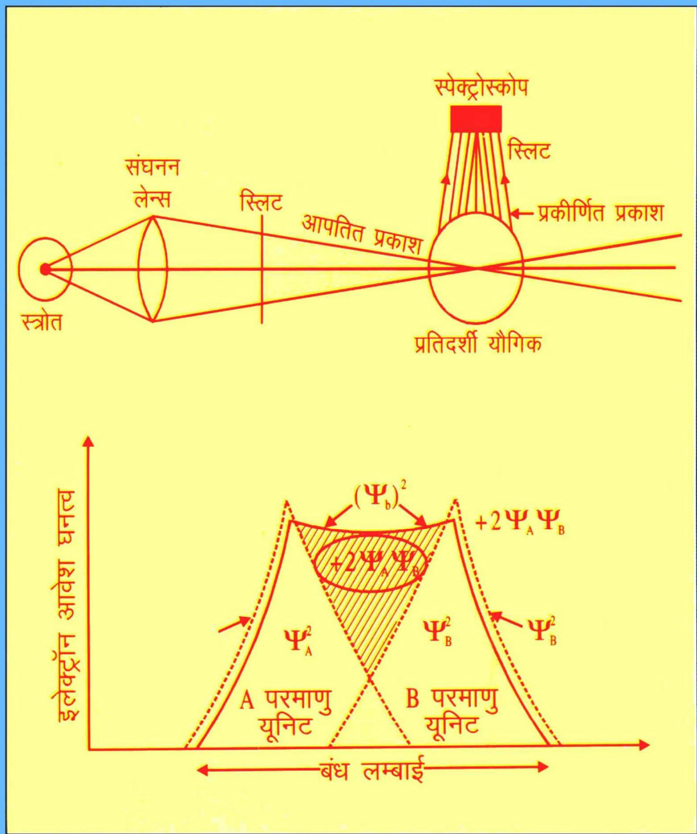
CH - 11

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा



भौतिक रसायन

CH - 11

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

भौतिक रसायन

पाठ्यक्रम अभिकल्प समिति

अध्यक्ष

प्रो. (डॉ.) नरेश दाधीच
कुलपति
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

संयोजक/ समन्वयक एवं सदस्य

विषय समन्वयक
प्रो. सी. के. ओझा
निदेशक
महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर (राज.)

सदस्य सचिव / समन्वयक
डॉ. अनुराधा शर्मा
सहायक आचार्य, वनस्पति विज्ञान
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

1. **प्रो. (डॉ.) सी.पी. भसीन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   नार्थ गुजरात विश्वविद्यालय, पाटन (गुजरात)
2. **प्रो. (डॉ.) आर.सी. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   अम्बेडकर विश्वविद्यालय, आगरा
3. **प्रो. (डॉ.) पी.के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   जय नारायण व्यास विश्वविद्यालय, जोधपुर
4. **प्रो. (डॉ.) पी.एस. वर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
5. **प्रो. (डॉ.) रेणुका जैन**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
6. **प्रो. (डॉ.) पहुप सिंह**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर
7. **डॉ. के.के. शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   सेवानिवृत्त उपाचार्य, अजमेर

सम्पादन एवं पाठ लेखन

सम्पादक

प्रो. (डॉ.) पी.एस. वर्मा
रसायन विज्ञान विभाग
राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

लेखक

1. **प्रो. रोमिला कर्णावत**
   रसायन विज्ञान विभाग
   वैदिक कन्या महाविद्यालय, जयपुर
2. **डॉ. रामेश्वर अमेठा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय मीरा कन्या महाविद्यालय
3. **डॉ. रक्षित अमेठा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   कोटा विश्वविद्यालय, कोटा
4. **प्रो. सुरेश अमेठा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   मोहन लाल सुखाडिया विश्वविद्यालय, उदयपुर
5. **डॉ. सपना शर्मा**
   रसायन विज्ञान विभाग
   महात्मा गांधी इंस्टीट्यूट ऑफ एप्लाइड साइंसेज, जयपुर
6. **डॉ. रीता गुप्ता**
   रसायन विज्ञान विभाग
   राजकीय महाविद्यालय, दौसा

अकादमिक एवं प्रशासनिक व्यवस्था

प्रो.(डॉ.) नरेश दाधीच	**प्रो. (डॉ.) एम.के. घड़ोलिया**	**योगेन्द्र गोयल**
कुलपति	निदेशक	प्रभारी अधिकारी
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय,कोटा	संकाय विभाग	पाठ्य सामग्री उत्पादन एवं वितरण विभाग

पाठ्यक्रम उत्पादन

योगेन्द्र गोयल
सहायक उत्पादन अधिकारी
वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

उत्पादन फरवरी, 2010 ISBN 13/978-81-8496-199-7

सर्वाधिकार सुरक्षित : इस सामग्री के किसी भी अंश को वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा की लिखित अनुमति के बिना किसी भी रूप मे मिमियोग्राफी (चक्रमुद्रण) के द्वारा या अन्यत्र पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है।

कुलसचिव द्वारा वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा के लिये मुद्रित एवं प्रकाशित।

वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा

भौतिक रसायन

क्र. सं.	इकाई का नाम	पृष्ठ सं
1.	क्वान्टम यान्त्रिकी (भाग-I)	7–30
2.	क्वान्टम यान्त्रिकी (भाग-II)	31–44
3.	क्वान्टम यान्त्रिकी (भाग-III)	45–68
4.	क्वान्टम यान्त्रिकी (भाग-IV)	69–81
5.	क्वान्टम यान्त्रिकी (भाग-V)	82–108
6.	स्पेक्ट्रमिकी (भाग-I)	109–139
7.	स्पेक्ट्रमिकी (भाग-II)	140–163
8.	स्पेक्ट्रमिकी (भाग-III)	164–188
9.	प्रकाश रसायन (भाग-I)	189–207
10.	प्रकाश रसायन (भाग-II)	208–221
11.	भौतिक गुण एवं आण्विक संरचना (भाग-I)	222–239
12.	भौतिक गुण एवं आण्विक संरचना (भाग-II)	240–253
13.	विलयन, तनु विलयन तथा अणुसंख्य गुण (भाग-I)	254–273
14.	विलयन, तनु विलयन तथा अणुसंख्य गुण (भाग-II)	274–290
15.	विलयन, तनु विलयन तथा अणुसंख्य गुण (भाग-III)	291–304

प्रस्तावना

प्रस्तुत पुस्तक वर्धमान महावीर खुला विश्वविद्यालय, कोटा की कक्षा बी.एस.सी. तृतीय वर्ष के लिए निर्धारित भौतिक रसायन (प्रश्न-पत्र तृतीय) के पाठ्यक्रमानुसार तैयार की गयी है।

पुस्तक में अध्ययन को सरल और ग्राह्य भाषा में प्रस्तुत करने के प्रयास किये गये है, जिससे विषय को स्वयं पढ़ने और समझने में विद्यार्थीयों को कठिनाई न हो।

प्रत्येक इकाई की संरचना और उद्देश्यों को प्रारम्भ में दिया गया है। इकाई के अंर्तगत बोध प्रश्न दिये गये है, जिससे विद्यार्थी स्वयं का मूल्यांकन कर सकें। इकाई को अंत में उसका सारांश महत्वपूर्ण बिन्दुओं के रूप में दिया गया है। अंत में बोध प्रश्नों के पश्चात शब्दावली में कठिन पदों और शब्दों की सरल व्याख्या की गयी है। अंत में बोध प्रश्नों के उत्तर एवं अभ्यासार्थ प्रश्न दीये गये है, जो वार्षिक परीक्षा की तैयारी में सहायक सिद्व होंगे।

पुस्तक लेखन में भारत सरकार द्वारा प्रकाशित वैज्ञानिक तथा तकनीकी शब्दावली का उपयोग किया गया है।

पुस्तक के आगामी संस्करण हेतु सुझाव स्वागत योग्य होंगे। इससे पुस्तक के उन्नयन में सहयोग प्राप्त होगा।

इकाई 1

क्वाण्टम यान्त्रिकी (भाग- I)

Quantum Mechanics (part-I)

इकाई की रूपरेखा

1.0 उद्देश्य

1.1 प्रस्तावना

1.2 कृष्णिका विकिरण

1.2.1 किर्कहॉफ का नियम

1.2.2 वीन का विस्थापन नियम

1.2.3 स्टीफेन का नियम

1.2.4 रेले जीन्स का नियम

1.3 प्लांक का विकिरण नियम

1.4 प्रकाश विद्युत प्रभाव

1.5 ठोसों की उष्माधारिता

1.6 हाइजेन परमाणु के लिए बोर मॉडल

1.7 कॉम्पटन प्रभाव

1.8 डी ब्रॉग्ली परिकल्पना

1.9 हाइज़ेनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धान्त

1.10 सारांश

1.11 शब्दावली

1.12 संदर्भ ग्रन्थ

1.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

1.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

1.0 उद्देश्य (Objectives)

आप इस इकाई के अध्ययन के पश्चात निम्न बिन्दुओं को भलीभांति समझ पायेंगे-

- कृष्णिका क्या होती है? किसी पिण्ड की अवशोषकता व सम्पूर्ण उत्सर्जन क्षमता से क्या तात्पर्य है? किर्कहॉफ का नियम क्या है ?
- वीन का विस्थापन नियम, स्टीफेन व रैले जीन्स का नियम क्या होता है ?
- कृष्णिका द्वारा उत्सर्जित ऊर्जा वितरण के प्रायोगिक तथ्यों पर आधारित प्लांक का विकिरण नियम क्या है ?
- किसी धात्विक सतह पर प्रकाश के आपतित होने पर क्या प्रभाव होता है ?
- हाइड्रोजन परमाणु के बोर मॉडल की क्या अवधारणा है ?

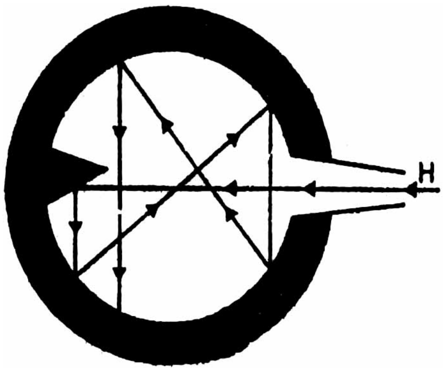
- हाइड्रोजन परमाणु के बोर मॉडल की क्या अवधारणा है ?
- कॉम्पटन प्रभाव क्या है? इसका प्रायोगिक सत्यापन कैसे किया जाता है?
- डी ब्रॉग्ली द्वारा सूक्ष्म कणों की दोहरी प्रकृति के लिए दी गयी परिकल्पना व समीकरण तथा प्रायोगिक सत्यापन
- हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धान्त व इसकी व्युत्पति ।

1.1 प्रस्तावना (Introduction)

द्रव्य छोटे-छोटे कणों से मिलकर बने होते है । विज्ञान की वह शाखा जो इन कणों के गतिकीय गुणों के अध्ययन से सम्बन्धित होती है, यान्त्रिकी (Mechanics) कहलाती है । उन्नीसवीं शताब्दी के अन्त में गति के सम्बन्ध में न्यूटन (Newton) के गतिकीय नियम और विकिरण ऊर्जा के सम्बन्ध में मैक्सवेल का सिद्धान्त दिया गया । विज्ञान की यह शाखा जो इन सिद्धान्तों के आधार पर गतिज ऊर्जा की व्याख्या करती हो, चिरसम्मत यान्त्रिकी (Classical Mechanics) कहलाती है । इस के आधार पर ग्रहों, उपग्रहों, अन्य आकाशीय पिण्डों व बडे कणों से सम्बन्धित गति व ऊर्जा की व्याख्या तो की जा सकती है, किन्तु यह सूक्ष्म कण जैसे अनु परमाणु व अन्य उपपरमाणवीय कण इलेक्ट्रॉन आदि की गति, ऊर्जा व इनके स्पेक्ट्रम को समझाने मे असमर्थ है । चिरसम्मत यान्त्रिकी की इन कमियों को दूर करने के लिए क्वाण्टम यान्त्रिकी का विकास हु आ । इसके अनुसार ऊर्जा का अवशोषण अथवा उत्सर्जन सतत न होकर ऊर्जा के पैकेट के रूप में असतत होता है । ऊर्जा के एक पैकेट को क्वान्टम कहते हैं । तरंग यान्त्रिकी (Wave Mechanics) व क्वान्टम यान्त्रिकी (Quantum Mechanics) एक दूसरे के पर्याय होते हैं । सामान्यत: सूक्ष्म कणों -इलेक्ट्रॉन, प्रोटोन आदि की दोहरी प्रकृति होती है - तरंगीय व कणीय । तरंग यान्त्रिकी में कणों की तरंगीय व क्वान्टम यान्त्रिकी में कणीय प्रकृति पर विचार किया जाता है । अत: एक प्रोटोन की ऊर्जा $E = hv = \frac{hc}{\lambda}$ होती है । यहां v, λ व c क्रमश: आवृति, तरंग दैर्ध्य व वेग है ।

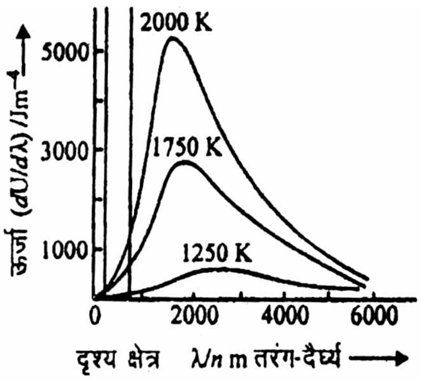
1.2 कृष्णिका विकिरण (Black Body Radiation)

जब किसी पिण्ड की सतह पर विकिरण ऊर्जा आपतित होती है तो इसका कुछ भाग परावर्तित, कुछ अवशोषित और शेष भाग पारगमित हो जाता है । यदि विकिरण ऊर्जा काली सतह पर आपतित हो तो लगभग सम्पूर्ण ऊर्जा अवशोषित कर ली जाती है । यह निकाय अधिक प्रभावी तब हो जाता है जब एक खोखला गोला लिया जाए जिसमें विकिरणों के प्रवेश के लिए छिद्र हो । इस गोले की आन्तरिक सतह काली कर दी जाती है । जब विकिरण इस गोले में प्रवेश करती है तो परावर्तित होने पर भी यह पुन: अन्दर ही अवशोषित हो जाती है । फेरी के द्वारा बनायी गयी एक सामान्य कृष्णिका चित्र 1.1 में दर्शायी गयी है ।



चित्र व 1.1 कृष्णिका

जब कोई पिण्ड गर्म हो जाता है तो वह विद्युत चुम्बकीय विकिरण उत्सर्जित करता है । इन उत्सर्जित विकिरणों की ऊर्जा ताप पर निर्भर करती है । निम्न ताप पर ये अवरक्त क्षेत्र में, ताप बढाने पर दृश्य क्षेत्र व फिर नीले क्षेत्र में होते है । अधिक ताप बढने पर पिण्ड श्वेत तप्त हो जाता है । अत: ऐसा पिण्ड जो विकिरणों के समस्त तरंग दैध्यों को अवशोषित अथवा उत्सर्जित करे, कृष्णिका (Black body) कहलाती है । इस प्रकार किसी गर्म पिण्ड से विभिन्न तरंग दैर्ध्य वाली विकिरणों का उत्सर्जन होता है जो एक सतत स्पेक्ट्रम का निर्माण करती है । उत्सर्जित विकिरणों के तरंग दैर्ध्य पर ताप का प्रभाव ल्यूमर (Lummer) व प्रिगाशिम (Pringsheim) ने वक्र द्वारा स्पष्ट किया (चित्र 1.2) इस चित्र के अनुसार प्रत्येक ताप पर तरंग दैर्ध्य का एक ऐसा मान प्राप्त होता है, जिस पर ऊर्जा का अधिकतम उत्सर्जन होता है । ताप बढाने पर $\lambda \max$ मान में कमी आती है परन्तु उत्सर्जित ऊर्जा का मान बढ जाता है । किसी निश्चित ताप पर कृष्णिका के इकाई क्षेत्रफल प्रतिसैकण्ड से उत्सर्जित ऊर्जा वक्र के अन्दर आने वाले क्षेत्र का माप होता है । ताप बढाने पर यह क्षेत्र भी बढता जाता है ।



चित्र 1.2 ताप का विकिरण तरंग दैर्ध्य पर प्रभाव

किसी पिण्ड की अवशोषकता, A (Absorptivity) उस पर आपतित विकिरण का वह भाग है जो अवशोषित हो जाता है। चूंकि कृष्णिका द्वारा समस्त विकिरणों का अवशोषण होता है अत: इसके लिए अवशोषकता का मान इकाई होता है । इस प्रकार पिण्ड की सतह के इकाई क्षेत्रफल से इकाई समय मे उत्सर्जित विकिरणों की कुल ऊर्जा को सम्पूर्ण उत्सर्जन क्षमता E (Total emission power) कहते है ।

1.2.1 किर्कहॉफ का नियम (Kirchoff's Law)

इस नियम के अनुसार दिये गये ताप पर समस्त पिण्डों की उत्सर्जन क्षमता व अवशोषकता का अनुपात स्थिर होता है। अर्थात्

$$\frac{E}{A} = \frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \text{...}(1.1)$$

यहां E व A कृष्णिका के लिए क्रमश: उत्सर्जन क्षमता व अवशोषकता है तथा E_1, E_2 .... व A_1, A_2 .... अन्य पिण्डों की क्रमश: उत्सर्जन क्षमता व अवशोषकताएं है।

चूंकि कृष्णिका के लिए A का मान इकाई होता है अत: अन्य पिण्डों के लिए A का मान 1 से कम होगा । इस प्रकार E का मान E_1 से अधिक होगा ।$(E > E_1)$ ।

इस प्रकार आप समझ गये होंगें कि कृष्णिका एक अच्छा अवशोषक होने के साथ-साथ अच्छा

उत्सर्जक भी होता है । कृष्णिका विकिरण के अध्ययन से निम्नलिखित नियमों का प्रतिपादन हुआ ।

1.2.2 वीन का विस्थापन नियम (Wien's Displacement Law)

इस नियम के अनुसार अधिकतम ऊर्जा उत्सर्जन क्षमता वाली विकिरण की तरंग दैर्ध्य, परम ताप के व्युत्क्रमानुपाती होती है ।

$$\lambda \max \quad \alpha \frac{1}{T} \qquad \text{......................................}(1.2)$$

$$T\lambda \max = b \qquad \text{...}(1.3)$$

यहां b एक स्थिरांक है जिसे वीन स्थिरांक (Wien's Constant) कहते है । इसका मान 2.93×10^{-3} mK होता है । इसी प्रकार वीन ने अधिकतम उत्सर्जन क्षमता E_m व परम ताप के मध्य निम्नलिखित सम्बन्ध दिया-

$$E_m \alpha \quad T^5 \qquad \text{..}(1.4)$$

$$\frac{E_m}{T^5} = \text{स्थिरांक} \qquad \text{..}(1.5)$$

अत: कृष्णिका विकिरण की अधिकतम उत्सर्जन क्षमता E_m परम ताप के पांचवी घात के समानुपाती होती है ।

1.2.3 स्टीफेन का नियम (Stefan's Law)

यह नियम स्टीफेन ने सन् 1879 मे दिया था । इसके अनुसार कृष्णिका की सतह से इकाई क्षेत्रफल द्वारा उत्सर्जित विकिरण ऊर्जा, E उसके परम ताप के चतुर्थ घात के समानुपाती होती है ।

$$E \ \alpha \ T^4$$

$$E = \sigma \ T^4 \qquad \text{... }(1.6)$$

यहां σ स्टीफेन स्थिरांक अथवा स्टीफेन बोल्टजमान स्थिरांक होता है । इसका मान $5.669\times10^{-8} wm^{-2}K^{-4}$ होता है। सन 1884 में बोल्ट्जमान (Boltzman) ने ऊष्मागतिकी के

सिद्धान्त पर स्टीफेन के नियम का सैद्धान्तिक प्रमाण दिया। अत: यह नियम स्टीफेन बोल्ट्जमान नियम कहलाता है ।

1.2.4 रैले जीन्स का नियम (Rayleigh-Jean's Law)

सन 1900 में रैले व जीन्स ने उत्सर्जित ऊर्जा व तरंग दैर्ध्य के मध्य में दिए सम्बन्ध को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दर्शाया जाता है -

$$E_\lambda = \frac{8\pi kt}{\lambda^4} \qquad \text{...(1.7)}$$

यहां k बोल्टजमान स्थिरांक है । इस समीकरण के अनुसार ऊर्जा व तरंग दैर्ध्य वक्र में उच्चिष्ठ नही प्राप्त होना चाहिए जो प्रायोगिक प्रेक्षण के विपरीत है । इस प्रकार चिरसम्मत यान्त्रिकी कृष्णिका के ऊर्जा वितरण की सही व्याख्या करने मे असमर्थ रही । अत: इन्हें स्पष्ट रूप से समझाने के लिए मैक्स प्लांक ने सिद्धान्त दिया ।

आप निम्नलिखित संख्यात्मक उदाहरणों की सहायता से इन्हें स्पष्टतया समझ सकेंगे ।

उदाहरण 1.1

यदि किसी पिण्ड के स्पेक्ट्रम मे तरंग दैर्ध्य $5000A^0$ पर अधिकतम अवशोषण होता है तो इसे कृष्णिका मान कर इसके ताप का परिकलन कीजिए । यदि वीन स्थिरांक $2.2\times10^{-3}mK$ हो ।

$$T_{\lambda_{\max}} = b$$

$$\lambda_{\max} = 5000A^0 = 5000\times10^{-10}m$$

$$T = \frac{2.2\times10^{-3}}{5000\times10^{-10}}$$

T = 4400 K

उदाहरण 1.2

किसी कृष्णिका की सतह का क्षेत्रफल $2.5\times10^{-2}m^2$ है । इसे 527^0C तक गरम करने पर प्रति मिनट उत्सर्जित ऊर्जा परिकलित कीजिए ।

$$\left[\sigma = 6.0x10^{-8}Js^{-1}m^{-2}K^{-4}\right]$$

हल - स्टीफेन के नियमानुसार

$$\begin{bmatrix} A = 2.5\times10^{-2}m^2 \\ T = 527+273 = 800K \\ t = 1\min = 60\sec. \end{bmatrix}$$

$E = A\sigma T^4 t$ यहां

$$E = 2.5\times10^{-2}\times6.0\times10^{-8}(800)^4\times60$$

$$= 36864Jm^{-1}$$

$$= 36.864Jm^{-1}$$

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति करो-
   i) आपतित विकिरण का वह भाग जो पिण्ड द्वारा अवशोषित होता है ....कहलाता है ।
   ii) कृष्णिका के लिए अवशोषकता का मान.......................होता है ।
   iii) अधिकतम ऊर्जा उत्सर्जन क्षमता वाली विकिरण की तरंग दैर्ध्य .... के व्युत्क्रमानुपाती होती है ।
   iv) कृष्णिका विकिरण की अधिकतम उत्सर्जन क्षमता परम ताप के ....के समानुपाती होता है ।
2. स्टीफेन के नियम को गणितीय रूप में लिखिए ।

नोट: आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 1.13 मे दिये गये उत्तरों से कीजिए ।

1.3 प्लांक का विकिरण नियम (Plank's Radiation Law)

मैक्स प्लांक ने सन 1900 में कृष्णिका द्वारा उत्सर्जित ऊर्जा वितरण के प्रायोगिक तथ्यों पर आधारित एक सिद्धान्त दिया । इसके अनुसार यह ऊर्जा उत्सर्जन सतत न होकर अपितु ऊर्जा के पैकेट के रूप में अर्थात असतत होता है । ऊर्जा के इन पैकेटों को क्वान्टा कहते हैं । प्रत्येक क्वान्टम की ऊर्जा hv बराबर होती है । यहां v ऊर्जा विकिरण की आवृति है तथा h प्लांक स्थिरांक हैं । अत: कुल उत्सर्जित अथवा अवशोषित ऊर्जा hv या hv के पूर्णांक गुणज के रूप में यानि nhv होगी ।

$$E = nhv \; (n = 0, 1, 2, 3, ...) \quad ....(1.8)$$

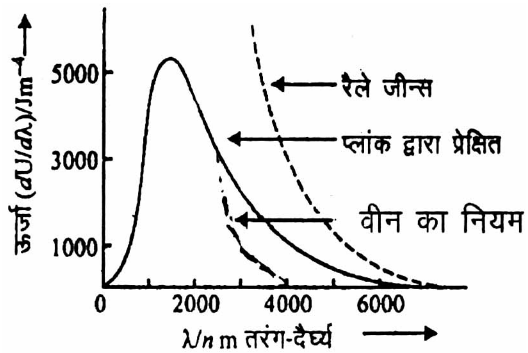
h का मान 6.625×10^{-34} जूल सैकेण्ड होता है । चूंकि कृष्णिका की दीवार के कण उष्मीय गति में होते हैं जिसके फलस्वरूप विद्युत चुम्बकीय दोलक उत्तेजित हो जाते हैं । क्वान्टम यान्त्रिकी के अनुसार यह उत्तेजन केवल उसी स्थिति में होता है जब वे कम से कम hv के बराबर ऊर्जा अवशोषित करें । प्लांक के

सिंद्वान्तानुसार प्रत्येक दोलक की ऊर्जा -

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\frac{1}{e^{hv/\lambda kt}-1}\right) \quad ....(1.9)$$

प्लांक के सिद्धान्त समीकरण (1.9) के अनुसार रैले जीन्स, स्टीफेन व वीन के नियम की व्याख्या की जा सकती है।

निम्न तरंग दैर्ध्य पर $hc/\lambda kt$ मान अधिक हो जाएगा फलस्वरूप ऊर्जा घनत्व शून्य होगा । इसी प्रकार तरंग दैर्ध्य का मान बढने पर $hc/\lambda kt$ का मान कम तथा कोष्ठक के व्यंजक $\left(\frac{1}{e^{hv/\lambda kt}-1}\right)$ का मान लगभग $\left(1-\frac{hc}{\lambda kt}\right)$ के बराबर होगा । इस स्थिति में प्लांक समीकरण, रैले जीन्स समीकरण के अनुरूप हो जाएगा

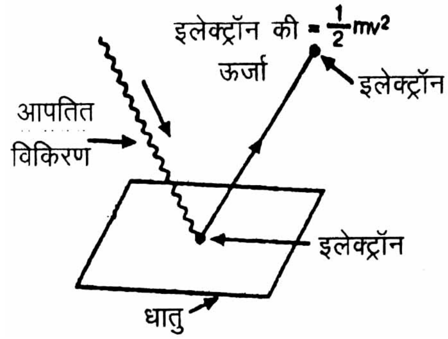


चित्र 1.3 विकिरण नियमों की तुलना

किसी निश्चित ताप पर ऊर्जा घनत्व को तरंग दैर्ध्य के सभी मानों के लिए समाकलित करने पर स्टीफेन समीकरण प्राप्त हो जाता है । इसी प्रकार उच्च ताप पर वीन समीकरण भी प्राप्त किया जा सकता है । प्लांक के नियम का प्रायोगिक सत्यापन कृष्णिका विकिरण की उत्सर्जित ऊर्जा का वितरण समतापीय वक्रों द्वारा किया जा सकता है । इस सिद्धान्त के अनुसार बोर के अभिगृहीत व परमाणु के रेखीय स्पेक्ट्रम को समझाया जा सकता है ।

1.4 प्रकाश विद्युत प्रभाव (Photoelectric Effect)

जब किसी निश्चित तरंग दैर्ध्य की विकिरण धात्विक सतह पर गिरती है तो उसमें से इलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन होता है । इस प्रभाव को प्रकाश विद्युत प्रभाव कहते है । प्रकाश द्वारा उत्सर्जित इलेक्ट्रॉनों को फोटो इलेक्ट्रॉन (Photoelectrons) कहते हैं (चित्र 1.4) । प्रकाश विद्युत प्रभाव से सम्बन्धित प्रायोगिक प्रेक्षण के अनुसार निम्नलिखित निष्कर्ष निकाले -



चित्र 1.4 प्रकाश विद्युत प्रभाव

i) किसी धात्विक सतह से इलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन आपतित विकिरण की आवृति पर निर्भर करता है । इसके लिए प्रकाश की एक न्यूनतम आवृति का होना आवश्यक है जिसे देहली आवृति (Threshold frequency) कहते है । इसका मान धातु की प्रकृति पर निर्भर करता है ।

ii) विकिरण ऊर्जा के प्रभाव से इलेक्ट्रॉन का तात्क्षणिक उत्र्सजन हो जाता है अर्थात धातु द्वारा ऊर्जा का संचय नहीं हो पाता है ।

iii) उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा, आपतित प्रकाश की आवृति पर निर्भर करती है ।

iv) इकाई समय में उत्सर्जित इलेक्ट्रॉनों की संख्या, आपतित विकिरण की तीव्रता (Intensity) के समानुपाती होती है ।

चिरसम्मत यान्त्रिकी के अनुसार आपतित प्रकाश की ऊर्जा, आवृति पर निर्भर करती है तथा यदि प्रकाश लगातार धात्विक सतह पर आपतित हो तो अन्तत: उसमें से इलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन हो जाना चाहिए किन्तु ऐसा वास्तव में नहीं होता है। यदि उपयुक्त आवृति वाले प्रकाश की तीव्रता को बढाया जाये तो उत्सर्जित इलेक्ट्रॉनों को संख्या बढ जाती है । सन् 1905 में आइन्सटीन ने प्लांक के क्वान्टम सिद्धान्त का उपयोग कर प्रकाश विद्युत प्रभाव की विवेचना की । आइन्सटीन ने बताया कि प्रत्येक क्वान्टम को फोटोन कहते हैं जिसकी ऊर्जा hv के बराबर होती है । जब यह फोटॉन किसी धातु पर पड़ता है तो यह ऊर्जा इलेक्ट्रॉन को स्थानान्तरित कर देता है । यदि इस फोटोन की आवृति v, देहली आवृति v_0 से अधिक होती है तो ऊर्जा का वह भाग जो देहली ऊर्जा के बराबर होता है, इलेक्ट्रॉन को धात्विक सतह से बाहर निकाल देता है । ऊर्जा का यह मान कार्य फलन (Work Function) कहलाता है तथा परमाणु की आयनन ऊर्जा के बराबर होता है । शेष ऊर्जा इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा बढाने में काम आती है । अत:

$$hv = Wo + \frac{1}{2}m \quad v^2 \quad \text{...} \quad (1.10)$$

यहां W_o कार्य फलन, m इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान व v इलेक्ट्रॉन का वेग है । कार्य फलन का मान समीकरण (चित्र 1.10) में प्रतिस्थापित करने पर

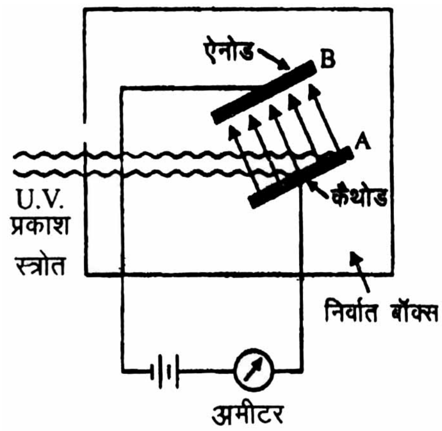
$$hv = hv_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{...} \quad (1.11)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = hv - hv_0$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(v - v_0) \quad \text{...} \quad (1.12)$$

समीकरण (1.12) को आइन्सटीन का प्रकाश विद्युत समीकरण (Einstein’s photo electric equation) कहते है । उपरोक्त समीकरण से यह स्पष्ट हो जाता है कि यदि फोटोन की आवृत्ति, देहली आवृत्ति से कम होगी तो इलेक्ट्रॉन, नाभिकीय आकर्षण बल को तोड़कर बाहर नहीं निकल पाएगा, चाहे इसकी तीव्रता कितनी ही अधिक क्यों न बढा दें । इस प्रभाव के आधार पर कणीय प्रकृति व ऊर्जा के क्वान्टीकृत होने की पुष्टि की जा सकती है । इस प्रभाव का उपयोग प्रकाश विद्युत सेल (Photo electric Cell) बनाने में किया जाता है ।

प्रकाश विद्युत प्रभाव को ज्ञात करने के लिए धातु की दो पतियां लेते हैं जिसे निर्वात किये हुए बॉक्स में रख देते हैं (चित्र 1.5) । अब इन पत्तियों में से A पर पराबैंगनी किरणें डालते हैं जिसके फलस्वरूप प्रकाश विद्युत प्रभाव होता है और उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन B पत्ती पर टकराते हैं और विद्युत पथ पूरा होते ही धारा प्रवाहित हो जाती है । इसे अमीटर की सहायता से ज्ञात कर लेते हैं ।



चित्र 1.5 प्रकाश विद्युत प्रभाव ज्ञात करने हेतु उपकरण

उदाहरण 1.3

यदि किसी धातु के लिए कार्यफलन का मान 4.2eV है तो प्रकाश विद्युत उत्सर्जन के लिए देहली आवृत्ति का मान परिकलित कीजिए ।

$$W_0 = hv_0$$

$$W_0 = 4.2eV = 4.2\times1.6\times10^{-19} J \quad (\therefore 1eV = 1.6\times10^{-19} J)$$

$$h = 6.62x10^{-34} Js$$

$$v_0 = \frac{W_0}{h}$$

$$v_0 = \frac{4.2\times1.6\times10^{-19}}{6.62\times10^{-34}}$$

देहली आवृत्ति $v_0 = 10.15\times10^4 Sec^{-1}$

उदाहरण 1.4

यदि किसी धातु के प्रकाश विद्युत उर्त्सजन के लिए देहली तरंग दैर्ध्य का मान $4500A^0$ है तो 2000 A^0 की तरंग दैर्ध्य वाले विकिरण को धातु पर आपतित करने पर उत्सर्जित इलेक्टॉनों की ऊर्जा क्या होगी?

