

ΦΩΤΟΧΗΜΕΙΑ

§ 1. Γενικός χαρακτηρισμός των φωτοχημικών αντιδράσεων.

Ἡ Φωτοχημεία, αποτελοῦσα τὸν νεώτερον κλάδον τῆς Φυσικοχημείας, ἀσχολεῖται μὲ τὴν δρᾶσιν τοῦ φωτὸς ἐπὶ τῶν χημικῶν ἐνώσεων ὡς καὶ ἀντιθέτως μὲ τὴν ἐκπομπὴν φωτὸς κατὰ τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις. Καίτοι φωτοχημικαὶ ἀντιδράσεις, δηλαδὴ ἀντιδράσεις αἰτινες λαμβάνουν χώραν μόνον τῇ ἐπιδράσει τοῦ φωτὸς ἢ καὶ ἀπλῶς ἐπιταχύνονται δι' αὐτοῦ, ἦσαν ἀπὸ παλαιωτάτων χρόνων γνωσταί, ἐν τούτοις δύναται νὰ λεχθῆ, ὅτι ἡ φωτοχημεία εἰσηλθεν εἰς στάδιον ὄραγδαίας ἐξελίξεως κατὰ τὰς ἀρχὰς τοῦ παρόντος αἰῶνος, ἀφ' ὅτου ἐφηρμώσθησαν εἰς αὐτὴν ἰδέαι καὶ συλλογισμοὶ τῆς ἀτομικῆς θεωρίας καὶ τῆς θεωρίας τῶν κουάντων.

Βασικὴ προϋπόθεσις διὰ μίαν φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν εἶναι τὸ γεγονός, ὅτι οὐσία τις δὲν δύναται νὰ ὑποστῇ ἀλλοιώσεις ὑπὸ τοῦ φωτὸς, ἐὰν τοῦτο δὲν ἀπορροφᾶται ὑπ' αὐτῆς. Ὁ νόμος αὐτὸς ἀποτελεῖ βασικὴν ἀρχὴν ὄλων ἐν γένει τῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων καὶ ἐξεφράσθη τὸ ἔτος 1818 ὑπὸ τῶν Grotthus καὶ Draper. Κατ' αὐτὸν μόνον αἱ ἀκτίνες, αἰτινες ἀπορροφῶνται ὑπὸ χημικῆς τινος οὐσίας εἶναι ἱκαναὶ νὰ προκαλέσωσι χημικὰς ἀλλοιώσεις ὥστε ἀπορρόφησις φωτὸς εἶναι ἀναγκαία προϋπόθεσις διὰ κάθε φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν.

Ἡ πρότασις αὕτη δὲν πρέπει νὰ ἐννοηθῆ, ὡς ἐὰν ἡ ἀπορρόφησις τοῦ φωτὸς ἠκολουθεῖτο ἀναγκαίως καὶ ὑπὸ χημικῆς ἀλλοιώσεως τῆς ἀπορροφώσεως οὐσίας. Διότι εἶναι γνωσταὶ πολυάριθμοι περιπτώσεις ἀπορροφῆσεως φωτεινῶν ἀκτίνων, αἰτινες ὅμως δὲν συνοδεύονται ὑπὸ χημικῆς ἀλλοιώσεως τοῦ συστήματος. Οὕτω π.χ. διάλυμα ὑπερμαγγανικοῦ καλίου ἀπορροφᾷ τὸ μῆκος κύματος 5500 Å χωρὶς τοῦτο νὰ δύναται νὰ ἐπιφέρῃ οἰανδήποτε μεταβολὴν εἰς τὴν χημικὴν σύστασιν τοῦ ἁλατος. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ δι' ὅλα ἐν γένει τὰ ἐγχρωμα ἀνόργανα ἅλατα.

Θὰ ἐξετάσωμεν νῦν κατὰ πόσον τὸ φῶς εἶναι, ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως, ἱκανὸν νὰ ἐπιφέρῃ χημικὰς ἀλλοιώσεις, τοῦτέστιν κατὰ πόσον τοῦτο δύναται νὰ υπερνικήσῃ τὰς «χημικὰς τριβάς», αἰτινες προκαλοῦσι τὴν ἀδράνειαν τῶν χημικῶν ἐνώσεων. Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὴν παράγραφον περὶ

χημικῶν ἀντιδράσεων, (σελ. 124) ἡ χημικὴ ἀδράνεια τῶν στοιχείων, ἣτις συνήθως συγκαλύπτει τὴν τάσιν αὐτῶν πρὸς ἔνωσιν, δύναται νὰ υπερνικήθῃ διὰ προσφορᾶς ποσοῦ τινος θερμότητος, ὅπερ ἐκλήθη θερμότης ἐνεργοποιήσεως. Ἡ θερμότης αὕτη κυμαίνεται συνήθως μεταξὺ 20.000 καὶ 50.000 θερμίδων. Ἴνα ὑπολογίσωμεν κατὰ πόσον τὸ ἀπορροφώμενον φῶς παρέχει τὸ ποσὸν τοῦτο, θέτομεν ὡς βᾶσιν τὴν θεμελιώδη ἐξίσωσιν τῆς κουαντικῆς θεωρίας:

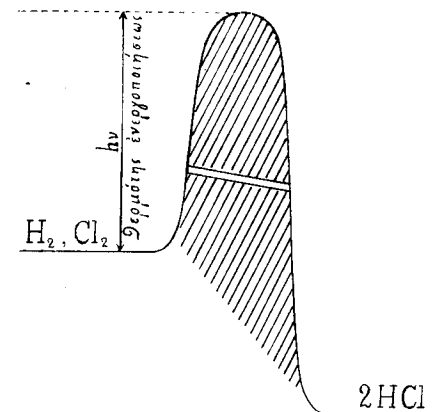
$$ε = hν$$

καθ' ἣν ἡ ἐνεργεια τοῦ φωτὸς ὑπολογίζεται διὰ τοῦ γινομένου τῆς συχνότητος $ν$ ἐπὶ τὸ στοιχεῖον τῆς δρᾶσεως h . Ὑποθέσωμεν νῦν, ὅτι ἐν γραμμομόριον τῆς οὐσίας ἀπορροφᾷ τόσα φωτόνια ὅσος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀτόμων εἰς τὸ γραμμομόριον, τοῦτέστιν ὅσος ὁ ἀριθμὸς τοῦ Loschmidt N . Ἡ ἐνεργεια τοῦ ἀπορροφηθέντος γραμμομορίου φωτονίων θὰ ἀνέροχεται εἰς:

$$Q = N \cdot hν$$

τὸ ὁποῖον ὑπολογιζόμενον διὰ τὴν συχνότητα 10^{15} , τοῦτέστιν διὰ τὸ μῆκος κύματος 2980 Å εὐρίσκεται ἴσον πρὸς 95.000 θερμίδας. Ἐὰν ὑποθέσωμεν, ὅτι τὸ ἀπορροφούν σύστημα εἶναι ἐν γραμμομόριον ἰδανικοῦ τινος ἀερίου, τοῦ ὁποίου ἡ μοριακὴ θερμότης εἶναι 5 μ. θερ., τότε ὑπολογίζομεν, ὅτι ἡ θερμοκρασία, ἣτις θὰ ἠδύνατο νὰ ἀναπτυχθῆ ἐντὸς τοῦ ἀερίου ἐὰν ἡ ἀπορροφηθεῖσα ἀκτινοβολία μετετρέπετο καθ' ὁλοκληρίαν εἰς θερμότητα, θὰ ἀνήρχετο εἰς 20.000° πεοίπου.

