் மதிப்பைக் காண்க.

| வரி | $\bar{v}(cm^{-1})$ | வரி | $\bar{v}(cm^{-1})$ |
|---|---|---|---|
| $P_1$ | 2865.1 | $R_0$ | 2906.24 |
| $P_2$ | 2843.62 | $R_1$ | 2925.90 |
| $P_3$ | 2821.56 | $R_2$ | 2944.90 |
| $P_4$ | 2798.94 | $R_3$ | 2963.29 |

$$\bar{v}_{P,R} = \bar{v} + 2Bm, \quad m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 ........$$

$$\bar{v}_o = \frac{2865.1 + 2843.6 + 2821.56 + 2798.94 + 2906.24 + 2925.90 + 2944.90 + 2963.29}{8}$$

$$= \frac{23,069.55}{8} = 2883.69\,cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{R_0} - \bar{v}_{P_1} = 4B = 41.14\,cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{R_1} - \bar{v}_{P_2} = 8B = 82.28\,cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{R_2} - \bar{v}_{P_3} = 12B = 123.34\,cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{R_3} - \bar{v}_{P_4} = 16B = 164.35\,cm^{-1}$$

$$\therefore B = \frac{41.14 + 82.28 + 123.34 + 164.35}{40}$$

$$= 10.28\ cm^{-1}$$

பயிற்சிக் கணக்கு

3. HCl மூலக்கூறின் பட்டை மையம் 2886cm$^{-1}$ என்ற அலையெண் மதிப்பைக் கொண்டுள்ளது. அணுக்கருக்களுக்கு இடையேயான தொலைவை 1.276 எனக் கொண்டு P கிளை மற்றும் R கிளையில் முதல் இரண்டு வரிகளுக்கான அலையெண்ணைக் காண்க.

இராமன் நிறமாலை

4. கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு மூலக்கூறில் 4358 அலை நீள மதிப்புக் கொண்ட கதிர்வீச்சைச் செலுத்தும்பொழுது 4400, 4419 மற்றும் 4447 ஆகிய அலைநீள மதிப்புகளில் இராமன் வரிகள் கிடைக்கின்றன. ஒவ்வொரு வரிக்கும் இராமன் பெயர்ச்சியைக் கணக்கிடுக.

படுகதிரின் அலை நீளம் $\lambda_0 = 4358A^o$

படுகதிரின் அதிர்வெண் $\bar{v}_0 = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{10^8}{4358}$ cm$^{-1}$

4400 வரிக்கான

இராமன் பெயர்ச்சி = $\frac{10^8}{4358} - \frac{10^8}{4400} = 219$ cm$^{-1}$

4419 வரிக்கான

இராமன் பெயர்ச்சி= $\frac{10^8}{4358} - \frac{10^8}{4419} = 316.8$ cm$^{-1}$

4447 வரிக்கான

இராமன் பெயர்ச்சி= $\frac{10^8}{4358} - \frac{10^8}{4447} = 459.2$ cm$^{-1}$

5. அசிட்டிலின் மூலக்கூறில் 4358 அலைநீள மதிப்பைக் கொண்ட கதிர்வீச்சைச் செலுத்தும் பொழுது 4768 அலை நீள மதிப்பைக் கொண்ட இராமன்வரி கிடைக்கிறது. இவ்வரி கிடைப்பதற்கான மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண்ணைக் கணக்கிடுக.

படுகதிரின் அலை நீளம் $\lambda_0$ =4358 படுகதிரின்

எனவே படுகதிரின் அதிர்வெண் $\bar{v}_0 = \frac{1}{4358 \times 10^{-8}} = 22946\ cm^{-1}$

இராமன் வரியின் அதிர்வெண் $\bar{v} = \frac{1}{4768 \times 10^{-8}} = 20973\ cm^{-1}$