हल - $\frac{1}{2}mV^2 = hv - hv_0$

$$= hc\left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right]$$

$$\lambda = 2000A^0 = 2000\times10^{-19} m$$

$$\lambda_0 = 4500A^0 = 4500\times10^{-10} m$$

$$h = 6.62\times10^{-34} Js$$

$$c = 3\times10^8 ms^{-1}$$

$$E=\frac{1}{2}mV^2=6.62\times10^{-34}\times3\times10^{8}\left[\frac{1}{2000\times10^{-10}}-\frac{1}{4500\times10^{-10}}\right]$$

$$=6.62\times3\times10^{-26}\left[\frac{4500\times10^{-10}-2000\times10^{-10}}{2000\times10^{-10}\times4500\times10^{-10}}\right]\text{J}$$

=3.44eV

उत्सर्जित इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा क =3.44eV है ।

बोध प्रश्न

3. निम्नलिखित कथनों के आगे दिये गए कोष्ठक में सही (√) अथवा गलत (x) का चिन्ह लगाइये

   (i) प्लांक के अनुसार ऊर्जा उत्सर्जन सतत होता है | (............)

   (ii) प्रत्येक क्वांटम की ऊर्जा hv के बराबर होती है | (.............)

   (iii) कार्य फलन ऊर्जा का मान है जो इलेक्ट्रॉन को धात्विक सतह से बाहर निकाल देता है | (............)

   (iv) उत्सर्जित इलेक्ट्रॉन की संख्या, आपतित प्रकाश की तीव्रता के व्युत्क्रमानुपाती होती है | (...........)

नोट: आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 1.13 में दिये गये उत्तरों से कीजिए |

1.5 ठोसों की उष्माधारिता (Heat Capacities of Solids)

किसी पदार्थ की विशिष्ट उष्मा, पदार्थ के एक ग्राम का ताप 1^0C बढाने के लिए आवश्यक ऊष्मा की मात्रा होती है । इसे पदार्थ की उष्माधारिता (Heat Capacity) कहते हैं । ड्यूलोन्ग व पेटिट के नियमानुसार सभी एक परमाणुक ठोस के लिए उष्माधारिता का मान 3R होता है । इसकी व्याख्या निम्न प्रकार की जा सकती है- ऊर्जा के समविभाजन नियमानुसार ठोस के प्रत्येक परमाणु की कम्पन ऊर्जा 3kT होती है ।

$$E = 3\ RT \qquad \text{.. (1.13)}$$

$$C_V=\left(\frac{dE}{dT}\right)_V=3R \qquad \text{..(1.13)}$$

यह तथ्य प्रायोगिक तौर पर उच्च ताप पर सही पाया गया किन्तु कम ताप पर इसका मान 3R से कम पाया जाता है। ताप कम करने पर इसका मान लगभग शून्य के बराबर हो जाता है । इसका स्पष्टीकरण आइन्सटीन ने प्लांक के क्वान्टम सिद्धान्त के आधार पर किया । ठोस के परमाणु दोलक (Oscillator) की भांति होते हैं तथा ये समान आवृत्ति के साथ कम्पन नहीं करते हैं अर्थात् इनकी कम्पन ऊर्जा समान न होकर hv के पूर्णांक गुणज के रूप में होती है । इनकी औसत ऊर्जा का मान निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है-

$$E=\frac{hv}{e^{hv/kT}-1} \qquad \text{...(1.15)}$$

ठोस की मोलर ऊर्जा

$$E = N_0 x 3\overline{E} = \frac{3Nohv}{e^{hv/kT} - 1} \qquad \text{....................... (1.16)}$$

$$C_V = 3N_0 k \left(\frac{hv}{kT}\right)^2 \frac{e^{-hv/kT}}{\left(e^{hv/kT} - 1\right)^2} \qquad \text{… … … … … … … (1.17)}$$

उच्च ताप पर $hv/kT << 1$ होता है, अत: C_V का मान 3R के बराबर हो जाता है किन्तु कम ताप पर $hv/kT >> 1$ होता है । इस स्थिति में C_V का मान समीकरण (1.17) के अनुसार

$$C_V = 3N_0 k \left(\frac{hv}{kT}\right)^2 \; e^{-hv/kT} \qquad \text{..................... (1.18)}$$

हो जाता है ।

1.6 हाइड्रोजन परमाणु के लिए बोर मॉडल (Bohr ' s Model of Hydrogen Atom)

सन् 1913 में नील्स बोर (Niels Bohr) ने परमाणु का मॉडल दिया जिसकी प्रमुख अवधारणाएं निम्नलिखित हैं -

i) इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों और निश्चित वृताकार कक्षों (n) में चक्कर लगाता है । n का मान 1,2,3,4,...... हो सकता है। ये ऊर्जा स्तर को दर्शाते हैं ।

ii) एक कक्षक में चक्कर लगाते समय इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का ह्रास नहीं होता है । ऊर्जा का अवशोषण करने पर यह उच्च ऊर्जा स्तर व उत्सर्जन करने पर निम्न ऊर्जा स्तर में चला जाता है । ये ऊर्जा स्तर क्वान्टीकृत होते हैं । अर्थात्

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hv = h\frac{c}{\lambda} \qquad \text{...(1.19)}$$

नाभिक से दूरी बढने पर ऊर्जा का मान बढता जाता है व अनन्त पर शून्य हो जाता है ।

iii) कक्ष में घूमते हु ए इलेक्ट्रॉन पर दो बल कार्य करते हैं - अपकेन्द्रण बल व नाभिकीय आकर्षण बल । अपकेन्द्रण बल इलेक्ट्रॉन को नाभिक से बाहर की ओर तथा नाभिकीय आकर्षण बल नाभिक की ओर लगता है । चूंकि ये दोनों विपरित दिशा में होते हैं अत: एक दूसरे को संतुलित करते हैं।

iv) इलेक्ट्रॉन जब कक्ष में चक्कर लगाता है तो इसका कोणीय संवेग $\frac{h}{2\pi}$ का पूर्णांक गुणज (integral multiple) होता है ।

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi} \qquad \text{… … … … … … … (1.20)}$$

यहां n= 1, 2, 3, 4

जैसा कि आप जानते है कि हाइड्रोजन एक इलेक्ट्रॉन तन्त्र हैं । बोर के अनुसार इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों ओर चक्कर लगाता है । इस समय दो बल कार्य करते हैं-

i) नाभिक व इलेक्ट्रॉन के मध्य स्थिर वैद्युत आकर्षण **बल**

$$F_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} \qquad \text{… … … … … … …(1.21)}$$

ii) अपकेन्द्रण बल $F_c = \frac{mv^2}{r}$ ....(1.22)

ये दोनों बल बराबर होते हैं अत:

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{Ze^2}{r^2} = mv^2$$

चूंकि $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

$$r^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi m^2 v^2} \qquad \text{........................... (1.23)}$$

$$r = (4\pi\varepsilon_0)\left(\frac{h^2}{4\pi^2 Zme^2}\right) \qquad \text{........................... (1.24)}$$

इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा (Energy of Electron)

इलेक्ट्रॉन की कुल ऊर्जा, स्थितिज ऊर्जा व गतिज ऊर्जा के योग के बराबर होती है ।

$$E = \frac{Ze^2}{r^2} + \frac{1}{2}mv^2 \qquad n = 1,2,3 \ldots$$

$$E = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\pi^2 Z^2 me^4}{n^2h^2} \qquad \text{...........................(1.25)}$$

समीकरण (1.25) में ऋणात्मक चिन्ह यह दर्शाता है कि इलेक्ट्रॉन और नाभिक में आकर्षण होता है ।

$$E\alpha - \frac{1}{n^2}$$

$$\Delta E = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2h^2} - \left[-\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\pi^2 Z^2 me^4}{n^2{}_f h^2}\right]$$

$$v = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left[\frac{1}{n^2{}_f} - \frac{1}{n_i^2}\right]$$

$$\therefore v = \frac{c}{\lambda} \quad \text{अत:}$$

$$v = \frac{1}{\lambda} = R_H\left[\frac{1}{n^2{}_f} - \frac{1}{n_i^2}\right] \qquad \text{.......................... (1.26)}$$

हाइड्रोजन के लिए Z=1, n=1, m=1

यहां R_H एक रिडबर्ग स्थिरांक है । हाइड्रोजन के लिए इसका मान 109737 cm^{-1} होता है।

चूंकि विकिरण के ऊर्जा स्तर में निश्चित अन्तर होता है इसी कारण इसका स्पेक्ट्रम सतत न होकर असतत होता हैं ।

बोर के परमाणु मॉडल की कमियां (Defects of the Bohr ' s model of an atom)

i) बोर का परमाणु मॉडल, हाइड्रोजन के साथ-साथ एक इलेक्ट्रॉन वाली दूसरे परमाण्वीय स्पशीज जैसे He^{+}, Li^{2+} आदि के स्पेक्ट्रम की सफलतापूर्वक व्याख्या करता हैं किन्तु एक से अधिक इलेक्ट्रॉन वाले परमाणुओं के स्पेक्ट्रम की व्याख्या करने में असमर्थ हैं ।

ii) इस मॉडल के आधार पर हमें रेखीय स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है जिसे सूक्ष्मदर्शी द्वारा देखने पर यह ज्ञात होता है कि प्रत्येक रेखा अनेक सूक्ष्म रेखाओं द्वारा बनी हैं । इन रेखाओं की व्याख्या बोर मॉडल के आधार पर नहीं की जी सकती हैं ।

iii) ये रेखाएं चुम्बकीय क्षेत्र व विद्यूत क्षेत्र में विभाजित (Split) हो जाती है जिसका स्पष्टीकरण इस मॉडल के आधार पर संभव नहीं है । चुम्बकीय क्षेत्र में स्पेक्ट्रम के विभाजन को जीमन प्रभाव (Zeeman ' s effect) तथा विद्यूत क्षेत्र के प्रभाव से स्पेक्ट्रम विभाजन को स्टार्क प्रभाव (Stark ' s effect) कहते हैं ।

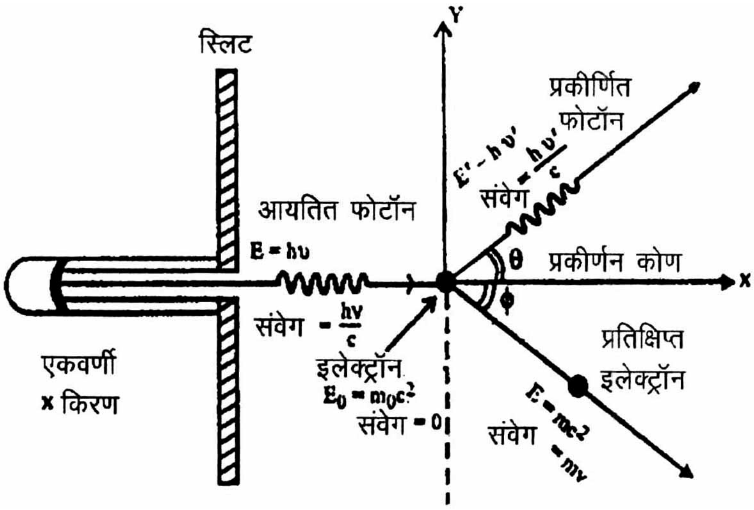
1.7 कॉम्पटन प्रभाव (Compton Effect)

सन 1923 में ए. एच कॉम्पटन ने प्रयोगों द्वारा स्पष्ट कर दिया कि विकिरण की कणीय प्रकृति होती है । इन्होंने बताया कि जब एकवर्णीय X-किरण किसी न्यून परमाणु भार वाले पदार्थ जैसे ग्रेफाइट, एल्युमिनियम आदि पर गिरती है तो प्रकीर्णित विकिरणों की तरंगदैर्ध्य, आपतित विकिरणों की तरंगदैर्ध्य से अधिक हो जाती है अर्थात इनकी आवृति कम हो जाती है । इस परिघटना को कॉम्पटन प्रभाव (Compton effect) कहते हैं ।

कॉम्पटन प्रभाव की व्याख्या

किरणों की प्रकृति, विद्युत चुम्बकीय तरंग की भांति कणीय होती है । जब कोई फोटॉन जिसकी ऊर्जा. hv हो, सतही इलेक्ट्रॉन से टकराता है तो यह अपनी कुछ ऊर्जा इलेक्ट्रॉन को दे देता है जिसके फलस्वरूप इसकी स्वयं की ऊर्जा कम हो जाती है । इस प्रकार फोटॉन की कुल ऊर्जा, प्रतिक्षिप्त इलेक्ट्रॉन (recoil electron) तथा प्रकीर्णित प्रोटोन की ऊर्जा के योग के बराबर होती है । यदि इलेक्ट्रॉन का विश्रामावस्था में द्रव्यमान m_0 तथा c प्रकाश का वेग है तो इसकी ऊर्जा m_0c^2 होगी ।

फोटॉन की इलेक्ट्रॉन को कुछ ऊर्जा देने के पश्चात् hv^1 ऊर्जा बच जाती है । टक्कर के पश्चात इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा mc^2 हो जाती है । यहां m इलेक्ट्रॉन का गति में द्रव्यमान है । चित्र (1.6) के अनुसार इलेक्ट्रॉन ऊर्जा ग्रहण करने के पश्चात् x-अक्ष के साथ ϕ तथा फोटॉन y-अक्ष के साथ θ कोण बनाता है ।



चित्र 1.6 कॉम्पटन प्रभाव

ऊर्जा के संरक्षण नियम के अनुसार

टक्कर के पूर्व फोटॉन व इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा = टक्कर के पश्चात फोटॉन व इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा

$$hv + m_0c^2 = hv^1 + mc^2 \qquad \text{......................} \ (1.27)$$

संवेग के संरक्षण के नियमानुसार

x-अक्ष पर टक्कर के पूर्व का संवेग = टक्कर के पश्चात संवेग

$$\frac{hv}{c} + o = \frac{hv^1}{c}\cos\theta + mv\cos\phi$$

$$mv\cos\phi = \frac{hv}{c} - \frac{hv^1}{c}\cos\theta$$

$$mv\cos\varphi = \frac{h}{c}(v - v^1\cos\theta) \qquad \text{......................} \ (1.28)$$

इसी प्रकार y-अक्ष पर

$$o + o = \frac{hv^1}{c}\sin\theta + mv\sin\phi$$

$$o = hv^1\sin\theta + mv\sin\theta$$

$$mvc\sin\phi = -hv^1\sin\theta \qquad \text{......................} \ (1.29)$$

किसी इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान व विश्रामावस्था में द्रव्यमान में निम्नलिखित सम्बन्ध है-

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad \text{......................} \ (1.30)$$

समीकरण (1.28), (1.29) व (1.30) से

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0c}(10\cos\theta) \qquad \text{......................} \ (1.31)$$

$\Delta\lambda$ को कॉम्पटन विस्थापन (Compton shift) कहते है । इसका मान पदार्थ की प्रकृति व आपतित विकिरण की तरंग दैर्ध्य पर नहीं, बल्कि प्रकीर्णित विकिरण के कोण पर निर्भर करता है।

(1) यदि आपतित व प्रकीर्णित विकिरण समानान्तर हा ($\theta = 0^0$) तो $\cos\theta$ का मान एक होगा । इस स्थिति में $\Delta\lambda$ का मान शून्य होगा ।

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c}(1-1) = 0$$

(2) यदि प्रकीर्णित विकिरण, आपतित विकिरण के लम्बवत हो ($\theta = 90^0$) तो $\cos\theta$ का मान शून्य होगा ।

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c}(1-0)$$

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} = \frac{6.626\times10^{-34}}{9.109\times10^{-31}\times3\times10^{8}}$$

$$\Delta\lambda = 0.02422\times10^{-10} m$$

$$= 0.02422 A^0$$

$$h = 6.626\times10^{-34} Js$$

$$mo = 9.109\times10^{-31} kg$$

$$c = 3\times10^{8} ms^{-1}$$

(3) यदि प्रकीर्णन कोण $\theta = 180^0$ हो अर्थात प्रकीर्णित विकिरणें आपतित विकिरण की दिशा के विपरीत जाती हो तो इस अवस्था में $\cos\theta$ का मान (-1) होगा ।

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c}(1-(1) = \frac{2h}{m_0 c}$$

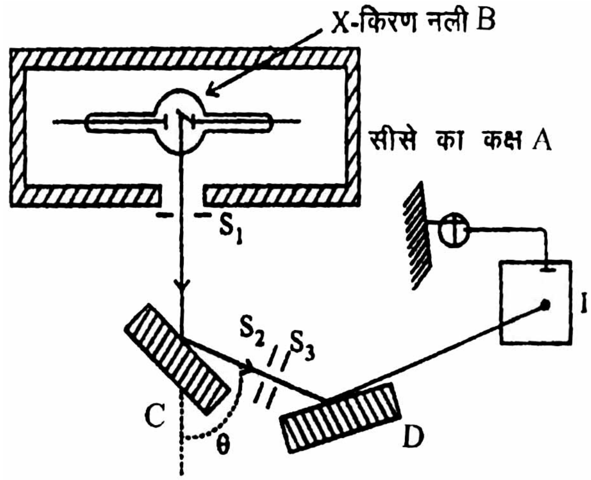
$$\Delta\lambda = 2\times0.02422 = = 0.04844 A^0$$

$\Delta\lambda$ का यह तरंग दैर्ध्य (comipton wave length) कहलाता है ।

कॉम्पटन प्रभाव का प्रायोगिक सत्यापन (Experimental Verification of Compton effect)

कॉम्पटन ने अपने सिद्वान्त के प्रायोगिक सत्यापन के लिए जो उपकरण प्रयोग में लिया उसे (चित्र 1.7) में दर्शाया गया है ।

इसमें सीसे के कक्ष A में एक x-किरण नली B रखी हुई है जो स्त्रोत का कार्य करती है । इस के द्वारा आने वाली एक वर्णी किरणें स्लिट S, में से प्रवेश कर प्रकीर्णक C पर टकराती है । प्रकीर्णक की स्थिति को बदल कर प्रकीर्णन कोण परिवर्तित किया जा सकता है । इसके पश्चात ये प्रकीर्णित किरणें स्लिट S_2 में से गुजरकर क्रिस्टल D पर आपतित होती है । क्रिस्टल के द्वारा प्रकीर्णित किरणों की तरंग दैर्ध्य बाक्स E द्वारा ज्ञात की जाती है । θ के मान को परिवर्तित कर $\Delta\lambda$ का मान ज्ञात किया जाता है । कॉम्पटन ने θ के मान में वृद्धि कर दर्शाया कि $\Delta\lambda$ के मान में भी उसी अनुपात में वृद्धि होती है ।



चित्र 1.7 कॉम्पटन प्रभाव के प्रायोगिक सत्यापन हेतु उपकरण

1.8 डी ब्रॉग्ली परिकल्पना (De- Broglie ' s Hypothesis)

प्रकाश की दोहरी प्रकृति को ध्यान में रखते हु ए डी ब्रॉग्ली ने सन्1924 में एक सिद्धान्त प्रस्तुत किया । इस सिद्धान्त के अनुसार सभी सूक्ष्म द्रव्य कण जैसे प्रोटोन, इलेक्ट्रॉन, न्यूट्रॉन की प्रकृति प्रकाश व विद्युत चुम्बकीय विकिरण के समान दोहरी होती है ये कण अथवा तरंग की भांति व्यवहार दर्शाते हैं । यदि कणीय प्रकृति पर विचार करें तो इनका संवेग mv होगा तथा इसकी ऊर्जा आइन्सटीन समीकरण द्वारा दी जाती है ।

$$E = mc^2 \qquad \text{........................(1.32)}$$

यहां m कण का द्रव्यमान तथा c प्रकाश का वेग है । इसी प्रकार यदि तरंगीय प्रकृति पर विचार करें तथा तरंग की आवृति v होने पर इसकी ऊर्जा प्लांक समीकरण द्वारा दी जाती है ।

$$E = hv \qquad \text{........................ (1.33)}$$

उपरोक्त दोनों समीकरणों को मिलाने पर

$$hv = mc^2$$

$$\frac{hv}{c} = mc$$

$$\frac{h}{\lambda} = mc$$

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p} \qquad \text{........................ (1.34)}$$

किसी समान्य कण के लिए उपरोक्त समीकरण को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं ।

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad \text{........................ (1.35)}$$

समीकरण (1.35) को डी ब्रॉग्ली समीकरण (De-Broglie ' s Equation) कहते हैं । यह समीकरण किसी कण को द्रव्यमान, वेग व तरंग दैर्ध्य में सम्बन्ध दर्शाता है ।

$$\text{तरंग दैर्ध्य} = \frac{h}{\text{द्रव्यमान} \times \text{वेग}}$$

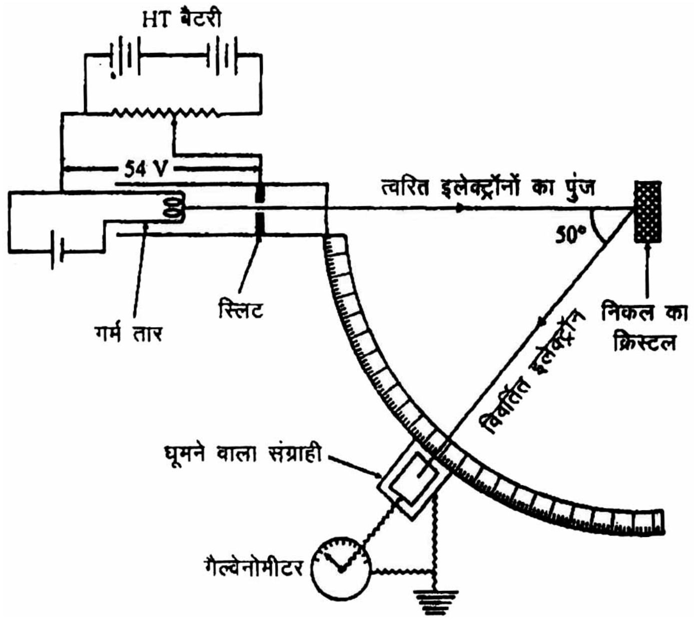
$$\text{तरंग दैर्ध्य} \; \alpha \; \frac{1}{\text{संवेग}}$$

$$\text{या संवेग} \; \alpha \; \frac{1}{\text{तरंग दैध्र्य}}$$

अत: किसी गतिशील कण का संवेग उसकी तरंग दैर्ध्य के व्युत्क्रमानुपाती होता है ।

डी ब्रॉग्ली समीकरण का प्रायोगिक सत्यापन (Experimental Verification of De Broglie ’s Equation)

डेविसन व जर्मर ने (Davisson & Germer) अपने प्रयोग द्वारा डी ब्रोग्ली समीकरण का सत्यापन किया । इस विधि में टंगस्टन का तन्तु (Filament) लेते हैं जो तप्त होने पर इलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन करता है (चित्र 1.8) । यह स्लिट S_1 से गुजर कर पतले पुंज के रूप में निकलता है । अब परिवर्ती विभव (40-68V) की सहायता से इलेक्ट्रॉनों को त्वरित किया जाता है । ये त्वरित इलेक्ट्रॉन निकल क्रिस्टल पर टकराते है । क्रिस्टल से विवर्तित इलेक्ट्रॉन पुंज की तीव्रता का मापन, आयनन कोष्ठ (Ionisation Chamber) के विक्षेप से माप लेते है । इस के द्वारा प्राप्त विर्वतन प्रारूप (X-किरणों के समान) संकेन्द्रित वलय के रूप में दिखाई देता है । चूंकि X- किरणें विद्युत चुम्बकीय तरंगें मानी जाती है । अत: यह इलेक्ट्रॉन के तरंगीय प्रकृति होने की पुष्टि करता है । इलेक्ट्रॉन तरंग की ब्रैग समीकरण द्वारा तरंग दैर्ध्य परिकलित की जा सकती है । डेविसन व जर्मर ने विर्वतन प्रारूप से तरंग दैर्ध्य के जो मान परिकलित किये वे डी ब्रोग्ली समीकरण द्वारा किये गये मान के लगभग समान है । इस प्रकार डेविसन व जर्मर का प्रयोग डी ब्रोग्ली द्वारा प्रतिपादित सिद्धान्त (इलेक्ट्रॉन की तरंगीय प्रकृति) का समर्थन करता हैं ।



चित्र 1.8 डेविसन एवं जर्मर का प्रयोग

1.9 हाइज़ेनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धान्त (Heisenberg ' s Uncertainity Principle)

पदार्थ की द्वैत प्रकृति को ध्यान में रखते हुए हाइजेनबर्ग ने सन् 1927 में बताया कि किसी सूक्ष्म कण की स्थिति व संवेग का मापन यथार्थपूर्वक एक साथ करना असम्भव है । इसे गणितीय रूप में निम्न प्रकार से दिया जा सकता है ।

$$\Delta x.\Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \qquad \text{..................................(1.36)}$$

यहां Δx कण की स्थिति की अनिश्चितता व Δp कण के संवेग की अनिश्चितता है । अत: किसी कण की स्थिति व संवेग की अनिश्चितता का गुणनफल $\frac{h}{4\pi}$ के बराबर या इससे अधिक होता है ।

$\therefore \Delta p = m.\Delta v$ (यहां m कण का द्रव्यमान व Δv वेग की अनिश्चितता है ।)

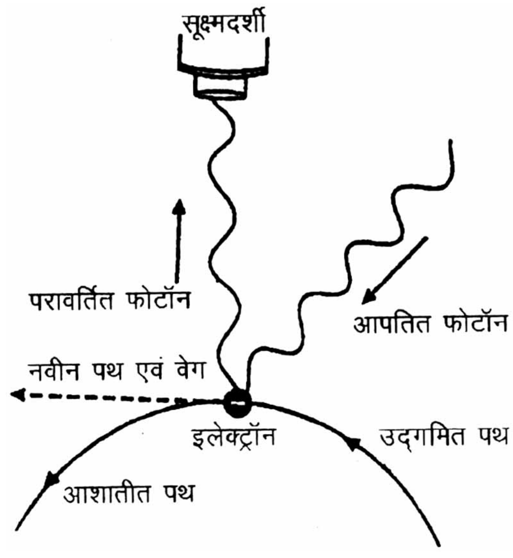
अत: समीकरण (1.36) को हम निम्न प्रकार से लिख सकते है-

$$\Delta x.m.\Delta v = \frac{h}{4\pi} \qquad \text{................................. (1.37)}$$

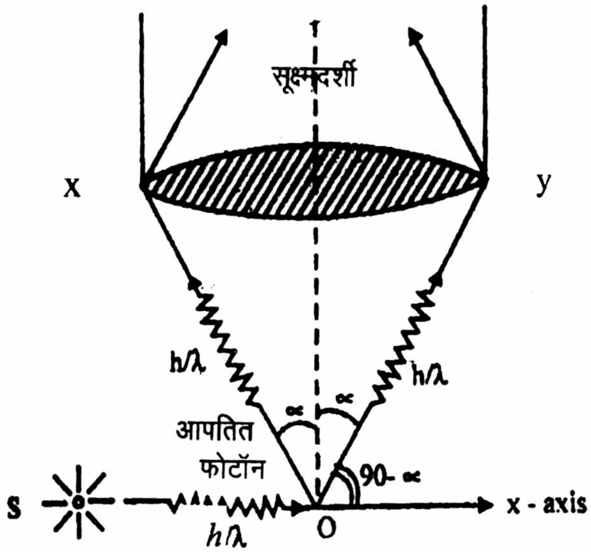
चूंकि सूक्ष्म कण जैसे इलेक्ट्रॉन आदि का द्रव्यमान बहुत कम होता है । अत $\frac{h}{m}$ का मान अधिक हो जाता है ।

$$\Delta x.\Delta v \approx \frac{h}{m4\pi} \qquad \text{..................................(1.38)}$$

जिसके फलस्वरूप अनिश्चितताऐं बढ जाती हैं किन्तु स्थूल कणों में m का मान अधिक होने पर $\frac{h}{m}$ का मान कम हो जाता है । इसी कारण हाइजेनबर्ग का सिद्धान्त स्थूल कणों के लिए लागू नहीं होता है । हाइजेनबर्ग के इस सिद्धान्त को आप निम्न प्रकार भलीभांति समझ पाऐंगें । यदि आप किसी इलेक्ट्रॉन की स्थिति व वेग के बारे में जानकारी प्राप्त करना चाहते हैं तो सर्वप्रथम हमें प्रकाश के फोटॉन को उस पर आपतित करना होगा जिसे परिवर्तन के पश्चात सूक्ष्मदर्शी की सहायता से देखा जा सकता है । इलेक्ट्रॉन पर फोटॉन के संघट्ट के कारण उसकी स्थिति व वेग दोनों में परिवर्तन आ सकता है । चूंकि जिस तरंग दैर्ध्य को प्रकाश उपयोग में लिया जा रहा है उस पर इलेक्ट्रॉन की स्थिति के मापन की यथार्थता निर्भर करती है । तरंगदैर्ध्य जितनी कम होगी उतनी ही यर्थाथता अधिक होगी । तरंगदैर्ध्य कम होने की स्थिति से आवृति बढ जाएगी फलस्वरूप ऊर्जा भी अधिक होगी और जितनी अधिक ऊर्जा वाला फोटोन इलेक्ट्रॉन से टकराएगा उतनी ही उसकी स्थिति व वेग में परिवर्तन आएगा । अत: फोटोन की तरंगदैर्ध्य कम होने पर संवेग अधिक होगा जिससे वेग की अनिश्चितता बढ जाएगी तथा फोटॉन की तरंगदैर्ध्य अधिक होने पर संवेग में कमी आएगी फलस्वरूप स्थिति की अनिश्चितता बढ जाएगी ।



चित्र 1.9 हाईजेनबर्ग के अनिश्चितता का सिद्धान्त



चित्र 1.10 इलेक्ट्रॉन द्वारा विकिरण का प्रकीर्णन

अनिश्चितता सिद्धान्त की व्युत्पति (Derivation of Uncertainity principle)

यदि किसी इलेक्ट्रॉन की स्थिति O, सूक्ष्मदर्शी के द्वारा चित्रानुसार 1.10 प्रेक्षित किया जाए तो

$$\Delta x = \frac{\lambda^1}{2\sin\alpha} \qquad \text{..........................(1.39)}$$

यहां Δx इलेक्ट्रॉन की स्थिति की अनिश्चितता है अर्थात सूक्ष्मदर्शी द्वारा विभेदित दो बिन्दुओं के मध्य न्यूनतम दूरी है । λ उस फोटॉन की तरंगदैर्ध्य है जो सूक्ष्मदर्शी में α कोण पर प्रवेश करता है तथा इलेक्ट्रॉन से टकराकर पुन: प्रकीर्णित हो जाता है । प्रकीर्णित फोटॉन ox अथवा OY दिशा से

सूक्ष्मदर्शी में प्रवेश करता है । यदि प्रकीर्णिन से पूर्व फोटॉन का संवेग $\frac{h}{\lambda}$ है तो फोटॉन के x-कक्ष की दिशा अर्थात ox दिशा में प्रकीर्णित होने पर इसका संवेग होगा-

$$p_x = \frac{h}{\lambda} + \frac{h}{\lambda^1}\sin\alpha \qquad \text{.......................(1.40)}$$

इसी प्रकार y-अक्ष की दिशा अर्थात OY दिशा में प्रकीर्णन होने पर फोटॉन का संवेग होगा।

$$p_y = \frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda^1}\sin\alpha \qquad \text{......................(1.41)}$$

यहां λ^1 प्रकीर्णित फोटॉन की तरंगदैर्ध्य है ।

अत: संवेग की अनिश्चितता Δp निम्न समीकरण द्वारा दी जा सकती है ।

$$\Delta p = P_\times - P_y$$

$$= \left(\frac{h}{\lambda} + \frac{h}{\lambda^1}\sin\alpha\right) - \left(\frac{h}{\lambda} - \frac{h}{\lambda^1}\sin\alpha\right)$$

$$= \frac{h}{\lambda} + \frac{h}{\lambda^1}\sin\alpha - \frac{h}{\lambda} + \frac{h}{\lambda^1}\sin\alpha$$

$$= \frac{2h}{\lambda^1}\sin\alpha \qquad \text{.....................(1.42)}$$

$$\Delta p.\Delta x = \frac{2h}{\lambda^1}\sin\alpha.\frac{\lambda^1}{2\sin\alpha}$$

$$\Delta p.\Delta x = h \qquad \text{.........................(1.43)}$$

हाइज़ेनबर्ग के अनुसार वास्तविक आकलन मे त्रुटि h से कुछ अधिक आती है ।

$$\Delta p.\Delta x \geq h$$

यह सिद्धान्त आप निम्नलिखित संख्यात्मक उदाहरण की सहायता से भलीभांति समझ पाऐंगें।

उदाहरण 1.5

यदि इलेक्ट्रॉन की स्थिति की अनिश्चितता $10^{-10}m$ है तो इसके वेग की अनिश्चितता परिकलित कीजिए-

हल - $\therefore \Delta x.\Delta p = \frac{h}{4\pi}$

$$\Delta \times .m.\Delta v = \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta v = \frac{h}{4\pi m \Delta \times}$$

$$\Delta\times = 10^{-10}m$$

$$m = 9.11x10^{-31}kg$$

$$\Delta v = \frac{6.62\times10^{-34}}{4\times3.14\times9.11\times10^{-31}\times10^{-10}}$$

$$\Delta v = 5.78x10^{5} ms^{-1}$$

उदाहरण 1.6

यदि किसी गोल्फ की गेंद का द्रव्यमान 0.20kg तथा इसकी स्थिति की अनिश्चितता $10^{-10} m$ हो तो इसके वेग की अनिश्चितता परिकलित कीजिए-

$$\therefore \Delta v = \frac{h}{4\pi m \Delta \times}$$

$$\Delta v = \frac{6.62 \times 10^{-34}}{4 \times 3.14 \times 0.20 \times 10^{-10}}$$

$$= 2.635 \times 10^{-24} ms^{-1}$$

उपरोक्त दोनो उदाहरणों द्वारा स्पष्ट हो जाता है कि स्थिति की अनिश्चितता का मान समान होने पर भी वेग की अनिश्चितता के मान में अत्यधिक अन्तर आता हैं । स्थूल पदार्थों जैसे गोल्फ की गेंद के लिए इसका मान (2.635×10^{-24})नगण्य माना जा सकता है किन्तु इलेक्ट्रॉन के लिए नहीं।

बोध प्रश्न

4. हाइड्रोजन परमाणु के लिए मॉडल किन वैज्ञानिक ने दिया ?