Βλέπομεν, ὅτι ἡ δρᾶσις τοῦ φωτὸς εἶναι ἀπὸ ἐνεργητικῆς ἀπόψεως ἐπαρκής, ἵνα υπερνικήσῃ τὴν χημικὴν ἀδράνειαν τῶν στοιχείων, τὴν ὁποίαν εἰκονικῶς δυνάμεθα νὰ παραστήσωμεν δι' ἐνὸς ὄρου ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον ἀποχωρίζει τὰς ἐνεργητικὰς στάθμας τῆς ἀρχικῆς καὶ τῆς τελικῆς καταστάσεως, ὡς δεικνύει τὸ σχῆμα 93, διὰ τὴν περιπτώσιν τῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλώριον. Εἰς τὴν ἀριστερὰν πλευρὰν εἶναι ἀναγεγραμμένα τὰ ἀρχικὰ προϊόντα, ὑδρογόνον καὶ χλώριον, τὰ ὁποῖα, ὡς γνωστόν, δὲν ἀντιδρῶσιν εἰς τὸ σκότος, καίτοι ἡ στάθμη τῆς ἐλευθέρως ἐνεργείας τῆς τελικῆς καταστάσεως δηλ. τοῦ



Σχ. 93.

υδροχλωρίου είναι πολύ κατωτέρα τῆς στάθμης τῆς ἀρχικῆς καταστάσεως τοῦ συστήματος, δηλαδή καίτοι ἡ πιθανώτερα κατάσταση συνυπόστασις υδρογόνου καὶ χλωρίου εἶναι τὸ υδροχλώριον. Ἴνα μεταπέσει τὸ ἀρχικὸν σύστημα εἰς υδροχλώριον, πρέπει νὰ ὑπερνηθητῆ τὸ παρεμβλλόμενον ὄρος ἐνεργείας, τοῦτέστιν ἡ ἐνεργητικὴ στάθμη τοῦ ἀρχικοῦ συστήματος πρέπει νὰ ὑψωθῆ μέχρι τῆς κορυφῆς τῆς καμπύλης. Τὸ πρὸς τοῦτο ἀπαιτούμενον ποσὸν ἐνεργείας εἶναι ἡ θερμότης ἐνεργοποιήσεως, ἣτις προσφέρεται ὑπὸ τοῦ φωτός.

Ὁ πίναξ 39 περιέχει τὰς τιμὰς τῶν συχνότητων, τῶν μηκῶν κύματος φωτὸς καὶ τὰς εἰς αὐτὰς ἀντιστοιχοῦσας τιμὰς τῶν θερμίδων.

Εἰς τὴν παραπλευρῶς στήλην εἶναι ἀναγεγραμμένη ἡ ἐνέργεια ὑπὸ μορφήν Volt-ἠλεκτρονίων. Ἡ ὀνομασία δηλοῖ ἐκείνην τὴν κινητικὴν ἐνέργειαν τὴν ὁποίαν θὰ ἐλάμβανον τὰ ἠλεκτρόνια ἐὰν διήρχοντο δι' ἐνὸς δυναμικοῦ ἴσου πρὸς τὰ ἀναφερόμενα Volt.

Πίναξ 39.

Συχνότης	Μῆκος κύματος εἰς Å	Ἀριθμὸς μηκῶν κύματος καθ' ἑκατοστὸν	Μεγάλαι θερμίδες	Volt-ἠλεκτρονία
0,3151.10 ¹⁵	9521	10500	29,85	1,296
0,3751.10 ¹⁵	7997	12500	35,54	1,543
0,4350.10 ¹⁵	6895	14500	41,20	1,789
0,5102.10 ¹⁵	5880	17000	48,27	2,096
0,5851.10 ¹⁵	5127	19500	55,41	2,406
0,6602.10 ¹⁵	4544	22000	62,53	2,715
0,7352.10 ¹⁵	4080	24500	69,62	3,023
0,9752.10 ¹⁵	3076	32500	92,37	4,011
1,1853.10 ¹⁵	2531	39500	112,25	4,874
1,3357.10 ¹⁵	2246	44500	126,46	5,941

§ 2. Ὁ νόμος τοῦ φωτοχημικοῦ ἰσοδυναμίου τῶν Einstein - Stark.

Τὸ ἔτος 1905 οἱ φυσικοὶ Einstein καὶ Stark ἐξέφρασαν τὴν σκέψιν, ὅτι ἡ ἀπορρόφηση τοῦ φωτὸς καὶ ἡ ὑπ' αὐτῆς ἀκολουθουμένη φωτοχημικὴ ἀλλοίωσις λαμβάνει χώραν κατὰ τὸν ἐξῆς μηχανισμόν:

Ἐκαστον φωτόνιον ἀπορροφᾶται ὑπὸ ἐνὸς μορίου, ὅπερ ἀκολούθως δύναται νὰ ἀποσυντεθῆ.

Συμφώνως πρὸς τὴν πρότασιν ταύτην ὁ λόγος τῶν ἀντιδρώντων μορίων πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀπορροφωμένων φωτονίων πρέπει νὰ ἰσοῦ-

Πίναξ 40.

Ἐλεγχος φωτοχημικοῦ ἰσοδυναμίου.

Ἀντίδρασις εἰς ἀέριον φάσιν	γ	Μῆκος κύματος εἰς Å
$2O_3 \rightarrow 3O_2$	1,07	2530
$2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	0,23	2090
$2 Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$	2,0	4300
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$	~10 ⁵	4000-4360
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	~10 ³	4000-4360
$Br_2 + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$	1	4700
$COBr_2 \rightarrow CO + Br_2$	1	<3200
$NO_2 \rightarrow NO + 1/2 O_2$	0,0092	4350
	0,72	4050
	1,54	3660
$NOCl \rightarrow NO + 1/2 Cl_2$	2	—
$2N_3H \rightarrow H_2 + 3 N_2$	3	1990
$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$	1-1,7	1990
$SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$	3,1	1860
Ἀντίδρασις εἰς ὑγρὰν φάσιν		
$2H_2 \rightarrow H_2 +]_2$	1,84	3000
$2Fe^{++} +]_2 \rightarrow 2 Fe^{+++} + 2]^-$	1,0	5790
$Cl_2 + 2 CCl_3 Br \rightarrow 2 CCl_4 + Br_2$	0,9	4100
$Cl_2O \rightarrow Cl_2 + 1/2 O_2$	0,9	4450
$H_2S \rightarrow H_2 + S$ ἄμορφον	1	2070
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$	7-80	3110

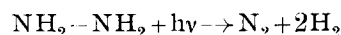
ἀναλόγως
μὲ τὴν
συγκέντρωσιν
τοῦ H₂O₂.