இராமன் பெயர்ச்சி $\nabla v = 22946 - 20973$

$= 1973\ cm^{-1}$

எனவே மூலக்கூறின் அதிர்வு அதிர்வெண் $\bar{v}_v = 1973\ cm^{-1}$

அதிர்வெண் அலகிற்கு மாற்ற $\bar{v}_v = 1973 \times 3 \times 10^{8}$

$= 5919 \times 10^{8}$ cps

$= 5919 \times 10^{11}$ cps

பயிற்சிக் கணக்குகள்

6. நேர்கோட்டு மூவணு மூலக்கூறிற்கான சுழற்சி இராமன் வரிகள் முறையே 4.86 $cm^{-1}$, 8.14 $cm^{-1}$ மற்றும் 11.36 $cm^{-1}$ மதிப்புகளில் கிடைக்கின்றன. மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலி மற்றும் நிலைம திருப்புத்திறன் ஆகிய மதிப்புகளைக் கணக்கிடுக.

7. 4358 அலைநீள மதிப்புக் கொண்ட கதிர்வீச்சினால் ஒரு பொருள் 4458 மதிப்பில் ஸ்டோக்ஸ் வரியைத் தருகிறது எனில் அப்பொருள் தருகின்ற எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிக்கான அலைநீள மதிப்பைக் காண்க.

# கேள்வி வங்கி

## அத்தியாயம் – 1

1) மூலக்கூறு பெற்றுள்ள வெவ்வேறு வகை ஆற்றல்கள் எவையெவை?

2) மூலக்கூறின் எலக்ட்ரானிய, அதிர்வு மற்றும் சுழற்சி ஆற்றல்களுக்கான ஆற்றல் மட்ட வரைபடங்களை வரைக.

3) மின்காந்த நிறமாலையின் வெவ்வேறு பகுதிகளில் காணப்படும் நிறமாலையியல்களைக் குறிப்பிடுக. மேலும் அப்பகுதிகளில் நடைபெறும் ஆற்றல் மாற்றங்களின் தன்மையை விளக்குக.

# அத்தியாயம் – 2

1) நிரந்தர மின் இருமுனையுள்ள மூலக்கூறுகள் மைக்ரோ அலை நிறமாலையைத் தருகின்றன. ஆனால் நிரந்தர மின் இருமுனையற்ற மூலக்கூறுகள் மைக்ரோ நிறமாலையைத் தருவதில்லை. இக்கூற்றை விளக்குக.

2) மையவிலக்கு உருக்குலைவு என்றால் என்ன? இதனால் ஈரணு மூலக்கூறின் நிலைமதிருப்புத்திறனையும் அதன் ஆற்றலில் ஏற்படும் விளைவையும் விளக்குக.

3) மையவிலக்கு உருக்குலைவு மாறிலி பிணைப்பின் விசைமாறிலியைக் காண எவ்வாறு உதவுகிறது?

4) ஸ்டார்க் விளைவு என்றால் என்ன? மைக்ரோ அலை நிறமாலையியலில் ஸ்டார்க் விளைவைப் பற்றிய ஆய்வின் முக்கியத்துவத்தை விளக்கிக் கூறுக.

5) முதல் வரிசை மற்றும் இரண்டாம் வரிசை ஸ்டார்க் விளைவு என்றால் என்ன?

6) நிலைம திருப்புத்திறனைப் பொறுத்து மூலக்கூறுகள் எவ்வாறு வகைப்படுத்தப்படுகின்றன.

7) ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்கான சுழற்சி நிறமாலையை விவரிக்க. மேலும் சுழற்சி ஆற்றல் மதிப்புகளைப் பற்றி விவரிக்க.

8) ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிறமாலையில் அடுத்தடுத்துள்ள நிறமாலை வரிகளுக்கான ஆற்றல் வித்தியாசம் மாறிலி எனக் காட்டுக.

9) நிறமாலை வரிகளின் மீநுண்வரி அமைப்பு என்றால் என்ன? மைக்ரோ அலை நிறமாலையில் மீநுண்வரி அமைப்பிற்கான காரணத்தைக் கூறி விளக்குக.