....

5. परमाण्विक कक्ष में घूमते हुए इलेक्ट्रॉन पर कौन दो बल कार्य करते हैं-

i) ....

ii) ....

6. चुम्बकीय क्षेत्र में स्पेक्ट्रम के बिभाजन को क्या कहते है ?

....

7. विद्युत क्षेत्र के प्रभाव से स्पेक्ट्रम के विभाजन को क्या कहते हैं ?

....

8. कॉम्पटन विस्थापन का सूत्र दिजिए?

....

9. किसी गतिशील कण के संवेग व तरंग दैर्ध्य में क्या सम्बन्ध है ?

....

10. किसी कण की स्थिति व संवेग की अनिश्चितता का गुणनफल $\frac{h}{4\pi}$ के बराबर या इससे अधिक होता है । यह कथन किन वैज्ञानिक ने दिया था ?

....

11. नीचे दिये गये स्तम्भ I के विकल्प को स्तम्भ II से मिलान करें -

स्तम्भ I	स्तम्भ II
i) प्रकीर्णित विकिरणों की तरंगदैर्ध्य में परिवर्तन	(क) डी ब्रॉग्ली
ii) द्रव्य कण की दोहरी प्रकृति	(ख) डेविसन जर्मर
iii) कण की स्थिति व संवेग का अयर्थाथ आकलन	(ग) कॉम्पटन प्रभाव

iv) सूक्ष्म कण की दोहरी प्रकृति का प्रायोगिक सत्यापन (घ) हाइजेनबर्ग

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 1.13 में दिये गये उत्तरों से करें ।

1.10 सारांश (Summary)

- किसी पिण्ड की अवशोषकता, उस पर आपतित प्रकाश विकिरणों का वह भाग है जो उसके द्वारा अवशोषित किया जाता है । कृष्णिका के लिए इसका मान इकाई होता है ।
- किर्कहॉफ के नियमानुसार किसी निश्चित ताप पर पिण्ड की उत्सर्जन क्षमता व अवशोषकता का अनुपात स्थिर होता है ।
- वीन के अनुसार अधिकतम उत्सर्जन क्षमता वाली विकिरण की तरंग दैर्ध्य, परमताप के व्युत्क्रमानुपाती होती है ।
- प्लांक के अनुसार किसी पिण्ड द्वारा ऊर्जा उत्सर्जन सतत न होकर असतत होता है ।
- किसी धात्विक सतह द्वारा इलेक्ट्रॉन का उत्सर्जन, आपतित विकिरण की आवृति पर निर्भर करता है । इसके लिए आवश्यक न्यूनतम आवृति को देहली आवृति कहते हैं ।
- बोर के अनुसार ऊर्जा स्तर क्वान्टीकृत होते हैं ।
- सूक्ष्म कण जैसे प्रोटोन, इलेक्ट्रॉन आदि दोहरी प्रकृति प्रदर्शित करते हैं अर्थात कणीय व तरंगीय।
- डी ब्राग्ली समीकरण, किसी कण के द्रव्यमान, वेग व तरंग दैर्ध्य में सम्बन्ध दर्शाता है ।
- हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता के सिद्धान्त के अनुसार किसी कण की स्थिति व संवेग का एक साथ यथार्थतापूर्वक मापन करना असम्भव है ।

1.11 शब्दावली (Glossary)

आयनन ऊर्जा (Ionisation Energy)	किसी विलगित परमाणु से इलेक्ट्रॉन निकालने के लिए दी गयी न्यूनतम ऊर्जा ।
देहली ऊर्जा (Threshold Energy)	धात्विक सतह से इलेक्ट्रॉन के उत्सर्जन के लिए आवश्यक ऊर्जा का न्यूनतम मान ।
स्थूल कण (Macroparticle)	वे कण जिन्हें आखों के द्वारा देखा जा सके ।
सूक्ष्म कण (Microparticle)	वे कण जिन्हें आखों द्वारा देखा न जा सके केवल सूक्ष्मदर्शी अथवा अन्य समकक्ष द्वारा ही देख सकें ।

1.12 सन्दर्भ ग्रन्थ (References)

1. Physical Chemistry – Puri, Sharma and Pathania
2. Physical Chemistry – S. Glasston
3. Physical Chemistry – Rakshit
4. Physical Chemistry – Barrow
5. Quantum Chemistry – Prasad

1.13 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test question)

1. i) अवशोषकता ii) इकाई
   iii) परमताप iv) पांचवी घात
2. $E \alpha T^4$
3. i) गलत ii) सही
   iii) सही iv) गलत
4. नील्स बोर
5. i) अपकेन्द्रण बल ii) नाभिकीय आकर्षण बल
6. जीमन प्रभाव
7. स्टार्क प्रभाव
8. $\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\theta)$
9. $\lambda = \frac{h}{p}$
10. हाइजेनबर्ग
11. i) ग ii) क iii) घ iv) ख

1.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. कृष्णिका से क्या तात्पर्य है ? कृष्णिका विकिरण के सम्बन्ध में स्टीफेन नियम की व्याख्या कीजिए?
2. निम्न पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए ?
   i) रैले जीन्स का नियम
   ii) वीन का विस्थापन नियम
   iii) प्लांक का विकिरण नियम
   iv) ठोस की उष्माधारिता
3. प्रकाश विद्युत प्रभाव से क्या तात्पर्य है ? क्वान्टम सिद्धान्त के आधार पर इसकी व्याख्या कीजिए?
4. कॉम्पटन प्रभाव को समझाइये ? इसका प्रायोगिक सत्यापन किस प्रकार किया जाता है ?
5. डी ब्रांग्ली परिकल्पना क्या है? डी ब्रांग्ली समीकरण तथा इसका प्रायोगिक सत्यापन किस प्रकार किया जाता है ? समझाइए ।
6. हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता के सिद्धान्त से क्या तात्पर्य है ? इसका क्वान्टम यान्त्रिकी के आधार पर व्युत्पन्न कीजिए ।
7. इलेक्ट्रॉन की तरंग प्रकृति को सिद्ध करने के लिए डेविसन व जर्मर विधि का वर्णन कीजिए ?
8. हाइड्रोजन के बोर मॉडल का वर्णन कीजिए? इसकी कमियां दीजिए ?
9. द्रव्य की दोहरी प्रकृति से आप क्या समझते हैं ? डी ब्रांग्ली समीकरण का व्युत्पन्न कीजिए ?

10. समझाइये कि एक कृष्णिका सर्वोतम अवशोषक तथा सर्वोतम उत्सर्जक होती है । किरकॉफ का नियम लिखिए?

11. हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता के सिद्धान्त की व्याख्या कीजिए । समझाइये कि यह केवल सूक्ष्म कणों के लिए ही लागू होता है, स्थूल के लिए नहीं । क्यों ?

इकाई 2

क्वाण्टम यान्त्रिकी (भाग-II)

Quantum Mechanics (Part-II)

इकाई की रूपरेखा

2.0 उद्देश्य

2.1 प्रस्तावना

2.2 ज्यावक्रीय तरंग समीकरण

2.3 संकारक

2.4 आइगेन फलन व आइगेन मान

2.5 श्रोंडीगर तरंग समीकरण

2.6 तरंग फलन की भौतिक व्याख्या

2.7 प्रसामान्यीकरण और लम्बकोणीयता

2.8 सारांश

2.9 शब्दावली

2.10 संदर्भ ग्रन्थ

2.11 बोध प्रश्नों के उत्तर

2.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

2.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई को पढ़ने के पश्चात आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पायेंगे -

- ज्यावक्रीय तरंग क्या होती है ?
- संकारक क्या होते हैं व क्वान्टम यान्त्रिकी में कौन-कौन से संकारक का उपयोग होता है ?
- आइगेन फलन व आइगेन मान से क्या तात्पर्य है ?
- श्रोडिन्गर तरंग समीकरण का व्युत्पित किस प्रकार होता है ?
- तरंग फलन की व्याख्या किस प्रकार की जाती है ?
- प्रसामान्यीकरण व लम्बकोणीपता से क्या तात्पर्य है ?

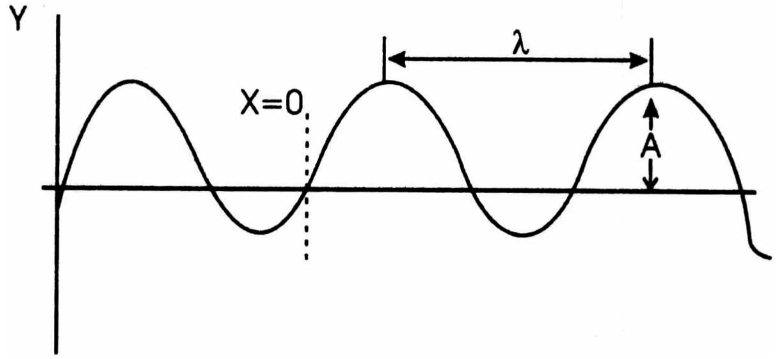
2.1 प्रस्तावना (Introduction)

आप पूर्व अध्याय में यह पढ़ चुके हैं कि द्रव्य कई सूक्ष्म कणों से मिल कर बना होता है । डी ब्रॉग्ली व हाइजेनबर्ग ने बताया कि ये सूक्ष्म कण, तरंग की भांति भी व्यवहार दर्शाते हैं । अत: अन्य तरंगों के समान सूक्ष्म कण जैसे इलेक्ट्रॉन आदि के लिए तरंग दैर्ध्य, आवृति व आयाम का होना आवश्यक है । अत: तरंग यांत्रिकी (Wave Mechanics) में द्रव्य के कणीय तथा तरंगीय प्रकृति दोनों पर ही विचार किया जाता है । द्रव्य कणों से सम्बन्धित इन तरंगों को डी ब्रोग्ली तरंग भी कहते हैं । चूंकि

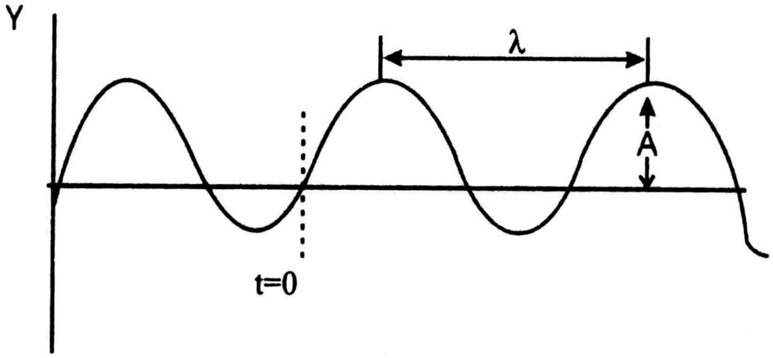
इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारों और अपनी कक्षा में चक्कर लगाता हैं जहां इसके पाए जाने की प्रायिकता क्वान्टम यान्त्रिकी के आधार पर दी जाती है । दूसरी ओर इसके तरंगीय प्रकृति को तरंग यान्त्रिकी के आधार पर (जिसे श्रोडीन्गर ने विकसित किया) समझाया जा सकता है ।

2.2 ज्यावक्रीय तरंग समीकरण (Sinusoidal Wave Equation)

किसी तरंगीय गति को समझने के लिए आदर्श तरंग के उदाहरण जैसे समुद्र की तरंगों पर विचार करें । यदि किसी तरंग जो x-दिशा में गति कर रही हो, t-समय पर इसका अधिकतम विस्थापन y-द्वारा दर्शाया जा सकता है । (चित्रानुसार 2.1)



चित्र 2.। (अ) स्थिर समय पर x के फलन के रूप में विस्थापन y प्रदर्शित करती हुई साइन तरंग ।



चित्र 2.। (ब) स्थिर स्थिति पर t के फलन के रूप में विस्थापन y प्रदर्शित करती हुई साइन तरंग ।

यहां y को स्थिति x तथा समय t का फलन माना जा सकता है

अर्थात y = f (x, t)

इसी प्रकार यदि हम किसी तने हुए तार में उत्पन्न तरंगों पर विचार करें तो यहां भी आयाम स्थिति व समय पर निर्भर करता है । विभिन्न प्रकार की तरंगों की प्रकृति अलग-अलग होती है । सबसे साधारण तरंग को साइन तरंग (sine wave) कहते हैं । x-दिशा में गतिशील किसी साइन तरंग जिसका वेग v, तरंग दैर्ध्य λ आवृति v व आयाम A हो तो इसे गणितीय रूप में निम्न समीकरण (2.1) द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं ।-

$$y = A\sin\left[\frac{2\Pi}{\lambda}\left(\times - vt\right)\right] \qquad ....(2.1)$$

$$y = A\sin\left[\frac{2\Pi}{\lambda}\left(\frac{\times}{\lambda} - \frac{vt}{\lambda}\right)\right]$$

$$y = A\sin\left[\Pi\left(\frac{\times}{\lambda} - vt\right)\right] \qquad ....(2.2)$$

$$\begin{bmatrix} \therefore v - v\lambda, \\ \frac{v}{\lambda} = v \end{bmatrix}$$

इस समीकरण (2.2) के अनुसार यदि हम दोनों चर में से एक चर जैसे t को स्थिर (t = 0) मान लें तो इसे चित्र 2.1 (अ) द्‌वारा व x को स्थिर (x = 0) मानने पर चित्र 2.1 (ब) द्‌वारा प्रदर्शित कर सकते हैं । यहां y को तरंग फलन भी कहते हैं । अत: वह समीकरण जो किसी साइन तरंग के गुण प्रदर्शित करती है, ज्यावक्रीय तरंग समीकरण (Sinusoidal Wave Equation) कहलाती है ।

2.3 संकारक (Operator)

किसी तन्त्र की अवस्था की पूर्ण रूपेण व्याख्या करने वाले तरंग फलन को अवस्था फलन कहते हैं । एक फलन को दूसरे फलन के रूप में व्यक्त करने में गणितीय संक्रिया-संकारक का अत्यन्त महत्व है । उदाहरण के तौर पर $\frac{d}{d\times}$ एक संकारक है।

इसको किसी फलन से जोडने पर, x के सापेक्ष उस फलन के प्रथम व्युत्पन्न में परिवर्तित कर देगा । इसी प्रकार $\sqrt{\ }$ भी एक संकारक है । यदि इसके नीचे $\times^2$ लिख दिया जाए तो वर्गमूल के रूप में हमें x मिलेगा । एक संकारक जिस फलन पर कार्य करता है उसे संकार्य (Operand) कहते हैं ।

जैसे- $\frac{d}{d\times}(\times^2) = 2\times$

यहां $\frac{d}{d\times}$ संकारक, $\times^2$ संकार्य तथा 2x दूसरा फलन है ।

सकारक x संकार्य (फलन) = दूसरा फलन

संकारक को प्रदर्शित करने के लिए एक चिन्ह $\wedge$ का उपयोग करते हैं जिसे सरकम पलैक्स (Circum Flex) कहते हैं।

$$\hat{A}f(\times) = a(\times) \qquad ....(2.3)$$

यहां $\hat{A}$ संकारक f(x) संकार्य व a(x) दूसरा फलन है ।

संकारको की बीजगणित (Algebra of operators) -

संकारक एक बीजगणितीय पद है । यह बीजगणित के सामान्य नियमों की अनुपालना करता है ।

(1) यदि दो संकारक क्रमश: $\hat{A}$ व $\hat{B}$ है तथा f (x) संकार्य है तो इनके योग व घटाने को निम्न समीकरणों द्‌वारा प्रदर्शित कर सकते हैं ।

$$(\hat{A}+\hat{B})f(x)=\hat{A}f(x)+\hat{B}f(x) \qquad \text{........................(2.5)}$$

$$(\hat{A}-\hat{B})f(x)=\hat{A}f(x)-\hat{B}f(x) \qquad \text{.........................(2.5)}$$

(2) यदि दो संकारक $\hat{A}$ व $\hat{B}$ संकार्य है तो फलन f पहले $\hat{B}$ से संकारित हो f^1 देगा फिर f^1 , $\hat{A}$ से संकारित हो f^{11} देगा ।

$$\hat{A}\hat{B}f=\hat{A}\left(\hat{B}f\right)=\hat{A}f^1=f^{11} \qquad \text{......................(2.6)}$$

यह ध्यान देने योग्य है कि संकारको का प्रयोग फलन पर दाएं से बायें क्रम में होता हैं ।

यदि एक संकारक का प्रयोग क्रमवार अधिक किया जाता है तो इसे घात के रूप में लिखते हैं जैसे-

$$\hat{A}\hat{A}f=\hat{A}^2f \qquad \text{......................(2.7)}$$

सामान्यतया यह देखा गया है कि

$$\hat{A}\hat{B}f\neq\hat{B}\hat{A}f \qquad \text{.............................(2.8)}$$

इसे आप निम्न उदाहरण द्वारा भलीभांति समझ पायेंगें । यदि

$$\hat{A}=\times,\hat{B}=\frac{d}{d\times} \text{ व } f=f(\times)=\times^2 \text{ हो तो } \hat{A}\hat{B}f=\times\frac{d}{d\times}(\times^2)=\times.2\times=2\times^2$$

इसको विपरीत क्रम में लिखने पर

$$\hat{B}\hat{A}f=\frac{d}{d\times}\times(\times^2)=\frac{d\times^3}{d\times}=3\times^2$$

किन्तु यदि किसी फलन को दो संकारकों के साथ बिना किसी क्रम के संकारित करने पर समान परिणाम प्राप्त हो तो इसे क्रमविनिमयक संकारक (Commuting Operator) कहते हैं ।

अर्थात यदि $\hat{A}$ व $\hat{B}$ संकारक परस्पर क्रम विनिमयक होंगें तो इन्हें निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं -

$$\hat{A}\hat{B}f=\hat{B}\hat{A}f \qquad \text{......................(2.9)}$$

$$\hat{A}\hat{B}f-\hat{B}\hat{A}f=0$$

इन्हे संक्षेप में $\left[\hat{A},\hat{B}\right]$ के रूप में भी व्यक्त कर सकते हैं ।

अतः $\left[\hat{A},\hat{B}\right]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=0\left[\therefore \hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}\right]$

$\left[\hat{A},\hat{B}\right]\neq 0$ की स्थिति ये परस्पर क्रम विनिमयक नहीं होते हैं ।

(3) यदि दो फलनों के योग को संकारित करने पर वही परिणाम आए जो इन फलनों के अलग-अलग संकारित करने पर प्राप्त हो तो इन्हें रेखिक संकारक (Linear Operator) कहते हैं ।

$$\hat{A}(f+g)=\hat{A}f+\hat{A}g$$

(4) यदि किसी फलन को संकारित करने पर नया फलन शून्य आए तो इसे शून्य संकारक (Null of Zero operator) कहते हैं ।

$$\hat{A}f=\hat{A}f(x)=0 \qquad \text{......................... (2.11)}$$

यदि $\frac{d(3)}{d\times}=0$ यहां $\frac{d}{d\times}$ शून्य संकारक है ।

(5) यदि किसी फलन को संकारित करने पर भी फलन का मान अपरिवर्तित रहता है तो इसे एकक संकारक (Unit Operator) कहते हैं ।

$$\widehat{A}f=\widehat{A}f(x)=f(x) \qquad \text{.................... (2.12)}$$

जैसे $\frac{d}{d\times}(e^{x})=e^{x}$

यहां $\frac{d}{d\times}$ एकक संकारक हैं ।

किसी तन्त्र के भौतिक गुण का क्वान्टम यान्त्रिकीय संकारक (Quantum Mechanical Operator) होता है । उदाहरणार्थ यदि हम कण की स्थिति को x द्वारा व्यक्त करते है । तो इसका संकारक $\hat{\times}$ होगा । क्वान्टम यान्त्रिकी में उपयोग में आने वाले महत्वपूर्ण संकारक निम्नलिखित है-

लाप्लासियन संकारक (Laplacian operator) - इसे ∇^2 द्वारा प्रदर्शित करते हैं । इसका मान यह निम्न प्रकार से व्यक्त किया जाता है ।

$$\nabla^2=\frac{\delta^2}{\delta x^2}+\frac{\delta^2}{\delta y^2}+\frac{\delta^2}{\delta z^2}$$

इसका उपयोग श्रोडिन्गर तरंग समीकरण में किया जाता है ।

हैमिल्टोनियन संकारक (Hamiltonian Operator) - इसे $\widehat{H}$ द्वारा प्रदर्शित करते है । यह तन्त्र की ऊर्जा से सम्बन्धित होता है ।

$$\widehat{H}=\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2+V$$

हर्मिटियन संकारक (Harmitian Operator) - वह संकारक $\left(\widehat{A}\right)$ हर्मिटियन संकारक कहलाता है जो निम्नलिखित शर्त को पूरा करता है ।

$$\int\psi_i\widehat{A}\psi_j dT=\int\psi_j(A\psi_i)^* dT=\int\psi_j A^*\psi_i dT$$

यहां ψ_i व ψ_j संकारक के आइगेन मान हैं ।

2.4 आइगेन फलन व आइगेन मान (Eigen Functions and Eigen Values)

आइगेन से तात्पर्य अभिलाक्षणिक गुणधर्मो से होता है । यदि किसी संकारक $\widehat{A}$ से फलन ψ को संकारित किया जाए तो प्राप्त परिणाम में किसी गुणांक के साथ वही फलन ज्ञात होता हो तो ऐसे फलन को आइगेन फलन (Eigen Function) व इस गुणांक को आइगेन मान (Eigen Value) कहते है ।

अत: संकारक X फलन = गुणांक x वही फलन

संकारक x आइगेन फलन = आइगेन मान x वही फलन

उदाहरण तथा यदि हम निम्न समीकरण पर विचार करें ।

$$\frac{d\left(e^{a\times}\right)}{d\times} = a \quad e^{a\times}$$

यहां $\frac{d}{d\times}$ संकारक, $e^{a\times}$ आइगेन फलन व a आइगेन मान है ।

आप निम्नलिखित संख्यात्मक उदाहरणों से इन पदों को भलीभांति समझ पाऐंगें-

उदाहरण 2.1 यदि दो संकारक $\hat{A}$ व $\hat{B}$ इस प्रकार हैं कि $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 1$ तो दर्शाइये कि $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = 2\hat{B}$

हल - $\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \left[\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\right] = 1$

$$\left[\hat{A}, \hat{B}^2\right] = \hat{A}\hat{B}^2 - \hat{B}^2\hat{A}$$

$$= \hat{A}\hat{B}^2 - \hat{B}^2\hat{A} + \hat{B}\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\hat{B}$$

$$= \hat{A}\hat{B}^2 - \hat{B}\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}\hat{B} - \hat{B}^2\hat{A}$$

$$= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\hat{B} + \hat{B}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$$

$$= (1)\hat{B} + \hat{B}(1)$$

$$= 2\hat{B}$$

उदाहरण 2.2

सिद्ध करो कि $\left[x, \frac{d}{dx}\right] = -1$

हल - परिभाषा के अनुसार

$$\left[x, \frac{d}{dx}\right] = \times\frac{d}{d\times} - \frac{d}{d\times}\times$$

यदि ψ (x)संकार्य है तो RHS द्‌वारा ψ (x) को संकारित करने पर

$$\left(\times\frac{d}{d\times} - \frac{d}{d\times}\times\right)\psi = \times\frac{d\psi}{d\times} - \frac{d\left(\times\psi\right)}{d\times}$$

$$= \times\frac{d\psi}{d\times} - \times\frac{d\psi}{d\times} - \psi\frac{d\times}{d\times}$$

$$= \times\frac{d\psi}{d\times} - \times\frac{d\psi}{d\times} - \psi \quad \therefore \frac{d\times}{d\times} = 1$$

$$= -\psi$$

ψ को दोनो तरफ से हटाने पर

$$\left[x, \frac{d}{dx}\right] = -1$$

उदाहरण 2.3 - $\left(\frac{d}{d\times} + \times\right)^2$ संकारक के लिए व्यंजक ज्ञात कीजिए ।

हल - यदि संकार्य से ψ (x) हो तो

$$\left(\frac{d}{d\times}+\times\right)^2\psi(\times)=\left(\frac{d}{d\times}+\times\right)\left(\frac{d}{d\times}+\times\right)\psi$$

$$=\left(\frac{d}{d\times}+\times\right)\left(\frac{d\psi}{d\times}+\times\psi\right)$$

$$=\frac{d}{d\times}\left(\frac{d\psi}{d\times}+\times\psi\right)+\times\left(\frac{d\psi}{d\times}+\times\psi\right)$$

$$=\frac{d^2\psi}{d\times^2}+\left(\times\frac{d\psi}{d\times}+\psi\right)+\times\frac{d\psi}{d\times}+\times^2\psi$$

$$=\frac{d^2\psi}{d\times^2}+2\times\frac{d\psi}{d\times}+\times^2\psi+\psi$$

$$=\left[\frac{d^2}{d\times^2}+2\times\frac{d}{d\times}+\times^2+1\right]\psi$$

ψ को दोनो तरफ से हटाने पर

$$=\left(\frac{d}{d\times}+\times\right)^2=\frac{d^2}{d\times^2}+2\times\frac{d}{d\times}+\times^2+1$$

उदाहरण 2.3

समझाइये कि फलन sin 2x , संकारक $\frac{d}{d\times}$ का आइगेन फलन नहीं है किन्तु $\frac{d^2}{d\times^2}$ का है । इसका आइगेन मान क्या होगा ?