ται πρὸς τὴν μονάδα. Τὸ πηλίκον τοῦτο ὀνομάζεται φωτοχημικὴ ἀπόδοσις καὶ συμβολίζεται διὰ τοῦ γ. Ὁ νόμος τῶν Einstein—Stark ἐκλήθη νόμος τοῦ φωτοχημικοῦ ἰσοδυνάμου.

Ἡ πρότασις τῶν Einstein καὶ Stark ἐπροκάλεσε πληθὺν ἐργασιῶν ἀποσκοποῦσάν τὸν ἔλεγχον τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τούτου. Αἱ ἐργασίαι αὗται ἀφωροῦν κυρίως ἀποσυνθέσεις χημικῶν ἐνώσεων τῇ ἐπιδράσει τοῦ φωτός, τὸ δὲ ἀποτέλεσμα αὐτῶν ὑπῆρξεν οὐχὶ μὲν ἐπιβεβαιωτικὸν τοῦ νόμου τοῦ ἰσοδυνάμου δι' ὅλας τὰς περιπτώσεις, λίαν καρποφόρον ὅμως διὰ τὴν ἔρευναν τοῦ μηχανισμοῦ τῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων. Ὡς βλέπομεν ἐκ τοῦ πίνακος 40 εἰς ὀλίγας μόνον περιπτώσεις ὁ λόγος τῶν ἀποσυντιθεμένων μορίων πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀπορροφωμένων φωτονίων, ὅστις ὑπολογίζεται διὰ διαιρέσεως τῆς ἀπορροφηθείσης ἐνεργείας E διὰ τοῦ hv, ἦτοι:

$$\text{ἀριθμὸς ἀπορροφωμένων φωτονίων} = \frac{E}{hv} \quad (216)$$

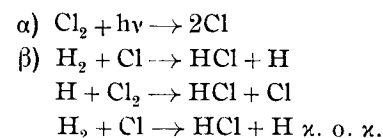
εὐρίσκεται ἴσος πρὸς τὴν μονάδα. Ἡ φωτοχημικὴ ἀποσύνθεσις τῆς ὑδραζίνης π.χ. εἰς ἄζωτον καὶ ὑδρογόνον ἀκολουθεῖ πρᾶγματι τὸν νόμον τοῦτον, ἦτοι τὸν τύπον:



ὅπερ σημαίνει, ὅτι ἕκαστον ἀπορροφώμενον φωτόνιον τῆς συχνότητος ν, ἀποσυνθέτει ἐν μόριον ὑδραζίνης. Τοῦναντίον ὅμως ἡ ἀποσύνθεσις τοῦ ἄζωμεθανίου ἀπαιτεῖ πρὸς διάσπασιν δύο μορίων αὐτοῦ τὴν ἀπορρόφησιν ἑνὸς μόνου φωτονίου. Διὰ δὲ τὴν ἔνωσιν ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλωρίον ἀρκεῖ ἐν μόνον φωτόνιον ἵνα προκαλέσῃ τὸν σχηματισμὸν 100.000 μορίων ὑδροχλωρίου, ἀφοῦ τὸ γ ἰσοῦται πρὸς 10.

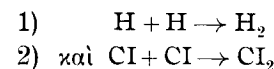
Ἡ κριτικὴ ἐπισκόπησις τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν ἤγαγεν εἰς τὸ συμπέρασμα, ὅτι πρέπει νὰ διακρίνωμεν μεταξὺ μιᾶς πρωτεύουσας καθαρῶς φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως καὶ μιᾶς δευτερευούσης ἀντιδράσεως προερχομένης ἐξ ἀντιδράσεων τῶν προϊόντων τῆς φωτοχημικῆς ἀποσυνθέσεως.

Θὰ ἐρμηνεύσωμεν τοῦτο διὰ τοῦ παραδείγματος τῆς ἐνώσεως τοῦ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλωρίον. Σειρὰ συστηματικῶν ἐρευνῶν ἔδειξεν, ὅτι ἡ ἀπορρόφησις τοῦ φωτός διασπᾷ τὸ μόριον τοῦ χλωρίου εἰς δύο ἄτομα, ἅτινα ἀντιδρῶσι μετὰ τοῦ ~~χλωρίου~~ ^{ὑδρογόνου} σχηματίζοντα ὑδροχλωρίον καὶ ἀτομικὸν ὑδρογόνον, τὸ ὁποῖον δι' ἄλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως ἀντιδρᾷ ἐκ νέου μετὰ τοῦ χλωρίου σχηματίζον πληθὺν μορίων ὑδροχλωρίου, ὡς δεικνύουν οἱ ἀκόλουθοι τύποι:

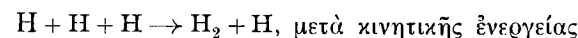


Εἶναι προφανές, ὅτι ἐπιβάλλεται ὁ χωρισμὸς τῶν ἀντιδράσεων εἰς τὴν ἀντίδρασιν α, ἣτις εἶναι καθαρῶς φωτοχημικὴ καὶ εἰς τὰς ἀκολουθούσας ἀντιδράσεις τῶν προϊόντων αὐτῆς. Διὰ τὴν πρώτην καθαρῶς φωτοχημικὴν ἀντίδρασιν ἰσχύει αὐστηρῶς ὁ νόμος τοῦ ἰσοδυνάμου, διότι δι' ἕκαστον ἀπορροφώμενον φωτόνιον ἀποσυντίθεται ἐν μόριον χλωρίου. Δὲν δυνάμεθα ὅμως νὰ ἀναμείνωμεν ἰσοδυναμίαν μεταξὺ ἀπορροφωμένων φωτονίων καὶ σχηματιζομένων μορίων ὑδροχλωρίου, καθ' ὅσον ταῦτα προκύπτουσι ἐκ τῆς δευτερογενοῦς ἄλυσιδωτῆς ἀντιδράσεως β, κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε ἐν μόνον ἄτομον χλωρίου νὰ παραγάγῃ πληθῶραν μορίων ὑδροχλωρίου.