10) அம்மோனியா மூலக்கூறில் ஏற்படும் நேர்மாறல் நிகழ்வை விவரிக்க. மேலும் நிறமாலைவரிகளில் இரட்டைவரி அமைப்பு கிடைப்பதற்கான காரணத்தை விளக்குக.

# அத்தியாயம் – 3

1) ஈரணு மூலக்கூறின் அதிர்வு ஆற்றல் மதிப்பைக் காண்க.

2) ஒரேவகை அணுக்களாலான ஈரணு மூலக்கூறுகள் அகச்சிவப்பு நிறமாலையைத் தருவதில்லை, ஏன்?

3) வெப்பப்பட்டைகள் என்றால் என்ன? அவை ஏன் அவ்வாறு அழைக்கப்படுகின்றன?

4) நீர் ($H_2O$) மற்றும் ஈதேன் ($C_2H_6$) மூலக்கூறுகளில் எவ்வளவு இயல்பு வகை அதிர்வுகள் இருக்கும் என்பதை கணக்கிடுக.

5) ஈரணு மூலக்கூறுகளின் அதிர்வு நிறமாலையில் இசையிலி அதிர்வுகளால் ஏற்படும் விளைவை விளக்குக.

6) சுழற்சி – அதிர்வு நிறமாலை ஆய்விலிருந்து மாறுவகை அணுக்களால் ஆன ஈரணு மூலக்கூறுகளின் எந்தெந்த காரணிகளை அறிய முடியும். மேலும் அக்காரணிகள் எங்ஙனம் மதிப்பிடுகின்றன?

7) சீர்மை மூலக்கூறின் (symmetric top) சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலையைப் பற்றி விளக்குக.

8) அகச்சிவப்பு நிறமாலையை ஆய்வு செய்யும் கருவியின் அமைப்பையும் அதில் கையாளப்படும் உத்திகளையும் பற்றி விவரிக்க.

## இராமன் நிறமாலை

9) ஆற்றல் மட்ட வரைபடம் மூலம் இராமன் விளைவை விளக்குக.

10) எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளை விட பொலிவு குறைவாக இருக்கக் காரணம் என்ன?

11) மூலக்கூறு அதிர்வு இராமன் நிறமாலையைத் தருவதற்கான நிபந்தனைகள் என்னென்ன?

12) பரஸ்பரத் தவிர்த்தல் கொள்கையை எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.

13) இருமுறை நிறப்பிரிகை நடைபெறும் கருவியின் அமைப்பைப் படம் வரைந்து அதன் செயல்பாட்டை விளக்குக.

14) இராமன் நிறமாலையியலில் பயன்படுத்தப்படும் லேசர் ஒளிமூலங்களின் பெயர்களை அவற்றின் அலைநீள மதிப்புடன் பட்டியலிடுக.

15) இராமன் நிறமாலையில் ஆற்றல் மாற்றங்களுக்கான தேர்வு விதிகளைக் கூறுக.

16) இராமன் விளைவிற்கான குவாண்டக் கொள்கையை விளக்குக.

17) மீதைல் அயோடைடு ($CH_3I$) மூலக்கூறின் நிறமாலையில், இராமன் வரிகள் பொலிவுமிக்க, பொலிவு குறைந்த, பொலிவு குறைந்த மற்றும் பொலிவுமிக்க, பொலிவு குறைந்த, பொலிவு குறைந்த.. வரிகளாகக் கிடைக்க காரணம் என்ன ?

18) ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு இராமன் நிறமாலையின் முக்கிய அம்சங்களைக் கொள்கையுடன் விளக்குக.

# அத்தியாயம் – 4

1) நேரிலா நிறமாலை நிகழ்வுகளை ஏற்படுத்த செறிவுமிக்க ஒளிக்கற்றைத் தேவை. ஏன்?

2) மீ இராமன் விளைவு என்றால் என்ன?

3) மீ இராமன் விளைவு பழங்கொள்கைப்படி எவ்வாறு விளக்கப்படுகிறது.

4) மீ இராமன் விளைவை ஆய்வதற்கான சோதனை முறையைத் தெளிவான படத்துடன் விளக்குக.

5) தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறலின் தத்துவத்தை விளக்குக.

6) ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறல் என்றால் என்ன?

7) ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறலைத் தக்க படத்துடன் விவரிக்க.

8) ப்ரான்க் கான்டன் தத்துவத்தைக் கூறி விளக்குக.

9) ஹுந மற்றும் Do பிரிகை ஆற்றல்களை வேறுபடுத்திக் காட்டுக.

10) எலக்ட்ரானிய நிறமாலையில் v' வரிசை, v" வரிசை மற்றும் தொடர்கள் என்றால் என்ன?

11) எலக்ட்ரானிய அதிர்வு நிறமாலை வரிகளின் செறிவை ப்ரான்க் கான்டன் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி எவ்வாறு விளக்குவாய்?

12) எலக்ட்ரானிய நிறமாலையின் சுழற்சியால் கிடைக்கின்ற நுண்வரி அமைப்பை விவரிக்க. மேலும் பட்டைமுகப்பு, பட்டைத் தோற்றுவாய் இவற்றைப் பற்றி விவரிக்க.

13) ஒரு சில மூலக்கூறுகளில் பட்டைமுகப்பு, நிறமாலையின் ஊதா பகுதியில் அமைகிறது. ஒரு சில மூலக்கூறுகளுக்கு இப்பட்டை முகப்பு நிறமாலையின் சிவப்பு நிறத்தின் முடிவில் தெரிகிறது. இது எதனால்?

14) எலக்ட்ரானிய சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை வரிகளைப் பயன்படுத்தி மூலக்கூறின் அணுக்கருயிடைத் தூரத்தை எவ்வாறு காணலாம் என்பதை விவரிக்க.

15) மூலக்கூறின் நிறமாலை வரிகளுக்கான டெஸ்லான்டர்ஸ் அட்டவணை எவ்வாறு தருவிக்கப்படுகிறது என்பதை விவரிக்க.

# அத்தியாயம் – 5

1) அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையியலின் தத்துவத்தை கூறுக.
2) அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவிற்கான நிபந்தனையைக் கூறுக.
3) வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சியை எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.
4) வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சியில் பயன்படுத்தப்படும் δ மற்றும் τ என்ற சொற்களை வேறுபடுத்துக.
5) லார்மர் அச்சுச் சுழற்சி இயக்கத்தை விவரிக்க.
6) வெளிக் காந்தப்புலத்துடன் அணுக்கரு இடைவினை செய்யும் பொழுது கிடைக்கப்பெறும் ஆற்றல் மதிப்பினைக் கணக்கிடுக.
7) தளர்வு நிகழ்வுகள் என்றால் என்ன ? அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலையில் நடைபெறும் தளர்வு நிகழ்வுகளை விளக்குக.
8) TMS மூலக்கூறு, அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை ஆய்விற்குப் படித்தரசேர்மமாகப் பயன்படுத்தப்படுவதற்கான காரணங்களைக் கூறுக.
9) அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலை வரிகளின் நுண்வரி அமைப்பு எதனால் உண்டாகிறது என்பதை ஒரு எடுத்துக்காட்டுடன் விளக்குக.
10) இரட்டை கம்பிச்சுருள் அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாலைமானி வேலை செய்யும் விதத்தைப் படத்துடன் விவரிக்க.
11) எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலையின் தத்துவத்தைக் கூறுக.
12) தனி உறுப்பு (Free radical) பொருட்கள் என்றால் என்ன ?
13) இரண்டு சமான புரோட்டான்கள் கொண்ட சூழ்நிலையில் உள்ள சோடியற்ற எலக்ட்ரானின் எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலலைபல் 1:2:1 என்ற விகிதத்தில் செறிவுக் கொண்ட மூன்று வரிகள் கிடைக்கின்றன. இது ஏன் ?
14) எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலைமானியின் அமைப்பை விளக்குக.
15) எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலைமானியில் உள்ள 'T' அமைப்பு வேலை செய்யும் விதத்தை விவரிக்க.
16) எலக்ட்ரான் தற்சுழற்சி ஒத்திசைவு நிறமாலை வகைக்கெழு வளைகோடாகப் பதிவு செய்யப்படுகிறது. இதன் சிறப்பு என்ன ?
17) மூன்று புரோட்டான்களுடன் இடைவினை புரியும் தனித்த எலக்ட்ரானின் மீநுண்வரி அமைப்பிற்கான படத்தினை வரைக.