हल -

(i) $\frac{d}{d\times}$(sin2x) = 2(cos2x)

चूंकि यहां स्थिरांक 2 के साथ sin2x की बजाय cos2x प्राप्त होता है अत: यह संकारक $\frac{d}{d\times}$ का आइगेन फलन नहीं हैं ।

(ii) $$\frac{d^2}{d\times^2}(\sin 2\times)=\frac{d}{d\times}.\frac{d}{d\times}(\sin 2\times)$$

$$=\frac{d}{d\times}(2\cos 2\times)=2(-2\sin 2\times)$$

$$=-4\sin 2\times$$

चूंकि फलन समान प्राप्त होता है अत: यह $\frac{d^2}{d\times^2}$ का आइगेन फलन है । इसका आइगेन मान -4 होगा ।

बोध प्रश्न

1. ज्यावक्रीय तरंग समीकरण लिखिए

2. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए

   (i) किसी तन्त्र की अवस्था की पूर्णरूपेण व्याख्या करने वाले तरंग फलन को .... कहते हैं ।

   (ii) .... x संकार्य (फलन) = दूसरा फलन

   (iii) किसी फलन को दो संकारकों द्वारा बिना किसी क्रम में संकारित करने पर समान परिणाम प्राप्त हो तो इसे .... संकारक कहते हैं।

   (iv) किसी फलन को संकारित करने पर परिणाम शून्य आये तो वह .... संकारक कहलाता है ।

   (v) किसी फलन को संकारित करने पर फलन का मान अपरिवर्तित रहता है तो .... संकारक कहलाता है ।

   (vi) संकारक के परस्पर क्रमविनियमक रहने पर गणितिय रूप में .... स्थिति होती है ।

   (vii) संकारक.......................... = आइगेन मान x वही फलन

नोट:- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 2.11 में दिये गयें उत्तरों से कीजिये।

2.5 श्रोडीन्गर तरंग समीकरण (Schrodinger Wave equation)

परमाणु तथा अणुओं में इलेक्ट्रॉन की तरंगीय प्रकृति को समझाने के लिए इरविन श्रोडिन्गर ने सन 1926 में तरंग समीकरण दी थी । इस तरंग समीकरण का व्युत्पन्न निम्न प्रकार से किया जाता हैं ।

सर्वप्रथम आप सरलतम तरंगीय गति पर विचार करें । उदाहरण के तौर पर हम एक तनी हुई डोरी ले सकते हैं जिसमें कम्पन, x-दिशा में v-वेग से गति कर रहे हो । यदि x अक्ष में किसी बिन्दु पर t समय पर आयाम y हो तो इस प्रकार की तरंगीय गति के लिए निम्न समीकरण दिया जा सकता है ।

$$\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} = \frac{1}{u^2}\frac{\delta^2 y}{\delta t^2} \qquad \text{... ... ...(2.13)}$$

यहां u वेग है जिसके साथ तरंग संचरित हो रही है । समीकरण 2.13 में दो चर x और t हैं जिस पर आयाम y निर्भर करता है । अतः y,x व t का फलन है ।

$$y = f(x)\, f'(t) \qquad \text{..................(2.14)}$$

यहां $f(x)$ अक्ष x से सापेक्ष फलन है और f'(t) समय t का फलन है । किसी अप्रगामी तरंग के लिए

$$f(x), A\sin 2\pi vt \qquad \text{........................(2.15)}$$

यहां v कम्पन की आवृति तथा A एक स्थिरांक है जो तरंग के अधिकतम आयाम को प्रदर्शित करता है । समीकरण (2.15) से $f^1(t)$ का मान समीकरण 2.14 में रखने पर

$$y = f(x) 4\pi^2 v^2 A \sin 2\pi vt \qquad \text{.......................} \quad (2.15)$$

समीकरण (2.15) को t के सापेक्ष दो बार अवकलित करने पर

$$\frac{d^2y}{dt^2} = f(x) 4\pi^2 v^2 A \sin(2\pi vt) \qquad \text{.......................} \quad (2.16)$$

$$\frac{\delta^2 y}{dt^2} = -4\pi^2 v^2 f(x) f^{'}(t) \qquad \text{.......................}(2.17)$$

समीकरण 2.14 को x के सापेक्ष दो बार अवकलित करने पर

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{d^2 \int(x)}{dt^2} \int^1(t) \qquad \text{.......................}(2.18)$$

$\frac{d^2y}{dt^2}$ व $\frac{d^2y}{dx^2}$ का मान क्रमश: समीकरण 2.17 व 2.18 से समीकरण 2.13 में प्रतिस्थापित करने पर

$$\frac{\delta^2 f(t)}{dx^2} = -\frac{1}{u^2} . 4\pi^2 v^2 f(x) f^{'} t$$

$$\frac{\delta^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{1}{u^2} . 4\pi^2 v^2 f(x) \qquad \text{.......................}(2.19)$$

समीकरण (2.19) समय पर निर्भर नहीं करता है ।

$$\therefore \mu = v\lambda,$$

$$\frac{v^2}{\mu^2} = \frac{1}{\lambda^2}$$

अत: समीकरण (2.19) को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं ।

$$\frac{\delta^2 f(x)}{dx^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \int(x) \qquad \text{.......................}(2.20)$$

यह समीकरण एकविमीय तरंग गति के लिए व्युत्पित किया गया है । तरंगीय गति तीनों दिशा में होती है अत: एकविमिय आयाम फलन $f(x)$ को त्रिविमिय आयाम ψ (x, y, z) से प्रतिस्थापित करने पर

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi \qquad \text{.......................}(2.21)$$

यह समीकरण सभी सूक्ष्म कणों जैसे इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन आदि पर लाग होती है । डी ब्रोग्ली समीकरण के अनुसार $\lambda = \frac{h}{mv}$ यहां m कण का द्रव्यमान, v कण का वेग तथा h प्लांक स्थिरांक हैं ।

$$\frac{\delta^2\psi}{dx^2} + \frac{\delta^2\psi}{dy^2} + \frac{\delta^2\psi}{dz^2} = \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\psi . \qquad \text{..........................}(2.22)$$

जैसा कि आप जानते है कि किसी कण की कुल ऊर्जा E उसकी स्थितिज (P.E.) व गतिज ऊर्जा (K.E.)के योग के बराबर होती है ।

$$E = K.E. + P.E.$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = E - V \qquad \text{.....................(2.23)}$$

यही V कण की स्थितिज ऊर्जा है ।

$$mv^2 = 2(E - V) \qquad \text{.......................(2.24)}$$

समीकरण (2.22) में समीकरण (2.24) से mv^2 का मान प्रतिस्थापित कर पुन: व्यवस्थित करने पर

$$\frac{\delta^2\psi}{dx^2} + \frac{\delta^2\psi}{dy^2} + \frac{\delta^2\psi}{dz^2} = \frac{8\pi^2 m(E-V)}{h^2}\psi = 0 \qquad \text{......................(2.25)}$$

समीकरण (2.25) कण की त्रिविमीय तरंगीय गति को प्रदर्शित करता है । इसे श्रोडीन्गर समीकरण कहते है । यह तरंग यान्त्रिकी का अत्यन्त महत्वपूर्ण व आधारभूत समीकरण है । क्वान्टम यान्त्रिकी में एक संकारक का उपयोग किया जाता है जिसे ∇^2 (डेल^2) द्वारा निरूपित किया जाता है ।

$$\nabla^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \qquad \text{........................(2.26)}$$

∇^2 लाप्लासियन संकारक (Laplacian Operator) कहलाता है । श्रोडीन्गर समीकरण (2.25) में प्रथम तीन पदों को इसके द्वारा प्रतिस्थापित कर निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है।

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \qquad \text{.......................(2.27)}$$

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

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

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi = E\psi - V\psi$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi \qquad \text{.......................(2.28)}$$

$$\widehat{H}\psi = E\psi$$

यहां $\widehat{H}$ को हैमिल्टोनियन संकारक (Hamiltonian Operator) कहते है । इसका मान समीकरण (2.29) द्वारा दिया जाता है ।

$$\widehat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V \qquad \text{.......................(2.29)}$$

2.6 रंग फलन की भौतिक व्याख्या (Physical Interpretation of Wave Function)

श्रोडिन्गर समीकरण द्‌वितीय कोटि का अवकलन समीकरण (second degree differential equation) है । इस समीकरण को हल कर ψ के कई मान प्राप्त किये जा सकते हैं किन्तु वे ही मान मान्य होते है जो पूर्ण ऊर्जा E के कुछ निश्चित मान के अनुरूप होते हैं । E के ये विशेष मान आइगन मान (Eigen value) कहलाते है । इन मानों के अनुरूप प्राप्त तरंग फलन ψ को आइगन फलन (Eigen Function) कहते हैं । इस प्रकार का फलन सुव्यवहारित फलन (Well Behaved function) कहलाता है । एक सुव्यवहारित फलन के गुण निम्नलिखित है-

1. ψ एकल मानी (single valued) व परिमित (finite) होना चाहिए अर्थात तीनों चरों x, y और z के लिए ψ निश्चित मान होना चाहिए ।
2. तरंग फलन ψ एक सतत (Continuous) फलन होना चाहिए अर्थात कोई भी चर परिवर्तित करने पर ψ में अचानक परिवर्तन नहीं होना चाहिए ।
3. अपरिमितता (infinity) पर ψ शून्य होना चाहिए ।

यदि सूक्ष्म कण इलेक्ट्रॉन हो तथा किसी क्षण पर तरंग फलन ψ इलेक्ट्रॉन तरंग के आयाम को प्रदर्शित करता हो तो मेक्सबार्न के अनुसार तरंग के आयाम का वर्ग ψ^2, उस स्थिति में इलेक्ट्रॉन तरंग के घनत्व को दर्शाता है । अत: परमाणु के नाभिक के चारों और जितना अधिक ψ^2 का मान होगा उतना ही अधिक घनत्व होगा अर्थात उस स्थान पर इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता अधिक होगी । इस क्षेत्र को परमाण्वीय कक्षक (atomic orbital) कहते है । मैक्स बोर्न ने तरंग फलन ψ की सांख्यिकी व्याख्या की थी । उनके अनुसार यदि ψ का जटिल संयुग्मज (Complex Conjugate) ψ^* हो तो इलेक्ट्रॉन के x व x+dx क्षेत्र में पाये जाने की प्रायिकता निम्न समीकरण द्‌वारा व्यक्त की जाती है-

$$P(x)dx = \psi^*\psi dx = \psi^2 dx \qquad \text{.......................(2.30)}$$

2.7 प्रसामान्यीकरण और लम्बकोणीयता (Normalisation and Orthogonality)

त्रिविम के किसी कण के पाये जाने की संभावना अर्थात कुल प्रायिकता निम्न प्रकार व्यक्त की जाती है-

$$\int \psi\psi^* dx = 1 \qquad \text{.......................(3.31)}$$

वह तरंग फलन जो उपरोक्त समीकरण की अनुपालना करता है प्रसामान्यीकृत (Normalized) कहलाता है ।

इसी प्रकार तरंग समीकरण का हल निकालने पर यदि ψ व ψ^* दो आइगेन फलन प्राप्त होते है तो प्रसामान्यीकरण को लागू करने पर निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है ।

$$\int \psi_i \psi^*_i d^{'}x = 1 \quad \int \psi_j \psi_j^* dx = 1 \qquad \text{.......................(3.32)}$$

यदि ये $\int \psi_i \psi_j^* dx = 0$ का अनुसरण करते है तो इनको लम्बकोणीय (orthogonal) कहते हैं । ऐसे तरंग फलन जो लम्बकोणीय व प्रसामान्यीकृत दोनो होते हैं, उन्हें लम्बसामान्य (Orthonormal) कहते है ।

बोध प्रश्न

3. परमाणु तथा अणुओं में इलेक्ट्रॉन की तरंगीय प्रकृति को समझाने के लिए तरंग समीकरण किस वैज्ञानिक ने दी थी ?

   ....

4. श्रोडीन्गर तरंग समीकरण लिखिए?

   ....

5. लाप्लासियन संकारक को किस चिन्ह से निरूपित किया जाता है? इसका सूत्र दीजिए।

   i) ....

   ii) ....

6. हैमिल्टोनियन संकारक का मान लिखिए ।

7. एक सुव्यवहारित फलन के तीन गुण लिखिए-

   i) ....

   ii) ....

   iii) ....

8. तरंग के आयाम का वर्ग क्या दर्शाता है?

   ....

9. सामान्यीकरण व लम्बकोणीयता की शर्तें दीजिए

   i) ....

   ii) ....

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 2.11 में दिये गये उत्तरों से किजिए|

2.8 सारांश (Summary)

- किसी साइन तरंग के गुणों की अनुपालना करने वाले समीकरण को ज्यावक्रीय तरंग समीकरण कहते है ।
- संकारक एक गणितीय संक्रिया है जिसके द्वारा एक फलन को दूसरे फलन के रूप में व्यक्त किया जा सकता है ।
- किसी तन्त्र के भौतिक गुण जैसे स्थिति, संवेग ऊर्जा आदि के क्वान्टम यान्त्रिकीय संकारक होते हैं ।
- लाप्लासियन, हैमिल्टोनियन व हार्मिटियन संकारक क्वान्टम यान्त्रिकीय संकारक के उदाहरण है।
- श्रोडिन्गर तरंग समीकरण, तरल यान्त्रिकी का आधारभूत समीकरण है जिसके द्वारा तरंग फलन ψ का मान ज्ञात किया जा सकता है ।
- ψ^2 इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता को दर्शाता है ।

- ψ एक सुव्यवहारित फलन होता है । इसे सतत परिमित व एकल मानी होना चाहिए ।
- आइगेन मान के अनुरूप प्राप्त फलन को आइगेन फलन कहते है ।
- $\int \psi_i \psi^*_i d\times = 1$ की अनुपालना करने पर तरंग फलन प्रसामान्यीकृत कहलाता है ।
- $\int \psi_i \psi^*_j d\times = 0$ का अनुसरण करने पर तरंग फलन लम्बकोणीय कहलाता है ।

2.9 शब्दावली (Glossary)

आयाम (Amplitude)	साम्यवस्था से उर्ध्वाधर दिशा में अधिकतम विस्थापन
अवस्था फलन (State Function)	वे फलन जो तन्त्र की अवस्था पर निर्भर करता है ।
अप्रगामी तरंग (Stationary Wave)	दो बिन्दुओं के मध्य किसी तनी हुई डोरी में उत्पन्न तरंग जिसका परावर्तन के पश्चात विपरीत दिशा में भी समान तरंग दैर्ध्य, आयाम व वेग हो ।
प्रायिकता (Probability)	किसी घटना के होने की अधिकतम संभावना
त्रिविमिय (Spacial)	किसी कण की तीनों दिशाओं के अनुसार स्थिति
क्रमविनिमय (Commulator)	क्रम विपरीत करने पर भी समान परिणाम प्राप्त होना

2.10 सन्दर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. Quantum Chemistry – Puri, Sharma and Pathania
2. Quantum Chemistry – R.K.Prasad
3. Quantum Chemistry – E.Levine
4. भौतिक रसायन – पी. भागचन्दानी
5. Quantum Chemistry – Rakshit

2.11 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test question)

1. $y = A\sin\left[2\pi\frac{\times}{\lambda} - vt\right]$

3. i) अवस्था फलन ii) संकारक iii) क्रमविनिमयक iv) शून्य
   v) एकक vi) $(\hat{A}, \hat{B}) = 0$ vii) आइगेन फलन

2. इरविन श्रोडीन्गर

3. $\frac{d^2\psi}{d\times^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$

4. i) ∇^2

   ii) $\nabla^2 = \frac{d^2}{d\times^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$

6. $\hat{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V$

7. (i) एकल मानी (ii) परिमित (iii) सतत

8. इलेक्ट्रॉन के घनत्व अर्थात प्रायिकता

9. i) $\int \psi_i \psi^*_i d\times = 1$

ii) $\int \psi_i \psi^*_j d\times = 0$

2.12 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. ज्यावक्रीय तरंग समीकरण लिखिए तथा इस तरंग के गुण समझाइये ।
2. संकारक से क्या तात्पर्य है ? इनके बीजगणितीय गुणों का वर्णन कीजिए ।
3. तरंग यान्त्रिकी क्या है ? श्रोडिन्गर तरंग समीकरण का व्युत्पन्न कीजिए ।
4. हैमिलटोनियन, लाप्लासियन व हर्मिटियन संकारक क्या होते है ? संक्षिप्त में समझाइये ।
5. आयाम फलन क्या है ? ψ^2 की व्याख्या कीजिए ।
6. तरंग फलन के प्रसामान्यीकरण से क्या तात्पर्य है ? समझाइये ।
7. तरंग फलन की लम्बकोणीयता परिभाषित कीजिए ।
8. आइगेन फलन व आइगेन मान पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिये ।
9. ψ व ψ^2 की भौतिक सार्थकता की व्याख्या किजिए ।
10. यदि $\hat{A}$ व $\hat{B}$ संकारक इस प्रकार है कि $(\hat{A}, \hat{B}) = 2$ तो सिद्ध कीजिए कि $(\hat{A}, \hat{B}) = 4B$

    [हल संकेत $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = 2, \left(\hat{A}, \hat{B}^2\right) = \hat{A}\hat{B}^2 - \hat{B}^2\hat{A}$]

11. सिद्ध कीजिए कि $\left[\hat{A}^2 \hat{B}\right] = \hat{A}\left\lfloor \hat{A}, \hat{B} \right\rfloor + \left\lfloor \hat{A}, \hat{B} \right\rfloor \hat{A}$
12. $\left(\frac{d}{d\times} + \times\right)\left(\frac{d}{d\times} - \times\right)$ संकारक के लिए व्यंजक ज्ञात कीजिए ।
13. [हल संकेत : $\left(\frac{d}{d\times} + \times\right)\left(\frac{d}{d\times} - \times\right)\psi(\times) = \left(\frac{d}{d\times} + \times\right)\left(\frac{d\psi - \times\psi}{d\times}\right)$

    उत्तर : $\frac{d^2}{d\times^2} - 1 - \times^2$]

इकाई 3

क्वाण्टम यान्त्रिकी (भाग-III)

Quantum Mechanics (Part-III)

इकाई की रूपरेखा

3.0 उद्देश्य

3.1 प्रस्तावना

3.2 क्वांटम यान्त्रिकी के अभिग्रहीत

3.2.1 श्रोडिंगर समीकरण की व्युत्पत्ति

3.3 एक विमीय बॉक्स में कण

3.4 हाइड्रोजन परमाणु के लिए श्रोडिंगर समीकरण

3.5 तीन चरों का पृथक्करण

3.6 हाइड्रोजन जैसे तरंग फलन

3.7 गोलीय तरंग फलन

3.8 कोणीय तरंग फलन

3.9 क्वांटम संख्याऐं एवं उनका महत्व

3.10 सारांश

3.11 शब्दावली

3.12 संदर्भ ग्रन्थ

3.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

3.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

3.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पाएगें -

- क्वांटम यांत्रिकी के अभिग्रहीतों का संक्षिप्त परिचय
- श्रोडिंगर समीकरण
- एक विमीय बॉक्स में कण की गति
- हाइड्रोजन परमाणु के लिए श्रोडिंगर समीकरण
- तरंग फलन
- गोलीय तरंग फलन
- कोणीय तरंग फलन
- क्वांटम संख्याऐं एंव उनका महत्व

3.1 प्रस्तावना (Introduction)

हम जानते हैं कि प्रत्येक गतिमान कण के साथ एक तरंग संयुक्त रहती है जिसकी तरंग दैर्ध्य को डि-ब्रॉग्ली समीकरण से ज्ञात किया जा सकता है । इसी अवधारणा को लेकर चिर सम्मत (classical) यांत्रिकी द्वारा श्रोडिंगर-तरंग समीकरण की व्युत्पति की जाती है । परन्तु जब सूक्ष्म गतिमान कणों जैसे इलेक्ट्रॉन, प्रोटोन, न्यूट्रॉन, आदि के संदर्भ मे हाइजनवर्ग के सिद्धान्तानुसार इनकी स्थिति और वेग को एक साथ एकदम सही निधारित नही किया जा सकता है तो ऐसी स्थिति में क्वांटम यांत्रिकी की भूमिका महत्वपूर्ण होती हैं । इस यांत्रिकी की प्रत्येक राशि (संवेग, स्थिति, ऊर्जा, आदि) को एक गणितीय संकारक (operator) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है तथा इन संकारको के उपयोग से श्रोडिंगर तरंग समीकरण की व्युत्पति की जा सकती है । श्रोडिंगर तंरग समीकरण को हल करने पर प्राप्त तरंग फलन (ψ) तथा उसकी ऊर्जा की गणना कर सूक्ष्म कणों के व्यवहार को अच्छी तरह समझा जा सकता है । उपरोक्त क्वांटम यांत्रिकी विधि का प्रयोग करते समय इसके कुछ आधारभूत अभिग्रहीत (postulates) को समझना अति आवश्यक है, अत: अब हम क्वांटम यांत्रिकी के अभिग्रहीतों का विस्तार पूर्वक वर्णन करते हैं ।

3.2 क्वांटम यांत्रिकी के अभिग्रहीत (Postulates of quantum mechanics)

क्वांटम यांत्रिकी के सिद्धान्तों को समझने के लिए कुछ मूलभूत अभिग्रहीतों को समझना आवश्यक है । एक विमा (माना कि X-निर्देशांक) में गतिमान किसी निकाय के लिए क्वांटम यांत्रिकी अभिग्रहीत निम्नलिखित हैं-

पहला अभिग्रहीत -

किसी समय t पर तंत्र की भौतिक अवस्था को तरंग फलन ψ (x, t) द्वारा पूरी तरह अभिव्यक्त किया जा सकता है । X के सभी मानों के लिए यह तरंग फलन ψ (x, t) तथा इसके प्रथम और द्वितीय अवकलन व्युत्पन्न अर्थात $\partial\psi/\partial x$ औरत $\partial^2\psi/\partial x^2$ एक मानी (single valued),परिमित (finite) तथा सतत (continuous) होने चाहिए । साथ ही तंत्र का तरंग फलन प्रसामान्यीकृत (normalized) होना चाहिए अर्थात, निम्न शर्त को संतुष्ट करता हो-

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\times,t).\psi^*(\times,t)\, d\times = 1 \qquad ....(3.1)$$

दूसरा अभीग्रहीत-

चिरप्रतिष्ठित यांत्रिकी के प्रत्येक मापन योग्य भौतिक गुणधर्म (गतिक चर) के लिए क्वांटम यांत्रिकी में एक संकारक (operator) की आवश्यकता होती है । नीचे सारणी में विभिन्न भौतिक राशियों को वर्णित करने हेतु क्वांटम यांत्रिकी संकारक दिए गए हैं-

भौतिक राशि	क्वांटम यांत्रिकी संकारक
स्थिति (x)	x
स्थिति (r)	r

रेखिक संवेग का x -घटक (px)	$\frac{h}{2\pi i}.\frac{\partial}{\partial x}$
रेखिक संवेग (p)	$\frac{h}{2\pi i}\nabla(\nabla=\frac{\partial}{\partial \times}+\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial z})$
कोणीय संवेग (L)	$\frac{h}{2\pi i}r.\nabla\left(\frac{\partial}{\partial \times}+\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial z}\right)$
गतिज ऊर्जा (T)	$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2(\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial \times^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})$
गतिज ऊर्जा का x -घटक (T)	$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}.\frac{\partial^2}{\partial \times^2}$
कुल ऊर्जा (E)	$\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2+V$ (गतिज ऊर्जा) + (स्थितिज ऊर्जा)

तीसरा अभिग्रहीत -

किसी तंत्र में भौतिक राशियों के केवल वे ही मान प्राप्त करना संभव हैं, जो निम्नलिखित समीकरण के आइगेन λ मान हैं-

$$\widehat{A}\psi=\lambda\psi \quad \text{............................(3.2)}$$

जहां $\widehat{A}$ प्रेक्षण योग्य भौतिक राशि के लिए संकारक है तथा ψ एक सुव्यवहारित (well behaved) तरंग फलन है । इस प्रकार के समीकरण (3.2) को आइगेन मान समीकरण (Eigen value equation) कहते हैं तथा λ को आइगेन मान (Eigen value) कहा जाता है । तरंग फलन को आइगेन फलन कहते हैं । आइगेन शब्द का अर्थ लाक्षणिक (Characteristic) है । इस अभिग्रहीत को ध्यान में रखकर यदि हम एकल बिन्दु द्रव्यमान की कुल ऊर्जा के संभव मान पर विचार करें तो उपरोक्त समीकरण (3.2) श्रोडिगंर समीकरण का रूप ग्रहण कर लेता है,

अर्थात $$\widehat{H}\psi=E\psi$$

जहां $\widehat{H}$, हैमिल्टोलियन संकारक (ऊर्जा के लिए) है तथा E, ऊर्जा का आइगेन मान है ।

चौथा अभिग्रहीत -

तरंग फलन ψ (जो कि विश्राम की अवस्था को प्रदर्शित करता है ।) का समय के साथ परिवर्तन, समय आधारित श्रोडिगंर समीकरण द्वारा अभिव्यक्त किया जाता है अर्थात -

$$\frac{ih}{2\pi}.\frac{\partial\psi(\times,y,z,t)}{\partial t}=\widehat{H}\psi$$

जहां $\widehat{H}$ हैमिल्यटोनियन संकारक है तथा E स्थिति (x,y,z) एवं समय (t) दोनों का फलन है ।

पांचवा अभिग्रहीत-

संकारक $\widehat{A}$ के साथ सयुंक्त प्रेक्षण एवं भौतिक राशि A का अधिक संख्या में मापन किया जाए तो उसका औसत मान या प्रत्याशा मान (Expectation value) निम्न समीकरण द्वारा दिया जा सकता है ।

$$< A >= \overline{A} = \int \frac{\psi^* \widehat{A} \psi \, dT}{\int \psi^* \psi \, dT} \qquad \text{...........................(3.3)}$$

जहां, $\widehat{A}$,A का संकारक है । उदाहरण के लिए, रेखीय संवेग घटक $P_\times$ का औसत मान क्वाटंम यांत्रिकी के अनुसार निम्नलिखित होगा-

$$< P_\times >= \overline{P_\times} = \int \frac{\psi^* (\frac{h}{2\pi i} . \frac{\partial}{\partial \times} \psi \, d\times}{\int \psi^* \psi \, d\times}$$

छठा अभिग्रहीत -

किसी भौतिक रूप से मापन योग्य राशि को हर्मिशीयन संकारक (Hermitian operator) द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है । यदि संकारक $\widehat{A}$ नीचे लिखी शर्त संतुष्ट करता है, तो यह हर्मिशीयन संकारक कहलाता है ।

$$\int \psi_i^* \left(A\psi_j \right) d\times = \int \psi_j (\widehat{A}\psi_i)^* d\times$$

जहां ψ_i तथा ψ_j क्वांटम तंत्र (कण, अणु या परमाणु) की भौतिक अवस्थाओं को दर्शाने वाले तरंग फलन हैं ।

3.2.1 श्रोडिगंर समीकरण की व्युत्पत्ति

ऊपर वर्णित क्वांटम यांत्रिकी के अभिगृहीतों का उपयोग कर श्रोडिगंर समीकरण की व्युत्पत्ति की जा सकती है । किसी m द्रव्यमान वाला कण जो v वेग से गतिमान है, की कुल उर्जा E निम्नलिखित होगी ।

E = T + V (गतिज ऊर्जा + स्थितिज ऊर्जा)

हम जानते हे कि -

गतिज ऊर्जा (T) $= \frac{1}{2} mv^2$

$$= \frac{1}{2} \frac{m^2 v^2}{2m}$$

$$= \frac{p_\times{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2}{2m}$$

जहां $p_\times, p_y$ तथा p_z कण के लिए क्रमश x, y एवं z अक्षों में संवेग हैं ।

अत:

$$E = \frac{p_\times{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2}{2m} + V\left(\times, y, z\right)$$

क्वांटम यांत्रिकी के दूसरे अभिग्रहीत के अनुसार संवेग $p_\times, p_y$ तथा p_z के लिए संकारक होंगें-

$$\widehat{P}_\times = \frac{h}{2\pi i}, \frac{\partial}{\partial \times}, \widehat{P}_y = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y} \text{ तथा } \widehat{P}_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}$$

V स्थिति निर्देशांको का फलन है, अत: V का संकारक V स्वयं ही होगा । ऊर्जा E के लिए संकारक हैमिल्टोनियम संकारक H होता हैं, अत:

$$\widehat{H} = \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{h}{2\pi i}.\frac{\partial}{\partial \times}\right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i}.\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i}.\frac{\partial}{\partial z}\right)^2\right] + V$$

$$= \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial \times^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V\right] + V$$

$$= \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V \qquad \text{.................................} \quad (3.4)$$

जहां ∇^2 लाप्लासियन (Laplacian) संकारक है । पुन: क्वांटम यांत्रिकी के तीसरे अभिग्रहीत से हमें ज्ञात होता है कि -

$$\widehat{H}\psi = \widehat{E}\psi$$

जहां E निकाय की दी हुई अवस्था में ऊर्जा का आइगेन मान है । अब $\widehat{H}$ का मान समीकरण (3.4) से रखने पर

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

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

यहीं श्रोडिगंर का प्रसिद्ध तरंग समीकरण है । अत: क्वाटंम यांत्रिकी के उपरोक्त वर्णित अभिग्रहीत इस यांत्रिकी के आधार स्तंभ हैं । इनकी सहायता से क्वाटंम यांत्रिकी की अवधारणाओं को समझना सरल हो जाता हैं ।

बोध प्रश्न

1. तरंग फलन ψ (x, t) की प्रसामान्यकृत समीकरण क्या है ?

 ----

2. लाप्लासियन संकारक लिखिए ?

 ----

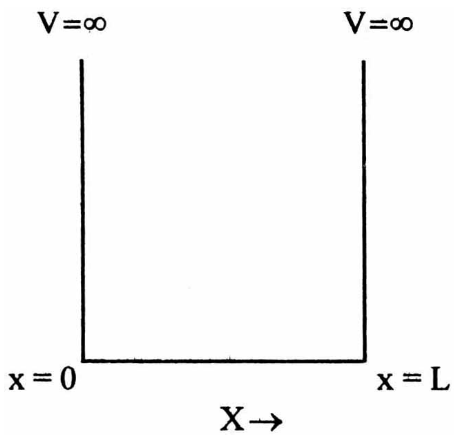
3. श्रोडिगंर समीकरण का सामान्य रूप लिखिए?

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 3.13 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

3.3 एक विमीय बॉक्स मे कण (Particle in a one dimensional box)

क्वांटम यांत्रिकी विधि से कुछ सरल तंत्रों के श्रोडिगंर समीकरण पूर्णत: हल किये जा सकते है । सरल तंत्रों के लिए हल किए गए श्रोडिगंर समीकरण से जटिल तंत्रों के आचरण की व्याख्या करने मे सहायता मिलती है । एक विमीय बॉक्स मे कण एक सरल तंत्र है जिसमें कण की स्थितिज ऊर्जा स्थिर है (माना कि इसका मान शून्य है) ।

माना कि m द्रव्यमान का एक कण x-दिशा मे x = 0 तथा x $= L(0 \le \times \le L)$ के मध्य उपस्थित है । यह एक विमीय बॉक्स मे कण की स्थिति को प्रदर्शित करता है । बॉक्स के अन्दर कण की स्थितिज ऊर्जा स्थिर है (माना कि इसका मान शून्य)बॉक्स की दीवारों पर कण विभव मे अचानक एंव असंतत परिवर्तन अनुभव करता है । बॉक्स के बाहर कण की स्थितिज ऊर्जा अनन्त हैं । अर्थात बॉक्स के बाहर कण का कोई अस्तित्व नहीं हैं । इस स्थिति को नीचे चित्र मे चित्रित किया गया हैं।



यह तो स्पष्ट है कि बॉक्स के बाहर कण के पाये जाने की प्रायिकता शून्य होगी क्योकि बाहर विभव अनन्त है । अत: बॉक्स के बाहर तरंग फलन ψ भी शून्य होगा ।(जब $0 > x > L)$ तथा बॉक्स के अन्दर (यानी कि $(0 \le x \le L)$ जब V = 0 हो तो एक विमिय श्रोडिंगर समीकरण होगा -

$$\frac{d^2\psi}{d\times^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi = 0$$

या $\frac{d^2\psi}{d\times^2} + k^2\psi = 0$ ....,..... (3.5)

जहां $k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$ है ।

समीकरण (3.5) एक द्वितीय कोटि का अवकलन समीकरण है, जिसका सामान्य हल निम्न व्यंजक द्वारा अभिव्यक्त किया जाता है-

$$\psi = A\sin k\times + B\cos k\times \qquad .... (3.6)$$

जहां A तथा B स्वेच्छ अचर (Arbitrary constants) है ।A,B तथा k के मान प्राप्त करने के लिए बॉक्स में कण पर सीमान्त प्रतिबन्ध (boundary conditions) लगाते हैं ।

अर्थात जब x = 0 है तब $\psi =$ 0होगा ।

अत: उपरोक्त मान समीकरण (3.6) में रखने पर - $0 = A\sin k.0\times + B\cos k.0$

या $0 = A\sin 0\times + B\cos 0$

$0 = A.0 + B.1$

अत: $B = 0$

B का मान समीकरण (3.6) में रखने पर तरंग फलन ψ होगा

ψ = A sin kx, x के सभी मानो के लिए ....(3.7)

पुन: जब x = L है तो भी $\psi = 0$ होगा अत: समीकरण (3.7) से

0 = A sin kL ....(3.8)

उपरोक्त समीकरण (3.8) मे प्रदर्शित समता (equality) की पुष्टि के लिए यह आवश्यक है कि या तो A = 0 हो या sin kL = 0 हो । परन्तु यदि A और B दोनो शून्य होगे तो x के सभी मानों के लिए ψ का मान भी शून्य हो जाएगा अत: A = 0 नही लिया जा सकता । अत: सीमान्त प्रतिबन्ध से दूसरा हल स्वीकारने पर

sin kL = 0 $= \sin n\pi$ (जहाँ n एक सरल पूर्णांक है अर्थात 1,2,3.......)

या kl = $n\pi$

या $k = \dfrac{n\pi}{L}$ ....(3.9)

समीकरण (3.7) में k का मान रखने पर

$$\psi = A \sin \frac{n\pi}{L} x \qquad \text{..............(3.10)}$$

जहां A का मान ज्ञात करने के लिए फलन ψ को प्रसामान्यीकृत किया जाता है ।- अत:

$$\int_0^L \psi^2 d\times = \int_0^L A^2 \sin^2 \frac{n\pi\times}{L} d\times = 1$$

$$= A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi\times}{L} d\times$$

$$= \frac{A^2}{2} \int_0^L 1 - \cos \frac{2n\pi\times}{L} d\times \quad (\text{चूंकि } 2\sin^2\theta = 1 - \cos 2\theta)$$

$$= \frac{A^2}{2} \int_0^L 2\sin^2 \frac{n\pi\times}{L} \quad \therefore \sin^2\theta = \frac{1-\cos 2\theta}{2}$$

$$= \frac{A^2}{2} \left\{ (\times)_0^L - \left(\frac{\sin 2n\pi\times/L}{2n\pi/L} \right)_0^L \right\} = \frac{A^2 L}{2}$$

अर्थात $\dfrac{A^2 L}{2} = 1$

या $A = \sqrt{\dfrac{2}{L}}$

अत: एक विमीय बॉक्स मे कण के लिए प्रसामान्यीकृत तरंग फलन होगा समीकरण (3.10) से -

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \qquad \text{............(3.11)}$$

अब एक विमीय बॉक्स मे क्वांटम यांत्रिकी विधि से कण की ऊर्जा ज्ञात करने के लिए k^2 के मान पर ध्यान देते है - (समीकरण (3.5) से)

$$k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \qquad \text{.........} \quad (3.12)$$

समीकरण (3.9) से k का मान रखने पर -

$$k = \frac{n\pi}{L}$$

$$k^2 = \frac{n^2\pi^2}{L^2} \qquad \text{..........}(3.13)$$

समीकरण (3.12)ए और (3.13)से निम्न व्यंजक प्राप्त होगा -

$$\frac{8\pi^2 mE_1}{h^2} = \frac{n^2\pi^2}{L^2}$$

$$\text{या} \quad E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2} \qquad \text{...........}(3.14)$$

(जहाँ n =1,2,3,4,5.......)