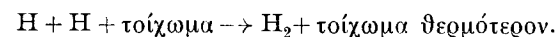
Διατὶ ὅμως ἡ ἀντίδρασις αὕτη δὲν βαίνει ἐπ' ἄπειρον, ἀλλὰ σταματᾷ ὅταν δι' ἕκαστον ἀπορροφηθὲν φωτόνιον σχηματισθῶσι περίπου 10⁵ μόρια ὑδροχλωρίου, ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ ὅτι τὰ ἄτομα τοῦ χλωρίου καὶ ὑδρογόνου, ἅτινα διατηρῶσι τὴν ἄλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν, δύνανται νὰ ἀντιδράσῃ μεταξύ των κατὰ τοὺς τύπους:



σχηματίζοντα μοριακὸν ὑδρογόνον καὶ μοριακὸν χλωρίον, τὰ ὁποῖα ἵνα ἀντιδράσῃ ἐκ νέου, ἔχουσιν ἀνάγκην προσβολῆς ὑφ' ἑνὸς νέου φωτονίου. Αἱ ἀντιδράσεις 1 καὶ 2 διακόπτουσι τὴν ἄλυσιν. Τὸ ὅτι ἡ ἔνωσις τῶν ἀτόμων τοῦ ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς μοριακὸν χλωρίον καὶ ὑδρογόνον, δὲν λαμβάνει χώραν συχνότερον ὀφείλεται εἰς τὴν μικρὰν συγκέντρωσιν αὐτῶν καὶ εἰς τὸ ὅτι πρὸς σταθεροποίησιν τοῦ μορίου ἀπαιτεῖται, ὡς ἔδειχθη εἰς τὸ κεφάλαιον τῶν χημικῶν ἀντιδράσεων, σύγκρουσις τριῶν μορίων, ἢ συνάντησις τῶν ἀτόμων ἐπὶ τῶν τοιχωμάτων τοῦ δοχείου κατὰ τοὺς τύπους:

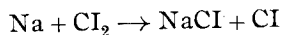


καὶ



Ὁ ἀναπτυσχθεὶς μηχανισμὸς τῆς ἐνώσεως ὑδρογόνου καὶ χλωρίου πρὸς ὑδροχλωρίον ἀποδεικνύεται καὶ διὰ τοῦ ἑξῆς πειράματος. Δυνάμεθα νὰ δημιουργήσωμεν τὰ ἄτομα τοῦ χλωρίου, ἅτινα χρησιμεύουσιν ὡς ἔναυσμα διὰ τὴν πρὸδον τῆς ἀντιδράσεως οὐχὶ διὰ προσβολῆς φωτός, ἀλλὰ διὰ

προσθήκης μικρᾶς ποσότητος μεταλλικοῦ νατρίου, τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ μετὰ τοῦ μοριακοῦ χλωρίου κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον:



Τὰ σχηματιζόμενα ἄτομα τοῦ χλωρίου δημιουργοῦσι τὴν ἀλυσιδωτὴν ἀντίδρασιν β, καθ' ὃν τρόπον ἐδείχθη ἀνωτέρω.

Ἐκάστη φωτοχημικὴ ἀντίδρασις πρέπει λοιπὸν νὰ χωρισθῇ εἰς δύο διαφόρους βαθμίδας 1) τὴν ἀπορρόφησιν τοῦ φωτὸς μετὰ τῶν χημικῶν ἀλλοιώσεων, αἵτινες ἀκολουθοῦσιν ἀμέσως μετὰ αὐτήν, καὶ 2) τὰς χημικὰς ἀντιδράσεις τὰς προερχομένας ἐκ τῶν προϊόντων τῆς πρώτης ἀντιδράσεως ὡς δευτερεύουσα ἀκολουθία.

§ 3. Τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως καὶ ἡ ἐρμηνεία αὐτοῦ διὰ τῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος τοῦ Heisenberg.

Τὸ ἔτος 1925 ὁ φυσικοχημικὸς Henri παρατήρησε τάξιν τινὰ μοριακῶν φασμάτων, τὰ ὁποῖα ὡς πρὸς τὴν δομὴν αὐτῶν καταλαμβάνουσι ἐνδιάμεσον θέσιν μεταξὺ γραμμικῶν καὶ συνεχῶν φασμάτων, διότι ἀποτελοῦνται ἐξ σειρᾶς φασματικῶν γραμμῶν τόσον διαχύτων, ὥστε διὰ τῆς συχνῆς διαδοχῆς αὐτῶν νὰ σχηματίζεται συνεχὲς φάσμα. Παρατηρήθη εἰς τινὰ μοριακὰ φάσματα, ὡς τὸ φάσμα τοῦ NO_2 , NH_3 , PH_3 κτλ. ὅτι αἱ γραμμαὶ αἱ ἀνταποκρινόμεναι εἰς τὰς παλμικὰς δονήσεις τῶν ἀτόμων ἐν τῷ μορίῳ ὑφίστανται ἐπιπλάτυνσίν τινα, ἥτις γίνεται ὀλοὲν ἐντονωτέρα ἔφ' ὅσον βαίνομεν πρὸς τὸ ὑπεριώδες. Οὕτω φθάνομεν εἰς ὠρισμένον σημεῖον, ἔνθα ἡ ἐπιπλάτυνσις εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε αἱ γραμμαὶ νὰ συγχέωνται τελείως καὶ νὰ προκαλῶσι ἐντύπωσιν συνεχοῦς φάσματος, τὸ ὁποῖον δὲν δύναται νὰ ἀναλυθῇ ὅσονδήποτε μεγάλον σκεδασμὸν φασματογράφου καὶ ἐὰν θέλωμεν ἐφαρμώσει. Ἐντὸς τῶν διαχύτων ὁμως τούτων ταινιῶν ἡ ἔντασις τῆς ἀκτινοβολίας κυμαίνεται κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ προσδίδεται ἡ συγκεκαλυμμένη ἀσυνεχὴς δομὴ τοῦ φάσματος. Τὰ φάσματα ταῦτα ὀνομάσθησαν ὑπὸ τοῦ Henri φάσματα προδιαστάσεως.

Τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως ἡρμηνεύθη τὸ πρῶτον ὑπὸ τῶν Bonhöffer, Farkas καὶ Kronig δι' ἐφαρμογῆς τοῦ ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος Heisenberg. Οὗτοι συνέλαβον τὴν ὑπόνοιαν, ὅτι τὸ διάχυτον τῶν γραμμῶν αὐτῶν προέρχεται ἐκ τῆς ἀσαφείας τῆς ἐνεργητικῆς στάθμης τῶν ἀτόμων, λόγῳ συντομεύσεως τοῦ χρόνου παραμονῆς τοῦ μορίου εἰς τὴν κατάστασιν διεγέρσεως.

Ἴνα ἐννοήσωμεν τὴν ὑπὸ τῶν ἐρευνητῶν αὐτῶν δοθεῖσαν ἐρμηνείαν πρέπει προκαταρκτικῶς ν' ἀσχοληθῶμεν μετὰ τὰς συνθήκας, αἵτινες ὀρίζουσι τὸν χρόνον παραμονῆς ἐνὸς μορίου εἰς τὴν κατάστασιν διεγέρσεως. Ὡσαύ-

τως πρέπει νὰ ἀναπτύξωμεν ἐν συντομίᾳ τὴν ἀρχὴν τῆς ἀβεβαιότητος ἢ τοῦ ἀκαθορίστου τοῦ Heisenberg.