# அத்தியாயம் – 6

1) அணுக்கரு நான்முனைவு திருப்புத்திறனை விளக்குக.

2) மின்புல வாட்ட டென்ஸாரைப் பற்றி குறிப்பு எழுதுக.

3) அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையியலின் தத்துவத்தை விவரிக்க.

4) அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையியலுக்கும் அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு நிறமாாலயியலுக்கும் இடையே உள்ள வேறுபாடுகளைப் பட்டியலிடுக.

5) $I=3/2$ என்ற தற்சுழற்சி மதிப்பினைக் கொண்ட அணுக்கருவிற்கு (1) $\eta=0$ என்ற நிலையிலும் (2) $\eta\neq0$ என்ற நிலையிலும் கிடைக்கப்பெறும் ஆற்றல் மதிப்புகளையும் மேலும் ஆற்றல் மாற்ற அதிர்வெண் மதிப்புகளையும் கண்டுபிடி.

6) $MX_3$ என்ற உலோக உப்பினிகளின் கட்டமைப்பைக் காண அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலையியல் எவ்வாறு பயன்படுகிறது என்பதை விவரிக்க.

7) அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு நிறமாலைமானி வேலை செய்யும் விதத்தை விவரிக்க.

8) மாஸ்பார் நிறமாலையியலின் கொள்கை என்ன ?

9) பின் உதைப்பில்லா உமிழ்வு மற்றும் உட்கவர்தல் நிகழ்வை விவரிக்க ?

10) மாஸ்பார் நிறமாலையியலை ஆய்வு செய்யும் கருவியைப் பற்றி விவரிக்க.

11) மாஸ்பார் நிறமாலையியலின் பயன்பாடுகள் சிலவற்றைக் கூறி விளக்குக.

12) மூலக்கூறின் கட்டமைப்பை அறிந்துகொள்ள ஐசோமர் பெயர்ச்சி எங்ஙனம் துணைபுரிகிறது ?

13) நான்முனைவு வினையாக்கத்தால், $I=3/2$ என்ற நிலையிலிருந்து $I=5/2$ என்ற நிலைக்கு அணுக்கரு மாறும்பொழுது கிடைக்கும் ஆற்றல் மதிப்புகளையும் மேலும் ஆற்றல் மாற்றங்களையும் படம் வரைந்து விவரிக்க.

| | | |
|---|---|---|
| analog signal | - | தொடர் சைகை |
| absorption curve | - | உட்கவர் வளைகோடு |
| absorption spectra | - | உட்கவர் நிறமாலை |
| active medium | - | செயல் ஊடகம் |
| analyzer | - | பகுப்பாக்கி |
| anharmonic constants | - | இசையிலி மாறிலிகள் |
| anharmonic oscillator | - | இசையிலி அலையியற்றி |
| anti stokes lines | - | எதிர் ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் |
| antisymmetric stretching | - | சமச்சீரற்ற நீட்டிப்பு |
| asymmetric top molecule | - | சீர்மையற்ற மூலக்கூறு |
| asymmetric parameter | - | சீர்மையற்ற காரணி |
| atomic spectra | - | அணுநிறமாலை |
| axis of symmetry | - | சீர்மை அச்சு |
| band centre | - | பட்டை மையம் |
| band head | - | பட்டை முகப்பு |
| band origin | - | பட்டைத் தோற்றுவாய் |
| band spectra | - | பட்டை நிறமாலை |
| bandwidth | - | பட்டை அகலம் |
| bend type molecule | - | வளைந்த மூலக்கூறு |
| binomial expansion | - | ஈருறுப்பு விரிவாக்கம் |
| Boltzmann distribution | - | போல்ட்ஸ்மேன் பங்கீடு |
| bridge | - | பாலஅமைப்பு |
| capillary tube | - | நுண் குழாய் |
| cartesian co-ordinate | - | தேக்காட்டின் ஆயக்கூறுகள் |
| centre of symmetry | - | சீர்மை மையம் |
| centre position | - | மையப்புள்ளி நிலை |
| centrifugal force | - | மையவிலக்கு ஆற்றல் |
| chart recorder | - | வரைபட வரைவி |
| chemical shift | - | வேதியியல் இடப்பெயர்ச்சி |