समीकरण (3.14) द्वारा एक विमीय बॉक्स मे कण की स्थानान्तरण (translational) गतिज ऊर्जा की गणना की जा सकती हैं ।

उपरोक्त विवरण मे समीकरण (3.5) को हल करने पर यह महत्वपूर्ण बात सामने आती है कि सीमान्त प्रतिबन्धों के परिणामस्वरूप ऊर्जा के क्वांटीकृत मान प्राप्त होते हैं अर्थात जब n का मान 0,1,2,3, रख कर समीकरण (3.14) से कण की गतिज ऊर्जा ज्ञात करते हैं तो ऊर्जा के निश्चित मान ही प्राप्त होते है । अत: ऊर्जा के विभिन्न निश्चित मान ही संभव है, अन्य नही । चिरसम्मत यांत्रिकी में इस तरह के असंतत (discrete) ऊर्जा मानो की आशा नही की जा सकती।

बोध प्रश्न

4 एक विमीय बॉक्स में कण की ऊर्जा का मान लिखिए?

----

5 किसी अवस्था के तरंग फलन ψ के लिए निस्पन्दों की संख्या कितनी होती है?

एक विमीय बॉक्स मे कण के ऊर्जा स्तर (Energy level of the particle in one -dinllonal box)-

समीकरण (3.14) से एक विमीय बॉक्स मे कण की ऊर्जा के मानो से कुछ महत्वपूर्ण निष्कर्ष सामने आते है । (i) समीकरण (14) मे m,h तथा L स्थिरांक है । अत: ऊर्जा के केवल वे ही विभिन्न मान हो सकते है जबकि n = 1,2,3...... पूर्णाक हो । दूसरे शब्दों मे हम कह सकते है कि कण की ऊर्जा क्वांटीकृत होती है तथा पूर्णांक n क्वांटम संख्या है । जैसे -

$$\text{जब} \qquad n = 1, E_1 = \frac{(1)^2 . h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$n = 2, E_2 = \frac{(2)^2 . h^2}{8mL^2} = \frac{4h^2}{8mL^2}$$

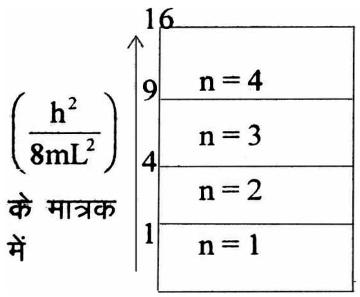
$$n = 3, E_3 = \frac{(3)^2 . h^2}{8mL^2} = \frac{9h^2}{8mL^2}$$

अब दो ऊर्जा स्तरों के अन्तर को ज्ञात करते हैं -

$$E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8mL^2} - \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{3h^2}{8mL^2}$$

जबकि $$E_3 - E_2 = \frac{2h^2}{8mL^2} - \frac{4h^2}{8mL^2} = \frac{5h^2}{8mL^2}$$ आदि ।

अत: यह स्पष्ट है कि दो क्रमागत ऊर्जा स्तरों मे अन्तर स्थिर नही है ।ऊर्जा के क्वांटीकरण को निम्न चित्र (3.1) मे दर्शाया गया है । अनुमत (allowed) ऊर्जा स्तरों को क्षैतिज (Horizontal) रेखाओं से अभिव्यक्त किया गया है ।



X = 0 x = L

चित्र (3.1)

(ii) यहां क्वांटम संख्या n का न्यूनतम मान 1 होगा । शून्य नही हो सकता क्योकि यदि n = 0 होगा तो प्रत्येक स्थान पर ψ शून्य हो जाएगा अर्थात बॉक्स के भीतर कण के पाए जाने की प्रायिकता भी शून्य होगी । दूसरे शब्दों मे कण का कोई अस्तित्व ही नही होगा ।

अत: ऊर्जा का न्यूनतम मान E न्यूनतम 0, n=1 के लिए ही होगा।

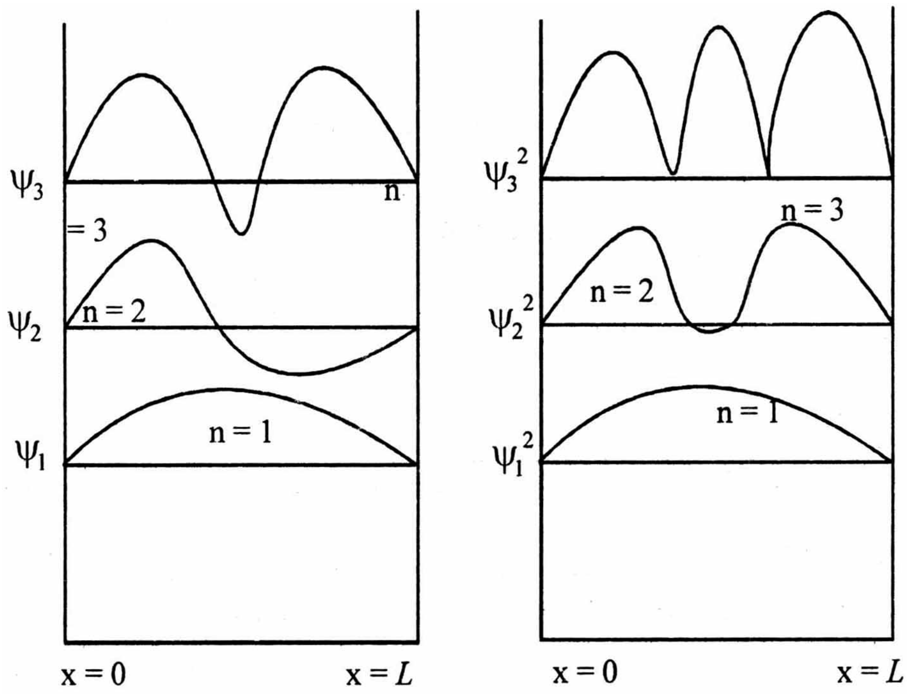
$$E_{ZPE} = E_{\text{न्यूनतम}} = \frac{(1)^2 h^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

कण की निम्नतम अवस्था मे ऊर्जा के इस मान को शून्य बिन्दू ऊर्जा (Zero point energy ,ZPE) कहते हैं । शून्य बिन्दु ऊर्जा का प्राप्त होना क्वांटम यांत्रिकी का एक विशिष्ट गुणधर्म है । चिरसम्मत यांत्रिकी के अनुसार तो न्यूनतम ऊर्जा भी शून्य होगी ।

(iii) चूंकि ऊर्जा E, L^2 के व्युत्क्रमानुपाती है अत: बॉक्स की लम्बाई जितनी छोटी होगी, ऊर्जा अन्तराल $(\Delta E,)$ उतना ही अधिक होगा अर्थात क्वांटीकरण अधिक स्पष्ट होगा । परन्तु यदि बॉक्स चौडा हो तो ΔE कम हो जाएगा और जब $L \rightarrow \infty$ हो, तो सीमान्त स्थिति में क्वांटीकरण समाप्त हो जाएगा। यहां ΔE ,m के व्युत्क्रमानुपाती होता है अर्थात स्थूल पिंडो (अधिक m मान) के ऊर्जा स्तर बहु त अधिक पास-पास होंगें यानि इनमें क्वांटीकरण नही होता ।

एक विमीय बॉक्स मे कण के तरंग फलन (Wave functions for a the particle in one dimensional box) -

एक विमीय बॉक्स मे कण के लिए n के विभिन्न मानों के संगत तरंग फलन ψ और प्रायिकता घनत्व ψ^2 चित्र (3.2) मे दर्शाए गऐ हैं ।



चित्र 3.2 एक विमीय बॉक्स मे कण के लिए (अ) तरंग फलन और (ब) प्रायिकता घनत्व

ऊपर चित्र (3.2) में प्रदर्शित तरंग फलन, कंपन करती हुई डोरी से उत्पन्न अप्रगामी तरंगों (Statronagy waves) के समान है I क्वांटम संख्या n द्वारा कण से सम्बद्ध तरंग फलन मे निस्पन्दों (nodes) की संख्या भी ज्ञात कर सकते है ऊपर चित्र (3.2) में जैसे-जैसे n का मान बढता है I वैसे-वैसे निस्पन्दो की संख्या बढती है । किसी अवस्था में जब तरंग फलन ψ है तो निस्पदों की संख्या (n - 1) होती है अत: जब n = 1,2,3.....हो तो ψ_1 ,ψ_2 , ψ_3 .... के लिए निस्पन्दों की संख्यां क्रमश :0,1,2,........ होगी। चित्र (3.2) मे स्पष्ट है कि निस्पन्दों की संख्या बढने पर ऊर्जा भी बढ़ती है ।

बॉक्स में अलग--अलग स्थानों पर कण के पास जाने की प्रायिकता भी क्वांटम यांत्रिकी विधि से ज्ञात कर सकते है चूंकि यहां तरंग फलन ψ प्रसामान्यीकृत है अत: ψ^2 द्वारा x के दिए हुऐ मान पर कण के पाए जाने की प्रायिकता ज्ञात कर सकते है । चित्र (3.2) मे हम देख सकते है की x=0 तथा x=L पर ψ^2 का मान शून्य है । इसके अलावा बॉक्स मे किसी बिन्दु पर कण के पाए जाने की प्रायिकता अलग-अलग क्वांटम संख्या के लिए भिन्न है I जैसे n=1 के लिऐ अधिकतम प्रायिकता (2/L), x=L/2 दूरी पर प्राप्त होती है I जबकि x=L/2 प्रायिकता शून्य होती है और अधिकतम प्रायिकता का मान N = L/4 तथा 3 L/4 पर प्राप्त होती है।

उदाहरण-

$3A^0$ चौड़े एक विमीय बॉक्स में सीमित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का उसकी न्यूनतम अवस्था में परिकलन करो |

हल : हम जानते हैं कि एक विमीय बॉक्स में किसी कण के लिए न्यूनतम ऊर्जा होगी (जबकि n = 1 होगा)

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}$$

जहां n = 1, n = $= 6.625 \times 10^{-34}$ जूल सैकण्ड

$m_e = 9.1 \times 10^{-31}$

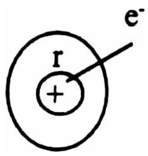
तथा $L = 3A^0 = 3 \times 10^{-10}$ मीटर

अत: $$E = \frac{(1)^2 \times \left(6.625 \times 10^{-34}\right)}{8 \times \left(9.1 \times 10^{-31}\right)\left(3 \times 10^{-10}\right)^2} \quad \frac{\text{जूल सेकेण्ड}}{\text{मीटर}}$$

$= 6.7 \times 10^{-19}$ जूल

3.4 हाइड्रोजन परमाणु के लिए श्रोडिंगर समीकरण (Schrodinger equation for hydrogen atom)

हाइड्रोजन परमाणु में एक प्रोटोन (+e आवेश युक्त) और एक इलेक्ट्रॉन (-e आवेश युक्त) कण रहते है । सरलता के लिए हम प्रोटीन को स्थिर और इलेक्ट्रॉन को प्रोटीन के विद्यूतीय क्षेत्र में गति करता हुआ मानते हैं । इस एकलइलेक्ट्रॉन निकाय (हाइड्रोजन परमाणु के लिए श्रोडिंगर समीकरण होगा-

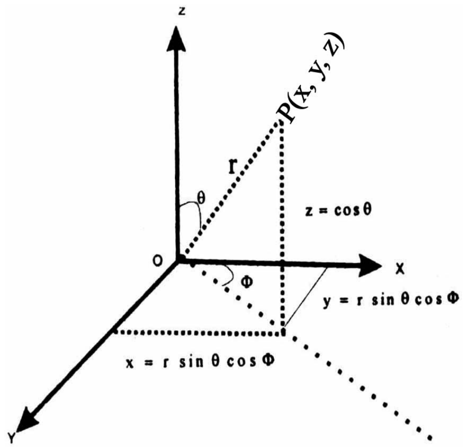


$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \times^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad \text{......................(3.15)}$$

जहां v_1 स्थितिज ऊर्जा हैं जो कि इलेक्ट्रॉन तथा नाभिक के बीच कूलाम्बिक आकर्षण के कारण होती है ।

$$V = \frac{-Ze^2}{r}$$

चूंकि V r का फलन हैं, x,y,z का नहीं इसलिए हम v को प्रतिस्थापित नहीं कर सकते हैं । हमारे पास दो विकल्प हैं पहला यह कि V को त्रिज्य निर्देशांकों (Cartession Coordinates) x,y,z से व्यक्त कर सकते हैं, यदि r को $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ से प्रतिस्थापित करें । दूसरा यह कि श्रोडिगंर समीकरण को ध्रुवीय निर्देशांकों (Polar Coordinates)r, θ, ϕ में व्यक्त किया जाये । चूंकि इलेक्ट्रॉन की गति वृताकार हैं, अत: दूसरा विक्ल्प ही उपयुक्त रहेगा । ध्रुवीय निर्देशांकों r, θ एवं ϕ को बिन्दु p के सापेक्ष निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं ।



इस चित्र में बिन्दु p को इलेक्ट्रॉन की स्थिति तथा नाभिक को मूल बिन्दु 0 मानते हु ए त्रिज्य निर्देशांको एवं ध्रुवीय निर्देशांकों के बीच संबध निम्नलिखित प्राप्त होंगे-

$$z = r\cos\theta$$
$$x = r\sin\theta\cos\theta$$
$$y = r\sin\theta\sin\theta$$

यहां r = घ्रुवांतर (radius vector) की लम्बाई है जो o से p तक है ।

चूंकि $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ अत: $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ θ = घ्रुवांतर और Z(+) अक्ष केबीच का कोण है, इसे शिरो बिन्दु दूरी (Zenith angle) भी कहते है ।

$\theta = \cos^{-1}\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}})$ तथा ϕ xy तल मे घ्रुवांतर के बहिर्वेशन और x (+) अक्ष के बीच का कोण हैं । इसे दिगंश कोण (azimuthal angle) भी कहते है ।

$$\Phi = \tan^{-1}\frac{y}{x}$$

उपरोक्त x,y,z के मानो को समीकरण (3.15)मे रखकर उसे सरलीकृत करने पर घ्रुवीय निर्देशांकों मे हाइड्रोजन परमाणु के लिये श्रोडिगर समीकरण होगा ।

$$\frac{1}{r^2}.\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta.\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^r\sin^{-2}\theta}.\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0$$

.........(3.16)

अब $V = \frac{-Ze^2}{r}$ रख कर पूरे समीकरण को $r^2\sin^2\theta$ से गुणा करने पर -

$$\sin^2\theta.\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}) + \sin\theta.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta.\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 mr^2\sin^2\theta}{h^2}(E+\frac{ze^2}{r})\psi = 0$$

............(3.17)

यहाँ गतिमान इलेक्ट्रॉन है साथ ही सम्बद्ध तंरग का तंरग फलन तीन चरो (r, θ ,ϕ) का फलन है ψ = f (r ,θ, ϕ) तंरग फलन ψ जो समय पर निर्भर नही है उसके लिये तीन चरो को तीन फलन के गुणन के रूप में पृथक किया जा सकता है ।

बोध प्रश्न

6 ψ की इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता निर्धारण मे काम लेने पर R (r), (Q)) , Φ , ϕ को किस प्रकार का होना चाहिए?

3.5 तीनों चरो का पृथक्करण (Separation of Variables)

चूंकि तरंग फलन ψ तीन चरो r, θ, और Φ पर निर्भर हैं अत: इसे तीन फलन के गुणन के रूप में पृथक किया जा सकता है अर्थात

$$\psi(r,\theta,\Phi) = R.(r)\theta\Phi(\Phi) \quad ....(3.18)$$

यहॉ फलन R सिर्फ r पर, फलन सिर्फ θ पर तथा फलन Φ सिर्फ Φ पर निर्भर है। फलन R(r) यह प्रदर्शित करता है कि इलेक्ट्रॉन का तरंग फलन नाभिक के ध्रुवांतर के सापेक्ष कैसे बदलता है जब θ तथा Φ स्थिर रहते है। इसी प्रकार, θ से पता चलता है कि ψ किस प्रकार शिरोबिन्दु दूरी θ के साथ बदलता हैं जब r तथा ϕ स्थिर रहते हों। तथा फलन Φ (φ) प्रदर्शित करता है कि कैसेψ दिगंशी कोण ϕ के साथ परिवर्तित होता है जबकि r ,θ स्थिर हों।

सरल रूप में समीकरण (3.18) को लिखने पर

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R.\Phi$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial r} = \Phi.\frac{\partial R}{\partial r}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = R.\Phi\frac{\partial}{\partial\theta}$$

और $\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = R.\frac{\partial\Phi}{\partial\Phi}$

तथा $\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} = R.\frac{\partial^2\Phi^2}{\partial\Phi^2}$

उपरोक्त मान समीकरण (3.17) मे रखने पर एंव $\psi = R.\phi$ का भाग देने पर

$$\frac{\sin^2\theta}{R}.\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + \sin\theta.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta.\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\Phi}.\frac{\partial^2\varphi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 mr^2\sin^2\theta}{h^2}(E + \frac{ze^2}{r}) = 0$$

...(3.19)

इस समीकरण (3.19) का तीसरा पद केवल Φ का फलन है जबकि अन्य पदों में r और θ दोनो फलन है। अत: समीकरण (3.19) को व्यवस्थित करने पर

$$\frac{\sin^2\theta}{R}.\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + \sin\theta.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta.\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\varphi}.\frac{\partial^2\varphi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 mr^2\sin^2\theta}{h^2}(E + \frac{ze^2}{r}) = -\frac{1}{\Phi}.\frac{\partial^2\Phi}{\partial\Phi^2}$$

..........(3.20)

चूंकी r, θ , और Φ अनिर्भर (independent) चर है, अत: समीकरण (3.20) तभी सही हो सकता है जब दोनों तरफ के पद समान स्थिरांक के बराबर हो। अत: हम इस स्थिरांक को ml^2 से व्यक्त करते हैं। Φ के लिये अवकलन समीकरण होगा।

$$-\frac{1}{\Phi}.\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi}m^2l \quad .... (3.21)$$

समीकरण (3.20) के दायी तरफ मे $m^2 l$ रखतें हु ए पूरे समीकरण को $\sin^2\theta$ से विभाजित कर व्यवस्थित करने पर

$$-\frac{1}{R}.\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r})+\frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}(E+\frac{ze^2}{r})=\frac{ml^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial H}{\partial\theta}\right)$$

.............(3.22)

फिर से हम भिन्न चरो के साथ नए समीकरण बनाते है, जिसमे दोनो तरफ समान स्थिरांक बराबर हो जाती है । यह स्थिरांक $l(l+l)$ है । अत: और R के लिए समीकरण होंगे -

$$\frac{m^2 l^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)=l\left(l+l\right)$$ ....(3.23)

तथा $$-\frac{1}{R}.\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r})+\frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}(E+\frac{ze^2}{r})=l\left(l+l\right)$$ ....,.......... (3.24)

समीकरण (3.21), (3.23) ,और (3.24) को क्रमश: लिखने पर,

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}+m^2 l=0$$ .... (3.25)

$$\frac{1}{\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(r^2.\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\left[\left(l+l\right)l-\frac{m^2 l}{\sin\theta}\right]=0$$ ....(3.26)

$$-\frac{1}{r^2}.\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2.\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\left[\frac{8\pi^2 m\left(E+\frac{Ze^2}{h^2}\right)-\frac{l\left(l+l\right)}{\sin\theta}}{h^2}\right]R=0$$ .... (3.27)

समीकरण (3.27) त्रिज्यिय या गोलीय (radial) समीकरण कहलाता है तथा समीकरण (3.25) एवं (3.26) को कोणीय (angle equation) समीकरण कहते हैं । अत: इस प्रकार से हाइड्रोजन परमाणु के लिए श्रोडिगंर तरंग समीकरण को तीन समीकरणों (3.25), (3.26) एवं (3.27) में अलग - अलग पृथक किया जा सकता है |

बोध प्रश्न

7 तरंग फलन Ψ किन चरों पर निर्भर करता है?

3.6 हाइड्रोजन जैसे तंरग फलन (Hydrogen like wave function)

वह निकाय जिसमें दो कण हो एक ऋण आवेश युक्त इलेक्ट्रॉन तथा दूसरा उस परमाणु का नाभिक (धनावेशित) जैसे H,He^+,Li^{2+},Be^{3+} आदि । ये सभी वे सरल निकाय है जिनमें ऊर्जा स्थिर नही रहती है । वस्तुत: ऊपर वर्णित एक इलेक्ट्रॉन निकाय (H परमाणु ही वह निकाय था जिसके बारे में नील्स बोर (Niels Bohr) ने बोर अवधारणा दे कर ऊर्जा के क्वांटीकरण का प्रतिपादन किया था । इन हाइड्रोजन -जैसे निकायों के लिए श्रोडिंगर समीकरण द्वारा भी ऊर्जा के क्वांटीकरण का प्रमाण मिलता हैं तथा इस समीकरण की सहायता से बोहर सिद्धान्त की कई समस्याओं को हल किया गया

। नाभिक के चारों ओर गतिमान एकल इलेक्ट्रॉन कण के लिए श्रोडिंगर समीकरण वही होगा जो हम ऊपर हाइड्रोजन परमाणु के लिए वर्णित कर चुके है । अर्थात,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi=0$$

जहाँ m कण (इलेक्ट्रॉन) का द्रव्यमान है, E उसकी कुल ऊर्जा, V उसकी स्थितिज ऊर्जा है तथा x,y,z कण के निर्देशांक हैं ।

हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं के लिए श्रोंडिगर समीकरण लिखते समय द्रव्यमान m की जगह समानीत द्रव्यमान (reduced mass) μ का प्रयोग करते हैं, जिसे निम्न प्रकार से अभिव्यक्त किया जाता है-

$$\mu=\frac{m_e\times m_{Nu}}{m_e+m_{Nu}} \qquad ....(3.28)$$

जहां. m_e इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान तथा m_{Nu} = नाभिक का द्रव्यमान है । साथ ही, हाइड्रोजन -जैसे परमाणु के लिए दो गतियां संभव हैं एक -इलेक्ट्रॉन का नाभिक के चारो ओर घूमना तथा इसकी निकाय की स्थानान्तरित गति (translational rotation of the atom) परन्तु यहां हम नाभिक को स्थिर मानते हु ए केवल इलेक्ट्रॉन की गति को वर्णित करने हेतु श्रोडिंगर समीकरण को प्रदर्शित कर रहे हैं, जिसमें E, इलेक्ट्रानिक ऊर्जा को अभिव्यक्त करता है ।

अत: हाइड्रोजन -जैसे परमाणु है लिए तरंग समीकरण होगा-

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E-V)\psi=0 \qquad .... (3.29)$$

यहां इलेक्ट्रॉन नाभिक के केन्द्रीय बल क्षेत्र में घूम रहा हैं ।

अत: $V=\frac{(Ze)^{+}.(e^{-})}{r}$ जहाँ Ze^{+} नाभिक पर आवेश है तथा e^{-} इलेक्ट्रॉन पर आवेश है ।

r नाभिक तथा e^{-} बीच की दूरी है ।

अत: श्रोडिंगर समीकरण होगा

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0$$

इसे ध्रुवीय निर्देशांको (Polar Coordinates) में परिवर्तित करने पर -

$$\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial y}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}.\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right]+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E+\frac{Ze^2}{r})\psi=0$$

बोध प्रश्न

8 H जैसे अन्य परमाणु कौन से हैं जिनकी ऊर्जा स्थिर नहीं रहती है |

3.7 गोलीय तरंग फलन (Radial wave Functions)

हाइड्रोजन जैसे परमाणु के लिए ऊपर वर्णित श्रोंडिगर समीकरण को हल करने के लिए इसे तीन समीकएणो मे पृथक किया जा चुका है। समीकरण (3.25), (3.26) एवं (3.27) इन तीन समीकरण मे से गोलीय तरंग फलन (R) ज्ञात करने के लिए समीकरण (3.27) जो कि r चर मे समीकरण है उसे हल करना दुहोगा। इसके हल की गणना अत्यधिक जटिल है. अत: R के लिए सीधा परिणाम ही यहां लिखा जा रहा है --

$$R(n,l) = Ne^{-1/2}.e\lfloor_{n+1}e \qquad \text{..........................(3.31)}$$

यहां N, प्रसामान्यीकरण स्थिरांक है, जिसका मान निम्नलिखित होगा -

$$N = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2}\left\{\frac{(n-l-1)}{.2n.(n+l)}\right\}^{1/2} \qquad \text{........................(3 .32)}$$

$$n+l! = (n+l)(h+l-1)(n+l-2)$$

ρ एक नया चर (Variable) है जिसे निम्नानुसार परिभाषित किया जाता है-

$$\rho = \frac{2z}{na_o}.r \qquad \text{........................(3.33)}$$

जहां $n = \frac{-2\pi^2\mu z^2 e^4}{h^2 E}$ ....(3.34)

तथा a_0 एक स्थिरांक है

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu e^4} \qquad \text{..........................(3.35)}$$

इसमें, अन्य स्थिरांकों के मान रखने पर a_0 का मान 0.529 A^0 प्राप्त होता है, जो कि बोहर द्वारा परिकलित प्रथम कक्ष की त्रिज्या के बराबर है-

$\lfloor^{2l+l} n+l(P)$ सहचारी लागेर बहुलक (Associated Laguerre polynomial) है जो ($n+l$)-($2l+1$) डिग्री का तथा ($2l+1$) कोटि का है। इसे नीचे लिखे अनुसार से परिभाषित किया जाता है।

$$\lfloor^{2l+l} n+1(P) = \frac{d^{2l+I}}{dp^{2l+I}}\lfloor(n+l) \quad \text{........... (3.36)}$$

जहां L_{n+l} को $n+l$ डिग्री का लागेर बहुपद कहा जाता है, जो की निम्न लिखित समीकरण से अभिव्यक्त किया जा सकता है-

$$n+l = e^{\rho}\frac{d^{n+I}}{de^{n+I}}\left(\rho^{n+l}.e^{-\rho}\right) \qquad \text{............................(3.37)}$$

$\therefore$ सामान्यत: X मे n डिग्री का लागेर बहुपद Ln,x होता है। $L_{2n^2}(x) = e^X\frac{d^n\left(x^n e^{-x}\right)}{dx^n}$ तथा x मे n -m डिग्री का तथा. m कोटि का सहचारी लागेर बहुलापद (जहां $m \le n$) है इसे निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है।

$$L_n^m(x) = \frac{d^m L_n(x)}{dx^m}$$

$$= (-1)^n \frac{n}{(n-m)} \left\{ x^{n-m-} \frac{n(n-m)}{\lfloor 1} x^{n-m-1} \right\}$$

$$+ \frac{n(n-1)(n-m)(n-m-1)}{2} x^{n-m-2} + ...\infty \}$$

ऊपर वर्णित समीकरणों को हल करना अत्यन्त कठिन हैं, अत: n के प्रथम तीन मानो के लिए प्रसामान्यीकृत तरंग फलन R के मान तथा संगत l के मान सीधे ही नीचे दिये जा रहे हैं ।

हाइड्रोजन - जैसे परमाणु के लिये कुछ गोलीय तरंग फलन

n	l	गोलीय तरंग फलन ($R_{n)}$
	0	$lR(1,0) = 2(\frac{Z}{a_0})^{3/2}.e^{-Zr/a_0}$
	0	$R(2,0) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right).e^{-Zr/2a_0}$
	0	$R(2,1) = \frac{1}{2\sqrt{6}}(\frac{Z}{a_0})^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right).e^{-Zr/2a_0}$

बोध प्रश्न -

9 n = 1, r =0 के संगत गोलीय तरंग फलन R (1 ,0) का मान क्या होगा?

....

3.8 कोणीय तरंग फलन (Angular wave functions)

हाइड्रोजन जैसे परमाणु के लिये कोणीय तरंग फलन और Φ प्राप्त करने के लिएθ और Φ मे समीकरण (3.26) एंव (3.25) को हल करना होगा । समीकरण 3.25 से

$$\frac{1}{\varphi}.\frac{d^2\varphi}{d\varphi^2} = -m_t^2$$

उपरोक्त समीकरण का प्रसामान्यीकृत हल निम्नलिखित होगा

$$\Phi_m \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.e^{im_l\varphi} \quad ....,..(3.38)$$

जहां $m = 0, +1, +2, +3.................... + l$ है।

यहां m के धनात्मक और ऋणात्मक मानों से विभिन्न सामान्य हल ज्ञात किए जा सकतें है ।

चर θ में समीकरण (3.26) से

$$\frac{1}{\sin\theta}.\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta.\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \Theta\left(l(l+l) - \frac{m^2{}_l}{\sin\theta}\right) = 0 \;.....................(3.39)$$

इस समीकरण को हल करने पर कोणिय तरंग फलन Θ का निम्नमान प्राप्त होगा ।

$$l,m=\sqrt{\frac{(2l+1)(1-m_1 l)}{2.(1+|ml|_1}}.P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

जहाँ $P_l^{|m|}$ डिग्री l तथा कोटि m का 'सहचारी लेजान्ड्रे बहुपद है (Associated Legendre polynomial) जिसे निम्न वक्तव्य द्वारा परिभाषित किया जाता है- तां"मु(द्र)

$$P_l^{|m|}(x)=(1-x^2)^{|m|}1/2.\frac{d^{|m|}P_l(x)}{dx^{|m|}} \qquad .... (3.40)$$

जहाँ

$$P_l(x)=\frac{1}{2^l l!}\frac{d^l(x^2-1)^l}{dx^l} \qquad .... (3.41)$$

अब θ और ϕ दोनो चरो वाले समीकरणों को मिलाकर लिखने पर कोणीय तंरग फलन H और ϕ का मान ϕ प्राप्त हो सकेगा- अत: समीकरण 3.25 एवं 3.26 से हमे ज्ञात है कि -

$$\frac{1}{\sin\theta}.\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)+\frac{1}{\Phi\sin^2\theta}.\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-l(l+1) \qquad ....(3.42)$$

उपरोक्त समीकरण को,हल करने पर कोणीय तंरग फलन ϕ का मान प्राप्त होगा जिनके मान क्m तथा ϕ के मान पर निर्भर रहेंगे हाइड्रोजन जैसे परमाणु के कुछ कोणीय तंरग फलन निम्नलिखित है ।

1	m	l,m^{Θ_m}
0	0	${}_{0,0}\Phi_0\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$1,0^{\Phi}0=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}.\cos\theta$
1	1	$1\Phi_1=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}.\sin\theta\cos\theta$

बोध प्रश्न

10 $l=1,m=1$ के संगत कोणीय तरंग फलन ${}_{1,1}\Phi$ का मान क्या होगा?