Ὡς ἀνεπτύχθη εἰς τὸ κεφάλαιον τῆς ἀτομικῆς θεωρίας, τὸ ἄτομον ἔχει ὠρισμένας ἐνεργητικὰς στάθμας εἰς τὰς ὁποίας δύναται νὰ μεταπέσῃ δι' ἀπορροφήσεως ἢ ἐκπομπῆς φωτὸς. Ἡ ἔντασις τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτίνων παριστᾷ τὴν πιθανότητα τῆς μεταβάσεως ἀπὸ τῆς μιᾶς καταστάσεως εἰς τὴν ἄλλην. Ἡ πιθανότης μεταβάσεως εἰς τὴν κατάστασιν A ἐξαρτᾶται κατὰ τρόπον πολύπλοκον ἀπὸ τὰς συντεταγμένας τῶν ἠλεκτρονίων εἰς τὰς δύο ἐνεργητικὰς στάθμας καὶ ἀπὸ τὴν συχνότητα ν τῆς ἐκπεμπομένης ἀκτινοβολίας, κατὰ τὸν τύπον:

$$A = \frac{64\pi^4 e^2}{3c^3} \nu^3 \left(|x|^2 + |y|^2 + |z|^2 \right) \quad (217)$$

Ἐπιλογίζεται, ὅτι ἡ πιθανότης αὕτη A_{ik} τῆς μεταπτώσεως τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τῆς τροχιάς i εἰς k ἀνέρχεται εἰς 10^9 κατὰ sec διὰ συχνότητα 10^8 cm τοῦτέστιν διὰ ἐν Å . Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἕκαστον ἠλεκτρονιον εἶναι εἰς θέσιν νὰ μεταπέσῃ 10^9 φορὰς κατὰ δευτερόλεπτον ἀπὸ τῆς τροχιάς i εἰς τὴν τροχίαν k . Ὄταν ὑπάρχῃ μόνον μία ὁδὸς ἐπανόδου τοῦ ἐν διεγέρσει ἀτόμου εἰς τὴν ἀρχικὴν αὐτοῦ κατάστασιν, τότε ἡ διάρκεια ζωῆς τῆς καταστάσεως διεγέρσεως i ἀνέρχεται προφανῶς εἰς $\tau = \frac{1}{A_{ik}} = 10^{-9}$ τοῦ δευτερολέπτου.

Διερευνοῦντες τὴν σχέσιν (217) παρατηροῦμεν, ὅτι ἡ διάρκεια ζωῆς τῶν δι' ἠλεκτρικῆς διεγέρσεως ἐνεργῶν ἀτόμων εἶναι κατὰ πολὺ μικρότερα τῆς διαρκείας ζωῆς δονουμένων μορίων, καθ' ὅσον ἡ συχνότης τῆς δονήσεως ἀνέρχεται εἰς 10^{13} sec , ὅπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς διάρκειαν ζωῆς $\frac{1}{100}$ sec .

Ὁ ὠρισμένος χρόνος ζωῆς ἐν διεγέρσει τοῦ ἀτόμου συνεπάγεται ὁμως καὶ ἀσάφειάν τινα εἰς τὴν ἐκπεμπομένην συχνότητα ν , ἥτις ἐκδηλοῦται ὡς τὸ εὐρος τῆς φασματικῆς γραμμῆς. Ἡ συσχέτισις μεταξὺ χρόνου διεγέρσεως καὶ ἀσαφείας τῆς ἐνεργητικῆς στάθμης ἀπορρέει ἐκ τῆς γενικῆς ἀρχῆς τῆς ἀβεβαιότητος τοῦ Heisenberg.

Κατὰ τὴν γενικὴν αὐτὴν ἀρχὴν τὸ γινόμενον τῶν λαθῶν δύο ἀντιστοιχοῦσιν συντεταγμένων εἶναι πάντοτε σταθερὸν καὶ ἰσοῦται μετὰ τὴν σταθερὰν τοῦ Planck h , ἥτοι:

$$\Delta q \cdot \Delta p = h \quad (218)$$

Τοῦτο σημαίνει, ὅτι ἐὰν ἐπιχειρήσωμεν νὰ ἀξήσωμεν τὴν ἀκρίβειαν

τοῦ προσδιορισμοῦ μιᾶς μεταβλητῆς q , ἢ ἀκριβεία τῆς ἄλλης p ἐλαττοῦται αὐτομάτως (βλέπε σελ. 5).

Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν αἱ δύο μεταβληταὶ p καὶ q εἶναι ἀφ' ἑνὸς μὲν ἢ ἐνέργεια τοῦ ἀτόμου E_i εἰς μίαν οἰανδήποτε κουαντικήν στάθμην i , ἀφ' ἑτέρου δὲ ὁ χρόνος ζωῆς τ αὐτοῦ εἰς τὴν στάθμην αὐτήν. Συνεπῶς τὸ γινόμενον τοῦ χρόνου τ ἐπὶ τὴν ἀσάφειαν τῆς ἐνεργείας ΔE πρέπει νὰ ἰσοῦται μὲ τὴν σταθερὰν τοῦ Planck, ἥτοι:

$$\Delta E_i \cdot \tau = h \quad (219)$$

Κατ' ἀκολουθίαν ἐλαττουμένου τοῦ τ αὐξάνει τὸ ΔE .

Κατὰ τοὺς Bonhöffer, Farkas καὶ Kronig πρέπει λοιπὸν, ἐφαρμόζοντες τὴν ἀρχὴν τῆς ἀβεβαιότητος εἰς τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως, νὰ ἀναζητήσωμεν τὴν αἰτίαν τοῦ μεγάλου εὗρους τῶν γραμμῶν, δηλαδὴ τὴν αἰτίαν τῆς μεγάλης ἀσαφείας τῆς μιᾶς τοῦλάχιστον τῶν δύο ἐνεργητικῶν σταθμῶν τοῦ ἀτόμου E_i καὶ E_k , μεταξὺ τῶν ὁποίων γίνεται τὸ ἠλεκτρονιακὸν ἄλμα κατὰ τὴν σχέσιν τοῦ Bohr:

$$\frac{E_i - E_k}{h} = \nu,$$

εἰς τὸ λίαν βραχύβιον τῆς ἐν διεγέρσει καταστάσεως. Ἐὰν θέσωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (219) τὴν παρατηρουμένην ἐπιπλάτυνσιν $\Delta \nu$ τῶν γραμμῶν ἴσην πρὸς 10 \AA , μετατρέποντες αὐτὴν εἰς τὸ ἀντίστοιχον ΔE ὑπολογίζομεν τὴν διάρκειαν τῆς ζωῆς τοῦ ἐνδιεγέρσει μορίου ἴσην πρὸς 10 τοῦ δευτερολέπτου. Τὸ κανονικὸν εὖρος τῶν φασματικῶν γραμμῶν, ἰσοῦται πρὸς $0,0003 \text{ \AA}$, ἀνταποκρινόμενον εἰς διάρκειαν ζωῆς τῆς ἐν διεγέρσει καταστάσεως 10 sec. Πρόκειται λοιπὸν νὰ ἐρμηνεύσωμεν πόθεν προέρχεται ἡ συντόμευσις αὕτη τοῦ χρόνου τῆς διεγέρσεως τῶν μορίων, ἅτινα δεικνύουν τὸ φαινόμενον τῆς προδιαστάσεως. Ὁ μηχανισμὸς τῆς προδιαστάσεως ἐξηγεῖ τὴν συντόμευσιν τοῦ χρόνου διεγέρσεως τοῦ μορίου ὡς ἀκολούθως: Ἡ προδιαστάσις εἶναι διάσπασις τοῦ μορίου εἰς ἄτομα προερχομένη ἐκ συντονισμοῦ τῶν παλμικῶν δονήσεων τῶν πυρήνων μεθ' ἑνὸς ἠλεκτρονιακοῦ ἄλματος.