| | | |
|---|---|---|
| coefficient | - | கெழு |
| coherence | - | ஓரியல்பு |
| coloured samples | - | வண்ணச் சேர்மங்கள் |
| compresed | - | இறுக்கப்பட்டு |
| configuration | - | இயைபு அமைப்பு |
| daughter nucleus | - | சேய் அணுக்கரு |
| degrees of freedom | - | உரிமைப்படிகள் |
| derivative curve | - | வகைக்கெழு வளைகோடு |
| diagonal components | - | மூலைவிட்டக் கூறுகள் |
| diatomic molecule | - | ஈரணு மூலக்கூறு |
| digital form | - | எண்ணியல் வடிவம் |
| dimer | - | இருமடி |
| directional coupler | - | திசை இணைப்பான் |
| dispersion | - | நிறப்பிரிகை |
| dissociation energy | - | பிரிகை ஆற்றல் |
| distortion | - | உருக்குலைவு |
| distribution | - | பங்கீடு |
| doublet structure | - | இரட்டை வரி அமைப்பு |
| elastic collision | - | மீட்சியுறு மோதல் |
| electric field gradient | - | மின்புல வாட்டம் |
| electronic tuning | - | எலக்ட்ரானிய இசைவு |
| electronic spectra | - | எலக்ட்ரானிய நிறமாலை |
| electrostatic interaction | - | நிலை மின்னியல் வினை |
| ellipsoid | - | நீள்வட்டத் திண்மம் |
| elongated | - | நீட்டப்பட்டு |
| emission spectra | - | வெளிவிடு நிறமாலை |
| envelope | - | முகப்பு உறை |
| equilibrium | - | சமநிலை |
| excited | - | கிளர்ச்சியூட்டல் |
| extent of hybridization | - | கலப்பினப் பிணைப்பின் அளவு |
| extreme position | - | முனைப்புள்ளி நிலை |

fluorescence - ஒளிர்தல்
focal cylinder - குவிய உருளை
force constant - விசை மாறிலி
free radical - தனி உறுப்புப் பொருள்
fundamental frequency - அடிப்படை அதிர்வெண்
giant pulse laser - பிரம்மாண்ட துடிப்பு லேசர்
harmonic oscillator - சீரிசை அலையியற்றி
heteronuclear diatomic molecule - மாறுவகை ஈரணு மூலக்கூறு
homonuclear diatomic molecule - ஒரே வகை ஈரணு மூலக்கூறு
hot bands - வெப்பப் பட்டைகள்
hump - திமில்
hybridization - கலப்பினம்
hyper raman effect - மீ இராமன் விளைவு
hyperfine structure - மீ நுண்வரி அமைப்பு
illumination - ஒளியூட்டல்
image intensifier - பிம்ப ஊக்குவிப்பான்
infrared spectroscopy - அகச்சிவப்பு நிறமாலை
inter molecular interaction - மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான வினை
internuclear distance - அணுயிடைத் தூரம்
intra molecular interaction - மூலக்கூறின் உள்ளார்ந்த வினை
intrinsic angular momentum - உள்ளார்ந்த கோண உந்தம்
inversion spectrum - நேர்மாறல் நிறமாலை
ionic bond - அயனிப் பிணைப்பு
isomer shift - ஐசோமர் பெயர்ச்சி
isotropic property - சமவியல் பண்பு
near infrared spectroscopy - அண்மைஅகச்சிவப்பு நிறமாலை
lattice - அணிக்கோவை