3.9 क्वांटम सख्याएं एवं उनका महत्व (Quantum Numbers and their importance)

जैसा कि ऊपर बताया गया है कि श्रोंडिगर तंरग समीकरण को हल करने के लिए पहले इसे तीन समीकरणों मे पृथक किया जाता है ।जिसमें प्रत्येक समीकरण एक चर मे व्यक्त किया जाता है । समीकरण (3.25), (3.26) और 3.27 क्रमश: $\Phi,\theta,$ और r चर में अभिव्यक्त किये गये है । उसके बाद R(r), और $\Phi(\phi)$ फलन प्राप्त करने के लिए प्रत्येक समीकरण को हल किया जाता है ।तंरग

फलन $R(r),(H)(\theta)$ और $I(\phi)$ के लिए अभिव्यक्त समीकरणों क्रमशः (3.31), (3.39) और (3.38) मे n,l,m पूर्णाक संख्याऐं आती है । जैसे समीकरण (3.31) मे $R(r)$ तरंग फलन मे तथा l के लिए समीकरण मे l तथा m और Φ के लिए केवल m संख्या सम्मिलित है । अत: श्रोडिंगर तरंग समीकरण के पूर्णरूपेण हल को निम्न प्रकार से अभिव्यक्त किया पुजाता है -

$$\psi_{n_1}, l_l m^{=R} n_1 l \; l_l m^{\Phi m}$$

उपरोक्त प्रकार से श्रोडिगर समीकरण के हलो को R Θ, Φ के रूप मे ज्ञात किया जाता है । तथा 56 वे ही हल तरंग फलन Ψ स्वीकृत हल (acceptable solutions) होगे । जिसके लिए n,l तथा m के सिर्फ निम्नलिखित सीमित (restricted) मान होंगे ।

n = 1,2,3 … … … … … … … … …

l=0,1,2.3,4…………………………(n-l)

M = - l से 0 शून्य होते हुए $+l$ तक =0, $\pm$1, $\pm$2, $\pm$3 … … … … $\pm l$

यहाँ n, l, और m वही मान प्राप्त होते हैं जो मुख्य क्वांटम संख्या(n) दिगंशी क्वांटम संख्या (l) और चुम्बकीय क्वांटम संख्या m के मान होते हैं अत: ये तीनों क्वांटम संख्यायें श्रोडिंगर तरंग समीकरण के स्वीकृत हल प्राप्त करने के परिणाम स्वरूप प्राप्त होती है । दूसरे शब्दों में हम कह सकते है कि जब श्रोंडिगर तरंग समीकरण को हल किया जाता है तो ये तीन पूर्णाक संख्याऐं गणितीय आवश्यकता के रूप में उभर कर सामने आती है । प्रत्येक संभव परमाण्वीय कक्षक (Atomic orbital) का वर्णन इन तीन क्वांटम संख्याओं के समूह से किया जाता है (ψ,n,l,m,) चौथी क्वांटम संख्या को चक्रण क्वाटंम संख्या (s) या स्पिन क्वांटम नम्बर कहते हैं । यह क्वाटंम संख्या श्रोंडिगर के तरंग समीकरण के तरंग यांत्रिकी विवेचन में प्रकट नही हुई थी क्योंकि यह अनापेक्षकीय (Non-relativistic) थी । यह संख्या डिरैक के तरंग यांत्रिकी के आपेक्षकीय (relativistic) विवेचन में स्वाभाविक रूप से उभर कर आयी । इस प्रकार कुल चार क्वांटम संख्याऐं या अंक हुए अर्थात n,l,m और s । किसी परमाणु में कौन सा इलेक्ट्रॉन कहाँ तथा किस कक्षक में है अर्थात इलेक्ट्रॉन का पूरा पता ज्ञात करने के लिए चारों क्वांटम संख्याओं के मान मालूम होने चाहिए अर्थात इन चारों क्वांटम संख्याओं के मान से इलेक्ट्रॉन की क्वांटम अवस्था का ज्ञान हो जाता है । दूसरे शब्दों में ये क्वांटम संख्याएँ इलेक्ट्रॉन की एक इंगित कक्षक में ऊर्जा और उसके पाने की प्रायिकता बताते है । अत: परमाणु में किसी कक्षक का पूर्ण विवरण ज्ञात करने के लिए तीन (n,l,m)क्वांटम संख्याओं की आवश्यकता रहती हैं तथा इलेक्ट्रॉन का पूर्ण विवरण प्राप्त करने हेतु चारो (n,l,m,s)क्वांटम संख्याओं की आवश्यकता होती है। अब उपरोक्त क्वांटम संख्याओ की गुणात्मक सार्थकता का अध्ययन करते है ।

मुख्य क्वांटम संख्या (n) : (Principal Quantum Number)

यह क्वांटम संख्या R(r) तरंग फलन से प्राप्त होती है तथा इलेक्ट्रॉन का मुख्य कोश दर्शाती है । इलेक्ट्रॉन कौन से मुख्य ऊर्जा स्तर में है उसका पता n के मान से लगता है । इस क्वांटम संख्या का मान 1 से प्रारम्भ होकर कोई भी घन पूर्णाक हो सकता है ।

अर्थात n= 1,2,3, 4, ... आदि (अनन्त तक)मुख्य कोश = K,L,M,N.......

इस क्वांटम संख्या के मान से परमाणु का आकार (size of the atom) या इलेक्ट्रॉन अभ्र का औसत आकार पता चलता है । अर्थात यह इलेक्टॉन की नाभिक से औसत दूरी को निरूपित करता है । इसलिए इसके द्वारा इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का निर्धारण होता है । n का मान शून्य नही हो सकता । n=1 वाले इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा न्यूनतम होती है और वह नाभिक से दृढ़ता से बंधा होता है । ऊर्जा निर्धारण के लिए निम्न सूत्र प्रयुक्त होता है ।

$E_n = \frac{-2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2}$ जहां n = मुख्य क्वांटम संख्या है ।

जहाँ m और e क्रमश: इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान और आवेश है, Z नाभिक मे प्रोटोनों की संख्या है तथा h प्लांक स्थिरांक है । इस व्यंजन से स्पष्ट है कि n का मान बढने पर ऊर्जा का मान भी बढ़ता है । n के मान के अनुसार ऊर्जा के भी कुछ निश्चित मान ही संम्भव है यानी कि ऊर्जा क्वांटीकृत होती है ।

दिगंशी क्वांटम संख्या (l) (Azimuthal quantum number)

यह क्वांटम संख्या श्रोडिगर समीकरण के कोणीय तरंग फलन में प्राप्त होती है । इससे किसी कक्षक में इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग ज्ञात कर सकते है । कोणीय संवेग का मान $\sqrt{l(l+1)\frac{h}{2\pi}}$ होता है । इसका मान $0,1,2,3,.............(n-1)$ होता है । इससे कक्षको की आकृति(shape of the orbital) का मान ज्ञात होता है । इसके मान के आधार पर ही कक्षकों का $s, p, d, f,.................$ आदि से निरूपित किया जाता है ।-

$l = 0,1,2,3,4$

$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$...............................

कक्षक= s, p, d, f, g

l का अधिक मान यह इंगित करता है कि इलेक्ट्रॉन, नाभिक से दुर्बल बल से जुड़ा है । जब l=0 हो तो इसका अर्थ हुआ कि इलेक्ट्रॉन ऐसे कक्षक में है जो सभी दिशाओं में एक जैसा है अत: s कक्षक गोलीय आकार का होता है ।

इन s, p, d, f सांकेतिक अक्षरों का उद्गम स्पेक्ट्रमों में प्राप्त रेखाओं की क्रमशः स्फुट (sharp) मुख्य (principal) अस्फुट (diffused) और मूलाम (fundamental) श्रेणियों से हुआ है । यहाँ (l) कक्ष सदिश राशि हैं ।

चुम्बकीय क्वांटम संख्या (m) (Magnetic quantum numbers)-

यह क्वांटम संख्या भी कोणीय तरंग फलन (ϕ) ज्ञात करते समय प्राप्त होती है । इसे दिक् विन्यास (Space orientation) क्वांटम संख्या कहा जाता है क्योंकि यह दिक् में इलेक्ट्रॉन कक्षक के झुकाव की दिशा (orientation) बताती है । और उप कोश में कक्षको की संख्या निर्धारित करता है । जब परमाणु को तीव्र बाहय चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो गतिमान इलेक्ट्रॉन के साथ चुम्बकीय क्षेत्र बाहर के चुम्बकीय क्षेत्र (applied magnetic field) के सापेक्ष विभिन्न संभव अभिविन्यास (orientation) ग्रहण कर लेता है । यह विभिन्न संभव अभिविन्यास (प्रयुक्त क्षेत्र के सापेक्ष) ही इस क्वान्टम संख्या द्वारा निर्दिष्ट होते है ।

यह एक सदिश राशि है ।

श्रोडिंगर के तरंग समीकरण के स्वीकार्य हल बताते हैं कि किसी दिगंशी क्वांटम अंक (l) के प्रत्येक मान के लिए चुम्बकीय क्वांटम संख्या (m) के मान -l से शुरु होकर शून्य होता हुआ $+l$ तक कोई भी पूर्णाक हो सकते है अर्थात

M (या $m_1) = -l + 1..........., 0, ...+ l - 1,$

या $m = 0, \pm 1 \pm 2, \pm 3, ...\pm l$

परन्तु $m > l$

अत: l प्रत्येक मान के लिए के अधिकतम मानो की संख्या (2l + 1) होगी । जब l = 0 है यानि s कक्षक तब m का अधिकतम मान $= 2 \times 0 + 1 = 1$ अत: s कक्षक एक ही हो सकता है । इसी प्रकार जब l = 1 है तो m के अधिकतम मान$= 2 \times 1 + 1 = 3$ होंगे अत: p कक्षक तीन ही हो सकते है Is - कक्षक लिए केवल एक विन्यास ही संभव होने से यह कक्षक नाभिक के चारो ओर गोलीय सममित होता (Spherical symmetric) है ।

चक्रण क्वांटम संख्या (Spin quantum Number)

इस क्वांटम संख्या का प्रादुर्भाव (1928) में डिरैक के आपेक्षकीय (relativistic) तरंग समीकरण को हल करने पर हुआ। यह इलेक्ट्रॉन के स्वयं के अक्ष पर चक्रण को दर्शाता है । चक्रण क्वांटम संख्या का मान निम्नलिखित परिकलित किया गया है

$$s = \pm \frac{h}{4\pi}$$

अत: इस क्वांटम संख्या के दो ही मान संभव है $+\frac{h}{4\pi}$ या $-\frac{h}{4\pi}$ यह वस्तुत: इलेक्ट्रॉन के चक्रण कोणीय संवेग को प्रदर्शित करता है (Spin angular momentum) । इस -चक्रण कोणीय संवेग का Z -अक्ष के साथ परिमान (magnitude) $\pm \frac{h}{4\pi}$ है । (+) और (-) चिन्ह यह दर्शाते हैं कि इलेक्ट्रॉन की चक्रण की दिशा दक्षिणावर्त (+) है या वामावर्त (-) । इसके मान को हम यूं भी व्यक्त कर सकते हैं

$$s = \frac{h}{4\pi} = \frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right) = \frac{1}{2}.h \text{ जब } h = \frac{h}{2\pi} \text{ है |}$$

अत: इलेक्ट्रॉन के चक्रण को $+\frac{1}{2}$ या $-\frac{1}{2}$ (h को इकाई में) से अभिव्यक्त किया जाता है । साधारणत: h इकाई को दर्शाया नहीं जाता हैं, केवल$+\frac{1}{2}$ या $-\frac{1}{2}$ ही लिखा जाता है क्योंकि h इकाई तरंग यांत्रिकी में सुपरिचित एवं बहुलता से प्रचलित हैं । l और m की तरह s भी सदिश राशि है । डिरैक ने चक्रण संलग्न कोणीय संवेग (s) का परिमाण परिकलित किया जो 0$\sqrt{s(s+1)}.\frac{h}{2\pi}$

अत: चक्रण कोणीय संवेग $= \sqrt{s(s+1)}.\frac{h}{2\pi}$

जहाँ s चक्रण क्वान्टम संख्या का परम मान है (अर्थात $s=\frac{1}{2}$)

अत: चक्रण कोणीय संवेग

$$=\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}.\frac{h}{2\pi}$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2}.=\frac{h}{2\pi}=\frac{\sqrt{3}}{2}h$$

ऊपर वर्णित चारों क्वान्टम संख्याओं n,l,m और s का समूह परमाणु में किसी एक इलेक्ट्रॉन के पूर्ण विवरण हेतु आवश्यक है । क्योंकि n इलेक्ट्रॉन के मुख्य ऊर्जा स्तर को l उप ऊर्जा स्तर को m त्रिक विन्यास को तथा s चक्रण को दर्शाता है । इन्ही क्वाटंम संख्याओं के आधार पर कक्षकों की संख्या एवं उनकी ऊर्जा के ज्ञान से परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनिक को ज्ञात करने का आधार प्राप्त हु आ।

बोध प्रश्न

11 मुख्य क्वांटम संख्या (n) क्या दर्शाती है ?

----

12 $l=0,1,2,3$ के संगत कौन से कक्षक होगें ?

----

13 $l=1$ के संगत चुम्बकीय क्वान्टम संख्या (m) के मान क्या होगें ?

----

14 इलेक्ट्रॉन के चक्रण को किस प्रकार दर्शाया जा सकता हैं ?

3.10 सारांश (summary)

- क्वांटम यांत्रिकी के सिद्धान्तों को समझाने में मूलभूत अभिग्रहीतों का ज्ञान होना आवश्यक है । क्वांटम यांत्रिकी के कुल छ: मूलभूत अभिग्रहीत हैं ।
- श्रोडिंगर तरंग समीकरण नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन की गति का वर्णन करता है ।
- एक विमीय बॉक्स में कण के दो क्रमागत ऊर्जा स्तरों में अन्तर स्थिर नहीं है । कण की निम्नतम
- अवस्था में ऊर्जा के मान को शून्य या बिन्दु ऊर्जा कहते हैं ।
- तरंग Ψ फलन धनात्मक या ऋणात्मक हो सकता है, परन्तु प्रायिकता घनत्व (Ψ^2) सदैव धनात्मक होता है।
- श्रोडिंगर समीकरण को हल करके प्रथम तीन क्वांटम संख्याऐं (n,l,m) प्राप्त होती है । प्रत्येक सम्भव परमाण्वीय कक्षक का वर्णन इन तीनों क्वांटम संख्याओं के समूह से किया जाता है ।

3.11 शब्दावली (Glossary)

अभिग्रहीत	Postulates
संकारक	Operator
प्रत्याशा मान	Expectation value

प्रसामान्यीकृत	Normalized
लम्बकोणीय	Orthogonal
शून्य बिन्दु ऊर्जा	Zero point Energy

3.12 संदर्भ ग्रन्थ (Reference)

1. Physical chemistry – P.C. Rakshit
2. Physical chemistry – Tuli and Madan
3. Physical chemistry – Puri, Sharma and Pathania
4. Physical Chemistry (Hindi Edition) – Ameta & Others

3.13 बोध प्रश्न के उत्तर (Answer to self test questions)

1. $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,t)\psi^*(x,t)\,dx = 1$
2. $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
3. $\nabla^2\psi = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0$
4. $E = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$
5. $(n-1)$
6. (i) परिमित (ii) सतत (iii) एकमानी (iv) प्रसामान्यीकृत (v) लम्बकोणीय
7. r, θ, φ
8. He^+, Li^{2+}, Be^{3+} आदि ।
9. $R(1,0) = 2\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} .e - zr/a_0$
10. $\Theta,1.\Phi_1 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta.\cos\phi$
11. इलेक्ट्रॉन का मुख्य कोश
12. s, p, d, f
13. $-1, 0, +1$
14. $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

3.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. क्वांटम यांत्रिकी के अभिग्रहित क्या है ?
2. सिद्ध करो कि एक विमीय बाक्स में स्थित कण का प्रसामान्यीकृत तरंग फलन निम्नलिखित है-

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

3. हाइड्रोजन परमाणु के लिए ध्रुवीय निर्देशांको में श्रोडिंगर समीकरण लिखिए ?
4. श्रोडिगर समीकरण को तीन समीकरणों मे पृथक करते हुए गोलीय व कोणीय तरंग फलन ज्ञात करों ?
5. एक विमीय बॉक्स में कण के लिए श्रोडिगर समीकरण लिखिए तथा इसे हल करते हुए ऊर्जा E का व्यजंक ज्ञात करो ।
6. एक विमीय बॉक्स में कण के लिए X तथा P_x का प्रत्याशा मान (expectation value) या औसत मान ज्ञात करो ?
7. यदि एक विमीय बॉक्स की लम्बाई बढा दी जाय तो कण की ऊर्जा पर क्या प्रभाव पडेगा ?
8. क्वाटंम संख्याऐं क्या है ? इनका प्रादुर्भाव किस प्रकार हुआ ?
9. n, l, m और s क्वान्टम संख्याओं की गुणात्मक सार्थकता की विवेचन कीजिए ।
10. हाइड्रोजन गैस परमाणु से क्या अभिप्राय है ? इनके लिए श्रोडिगर तरंग समीकरण लिखिए ?

इकाई 4

क्वाण्टम यान्त्रिकी (भाग- IV)

Quantum Mechanics (Part-IV)

इकाई की रूपरेखा

4.0 उद्देश्य

4.1 प्रस्तावना

4.2 अणु कक्षक सिद्धांत

4.2.1 अणु कक्षक सिद्धान्त के मौलिक विचार

4.2.2 A.O. से M.O. निर्माण के मापदण्ड

4.3 LCAO द्वारा MO's का निर्माण $-H_2^+$ आयन

4.4 तरंग फलनों से ऊर्जा स्तरों की ऊर्जा का परिकलन

4.5 बंधी तथा प्रतिबंधी अणु कक्षकों की भौतिक तस्वीर

4.6 सारांश

4.7 शब्दावली

4.8 संदर्भ ग्रंथ

4.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

4.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

4.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पाएंगे-

- अणु कक्षक सिद्धान्त का परिचय
- अणु कक्षक सिद्धान्त के मौलिक विचारो का संक्षिप्त वर्णन
- H_2^+ आयन के $LCAO$ से MO का निर्माण
- तरंग फलनों से ऊर्जा स्तरों की गणना
- बंधी एवं प्रतिबंधी अणु कक्षक निर्माण

4.1 प्रस्तावना (Introduction)

अणुओं में उपस्थित रासायनिक बंध, उसकी प्रकृति और उनके गुणधर्मो की व्याख्या करने के लिए कई अवधारणाओं का प्रादुर्भाव हुआ परन्तु मुख्यत दो सिद्धान्त अधिक प्रचलित हैं (i) अणु कक्षा सिद्धान्त (MOT) तथा (ii) सयोजकता बंध (VBT) सिद्धान्त। क्वांटम यांत्रिकी के अनुसार दोनो ही सिद्धान्तों का विवरण सन्निकटन विधि (Approximation method) द्वारा किया जाता है क्योंकि अणु एक बहु इलेक्ट्रॉन निकाय है(एकल इलेक्ट्रॉन निकाय जैसे कि हाइड्रोजन परमाणु के लिए तो श्रोडिगर समीकरण का पूर्ण हल ज्ञात (exact solution) किया जा चुका है अत: अणु कक्षक सिद्धान्त के अन्तर्गत अणु में उपस्थित प्रत्येक इलेक्ट्रॉन का तरंग फलन ज्ञात करते हैं जो कि आण्विक फलन कक्षक

फलन (Ψ, M, O) कहलाता है तथा ऊर्जा की गणना की जाती है । इन क्वांटम यांत्रिकी गणनाओं से अणुओं की संरचना तथा रासायनिक गुणधर्मो के बारे में अधिकाधिक जानकारी प्राप्त की जा सकती है ।

4.2 अणु कक्षक सिद्धान्त (Molecular orbital theory) (MOT)

जिस प्रकार परमाणु में परमाण्वीय कक्षक होते है, उसी प्रकार अणु में आण्विक कक्षक (Molecular) होते हैं । अणु कक्षक सिद्धान्त को हुण्ड मुलिकेन हुकल आदि वैज्ञानिकों ने विकसित किया । यह सिद्धान्त इसकी अवधारणा एवं गणितीय सरलता के कारण अधिक प्रसिद्ध है । यह सिद्धान्त संयोजी बंध सिद्धान्त (Valence bond theory) से कुछ भिन्न है । जहाँ संयोजी बंध सिद्धान्त में इलेक्ट्रॉन किसी एक नाभिक के प्रभाव में समझा जाता है, वहीं अणु कक्षक में इलेक्ट्रॉन को सभी उपस्थित नाभिकों के प्रभाव मे समझा जाता है, अणु कक्षक का कुल तरंग फलन, बंध में प्रयुक्त प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के तरंग फलनों का गुणन होता है । संयोजी बन्ध सिद्धान्त में भी परमाणु संयुक्त हो कर अणु बनाते हैं परन्तु वे अपना (individual) अस्तित्व बनाए रखते हैं जबकि अणु कक्षक सिद्धान्त में अणु का कक्षक जब बनता है तो परमाणु कक्षकों का अपना (individual) अस्तित्व नही रहता । आण्विक कक्षक बहुकेन्द्रीय (Polycentric) होते हैं आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने का क्रम वही रहता है जो परमाणु कक्षकों में अर्थात ऑफबाउ ,हुण्ड नियम, पाउली का नियम, आदि की पालना करते हुए अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निर्मित होता है । यह सिद्धान्त अणुओं में उपस्थित सहंसयोजक बन्ध की व्याख्या करने में सफल रहा है ।

4.2.1 अणुकक्षक सिद्धान्त के मौलिक विचार (Basic ideas of MOT)

अणु कक्षक सिद्धान्त, कुछ मूल विचारों पर आधारित है, जो निम्नलिखित हैं :-

(i) अणु को नाभिकों के समूह के रुप में माना जाता है तथा सभी इलेक्ट्रॉन नाभिक के समूह के चारों तरफ विभिन्न ऊर्जा स्तरों में वितरित रहते हैं । जिस प्रकार परमाणु में कक्षकों को परमाण्वीय कक्षक कहते हैं, उसी प्रकार अणु में ऊर्जा स्तरों को आण्विक कक्षक कहते हैं, परमाणु में कक्षक एक नाभिक केन्द्रित (Monohuclearcentric) होते है, जबकि आण्विक कक्षक बहुकेन्द्रीय (Polycentric) होते हैं ।

(ii) प्रत्येक आण्विक कक्षक को एक तरंग फलन द्वारा वर्णित किया जाता है । इसे अणु कक्षक तरंग फलन कहते हैं । इस तरंग फलन का निर्माण परमाणु कक्षकों के तरंग फलनों के रेखीय संयोग विधि द्वारा किया जाता है (Linear combination of atomic oritals) अर्थात MO = LCAO

(iii) प्रत्येक आण्विक कक्षक की एक निश्चित ऊर्जा होती है । इस ऊर्जा का सही मान अणु कक्षक के सही तरंग फलन से ज्ञात करते हैं ।

(iv) $\psi^2 d\tau$ का मान $d\tau$ आयतन में इलेक्ट्रॉन आवेश घनत्व को दर्शाता है Ψ, अणु कक्षक का सही तरंग फलन है ।

(v) आण्विक कक्षक का आकार, आकृति और ऊर्जा का मान संयुक्त होने वाले परमाणु कक्षाओं की आकृति, आकार और ऊर्जा पर निर्भर करता है ।

(vi) उन्हीं परमाण्वीय कक्षकों के संयोग से अणु कक्षक बनते हैं जिनकी ऊर्जा लगभग समान हो तथा उनकी सममिति समान हो । इससे अधिकतम अतिव्यापन संम्भव होगा ।

(vii) अणु कक्षकों मे इलेक्ट्रॉनों को भरने के लिए वे ही नियम लागू होते हैं जो परमाण्वीय कक्षकों में लागू होते हैं अर्थात आफबाऊ, पॉउली का अपवर्जन नियम, हुण्ड का अधिकतम बहुलता का नियम आदि ।

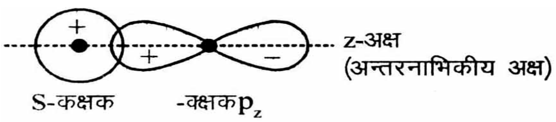
4.2.2 A.O. से M.O. निर्माण के मापदण्ड (Criteria of MO formation from AO's)

आण्विक कक्षकों का निर्माण परमाण्वीय कक्षकों के रेखीय सयुग्मन से होता है, परन्तु किन्हीं भी दो परमाणु कक्षको को संयोग से आण्विक कक्षक नही बनते हैं जिन परमाणु कक्षकों के रेखीय संयोग से M.O. बनते हैं, उनके लिए निम्नलिखित मापदण्ड आवश्यक हैं -

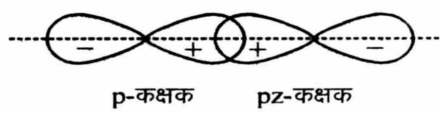
(i) संयोग करने वाले परमाण्वीय कक्षकों की ऊर्जाएं लगभग समान होनी चाहिए अर्थात परमाणु के ls कक्षक का संयोग दूसरे परमाणु के ls कक्षक के साथ हो आदि (H_2 अणु) 2s कक्षक का संयोग 2s कक्षक के साथ हो आदि।

(ii) संयोग करने वाले परमाण्वीय कक्षकों में अधिक से अधिक अतिव्यापन होना चहिए । अतिव्यापन की अधिक मात्रा होने से नाभिक के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व भी अधिक होगा जिससे परमाणुओ के बीच अधिक आकर्षण होगा तथा प्रबल बंध बनने की संभावना रहेगी ।

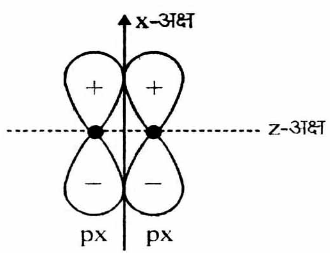
(iii) संयोग करने वाले परमाण्वीय कक्षकों की सममिति (Symmetry) अनिवार्यत: समान होनी चाहिए । यह सममिति आण्विक कक्ष या अन्तरनाभिकीय अक्ष (Molecular axis) के सापेक्ष है अर्थात, यदि अन्तरनाभिकीय अक्ष को Z - अक्ष मानें तो एक परमाणु का s-कक्षक दूसरे परमाणु के P_z कक्षक के साथ संयोग कर सकता है या परमाणु का P_z कक्षक का दूसरे परमाणु के P_z कक्षक से अतिव्यापक संभव है परन्तु एक परमाणु का s कक्षक दूसरे परमाणु के px या py के साथ संयोग नहीं कर सकता । इसी प्रकार px का संयोग px के साथ py का संयोग py के साथ हो सकेगा परन्तु px का संयोग py के साथ नही हो सकता । इसे नीचे निम्न चित्र में दर्शाया गया है

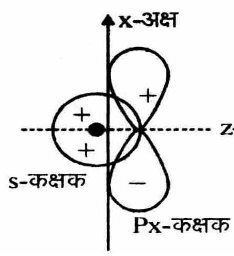


(अ)



(ब)





उपरोक्त चित्र (अ), (ब) तथा (स) में समान सममिति (+ या -) वाले कक्षकों का अतिव्यापन (संयोग) मान्य है जब कि चित्र (द) मे दर्शायी स्थिति में अतिव्यापन शून्य होगा क्योंकि जितना धनात्मक अतिव्यापन हो रहा है, उतना ही ऋणात्मक अतिव्यापन भी हो रहा है । अत: यह संयोग मान्य नहीं है । यहाँ कक्षकों में लिखे गए + तथा - चिन्ह सममिति को प्रदर्शित करते है न कि आवेश । ये चिन्ह वस्तुत: कक्षक को व्यक्त करने वाले तरंग फलन के चिन्ह हैं ।

बोध प्रश्न

1. आण्विक कक्षक किस प्रकृति के होते हैं ?

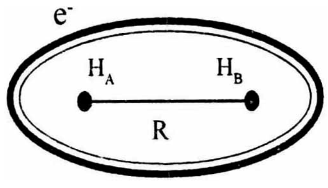
----

2. परमाण्वीय कक्षको से अणु कक्षक निर्माण की आवश्यक शर्त क्या है?

4.3 LCAO द्वारा MOS का निर्माण $-H_2^+$ आयन (Formation of MO's from linear combination of atomic orbitals)

आण्विक कक्षक तरंग फलन ज्ञात करने के लिये सर्वाधिक प्रचलित सन्निकटन विधि (approximation method) यह है कि ऊपर वर्णित मापदण्डों को ध्यान में रखते हुए परमाण्वीय कक्षकों के तरंग फलनो का रेखीय संयोग कराया जाता है । इस विधि को संक्षिप्त में LACO यानी परमाणु कक्षकों के तरंग फलनों का रेखीय संयोग (Linear combination of Atomic orbital) कहते हैं । इस विधि को समझने के लिए हाइड्रोजन आण्विक आयन (H_2^+) का उदाहरण लेते हैं।

H_2^+ आयन में दो हाइड्रोजन परमाणु तथा एक इलेक्ट्रॉन हैं । दो हाइड्रोजन परमाणु माना कि H_A तथा H_B है, जो कि R दूरी पर स्थित हैं । एक इलेक्ट्रॉन दोनों हाइड्रोजन नाभिकों के प्रभाव क्षेत्र में आण्विक कक्षक में गति कर रहा है । इसे नीचे चित्र 4.। में दर्शाया गया है । इलेक्ट्रॉन चूँकि आणविक कक्ष में गतिमान है, अत: किसी क्षण वह नाभिक H_A के अत्यधिक निकट होगा तो किसी क्षण में H_B नाभिक के ज्यादा सन्निकट होगा । जब इलेक्ट्रॉन H_A के अत्यधिक नजदीक होगा तो H_B का प्रभाव नगण्य होगा और तब इलेक्ट्रॉन का तरंग ψ_A होगा जैसा कि H_A के परमाणु कक्षक के लिये होगा । इसी प्रकार जब इलेक्ट्रॉन H_B के अत्यधिक नजदीक होगा, तब इसका तरंग फलन ψ_B वैसा ही होगा



चित्र 4.1 आण्विक कक्षक

जैसा कि (Contd) H_B परमाणु कक्षक में होगा । अत: दो परमाणु कक्षक तरंग फलन ψ_A तथा ψ_B है और इनका रेखीय संयोग करने पर अणु कक्षक तरंग फलन प्राप्त होगा अर्थात

$$\psi_{M.O} = C_1\psi_A + C_2\psi_B \qquad \text{................................ (4.1)}$$

यह $\psi_{M.O.}$ अणु कक्षक का तरंग फलन है तथा ψ_A और ψ_B परमाणु कक्षक तरंग फलन हैं । बनने वाले अणु कक्षकों की संख्या उतनी ही होगी, जितने परमाण्वीय कक्षक संयोग में भाग ले रहें हैं ।

C_1 तथा C_2 क्रमश: ψ_A एवं ψ_B तरंग फलनों के गुणांक हैं। जो यह प्रदर्शित करते हैं कि $\psi_{M.O.}$ बनने में ψ_A और ψ_B का योगदान (Contribution) कितना है ? C_1 तथा C_2 गुणांकों का मान क्वांटम यांत्रिकी सिद्धान्तों का उपयोग कर ज्ञात किया जाता है ।

हम जानते है कि $\psi_{M.O.}$ तरंग फलन अणु के लिए श्रोंडिगर समीकरण का स्वीकृत हल तभी होगा, जब यह प्रसामान्यीकृत हो । अत: प्रसामान्यीकरण की शर्त लागू करने पर -

$$\int \psi^2_{M.O.} d\tau = 1$$

समीकण (4.1) से $\psi_{M.O.}$ का मान रखने पर,

$$\int \left(C_1\psi_A + C_2\psi_B\right)^2 d\tau = 1$$

या $\int C_1^2\psi_A^2 d\tau + \int C_2^2\psi_B^2 bt + \int 2C_1C_2\psi_A\psi_B d\tau = 1$

या $C_1^2 \int \psi_A^2 d\tau + C_2^2 \int \psi_B^2 b\tau + 2C_1C_2 \int \psi_A\psi_B d\tau = 1$ ....(4.2)

यहां चूँकि परमाण्वीय कक्षक तरंग फलन ψ_A तथा ψ_B भी प्रसामान्यीकृत ही हैं, अत: $\int \psi_A^2 d\tau = 1$ तथा $\int \psi_B^2 d\tau = 1$ होगा । अत: समीकरण (4.2) में उपरोक्त मान रखने पर

$$C_1^2,1 + C_2^2.1 + 2C_1C_2 \int \psi_A \int \psi_B d\tau = 1$$

या $C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2S_{AB} = 1$ .... (4.3)

यहां S अतिव्यापन समाकलन (overlap integral) है, जिसका मान हैं $S_{AB} = \int \psi_A\psi_B d\tau$

शून्य अतिव्यापन सन्निकटन (Approximation) के लिए यदि हम S = 0 रखे तो समीकरण (4.3) से

$$C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2X\,0 = 1$$

या $c_1^2 + c_2^2 = 1$ ....(4.4)

अब यहां H_2^+ के उदाहरण में चूंकि दोनों परमाणु समान है (दोनों समान नाभिक H_A और H_B) । इसलिए दोनों के तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B का अणुकक्षक तरंग फलन $\psi_{M.O.}$ निर्माण में योगदान भी बराबर होगा । अत: हम कह सकते है कि -

$c_1^2 = c_2^2$ ....(4.5)

(तरंग फलनों का योगदान उनके गुणांकों के वर्ग के समानुपाती होता है)

अब समीकरण (4.4) और (4.5) से -

$c_1^2 + c_2^2 = 1$

या $2c_1^2 = 1$

या $c_1^2 = \frac{1}{2}$ या $C_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}$

इसी प्रकार $C_1 = \pm\sqrt{\frac{1}{2}}$ ....(4.6)

अतः C_1 तथा C_2 के मानो के लिए हमें दो समूह प्राप्त होते है

अर्थात् $+\frac{1}{\sqrt{2}}, +\frac{1}{\sqrt{2}}+$ और $+\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}$

C_1 तथा C_2 के दो रेखीय संयोग संभाव्य होंगें । एक में C_1 तथा C_2 के मान $+\frac{1}{\sqrt{2}}$ और $+\frac{1}{\sqrt{2}}$ तथा दूसरे मे $+\frac{1}{\sqrt{2}}$ और $-\frac{1}{\sqrt{2}}$ रखने पर -

$$\psi_{MO} = +\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_B$$

$$\psi_{MO}^{(+)} = +\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A(\psi_A + \psi_B) \qquad \text{.......................................(4.7)}$$

तथा $$\psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_B$$

$$\psi_{MO}^{(-)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A - \psi_B) \qquad \text{... ... ... (4.8)}$$