Τὸ ἀκόλουθον μηχανικὸν παράδειγμα καθιστᾷ παραστατικὸν τὸν μηχανισμὸν τῆς διασπάσεως τῶν πυρήνων διὰ τῆς ἠλεκτρονιακῆς συζεύξεως.

Δύο ἔκκρεμῆ, ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν κρέματα δι' ἰσχυροῦ τὸ δὲ ἕτερον διὰ λεπτοτάτου νήματος, εὐρίσκονται ἐν συζεύξει, δηλ. εἶναι συνδεμένα διὰ νήματος καὶ τίθενται εἰς δόνησιν. Τὰ ἔκκρεμῆ δονούμενα μεταβιβάζουσι λόγῳ τῆς συζεύξεως τὴν ἐνέργειαν αὐτῶν ἀμοιβαίως, δηλ. παρατηροῦμεν, ὅτι εἰς χρονικὴν τινα στιγμήν ὀλόκληρος ἡ ἐνέργεια δονή-

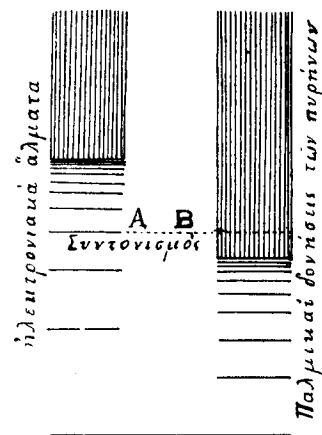
σεως συσσωρεύεται ἐπὶ τοῦ ἑνὸς ἔκκρεμοῦς, ἐνῶ τὸ ἄλλο ἔκκρεμὸς ἠρεμεῖ. Μετὰ πάροδον χρονικοῦ τινος διαστήματος τὸ ἠρεμοῦν ἔκκρεμὸς τίθεται εἰς κίνησιν μεταβιβαζομένης εἰς αὐτὸ ὀλοκλήρου τῆς ἐνεργείας τοῦ ἑτέρου ἔκκρεμοῦς.

Ὅταν ὅμως ἡ ἐνέργεια δονήσεως συσσωρευθῇ ἐπὶ τοῦ ἔκκρεμοῦς, ὅπερ κρέματα διὰ τοῦ λεπτοῦ νήματος, τοῦτο ρίγγνται, εἰς διάστημα μικρότερον τοῦ ἡμίσεως μιᾶς περιόδου. Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς προδιαστάσεως τὸ ἔκκρεμὸς μὲ τὸ ἰσχυρὸν νήμα εἶναι τὸ ἠλεκτρόνιον, ὅπερ διεξάγει τὸ ἄλμα, τὸ δὲ ἔκκρεμὸς μὲ τὸ ἀσθενὲς νήμα εἶναι ὁ δεσμὸς μεταξὺ τῶν ἀτόμων τῶν ἀποτελούντων τὸ μόριον. Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἡ ἐνέργεια τῶν δονουμένων ἠλεκτρονίων μεταβιβάζεται εἰς τὸν δεσμὸν τῶν ἀτόμων καὶ προκαλεῖ διάσπασιν αὐτοῦ. Πρὶν ἢ τὸ ἐν διεγέρσει μόριον ζῆσιν τὸ προδιαγεγραμμένον χρονικὸν διάστημα τοῦ 10 τοῦ δευτερολέπτου, ἀποσυντίθεται λόγῳ διασπάσεως αὐτοῦ, οὕτως ὥστε ἡ διάρκεια ζωῆς τῆς καταστάσεως τῆς διεγέρσεως νὰ εἶναι μόνον 10 τοῦ sec.

Πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ συντονισμοῦ πρέπει νὰ ὑπάρχη σύμπτωσις τῶν ἐνεργητικῶν ὅρων τοῦ ἠλεκτρονιακοῦ ἄλματος καὶ τῶν παλμικῶν κινήσεων τῶν ἀτόμων. Δεδομένου, ὅτι ἡ διάσπασις τοῦ μορίου εἰς ἄτομα, ἅτινα ἀποχωρίζονται μετὰ τινος κινητικῆς ἐνεργείας, παριστᾷ φάσμα συνεχές, ἢ σύμπτωσις τῆς συχνότητος ἑνὸς ἠλεκτρονιακοῦ ἄλματος μετὰ μιᾶς τῶν συχνοτήτων τοῦ συνεχοῦς φάσματος εἶναι βεβαία. Ἡ εἰκὼν (94) δεικνύει σχηματικῶς ἀριστερὰ μὲν τὰς ἐνεργητικὰς στάθμας τοῦ μορίου, αἵτινες ἀνταποκρίνονται εἰς ἠλεκτρονιακὰς διεγέρσεις, δεξιὰ δὲ τὰς στάθμας ἐκ δονήσεων τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ἡ γραμμὴ AB συμπίπτει μὲ τὸ συνεχὲς φάσμα δονήσεως καὶ δίδει ἀφορμὴν εἰς τὸ ἀναπτυχθὲν φαινόμενον συντονισμοῦ.

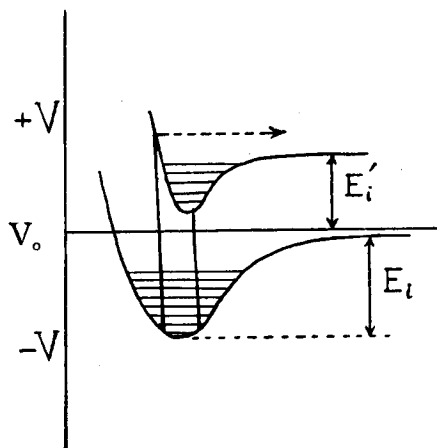
Φάσματα προδιαστάσεως παρατηρήθησαν μέχρι τοῦδε εἰς τὰς ὑδρογονούχους ἐνώσεις τῶν στοιχείων τῆς 5^{ης} στήλης τοῦ περιοδικοῦ συστήματος. Θὰ ἔπρεπε δὲ νὰ ἐμφανίζονται πολὺ συχνότερα, ἀλλ' ὑπάρχουσι κανόνες τινὲς ἐπιλογῆς, οἵτινες ἑυθυμίζουν τὴν συχνότητα τῆς μεταπτώσεως ἀπὸ τὴν μίαν κατάστασιν εἰς τὴν ἄλλην.

Τὰ ἀνωτέρω λεχθέντα καθίστανται παραστατικώτερα διὰ τῆς παρακο-



Σχ. 94.