| | | |
|---|---|---|
| line specta | - | வரி நிறமாலை |
| linear molecule | - | நேர்கோட்டு மூலக்கூறு |
| linear type molecule | - | நேர்கோட்டு வகை மூலக்கூறு |
| linewidth | - | வரி அகலம் |
| longitudinal relaxation process | - | நெட்டவாகு தளர்வு நிகழ்வு |
| loop current | - | வளைய மின்னோட்டம் |
| mechanical tuning | - | எந்திரவியல் இசைவு |
| metal halides | - | உலோக உப்பீனிகள் |
| mica window | - | மைகாச் சாளரம் |
| microwave spectroscopy | - | மைக்ரோ அலை நிறமாலையியல் |
| modulating frequency | - | பண்பேற்ற அதிர்வெண் |
| moisture sensitive sample | - | ஈரத்தை உணருகின்ற சேர்மம் |
| molecular spectra | - | மூலக்கூறு நிறமாலை |
| moment of inertia | - | நிலைம திருப்புத்திறன் |
| mull technique | - | மல் உத்தி |
| multi channel detection | - | பல்வழிக் கண்டறிதல் |
| multichannel computer | - | பல்வழி அமைப்புக் கணினி |
| natural frequency | - | இயல்பு அதிர்வெண் |
| natural line width | - | இயல்பு வரி அகலம் |
| neutral | - | நடுநிலை |
| non rigid rotator | - | விறைப்பற்ற திண் சுழலி |
| non-linear | - | நேர்கோட்டுத் தன்மையற்ற |
| novel phenomena | - | புதிய நிகழ்வுகள் |
| nuclear 'g' factor | - | அணுக்கருவின் 'g' காரணி |
| nuclear magnetic resonance | - | அணுக்கரு காந்த ஒத்திசைவு |
| nuclear magneton | - | அணுக்கரு மாக்னெட்டான் |
| nuclear quadrupole resonance | - | அணுக்கரு நான்முனைவு ஒத்திசைவு |
| oblate symmetric top molecule | - | சிற்றச்சு சீர்மை கோளவுரு மூலக்கூறு |

optical pumping - ஒளியியல் மேலேற்றம்
orientation - திசைவாக்கம்
oscilloscope - ஆசிலோஸ்கோப்
overone frequency - மேற்சுர அதிர்வெண்
P- branch - P - கிளை
pellet technique - சிறுகுப்பி உத்தி
periodical change - காலத்தைப் பொறுத்த சீரான மாற்றம்
permanent electric dipole - நிரந்தர மின் இருமுனை
photo conductivity - ஒளி கடத்தும் பண்பு
photo multiplier tube - ஒளி மின் பெருக்கிக் குழாய்
photo-acoustic raman scattering - ஒளி – ஒலி இராமன் சிதறல்
plotter - வரைவான்
polarizability constant - முனைவாகு மாறிலி
polarization - முனைவாக்கம்
polarizer - தளவிளைவாக்கி
polyatomic molecule - பலவணு மூலக்கூறு
population inversion - தொகைத் தலைகீழாக்கம்
p-orbitals - P-மண்டிலங்கள்
potential energy barrier - நிலைஆற்றல் அரண்
principal axis - முதன்மை அச்சு
processional motion - அச்சுச் சுழற்சி இயக்கம்
prolate symmetric top molecule - பேரச்சுச் சீர்மை கோளவுரு மூலக்கூறு
pump beam - ஏற்றுக் கற்றை
Q – branch - Q – கிளை
quadrupole coupling - நான்முனைவு இணைப்பு
R- branch - R-கிளை
radioactive decay - கதிரியக்கச் சிதைவு
raman scattering - ராமன் சிதறல்