समीकरण (4.7) और (4.8) अणु कक्षक तरंग फलन को सही रुप में प्रकट करते हैं जिनका निर्माण LCAO-MO विधि द्वारा H_2^+ के लिए किया गया है । यहां समीकरण (4.7) द्वारा अभिव्यक्त तरंग फलन $\psi_{MO}^{(+)}$ को बंधी आण्विक कक्षक (Bonding molecular orbital BMO) तरंग फलन तथा $\psi_{MO}^{(-)}$ को प्रति बंधी आण्विक कक्षक (Antibonding molecular orbital ABMO) तरंग फलन कहा जाता है क्यौंकि BMO तरंग फलन की ऊर्जा परमाणु कक्षक की ऊर्जा से कम होती है, तथा AMBO की ऊर्जा परमाणु कक्षक की ऊर्जा से अधिक होती है । इन तरंग फलनों की ऊर्जा की गणना आगे की जा रही है ।

बोध प्रश्न

3. LCAO-MO विधि द्वारा H_2^+ के लिए प्राप्त परिणाम लिखिए |

4.4 तरंग फलनों से ऊर्जा स्तरों की ऊर्जा का परिकलन (Calculation of energy of energy levels from wave functions)

तरंग फलनों से ऊर्जा ज्ञात करने के लिए संकारक रुप में श्रोडिगंर समीकरण लिखने पर

$$H\psi = E\psi \qquad \text{... ... ... (4.9)}$$

दोनों तरफ से ψ^* गुणाकर पूरे दिक् के लिए समाकलन करने पर -

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^*\hat{H}\psi\, d\tau = E\int_{-\infty}^{+\infty}\psi^* E\psi\, d\tau \qquad \text{... ... ... (4.10)}$$

चूकि E एक स्थिरांक है, अतः समीकरण (4.10) से-

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \widehat{H} \psi \, d\tau = E \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, d\tau$$

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \widehat{H} \psi \, d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, d\tau} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4.11)$$

यदि ψ एक वास्तविक फलन (real fumetion) है तो समीकरण (4.11) को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं-

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \widehat{H} \psi}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau} \quad \text{---------------------------}(4.12)$$

जहां $\widehat{H}$ हैमिल्टोनियन संकारक है, जिसका मान निम्न है -

$$\widehat{H} = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad \text{---------------------------}(4.13)$$

जहां $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial \times^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

अतः किसी निकाय (परमाणु, अणु, या आयन) की ऊर्जा E ज्ञात करने के लिए $\widehat{H}$ के व्यंजक (4.13) में निकाय की स्थितिज ऊर्जा का मान रखा जाता है तब निकाय का सही तरंग फलन ψ ज्ञात करते हैं । यह सही तरंग फलन वस्तुतः निकाय के लिए श्रोडिंगर समीकरण का स्वीकृत हल होता है । ψ ज्ञात होने पर समीकरण (4.12) की सहायता से ऊर्जा E की गणना की जा सकती है । उदाहरण के लिए पुनः H_2^+ आयन को ही लेते हैं । इसकी ऊर्जा गणना के लिए समीकरण (4.12) से-

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \widehat{H} \psi \, d\tau \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau$$

इसमें से $\psi_{M.O.}$ मान समीकरण (4.1) से रखने पर

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left(C_1\psi_A + C_2\psi_B\right) \widehat{H} \left(C_1\psi_A + C_2\psi_B\right) d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \left(C_1\psi_A + C_2\psi_B\right)^2 d\tau}$$

या $E = \dfrac{C_1^2 \int \psi_A H \psi_A d\tau + 2C_1C_2 \int \psi_A H \psi_B d\tau + C_2^2 \int \psi_B H \psi_B d\tau}{C_1^2 \int \psi_A^2 d\tau + 2C_1C_2 \int \psi_A \psi_B d\tau + C_2^2 \int \psi_B^2 d\tau}$

या $E = \frac{C_1^2 H_{AA} + 2C_1C_2H_{AB} + C_2^2 H_{BB}}{C_1^2 S_{AA} + 2C_1C_2S_{AB} + C_2^2 S_{BB}}$ --------------------------- (4.15)

जहां $H_{AB} = \int \psi_A \widehat{H} \psi_B d\tau$ है, जिसे अनुनाद समाकलक (resonace integral) कहते हैं।

जब A = B हो तो $H_{AA} = H_{BB}$ होगा $= \int \psi_A \widehat{H} \psi_A d\tau$, इसे कूलाम समाकलक (coulomb integral) कहते है । तथा $S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau$ है, यह अतिव्यापन समाकलन है और $S_{AA} = S_{BB} = 1$ है ।

C_1 और C_2 गुणांकों को ज्ञात करने के लिए इन गुणांकों के सापेक्ष E को न्यूनतम रखना होगा अर्थात्

$\frac{\partial E}{\partial C_1} = 0$ तथा $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ की शर्त लागू करनी होगी ।

जब E के लिए समीकरण (4.15) को C_1 के सापेक्ष आंशिक अवकलन किया जाए और उसे शून्य के बराबर रखा जाता है तो निम्न समीकरण प्राप्त होता है -

$$C_1H_{AA} + C_2H_{AB} = E\left(C_1S_{AA} + C_2S_{AB}\right)$$

या $$C_1\left(H_{AA} - ES_{AA}\right) + C_2\left(H_{AB} - ES_{AB}\right) = 0 \quad \text{..........................(4.16)}$$

इसी प्रकार जब E को C_2 के सापेक्ष न्यूनतम करने यानि $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ करने पर निम्न समीकरण प्राप्त होगा -

$$C_1\left(H_{BA} - ES_{AB}\right) + C_2\left(H_{BB} - ES_{BB}\right) = 0 \quad \text{..................................(4.17)}$$

समीकरण (4.16) और (4.17) को दीर्घकालिक समीकरण (secular equation) कहते हैं । इनको हल करने के लिए C_1 तथा C_2 की सारणिक (determinants) का मान शून्य होना चाहिए अर्थात्-

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{AB} & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{.................................. (4.18)}$$

चूंकि $S_{AA} = S_{BB} = 1$ अत: (4.18) से -

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{BA} - ES_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$

इस सारणिक को हल करने पर,

$$\left(H_{AA} - E\right) \times \left(H_{BB} - E\right) - \left(H_{BA} - ES_{BA}\right) \times \left(H_{AB} - ES_{AB}\right) = 0$$

या $$\left(H_{AA} - E\right)^2 = \left(H_{BB} - ES\right)^2$$

चूंकि $H_{AA} = H_{BB}$ तथा $S_{AB} = S_{BA} = S$ है ।

या $$\left(H_{AA} - E\right) = \pm\left(H_{BA} - ES\right)$$

यदि हम (-) ऋणात्मक चिन्ह लें तो -

$$H_{AA} - E = -H_{BA} + ES$$

या $$E(1+S) = H_{AA} + H_{BA}$$

या $$E_{(+)} = \frac{H_{AA} + H_{BA}}{1+S} \quad \text{..................................(4.19)}$$

यदि हम (+) धनात्मक चिन्ह ले तो

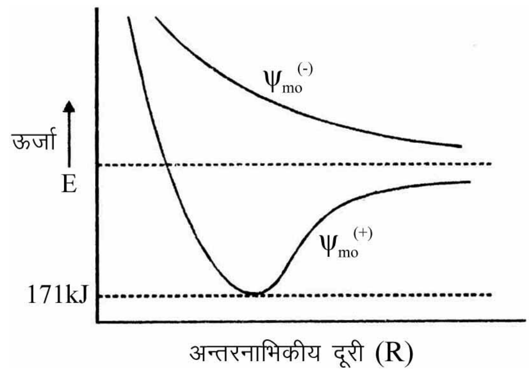
$$H_{AA} - E = H_{BA} - ES$$

या $$E(1+S) = H_{AA} - H_{BA}$$

या $$\boxed{E_{(-)} = \frac{H_{AA} - H_{BA}}{1-S}} \quad \text{....................................(4.20)}$$

समीकरण (4.19) और (4.20) में व्यक्त ऊर्जाऐं आण्विक कक्षकों की ऊर्जाऐं है । समीकरण, (4.19) BMO अणु कक्षक तरंग फलन की ऊर्जा है तथा समीकरण (4.20) में अभिव्यक्त ऊर्जा, ABMO तरंग फलन की है । यहाँ H_{AA} तथा H_{BA} का मान सदैव ऋणात्मक होता है । अत: बंधी अणु कक्षक (Bonding molecular orbital) की ऊर्जा कम तथा विपरीत बंधी अणु कक्षक ABMO की ऊर्जा अधिक होगी । अत: समीकरण (4.19) द्वारा प्रदर्शित ऊर्जा $\psi_{mo}^{(+)}$ की तथा समीकरण (4.20) द्वारा अभिव्यक्त ऊर्जा $\psi_{mo}^{(-)}$ की है । समीकरण (4.7) एवं (4.8) में अभिव्यक्त आण्विक कक्षक तरंग फलनों का उपयोग कर H_2^+ के लिए E_+ तथा E_- की गणना समीकरण (4.19) तथा (4.20) से की जा सकती है ।

विभिन्न अन्तरनाभिकीय दूरी के लिए इन ऊर्जाओं का परिकलन करने तथा ऊर्जा और R के बीच आलेख खींचने पर निम्नलिखित स्थितिज ऊर्जा वक्र प्राप्त होते हैं ।



H_2^+ के लिए $\psi_{mo}^{(+)}$ वक्र का न्यूनतम 171 किलों जूल प्रतिमोल पर प्राप्त होता है तथा अन्तरनाभिकीय दूरी का मान 132 पिकोमीटर प्राप्त होता है । प्रायोगिक रूप से ज्ञात ऊर्जा 265 किलो जूल तथा अन्तरनाभिकीय दूरी 106 पिकोमीटर है । अत: क्वांटम यांत्रिकी द्वारा परिकलित और प्रायोगिक रूप से ज्ञात मानों में काफी अन्तर हैं, अत: तरंग फलन में और सुधार की संभावना दिखाई देती है । जितना तरंग फलन वास्तविकता के सन्निकट होगा, उतना ही ऊर्जा के सही मान प्राप्त हो सकेंगे ।

बोध प्रश्न

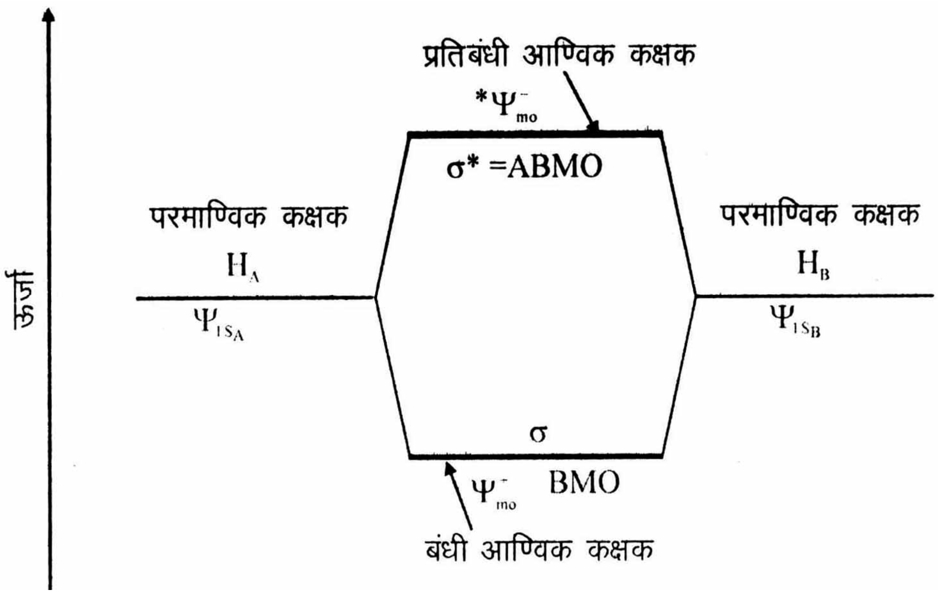
4. दीर्घकालिक समीकरण लिखिए |

----

5. दीर्घकालिक समीकरण को हल करने के लिए C_1 एवं C_2 सारणिक मान कितने होने चाहिए ?

4.5 बंधी तथा प्रतिबंधी आण्विक कक्षकों का भौतिक स्वरूप (Physical picture of bonding and antibonding wave function)

जैसा कि पूर्व में H_2^+ के लिए विवेचन किया गया है कि दो परमाण्वीय कक्षकों ψ_A तथा ψ_B के रेखीय संयोग से दो आण्विक कक्षक $\psi_{mo}^{(+)}$ तथा $\psi_{mo}^{(-)}$ निर्मित होते हैं तथा इनकी ऊर्जाऐं E_+ तथा E_- समीकरण (4.19) तथा (4.20) से अभिव्यक्त की जाती है । इसमें 8 ऊर्जा का मान संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से कम होता है, अतः $\psi_{mo}^{(+)} = \left(\psi_A + \psi_B\right)$, जिसकी ऊर्जा E_+ है, को बंधी आण्विक कक्षक तथा $\psi_{mo}^{(-)} = (\psi_A - \psi_B)$ जिनकी ऊर्जा E_- है, को प्रति आण्विक कक्षक कहते है क्योंकि इनकी ऊर्जा संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है । बंधी आण्विक कक्षक बनने से जितनी ऊर्जा में कमी आती है, लगभग उतनी ही ऊर्जा में वृद्धि प्रतिबंधी आण्विक कक्षक बनने से होती है । अतः आण्विक कक्षक सिद्धान्त में बंधी एवं प्रति बंधी आण्विक कक्षकों का भौतिक चित्र नीचे दर्शाया गया है (H_2^+ के लिए) ।



एक महत्त्वपूर्ण परिणाम, जो समीकरण (4.7) व (4.8) में व्यक्त अणु कक्षक तरंग फलनों ψ^2 ज्ञात करते हैं जो

$$\psi^2{}_{m.o}{}^{(+)} = \frac{1}{2}\left(\psi_A{}^2 + \psi_B{}^2 + 2\psi_A\psi_B\right) \quad \text{.............(4.21)}$$

तथा $\psi_{m.o}{}^{(-)} = \frac{1}{2}(\psi_A{}^2 - \psi_B{}^2 - 2\psi_A\psi_B)$ .... (4.22)

हम जानते हैं कि ψ^2 इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता को प्रदर्शित करता हैं, अत: समीकरण (4.21) में $\psi^2{}_{m.o}{}^{(+)}$ का मान $\frac{1}{2}\left(\psi_A{}^2+\psi_B{}^2\right)$ से अधिक है क्योंकि इसमें एक पद, $2\psi_A\psi_B$ अधिक है। जबकि $\psi^2{}_{m.o}{}^{(-)}$ का मान $\frac{1}{2}\left(\psi_A{}^2+\psi_B{}^2\right)$ से कम है क्योंकि इसमें ऋणात्मक $2\psi_A\psi_B$ पद उपस्थित है। यह स्पष्ट करता है कि बंधी आण्विक कक्षक निर्माण में नाभिकों के बीच में इलेक्ट्रॉन में पाए जाने की प्रायिकता अधिक हो जाती है तथा प्रतिबंधी आण्विक कक्षक निर्माण में नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता कम हो जाती है। अधिक प्रायिकता वाली स्थिति में दोनों नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व का आधिक्य होने से दोनों नाभिकों के बीच आकर्षण बल ज्यादा होगा और इसके परिणामस्वरूप बंधी आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम हो जाती है।

आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने के नियम वही रहते हैं, जो परमाण्वीय कक्षकों के लिए मान्य है, जैसे $H_2{}^+$ अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा -

$$\left(\psi_{mo}^{(+)}\right)^2\left(\psi^{*(-)}_{mo}\right)^2\equiv\left(\sigma_{ls}\right)^2\left(\sigma_{ls}^*\right)^0$$

तथा $H_2{}^+$ का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास होगा $\left(\psi_{mo}^{(+)}\right)^1\left(\psi^{*(-)}_{mo}\right)^0\equiv\left(\sigma_{ls}\right)^1\left(\sigma_{ls}^*\right)^0$

अर्थात् कम ऊर्जा वाले आण्विक कक्षक पहले तथा अधिक ऊर्जा के बाद में भरे जाते है। प्रत्येक आण्विक कक्षक में अधिकतम दो ही इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते हैं।

बोध प्रश्न

6. $\psi_{mo}^{(+)}=\left(\psi_A+\psi_B\right)$ तथा $\psi_{mo}^{-}=\left(\psi_A-\psi_B\right)$ क्रमश: किन्हें दर्शाते हैं ?

----

7. ψ^2 किसे प्रदर्शित करता है ?

----

8. प्रत्येक अणु कक्षक में अधिकतम कितने इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते हैं ?

4.6 सारांश (Summary)

- आण्विक कक्षक सिद्धान्त के अनुसार सरल सहसंयोजक बंध दो e^- से मिलकर बना होता है, जिसे एक इलेक्ट्रॉन आण्विक कक्षक द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।
- आण्विक कक्षकों का निर्माण परमाण्वीय कक्षकों के रेखीय संयुग्मन द्वारा निर्धारित मापदण्डों के अनुसार होता है।
- बंधी आण्विक कक्षक की ऊर्जा परमाणु कक्षक की ऊर्जा से कम होती है जबकि प्रतिबंधी आण्विक कक्षक की ऊर्जा अधिक होती है।
- बंधी आण्विक कक्षक निर्माण से नाभिकों के बीच में इलेक्ट्रॉन के पाए जाने की प्रायिकता अधिक एवं प्रतिबंधी आण्विक कक्षक में कम हो जाती है।

- कम ऊर्जा वाले आण्विक कक्षक पहले भरे जाते हैं एवं अधिक ऊर्जा वाले कक्षक बाद में प्रत्येक आण्विक कक्षक में अधिकतम दो ही इलेक्ट्रॉन भरे जा सकते हैं ।

4.7 शब्दावली (Glossary)

सन्निकट विधि	Approximation method
एककेन्द्री	Monocentric
बहु केन्द्री	Polycentric
आण्वीय कक्षक	Molecular orbital
परमाण्वीय कक्षक	Atomic orbital
वास्तविक फलन	Real function
सममिति	Symmetry
अतिव्यापन	Overlap
सारणिक	Determinant

4.8 संदर्भ गन्थ (References)

1. Physical chemistry – P.C. Rakhit
2. Physical chemistry – Tuli and Madan
3. Physical chemistry – Puri, Sharma and Pathania
4. Physical chemistry (Hindi Edition) – Ameta & Others

4.9 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test questions)

1. बहु केन्द्रीय
2. परमाण्वीय कक्षकों की ऊर्जा एवं सममिति समान होनी चाहिए ।
3. $\psi_{mo}^{(+)} = +\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A + \psi_B)$ एवं $\psi_{mo}^{(-)} = +\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A - \psi_B)$
4. $C_1(H_{AA} - ES_{AA}) + C_2(H_{AB} - ES_{AB}) = 0$ एवं
   $C_1(H_{BA} - ES_{AB}) + C_2(H_{BB} - ES_{BB}) = 0$
5. शून्य
6. बंधी आण्विक कक्षक एवं प्रतिबंधी आण्विक कक्षक
7. इलेक्ट्रॉन पाए जाने की प्रायिकता को
8. दो इलेक्ट्रॉन

4.10 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. अणु कक्षक सिद्धान्त के मौलिक विचार क्या है ?
2. 2 परमाण्वीय कक्षक और आण्विक कक्षक में क्या अन्तर है ?
3. LCAO से क्या अभिप्राय है ?

4. बंधी और प्रतिबंधी अणु कक्षक किसे कहते हैं ?
5. H_2 तथा H_2^+ में कौन अधिक स्थायी है और क्यों ?
6. H_2^+ आयन के लिए आण्विक कक्षक तरंग फलन लिखिए ।
7. तरंग फलन से ऊर्जा का परिकलन किस प्रकार किया जा सकता है ?
8. A.O. से M.O.निर्माण में कौन-कौन से मापदण्ड प्रयुक्त होते हैं?
9. बंधी तथा प्रतिबंधी आण्विक कक्षक तरंग फलनों. से इलेक्ट्रॉन दूरी के परिवर्तन से ψ_{MO} की ऊर्जा में क्या परिवर्तन आता है ?

इकाई 5

क्वान्टम यान्त्रिकी (भाग - V)
Quantum Mechanics (Part-V)

इकाई की रूपरेखा

5.0 उद्देश्य

5.1 प्रस्तावना

5.2 σ, σ, π एंव π^* कक्षक की अवधारणा और उनके लक्षण

5.3 संकरित कक्षक : sp, sp^2, sp^3

5.4 विभिन्न संकरित कक्षकों में परमाण्वीय कक्षकों के गुणाकों का परिकलन

5.5 H_2 के लिये संयोजी -बंध मॉडल की प्रस्तावना

5.6 $V.B$ और $M.O$ मॉडल की तुलना

5.7 सारांश

5.8 शब्दावली

5.9 संदर्भ ग्रंथ

5.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

5.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

5.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पायेंगें -

- σ, σ^*, π एवं π^* कक्षक का संक्षिप्त परिचय
- σ एंव π अणु कक्षकों के लक्षण
- संकरित कक्षकों के निर्माण की प्रक्रिया
- sp, sp^2 एवं sp^3 संकरण
- विभिन्न संकरित कक्षकों में परमाण्वीय कक्षकों के गुणांकों का परिकलन
- H_2 का संयोजी -बंध मॉडल
- $V.B$ एवं $M.O$ मॉडल में अन्तर

5.1 प्रस्तावना (Introduction)

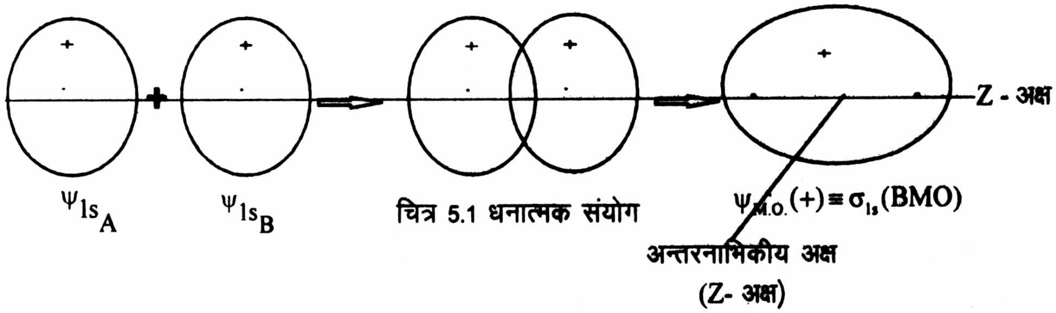
अणु कक्षक सिद्धांत में हम पढ चुके है कि LCAO विधि द्वारा अणु कक्षकों का निर्माण होता है तथा वे ही परमाणु कक्षक संयोग कर आण्विक कक्षक बनाते है, जिसकी ऊर्जाए लगभग समान तथा सममिति पूर्णत: समान हो । अब इन आण्विक कक्षकों को आकृति और सममिति के आधार पर वर्गीकृत (Classified) किया जा सकता है । इनकी आकृति और सममिति के ज्ञान से रासायनिक बंध बनने की प्रक्रिया को समझना सरल हो जाता है । साथ ही संकरित कक्षकों के क्वांटम यांत्रिकी विवरण से अणुओं की ज्यामिति तथा अणुओं में बंध कोण (bond angle) की जानकारी प्राप्त होती है ।

अत: इस अध्याय में विभिन्न आण्विक कक्षकों की आकृति, संकरित कक्षकों का उदाहरण सहित निरूपण तथा VBT एव MOT का तुलनात्मक अध्ययन प्रस्तुत किया जा रहा है ।

5.2 $\sigma, \sigma^*, \pi, \pi^*$ कक्षक अवधारणा और उनके लक्षण Concept of $\sigma, \sigma^*, \pi, \pi^*$ orbitals and their characteristics)

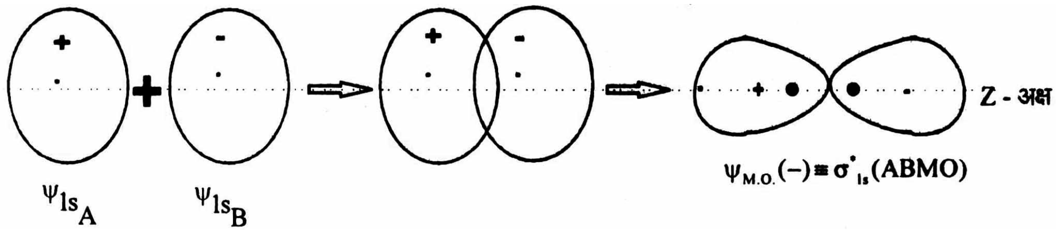
हम जानते हैं कि जब दो परमाण्वीय कक्षक, जिनकी ऊर्जा लगभग समान तथा सममिति समान हो, संयोग कर दो आण्विक कक्षकों का निर्माण करते है, जिसमें एक आण्विक कक्षक की ऊर्जा परमाणु कक्षको की ऊर्जा से कम होती है, उसे बंधी अणु कक्षक (BMO) तथा जिस आण्विक कक्षक की ऊर्जा परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है, उसे प्रति बंधी आणविक कक्षक (ABMO) कहते है ।

परमाण्वीय कक्षकों का संयोग (अतिव्यापन) दो प्रकार से संभव है । एक तो संयोग करने वाले परमाण्वीय कक्षकों का अतिव्यापन अन्तरनाभिकीय अक्ष (Z - अक्ष) के साथ (along the internuclear axis) हो तथा दूसरा कक्षकों का अतिव्यापन Z - अक्ष के लम्बवत् हो, इसे पार्श्व अतिव्यापन (संयोग) (lateral overlap) कहते है । अन्तर नाभिकीय अक्ष के साथ संलग्न कक्षकों के संयोग से σ (सिगमा) आणविक कक्षक का निर्माण होता है, इसे ही σ बंध कहा जाता है, तथा पार्श्व संयोग से बनने वाला आण्विक कक्षक π, (पाई) आण्विक कक्षक कहलाता है तथा इसे ही π, बंध कहते है । अब हम दो एक जैसे परमाणुओं से बने अणुओं (H_2, O_2, CI_2 आदि) पर विचार करें तो उनमें उपस्थित परमाणु कक्षकों के विभिन्न संयोग को नीचे चित्र में दर्शाया गया है :- σ तथा σ^* आण्विक कक्षक



चित्र 5.1 धनात्मक संयोग

यहाँ एक परमाणु का Is_A कक्षक दूसरे परमाणु के Is_B कक्षक से धनात्मक (योगात्मक) संयोग कर σ_{Is} बंधी आण्विक कक्षक , जिसमें इलेक्ट्रॉन घनत्व नाभिकों के मध्य अधिक आकर्षण के कारण होता है बनाता है । यदि यही संयोग ऋणात्मक (-) हो तो निम्न स्थिति होगी -



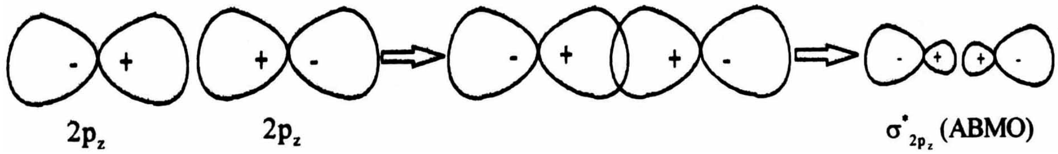
चित्र 5.2 ऋणात्मक संयोग

यहाँ ऋणात्मक संयोग से बनने वाले आण्विक कक्षक में विकर्षण के कारण इलेक्ट्रॉन घनत्व नाभिकों के मध्य नगण्य होता है अत: इस अणुकक्षक को प्रति बंधी σ^* अणु कक्षक कहते है । इसी प्रकार 2s-2s कक्षकों के अक्षीय संयोग से भी σ_{2s} तथा σ^*_{2s} अणु कक्षक बनेंगे ।

यदि एक परमाणु का p_z कक्षक दूसरे परमाणु के p_z कक्षक से संयोग करता है तो भी $\sigma 2p_z$ तथा $\sigma^* 2p_z$ आण्विक कक्षक बनेंगे । इसे नीचे चित्र में दर्शाया गया है- धनात्मक संयोग (समान सममिति वाले कक्षकों का संयोग) से बंधी आण्विक कक्षक निमार्ण :-

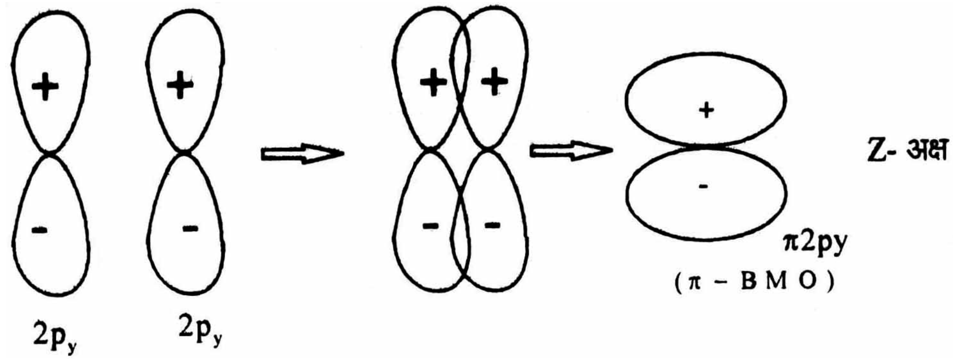
चित्र 5.3 धनात्मक संयोग

ऋणात्मक संयोग (प्रति सममिति वाले कक्षकों के संयोग) से प्रति बंधी अणु कक्षक का निर्माण :-



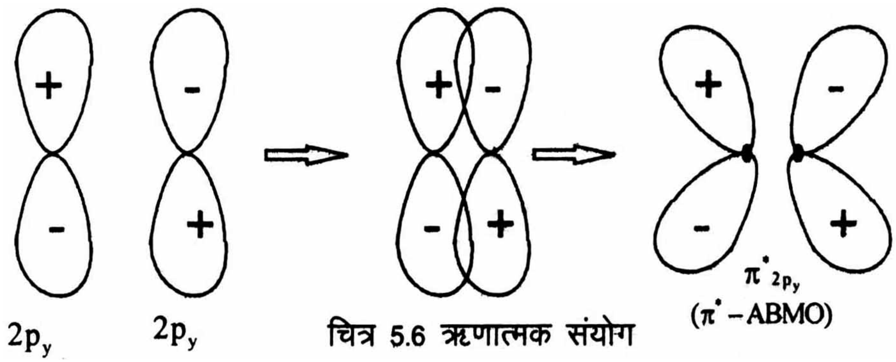
चित्र 5.4 ऋणात्मक संयोग

π तथा π^* आण्विक कक्षक - जब एक परमाणु का p-कक्षक दूसरे परमाणु के p - कक्षक से पार्श्व संयोग (lateral overlap) करता हैं तो बनने वाला अणु कक्षक π कक्षक कहलाता है । यदि पार्श्व संयोग धनात्मक हो तो बंधी π, अणु कक्षक बनता है और यदि ऋणात्मक पार्श्व संयोग हो तो प्रति बंधी π^* अणु कक्षक बनता है, इसे नीचे चित्र में दिखाया जाता है :-