λουθήσεως τῶν καμπυλῶν τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας διατομικοῦ τινὸς μορίου. Τὸ σχῆμα 95 ἔχει ὡς τεταγμένην τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν τοῦ μορίου, ὡς τετημένην δὲ τὴν ἀπόστασιν τῶν δύο πυρήνων ἀπ' ἀλλήλων. Ἡ καμπύλη α παριστᾷ τὸ μόριον εἰς τὴν κανονικὴν αὐτοῦ κατάστασιν. Τὸ ἐλάχιστον τῆς δυναμικῆς ἐνεργείας ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἀπόστασιν τῶν πυρήνων εἰς τὴν θέσιν τῆς ἰσορροπίας. Αἱ ὀριζόντιοι γραμμαὶ παριστῶσι τὰς διαφόρους παλμικὰς διεγέρσεις τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου. Ἡ ὀριζόντιος ἢ τείνουσα πρὸς τὸν ἄξονα $V=0$ ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν διάσπασιν τοῦ μορίου εἰς δύο ἄτομα ἐν κανονικῇ καταστάσει, ἥτις ἀπαιτεῖ τὸ ποσὸν ἐνεργείας E_i . Ἡ καμπύλη β παριστᾷ τὴν δυναμικὴν ἐνέργειαν τοῦ συστήματος



Σχ. 95.

συναρτήσεως τῆς ἀποστάσεως τῶν πυρήνων, ὅταν τὸ μόριον εὐρίσκειται εἰς τὴν κατάστασιν διεγέρσεως. Παρατηροῦμεν, ὅτι, ἐκτὸς τῆς ἀνυψώσεως, ἢ καμπύλη ὑφίσταται καὶ ἐλάττωσιν τοῦ ποσοῦ τῆς ἐνεργείας, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται πρὸς διάσπασιν τῶν ἀτόμων E'_i . Εἶναι λοιπὸν προφανές, ὅτι ἡ ἠλεκτρονιακὴ ἐνέργεια μεταβιβαζομένη διὰ τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ συντονισμοῦ ἀπὸ τὸ δονούμενον ἠλεκτρόνιον εἰς τοὺς πυρήνας εἶναι ἱκανὴ νὰ φέρῃ αὐτοὺς εἰς ἄπειρον ἀπόστασιν, δηλαδή νὰ διασπᾷ τὸ μόριον εἰς ἄτομα, ὡς δεικνύει τὸ βέλος.

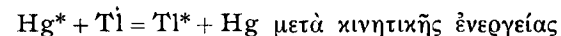
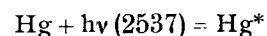
§ 4. Τύποι φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων.

Μέχρι τοῦδε ἐζητήσαμεν τοὺς διαφόρους ὅρους ὑπὸ τοὺς ὁποίους τὰ ἄτομα καὶ τὰ μόρια προσλαμβάνουσιν ἐνέργειαν δι' ἀπορροφήσεως φωτός. Νῦν θέλομεν ἐξετάσει κατὰ ποῖον τρόπον ταῦτα διαθέτουσι τὴν ἐνέργειαν αὐτήν. Μέχρι σήμερον παρατηρήθησαν οἱ ἑξῆς τύποι φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων:

1) Ἡ ἐνέργεια τοῦ ἐν διεγέρσει ἀτόμου μεταδίδεται εἰς ἕτερον ἄτομον, τὸ ὁποῖον διεγίρεται ἠλεκτρονιακῶς. Τὸ δευτέρον ξένον ἄτομον εἰς τὴν δευτέραν φάσιν τοῦ φαινομένου ἐκπέμπει τὴν προσληφθεῖσαν ἐνέργειαν ὑπὸ μορφήν ἀκτινοβολίας. Ἡ ἐκπεμπομένη ἀκτινοβολία ἔχει πάντοτε ~~μικροτέρου~~ ^{μικροτέρου} μῆκος κύματος τῆς προσπιπτούσης. Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀνομάζεται φθορισμὸς ὃ δὲ ἀναφερθεῖς κανὼν, περὶ τοῦ βραχυτέρου τῶν

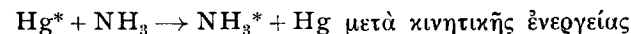
~~ἐκπεπομένων ἀκτίνων~~, κανὼν τοῦ Stock. Παράδειγμα τοιούτου εἴδους φθορισμοῦ εἶναι ἡ διεγερσις ἀτμῶν θαλίου πρὸς ἀκτινοβολίαν, ὅταν τοῦτο φωτισθῇ διὰ μῆκος κύματος 2537 παρουσίᾳ ἰγνῶν ὑδραργύρου.

Καίτοι τὸ θάλιον δὲν ἀπορροφᾷ τὴν προσφερθεῖσαν ἀκτινοβολίαν ἐν τούτοις προσβαλλόμενον ὑπ' αὐτῆς παρουσίᾳ Hg ἐκπέμπει τὰς χαρακτηριστικὰς ἀτομικὰς του γραμμὰς. Ὁ μηχανισμὸς τοῦ φθορισμοῦ τούτου ἐξημενεύεται διὰ τῶν ἀκολουθῶν σειρῶν μεταδόσεως ἐνεργείας:



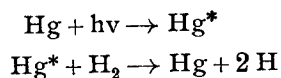
Κατ' αὐτὰς ὁ ὑδραργύρος ἀπορροφῶν τὴν ἀκτινοβολίαν 2537 μεταφέρεται εἰς τὴν μετασταθῆ κατάστασιν Hg^* , ἐνθα παραμένει σχετικῶς ἀρκετὸν χρονικὸν διάστημα, μὴ δυνάμενος νὰ μεταπέσῃ εἰς τὴν κανονικὴν του κατάστασιν. Οὕτω εὐρίσκει εὐκαιρίαν νὰ συγκρουσθῇ μετὰ τῶν ἀτόμων τοῦ θαλίου, ἅτινα καὶ διεγίρει πρὸς ἀκτινοβολίαν, μεταδίδων εἰς αὐτὰ μέρος τῆς ἐνεργείας του. Μετὰ τὴν σύγκρουσιν παραμένει θάλιον ἐν διεγέρσει καὶ ἀτομικὸς ὑδραργύρος μὲ ποσὸν κινητικῆς ἐνεργείας. Τὸ ἐν διεγέρσει θάλιον ἐπανέρχεται εἰς τὴν κανονικὴν του κατάστασιν διὰ μέσου ὄλων τῶν ἐνεργητικῶν σταθμῶν, ἐκπέμπον τὰς ἀντιστοιχοῦς φασματικὰς γραμμὰς.

2) Ἐνας δευτέρος τύπος φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων συνίσταται εἰς τὴν χρησιμοποίησιν τοῦ ἀπορροφηθέντος φωτός πρὸς διέγερσιν τῶν μοριακῶν παλμικῶν κινήσεων ξένων μορίων. Τοιούτου εἴδους παράδειγμα εἶναι καὶ ἡ δράσις μετὰξὺ ὑδραργύρου καὶ ἀμμωνίας, καθ' ὃ ὁ ἐνεργὸς ὑδραργύρος συγκρονούμενος μετὰ τῶν μορίων τῆς ἀμμωνίας μεταφέρει αὐτὴν εἰς ὑψηλὴν ἐνεργητικὴν στάθμην παλμικῆς κινήσεως, κατὰ τὸν τύπον:

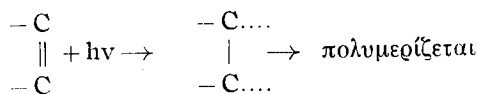


Τὸ εἶδος αὐτὸ τῶν συγκρούσεων, καθ' ὃ ἠλεκτρονιακὴ ἐνέργεια ἀτόμου τινός, δηλ. κουαντοποιημένη ἐνέργεια μετατρέπεται εἰς ἐνέργειαν εὐθυγράμμου κινήσεως, ὀνομάζεται κρούσις δευτέρου εἴδους.