rare earth elements - அரிய வகைத் தனிமங்கள்
rayleigh scattering - ராலே சிதறல்
recoil - பின்உதைப்பு
recoil free fraction - பின்உதைப்பில்லா பின்னம்
rectangular wave guide - செவ்வக அலைவழிப்படுத்தி
rectifier - அலைத்திருத்தி
reduced mass - சுருக்கப்பட்ட நிறை
reflex klystron - எதிரொளிப்பு கிளிஸ்ட்ரான்
relaxation process - தளர்வு நிகழ்வு
resolving power - பகுதிறன்
rigid rotator - திண்சுழலி
rotational – vibrational spectra - சுழற்சி அதிர்வு நிறமாலை
rotational axis - சுழற்சியச்சு
rotational constant - சுழற்சி மாறிலி
rotational inertia - சுழற்சி சடத்துவ பண்பு
rotational spectra - சுழற்சி நிறமாலை
sample cavity - சேர்மத்தை உடைய உட்குழிவு
scan - வரிக் கண்ணோட்டம்
scattering - சிதறல்
screw thread - திருகுபுரி
selection rule - தேர்வு விதி
shielding - மறைக்கப்படுதல்
shielding constant - தடுப்பு மாறிலி
simple harmonic motion - சீரிசை இயக்கம்
single channel detection - ஒரு வழிக் கண்டறிதல்
solid films technique - திண்மென்படல உத்தி
sources - மூலங்கள்
spherical symmetry - கோளகச் சீர்மை
spherical top molecule - கோளக மூலக்கூறு
spring - சுருள்வில்

stimulate - தூண்டல்

stimulated raman scattering - தூண்டப்பட்ட இராமன் சிதறல்

stimulated scattering - தூண்டப்பட்ட சிதறல்

stokes beam - ஸ்டோக்ஸ் கற்றை

stokes lines - ஸ்டோக்ஸ் வரிகள்

structure - கட்டமைப்பு

sweep coil - விரவுக் கம்பிச் சுருள்

symmetric bending - சமச்சீர் வளைவு

symmetric tensor - சமச்சீர் டென்ஸார்

symmetric stretching - சமச்சீர் நீட்டிப்பு

symmetric top molecule - சீர்மை மூலக்கூறு

television camera - தொலைக்காட்சிப் புகைப்பட கருவி

thermopiles - வெப்ப மின் அடுக்கு

time average - காலச் சராசரி

top axis - உச்சி அச்சு

transition metal - இடைநிலை உலோகங்கள்

transverse relaxation process - குறுக்குவாகு தளர்வு நிகழ்வு

tunnel effect - புழல் விளைவு

tuning - இசைவு

ultraviolet spectroscopy - புறஊதா நிறமாலையியல்

uncertainty principle - உறுதிபாடில்லாக் கோட்பாடு

unpaired electron - சோடியற்ற தனித்த எலக்ட்ரான்

vibrational ground state - தரைமட்ட அதிர்வு நிலை

vibrational quantum number - அதிர்வுக் குவாண்ட எண்

vibrational spectra - அதிர்வு நிறமாலை

visible spectroscopy - கட்புலன்பகுதி நிறமாலையியல்

wave function - அலைச்சார்பு

wave guide - அலை வழிப்படுத்தி

wave number - அலையெண்

zero point energy - சுழிப்புள்ளி ஆற்றல்

# பார்வை நூல்கள்


1. Colin N. Banwell and Elaine M. Mccash, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Tata Mc Graw Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 4th Edition.

2. Raymond Chang, Basic Principles of Spectroscopy, Mc Graw Hill Kogakusha Limited, New York, 1971.

3. G. Aruldhas, Molecular Spectroscopy, Prentice Hall India Private Limited, New Delhi, 2001.

4. Gordm. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy, Mc Graw Hill Kogakusha Ltd., New York, 1962.

5. B.P. Straughan and S. Walker, Spectroscopy (3 Vol.), Chapman and Hall, London, 1976.

6. Mool Chand Gupta, Atomic and Molecular Spectroscopy, New Age International (P) Ltd., New Delhi, 2001.

7. Gupta – Kumar – Sharma, Elements of Spectroscopy, Pragati Prakashan, Meerut, 2008.


DR. T.P.M. LIBRARY MADURAI KAMARAJ UNIV 299065