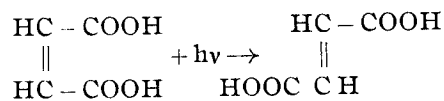
3) Ἐτερος τύπος φωτοχημικῆς ἀντιδράσεως συνίσταται εἰς τὴν λεγομένην εὐαίσθητοποίησιν διὰ φωτός. Κατ' αὐτὴν μοριακὸν τι συγκρότημα δύναται νὰ ἀποσυντεθῇ εἰς τὰ ἄτομά του, ὅταν προσβληθῇ ὑπὸ φωτός παρουσίᾳ μιᾶς οὐσίας δυναμένης νὰ μεταφέρει ὀλόκληρον τὸ ποσὸν τῆς ἐνεργείας τῆς εἰς τὸ ἄτομον. Φωτίζοντες π.χ. μοριακὸν ὑδρογόνον παρουσίᾳ ἀτμῶν ὑδραργύρου ἐπιτυγχάνομεν τὴν διάσπασιν αὐτοῦ εἰς ἄτομα, καίτοι ἡ χρησιμοποιηθεῖσα ἀκτινοβολία δὲν ἀπορροφᾶται ὑπὸ τοῦ ὑδρογόνου, ἥτοι:



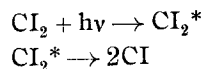
4) Μία ιδιαίτερη δραστική ουσία του φωτός συνίσταται και εις τον πολυμερισμόν ενώσεων. Υπεριώδεις ακτίνες π.χ. μετατρέπουσι τὸ ἀνθρακένιον εις διανθρακένιον. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη εἶναι ἀντιστρεπτή, δηλαδὴ τὸ διανθρακένιον ἀποσυντίθεται πάλιν εις δύο μόρια μόνο - ἀνθρακένιου ὅταν παραμείνῃ εἰς τὸ σκότος. Ἡ πολυμεριστικὴ δραστική οὐσία τοῦ φωτός δὲν περιορίζεται μόνον εἰς τὸ ἀνθρακένιον, ἀλλ' ἐμφανίζεται εἰς πλείστας ὅσας ὀργανικὰς ἐνώσεις, αἵτινες φέρουσι διπλοῦν δεσμόν. Κατὰ πᾶσαν πιθανότητα τὰ ἀπορροφώμενα φωτόνια διασπῶσι τὸν ἕνα τῶν δεσμῶν, ὁ ὁποῖος κορέννεται μετὰ τῶν δεσμῶν τῶν ἄλλων μορίων πρὸς σχηματισμὸν ὑψιμοριακῶν ἐνώσεων, κατὰ τὸν τύπον:



Εἰς τὴν κατηγορίαν αὐτὴν πρέπει νὰ κατατάξωμεν τὴν μετατροπὴν ἰσομερῶν, φερόντων διπλοῦν δεσμόν. Οὕτω εἶναι δυνατὸν νὰ μετατρέψωμεν τὸ φουμαρικὸν ὀξύ εἰς μηλεϊνικὸν ὀξύ δι' ἀπορροφήσεως φωτός μήκους κύματος 2054 καὶ 2820, ἥτοι:



5) Τὸ ἀπορροφώμενον φῶς εἶναι ἰκανὸν νὰ διασπᾷ τὸ μοριακὸν σύστημα ἀπ' εὐθείας εἰς ἄτομα. π.χ. ἡ ἀπορροφήσις τοῦ φωτός ὑπὸ τοῦ χλωρίου καὶ βρωμίου συνεπάγεται τὴν διάσπασιν τοῦ μορίου εἰς τὰ δύο ἄτομα, κατὰ τὸν τύπον:



Ἀσφαλὲς κριτήριον μιᾶς τοιαύτης διασπάσεως εἶναι ἡ μορφή τοῦ φάσματος τῆς ἀπορροφήσεως. Ὄταν τὸ φάσμα τῆς ἀπορροφήσεως εἶναι συνεχὲς τότε τὸ στοιχειῶδες φαινόμενον συνίσταται εἰς διάσπασιν μορίου εἰς ἄτομα. Ἀντιθέτως ὅταν ἡ ἀπορροφήσις δὲν γίνεται εἰς φάσμα συνεχές, ἀλλὰ κατὰ σειρὰν γραμμῶν, τότε αὕτη συνεπάγεται οὐχὶ διάσπασιν, ἀλλὰ μόνον διέγερσιν τοῦ μορίου, ὅπερ δύναται νὰ διαθέσῃ τὴν ἐνεργειάν του κατὰ τοὺς ἀνωτέρω ἀναφερθέντας τρόπους.

ΠΑΡΟΡΑΜΑΤΑ

ΣΕΛΙΣ	ΣΤΙΧΟΣ	ΑΝΤΙ	ΝΑ ΓΡΑΦΗ
1	9	ὑπένδυσιν	ἔπένδυσιν
1	τελευταῖος	§ 8	§ 10
16	ἑξίσωσις (3')	4600	$Q_T = (C_A - C_T) T + Q_0$
20	7	4800	4800
21	9	συντελεστοῦ ὑπὸ ...	συντελεστοῦ ὄγκου ὑπὸ :
21	18		$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$
23	8	$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_v$	$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$
35	14	$T v_1^{\gamma-1}$	$T_1 v_1^{\gamma-1}$
45		ὁ λόγος $\frac{v_4}{v_3}$ εἰς ὅλας τὰς ἑξισώσεις	$\frac{v_3}{v_4}$
49	ἑξίσωσις (28)		$\int d \ln p = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT$
50	16		$\ln p = \int_0^T \frac{\lambda_0 dT}{RT^2} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_v - C_p)$
52	6	φέρει	ἔφερε
61	19	ἀπορροφᾷ	ἐκλύει
63	ἑξίσωσις (44)		$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{U}{RT^2} dT$
64	3	$\frac{d \ln K}{dU} =$	$\frac{d \ln K}{dT} =$
64	5	$\int_0^T \frac{U_0}{RT^2}$	$\int_0^T \frac{U_0}{RT^2} dT$
64	6	$\int_0^T (C_A - C_T)$	$\int_0^T (C_A - C_T) dT$
66	15	χαμηλότερας	ὑψηλότερας
72	ἑξίσωσις (61)	C_B	C_T
73	ἑξίσωσις (62) καὶ (63)	α καὶ β	a καὶ b
74	ἑξίσωσις (66)	$\int_0^T (C_A - C_T)$	$\int_0^T (C_A - C_T) dT$