चित्र 5.5 धनात्मक संयोग

तथा ऋणात्मक पार्श्व संयोग होने पर



चित्र 5.6 ऋणात्मक संयोग

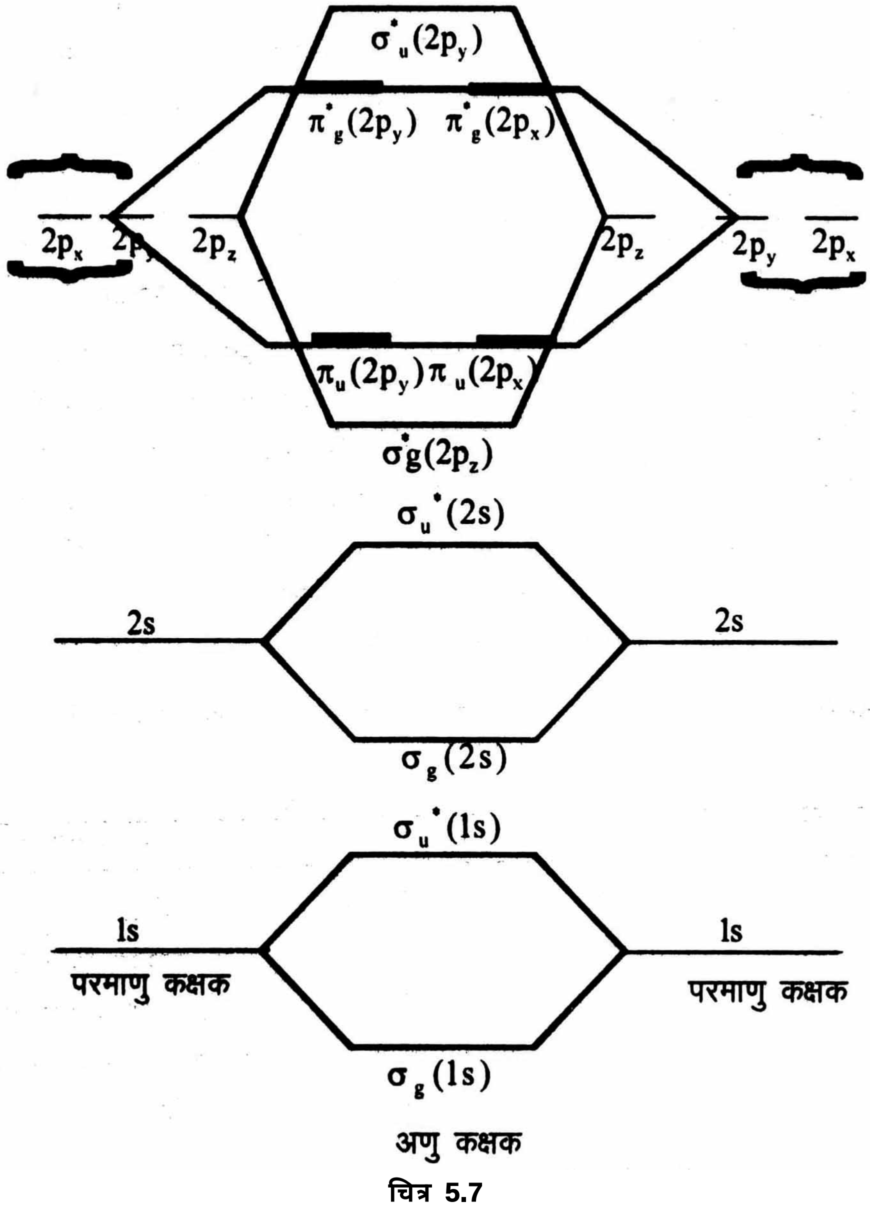
आण्विक कक्षक की सममिति का ज्ञान एक केन्द्र बिन्दु के सापेक्ष किया जाता है। यदि आण्विक कक्षक उस काल्पनिक बिन्दु के सापेक्ष सममित है तो g संकेतांक (gerade= symmetrical) को तथा यदि केन्द्र बिन्दु के सापेक्ष असममित है तो u संकेताक (ungerade = unsymmetrical) को प्रयुक्त करते हैं। हमनें ऊपर चित्र मे देखा है कि बंधी अणु कक्षक $\sigma_{1s}, \sigma_{2s}, \sigma_{2p_z}$ तथा प्रति बंधी $\pi^*_{2p_y}$ तथा $\pi^*_{2p_x}$ आण्विक कक्षक केन्द्र बिन्दु के सापेक्ष सममित है, अत: इन्हें निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं। $\sigma_g(1s), \sigma_g(2s), \sigma_g(2p_z), \pi^*_g(2p_y)$ तथा $\pi^*_g(2p_y)$ । जबकि प्रति बंधी $\sigma^* g_{(1s)}, \sigma^* g_{(2s)}$ और $\sigma^* g_{(2s)}$ तथा बंधी $\pi^* 2p_y$ और $\pi^* 2p_z$ आण्विक कक्षक केन्द्र बिन्दु के सापेक्ष असममित है अत: इन्हें u संकेताक के साथ प्रदर्शित करते है - $\sigma^*_u(1s), \sigma^*_u(2s), \sigma^*_u(2p_z) \pi^*_u(2p_x), \pi^*_u(2p_y)$ आदि।

लक्षण (Characteristics): σ तथा π अणु कक्षकों के मुख्य लक्षणों को नीचे सारणी में वर्णित किया गया है -

σ **- आण्विक कक्षक**	π **- आण्विक कक्षक**
1. अन्तर नाभिकीय अक्ष के साथ परमाणु कक्षकों के संयोग से निर्माण होता है।	1. पार्श्व अतिव्यापन (संयोग)द्वारा इनका निर्माण होता है, अर्थात् अन्तरनाभिकीय अक्ष के लम्बबत् दिशा में परमाणु 2. कक्षकों का संयोग हो कर इनका निर्माण होता है
2. इन आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉन आवेश घनत्व अन्तर नाभिकीय कक्ष के सापेक्ष सममित होता है।	3. इनमे इलेक्ट्रॉन आवेश घनत्व अन्तरा नाभिकीय अक्ष के सापेक्ष असममित होता है।
3. इनके निर्माण में परमाण्वीय कक्षकों के अतिव्यापन की मात्रा अधिक होती है, जिससे बंधी आण्विक कक्षक की ऊर्जा परमाणु कक्षकों की ऊर्जा की तुलना में अधिक कम हो जाती है।	4. इनके निर्माण में चूंकि पार्श्व अतिव्यापन होता है, अत: अतिव्यापन की मात्रा कम होने से बंधी आण्विक कक्षक की ऊर्जा में कम कमी आती है।
4. इनके बंधी आण्विक कक्षक की सममिति g तथा प्रति बंधी अणु कक्षक की सममित u होती है।	5. इनके बंधी आण्विक कक्षक की सममिति u तथा प्रति बंधी अणु कक्षक की सममिति g

	होती है ।

उपरोक्त लक्षणों एवं विवेचन के आधार पर σ, σ^* एवं π, π^* आण्विक कक्षकों की ऊर्जाओं का अनुमान भी आसानी से लगाया जा सकता है । इनका ऊर्जा का क्रम निम्न लिखित है -- $\sigma < \sigma^* < \pi < \pi^*$ इन आण्विक कक्षकों का बढते ऊर्जा क्रम में भौतिक चित्र नीचे दर्शाया गया है-



चित्र 5.7

उपरोक्त वर्णन से यह स्पष्ट हैं कि यदि किसी आण्विक में σ अणु कक्षक (या σ बंध) द्वारा बंध बना है तो उस बंध की ऊर्जा π - बंध की तुलना में अधिक होगी अर्थात् σ बंध, π -बंध की तुलना में अधिक प्रबल होगा ।

बोध प्रश्न

1. परमाण्वीय कक्षकों का अतिव्यापन अन्तर नाभिकीय अक्ष के साथ एवं लम्बवत् होने पर क्रमश: कौन से बंध बनेगे?

----

2. आण्विक कक्षक के काल्पनिक बिन्दु के सापेक्ष सममित एवं असममित होने को किन संकेतों से दर्शाते है?

5.3 संकरित कक्षक (Hybrid Orbitals)

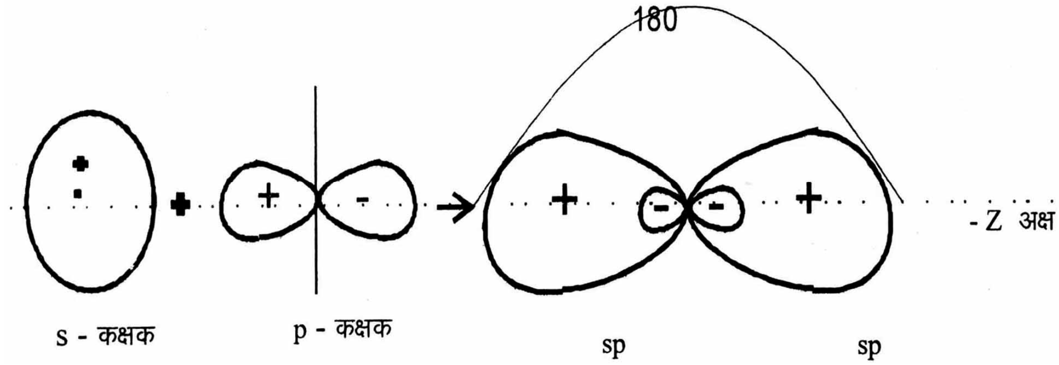
संकरित कक्षको का निर्माण परमाणु में उपस्थित परमाण्वीय कक्षकों के मिश्रण (mixing) से होता है । इसके लगभग समान ऊर्जा और समान सममितति (Symmetry) वाले संकरित कक्षक बनते है । संकरित कक्षकों की अवधारणा पाउलिंग और स्लेटर (Pauling and Slater) ने प्रतिपादित की थी क्योंकि जब कार्बन परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2, 2s^2, 2p_x^{\ 1}, 2p_y^{\ 1}, 2p_z^{\ 0}$ का अवलोकन करने पर ज्ञात होता है कि इसमें दो कक्षक (($2p_x$ तथा $2p_y$) अर्धपूरित है (दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन) । इससे ज्ञात होता है कि कार्बन द्वि-संयोजी होना चाहिए परन्तु लाखों कार्बनिक यौगिकों मे कार्बन की संयोजकता चार है । अत: $2s$ कक्षक के इलेक्ट्रॉन को यदि उत्तेजित अवस्था में लाकर $2p_z$ (रिक्त) कक्षक में लाया जाये तो चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हो जाएंगे जो कि कार्बन की चार संयोजकता को संतुष्ट कर सकते हैं । परन्तु इन चार अर्धपूरित कक्षकों में से तीन $(2p_x, 2p_y, 2p_z)$ एक जैसे है जबकि चौथा कक्षक $(2s)$ अलग प्रकार है अत: यदि दूसरे चार परमाणुओं के साथ कार्बन चार बंध बनाए तो तीन बंधो की लम्बाई व ऊर्जा चौथे बंध की लम्बाई व ऊर्जा से भिन्न होगी । परन्तु कार्बन यौगिकों में पाया गया है कि चारो सहसंयोजक बंध समान लम्बाई एवं ऊर्जा के होते है । अत: यह अवधारणा प्रतिपादित की गई कि चारो कक्षकों $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ को मिश्रित किया जाए अर्थात् ऊर्जाओं का पुनर्वितरण करने पर चार नए कक्षक प्राप्त होंगे जिनकी ऊर्जा एवं आकार समान होंगे, इस प्रक्रिया को ही संकरण (Hybridization) कहते हैं । अत: संकरण को निम्नलिखित शब्दों में 'पारिभाषित किया जा सकता है -

संकरण मिश्रण की वह प्रक्रिया है, जिसमें कि एक ही परमाणु के कुछ भिन्न ऊर्जा और आकार वाले परमाणु कक्षक भाग लेते है, जिससे इन कक्षकों की ऊर्जाओं का पुनर्वितरण हो जाता है । इस प्रक्रिया के परिणाम स्वरूप उतने ही नए कक्षक बनते है । जितने मिश्रण में भाग लेते है तथा इनकी ऊर्जाए और आकार समान होते है । इन्हें ही संकरित (Hybridiged) कक्षक बनेंगे, जिनकी ऊर्जा समान होगी । इन्हें sp संकरित कक्षक कहते हैं । उदाहरण के लिए यदि किसी परमाणु में एक s - कक्षक तथा एक p - कक्षक का संकरण होते है तो दो sp संकरित कक्षक कहते है । यदि एक s - कक्षक और दो p - कक्षक मिश्रण प्रक्रिया (ऊर्जा का पुनर्वितरण) में भाग लेते है तो तीन sp^2 संकरित कक्षक बनेंगें जिनकी ऊर्जा और आकार समान होगे । यदि एक s - कक्षक और तीन p - कक्षक मिश्रित होते है तो चार sp^3 संकरित कक्षक बनेगें जिनकी ऊर्जा और आकार समान होंगें ।

संकरित कक्षको का आकार p - कक्षक जैसा होता है परन्तु इसमें एक पालि (Lobe) का आकार बहु त बडा तथा दूसरी पालि का बहु त छोटा होता है जो प्रति दिशा में विन्यस्त रहता है । संकरित कक्षक की पालि का आकार बडा होने तथा अधिक दिशात्मक होने के कारण दूसरे परमाणु के कक्षक के साथ अतिव्यापन अधिक मात्रा में होता है । इससे असंकरित कक्षकों से अतिव्यापन की तुलना में संकरित कक्षकों के साथ अतिव्यापन से बने सहसंयोजक बंध अधिक प्रबल बंध होते हैं ।

sp - संकरण -

किसी परमाणु में एक s - कक्षक तथा एक p - कक्षक मिश्रित होकर समान ऊर्जा और आकार के दो sp - संकरित कक्षक बनाते है से नीचे चित्र में दर्शाया गया है -

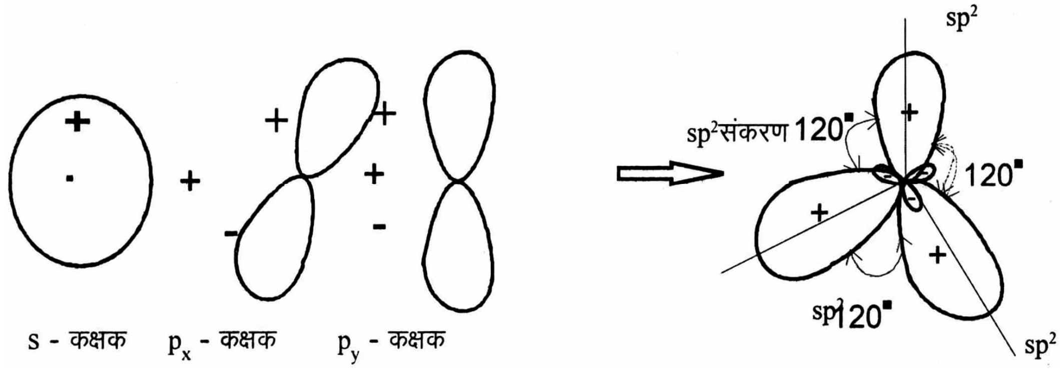


चित्र 5.8 sp - संकरण

यहाँ दो sp^2 संकरित कक्षक बन रहे हैं और दिक् (space) में इनके बीच न्यूनतम प्रतिकर्षण हो इसके लिए इन दोनो के मध्य 180^0 का कोण होगा तथा से p_z - अक्ष की दिशा में अविन्यस्त होंगे । sp - संकरित कक्षक में आधा आदेश घनत्व s - कक्षक का तथा आधा p - कक्षक का होगा । sp - संकरण को रेखीय संकरण भी कहते है । इस संकरण से बनने वाले अणु की ज्यामिति भी रेखीय (Linear geometry) होगी तथा बंध कोण 180^0 होगा ।

sp^2 **- संकरण** (sp^2 - Hybridization)

जब एक s - कक्षक और दो p - कक्षक मिश्रित होते हैं तो समान ऊर्जा के तीन sp^2 - संकरित कक्षक बनते हैं, इसे नीचे चित्र में दर्शाया गया है -

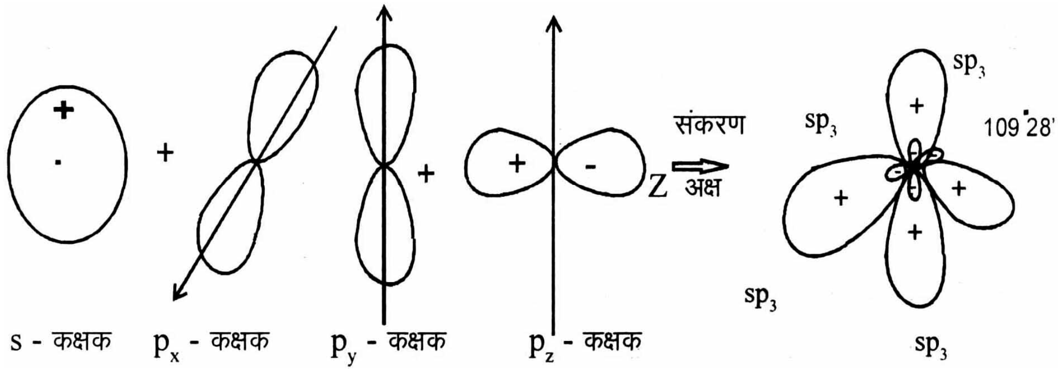


चित्र 5.9 sp^2 - संकरण

यहाँ तीन समान ऊर्जा के sp^2 संकरित कक्षक बन रहे हैं और चूंकि दिक् में इनके बीच न्यूनतम प्रतिकर्षण होना चाहिए, इसलिए इनके बीच कोण 120^0 होगा । sp^2 - संकरित कक्ष में 1 / 3 आवेश घनत्व s- कक्षक तथा 2 / 3 आवेश घनत्व p - कक्षक का होगा । इस संकरण से बनने वाले अणु की ज्यामिति समतल त्रिभुजीय (Trigonal Planner) होगी तथा बंध कोण (bond angle) 120^0 होगा ।

sp^3 - संकरण -

जब एक s - कक्षक तथा तीन p - कक्षक मिश्रित हो कर संकरित कक्षक बनाते हैं तो चार sp^3 संकरित कक्षक बनेगें, इसे नीचे चित्रित किया गया है :-



चित्र 5.10 sp^3 - संकरण (sp^3 -Hybridization)

यहाँ चार समान ऊर्जा के sp^3 -संकरित कक्षक बनते है और चूंकि दिक् में उनके मध्य न्यूनतम आकर्षण रहे इसलिए उनमें बीच कोण $109^0 28'$ होगा | sp^3 - संकरित कक्षक में 1 / 4 इलेक्ट्रॉन आवेश घनत्व s - कक्षक का तथा $3/4$ इलेक्ट्रॉन आवेश घनत्व p - कक्षक का होगा । इस संकरण से बनने वाले अणु की ज्यामिति चतुष्फलकीय होगी तथा बंध कोण $109^0 28'$ होगा ।

संकरण का क्वान्टम यांत्रिकी स्वरूप समझने के लिए निम्नलिखित नियमों का ध्यान रखना चाहिये:-

(1) एक ही परमाणु के परमाण्वीय कक्षकों के रेखीय संयोग से संकरित कक्षक (H.O.) बनते है । अर्थात् संकरित कक्षक का तरंग फलन (Ψ_{uo}) उसी परमाणु के परमाण्वीय कक्षकों के रेखीय संयोग से बनता है ।

$$\psi_1(H.O.) = a_1\psi_s + b_1\psi_{p_x} + c_1\psi_{p_y} + d_1\psi_{p_z}$$

$$\psi_2(H.O.) = a_2\psi_s + b_2\psi_{p_x} + c_2\psi_{p_y} + d_2\psi_{p_z}$$

$$\psi_3(H.O.) = a_3\psi_s + b_3\psi_{p_x} + c_3\psi_{p_y} + d_3\psi_{p_z}$$

आदि । जितने परमाणु कक्षकों का मिश्रण (रेखीय संयोग) होगा, उतने ही संकरित कक्षक बनेगें।

(2) सभी संकरित कक्षक तुल्य (Equivalent) होते है । यह आवश्यक नहीं है कि वे आकृति में भी समान हो । वे एक दूसरे से आकाशीय विन्यास (Space orientation) में भिन्न होते हैं ।

(3) संकरित कक्षक के तरंग फलन प्रसामान्यीकृत होते हैं तथा प्रत्येक संकरित कक्षक के लिए अवयव (component) परमाणु कक्षक के तरंग फलनों के गुणाकों का योग 1 होता है ।

$\int \psi^2{}_1(H.O.)dt = 1, \int \psi_2{}^2(H.O.)dt = 1$ आदि तथा $a_1{}^2 + b_1{}^2 + c_1{}^2 + d_1{}^2 = 1$ आदि ।

$a_2{}^2 + b_2{}^2 + c_2{}^2 + d_2{}^2 = 1$ आदि |

(4) संकरित कक्षक के तरंग फलन एक दूसरे के लम्बकोणीय (orthogonal) होने ही चाहिए अर्थात् $\int \psi_{1HO}, \psi_{2HO} dT = 0$

(5) चूंकि s- कक्षक गोलीय सममित (spherically symmetrical) है, अत: इसका आवेश घनत्व संभव संकरित कक्षकों में बराबर वितरित होगा अर्थात् s.- कक्षक तरंग फलन के गुणांक का वर्ग सभी संकरित कक्षकों के तरंग फलन में समान ही होगा ।

(6) sp^3- संकरण द्‌वारा बनने वाले तीन संकरित कक्षकों में से प्रथम संकरित कक्षक के लिए यह माना जाता है कि इसमें x - अक्ष के साथ आवेश घनत्व अधिकतम होगा । तब इस प्रथम संकरित कक्षक के लिये p_x तथा p_y कक्षकों का कोई योगदान नहीं (नगण्य सा) होगा ।

(7) sp^3- संकरण से बनने वाले चार संकरित कक्षकों में से दूसरा संकरित कक्षक एक तल में माना जाता है । माना कि यह तल xz तल है तो p_y कक्षक का इसमें योगदान नहीं होगा । (नगण्य) सा होगा ।

(8) संकरण के प्रकार के आधार पर अणु की ज्यामिति और बंध कोण की गणना की जा सकती है।

(9) संकरित कक्षक फलन के अवयवी तरंग फलन भी परस्पर लम्बकोणीय होते है, अर्थात् $\int \psi_s \psi_p dx = 0, \int \psi_{p_x} \psi_{p_y} dT = 0$ आदि ।

बोध प्रश्न

3. संकरित कक्षकों की अवधारणा किसने प्रदान की हैं ?

----

4. संकरित कक्षकों की ऊर्जा एवं आकार आपस में किस प्रकार के होते हैं ?

5.4 विभिन्न संकरित कक्षकों में परमाण्वीय कक्षकों के गुणांकों का परिकलन (Calculation of coefficients of atomic orbitals in hybrid orbitals)

संकरित कक्षकों के लिए ऊपर वर्णित क्वांटम यांत्रिकी नियमों का उपयोग कर परमाण्वीय कक्षकों के गुणाकों का परिकलन किया जा सकता है ।

sp - संकरित कक्षक के लिए गुणांकों का परिकलन

इसमे दो संकरित कक्षकों का निर्माण होगा जिनके तरंग फलन निम्नलिखित होगे -

$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{p_z}$ ....(5.1)

$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{p_z}$ ....(5.2)

नियम (5) के अनुसार यहां s- कक्षक का आवेश घनत्व जो कि s- कक्षक के गुणांक के वर्ग के बराबर होता है । दोनों संकरित कक्षकों में बराबर वितरीत होता है अत :

$$a_1^2 = a_2^2 = \frac{1}{2}$$

इसलिए $a_1 = a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ....(5.3)

अब चूंकि $\psi_1(H.O.)$ एक प्रसामान्यीकृत फलन है, अत :

$$\int \psi^2{}_1 d\tau = 1$$

या $\int \left(a_1\psi_s + b\psi_{p_z}\right)^2 d\tau = 1$

या $a_1^2 \int \psi_s{}^2 d\tau + b_1^2 \int (\psi_{p_z}{}^2 d\tau + 2a_1b_1 \int \psi_s \psi_{p_z} d\tau = 1$

या $a_1^2.1 + b_1^2.1 + 2a_1b_1.0 = 1$ (नियम (5.3) और (5.4) से)

या $a_1^2 + b_1^2 = 1$ ....(5.4)

अब चूंकि समीकरण (5.3) से $a_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ है अत: समीकरण (5.4) में a_1 का मान रखने पर

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + b_1^2 = 1$$

या $\frac{1}{2} + b_1^2 = 1$

या $b_1^2 = \frac{1}{2}$

या $b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ ....(5.5)

नियम (5.4) के अनुसार ψ_1 तथा ψ_2 लम्बकोणीय होने चाहिए, अत:

$$\int \psi_1 \psi_2 dT = 0$$

अर्थात् $a_1a_2 + b_1b_2 = 0$ ....(5.6)

समीकरण (5.6) में a_1, a_2 और b_1 का मान समीकरण (5.3) और (5.5) से रखने पर

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right).\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)b_2 = 0$$

या $\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}}b_2 = 0$

या $b_2 = -\frac{1}{2} \times \sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2 \times \sqrt{2}}} \times \sqrt{2} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ ....(5.7)

सभी गुणाकों के मान परिकलित किए जा चुके हैं अत: दोनों sp संकरित कक्षकों के पूर्ण तरंग फलनों के मान निम्नलिखित होगें -

$\psi_1(H.O.) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_s + \psi_{p_z}\right)$ ....(5.8)

और $\psi_1(H.O.) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_s + \psi_{p_z}\right)$ ....(5.9)

sp^2 **- संकरित कक्षक में परमाणवीय कक्षकों के गुणाकॉ का परिकलन-** एक s - कक्षक और दो p - कक्षकों के मिश्रण से बनने वाले तीन sp^2 संकरित कक्षको के लिए तीन तरंग फलन निम्नलिखित होंगे

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_x + c_1\psi_y$$
$$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_x + c_2\psi_y$$
$$\psi_3 = a_3\psi_s + b_3\psi_x + c_3\psi_y$$

चूकि s - कक्षक का आवेश घनत्व तीनों संकरित कक्षकों में समान रूप से वितरित होता है अत:

$$a_1^2 = a_2^2 = a_3^3 = \frac{1}{3}$$

या $a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ ....(5.10)

अब नियम (6) के अनुसार माना कि ψ_1 में x - अक्ष के साथ अधिकतम आवेश घनत्व है तो ψ_1 संकरित कक्षक बनने में s - कक्षक और p - कक्षक का योगदान होगा। p_y - कक्षक का योगदान शून्य होगा अर्थात् $c_1 = 0$, अत: ψ_1 होगा -

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_x + c_1\psi_y$$

$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_x$ ....(5.11)

अब चूंकि ψ_1 एक प्रसामान्यीकृत फलन है अत :

$$\int \psi_1^2 dt = 1$$

या $\int \left(a_1\psi_s b_1\psi_{p_x}\right)^2 dt = 1$

या $a_1^2 + b_1^2 = 1$ ....(5.12)

परन्तु चूंकि समीकरण (5.10) में $a_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ अत :

$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + b_1^2 = 1$$

$$\frac{1}{3} + b_1^2 = 1$$

या $b_1^2 = \frac{2}{3}$

या $b_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$

पुन: ψ_1 तथा ψ_2 और ψ_1 तथा ψ_3 परस्पर लम्बकोणीय होने चाहिए, अत:

$\int \psi_1\psi_2 d\tau = 0$ और $\int \psi_1\psi_3 d\tau = 0$

या $a_1a_2 + b_1b_2 = 0$ और $a_1a_3 + b_1b_3 = 0$

या $a_1a_2 = -b_1b_2$ और $a_1a_3 = -b_1b_3$

या $b_2 = \frac{-a_1a_2}{b_1}$ और $b_3 = \frac{-a_1a_3}{b_1}$

और $b_3 = \frac{-a_1a_3}{b_1}$

या $b_2 = -\frac{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)}{\left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)}$ और $b_3 = -\frac{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)}{\left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)}$

या $b_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$ और $b_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$ ....(5.14)

अब चूंकि ψ_2 एक प्रसामान्यीकृत फलन है अत : -.

$\int \psi_2{}^2 d\tau = 1$

या $\int \left(a_2\psi_s + b_2\psi_{p_x} C_2\psi_{p_y} d\tau\right) = 1$

या $a_2{}^2 + b_2{}^2 + c_2{}^2 = 1$

या $c_2{}^2 = 1 - (a_2{}^2 + b_2{}^2)$

a_2 तथा b_2 का मान रखने पर -

या $c_2{}^2 = 1 - (\frac{1}{3} - \frac{1}{6})$

या $c_2 = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ ....(5.15)

तथा ψ_3 भी प्रसामान्यीकृत फलन हैं अतः

$\int \psi_3{}^2 d\tau = 1$

या $\int \left(a_3\psi_s + b_3\psi_{p_x} c_3\psi_{p_y}\right)^2 d\tau = 1$

या $a_3{}^2 + b_3{}^2 + c_3{}^2 = 1$

या $c_3{}^2 = 1 - (h_3{}^2 + a_3{}^2)$

समीकरण (5.10) और (5.14) से a_3 तथा b_3 का मान रखने पर,

$C_3 = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ ....(5.16)

चूंकि ψ_2 और ψ_3 लम्बकोणीय है अर्थात् $a_2a_3 + b_2b_3 + c_2c_3 = 0$ यह शर्त तभी पूरी हो सकती है जब c_2 और c_3 के मान, जो कि समीकरण (5. 15) और (5.16) से बराबर आए है, उनका चिन्ह प्रति हो ।

अतः यदि हम $c_2 = +\frac{1}{\sqrt{2}}$ लें तो $c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ लेना होगा ।

अतः उपरोक्त सभी गुणांकों के मान संकरित कक्षक तरंग फलनों में रखने पर स्पष्ट तरंग फलन निम्न होगे -

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}\psi_{p_x}}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$$

और

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$$

sp^3-संकरित कक्षक मे AO ' के गुणाकॉ का परिकलन -

एक s- कक्षक तथा तीन p - कक्षकों के मिश्रण से प्राप्त चार sp^3 - कक्षक संकरित कक्षकों के लिए चार तरंग फलन निम्न प्रकार से लिखे जा सकते हैं-

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{p_x} + c_1\psi_{p_y} + d_1\psi_{pz}$$

$$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{p_x} + c_2\psi_{p_y} + d_2\psi_{pz}$$

$$\psi_3 = a_3\psi_s + b_3\psi_{p_x} + c_3\psi_{p_y} + d_3\psi_{pz}$$

$$\psi_4 = a_4\psi_s + b_4\psi_{p_x} + c_4\psi_{p_y} + d_4\psi_{pz}$$

चूंकि s- कक्षक जो कि गोलीय सममित है, का आवेश घनत्व चारों sp^3 संकरित कक्षकों में समान होगा

अतः $a_1^2 = a_2^2 = a_3^3 = a_4^2 = \frac{1}{4}$

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \frac{1}{2} \qquad \text{...........................(5.17)}$$

माना कि ψ_1 तरंगफलन $x-$अक्ष के साथ घनीभूत हैं तो ψ_{p_y} और ψ_{p_z} का इसमें योगदान शून्य $c_1 = 0$ और $d_1 = 0$ का मान होगा ।

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{p_x} + 0\psi_{p_x} + o.\psi_{p_z} = a_1\psi_s + b_1\psi_{p_x}$$

चूंकि ψ_1 एक प्रसामान्यीकृत फलन हैं अत :

$$\int \psi_3^2 d\tau = 1$$

या $\int (a_3\psi_s + b_1\psi_{p_x})^2 d\tau = 1$

या $a_1^2 + b_1^2 = 1$

या $b_1^2 = 1 - a_1^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1 - \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$

(a) का मान (5.17) से रखने पर)

या $b_1 = \sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2}$ ....(5.18)

अब चूंकि ψ_1 तरंग फलन ψ_2, ψ_3 और ψ_4 के साथ लम्बकोणीय होना चाहिए अर्थात्

$\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$

$\int \psi_1 \psi_3 d\tau = 0$ ....(5.19)

$\int \psi_1 \psi_4 d\tau = 0$ ....(5.20)

समीकरण (5.19) से, $a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0$ ....(5.21)

समीकरण (5.20) से, $a_1 a_3 + b_1 b_3 = 0$ ....(5.22)

समीकरण (5.21) से, $a_1 a_4 + b_1 b_4 = 0$ ....(5.23)

समीकरण (5.22) से $b_2 = \frac{-a_1 a_2}{b_1}$ ....(5.25)

समीकरण (5.23) से $b_3 = \frac{-a_1 a_3}{b_1}$ .... (5.26)

समीकरण (5.24) से $b_4 = \frac{-a_1 a_4}{b_1}$ .... (5.27)

परन्तु चूंकि $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \frac{1}{2}$ (समीकरण (5.17 से)

अतः $b_2 = b_3 = b_4 = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} / \frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{1}{4} / \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{1}{\sqrt[2]{3}}$ .... (5.28)

अब माना कि दूसरा संकरित कक्षक $(\psi_2)xz$ तल में विधमान हो तो py का इसमें योगदान शून्य होगा अर्थात्

ψ_2 में $c_2 = 0$ होगा । अत. $c_2 = 0$ .... (5.29)

चूंकि ψ_2 एक प्रसामान्यीकृत तरंग फलन हैं

$\int \psi_2^2 d\tau = 1$

$\int \left(a_2 \psi_s + b_2 \psi_{p_x} + c_2 \psi_{p_y} + d_2 \psi_{p_z} \right) d\tau = 1$

$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 + d_2^2 = 1$

$a_2^2 + b_2^2 + d_2^2 = 1$ (चूंकि $c_2 = 0$ है)

अतः $d_2 = 1\left(a_2^2 + b_2^2\right)$

समीकरण (5.17) और (5.28) से a_2 तथा b_2 का मान रखने पर

$$d_2^2 = 1 - \left\{ \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2\sqrt{3}}\right)^2 \right\}$$

या $d_2^2 = 1 - \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{12}\right)$

या $d_2^2 = 1 - \frac{1}{3}$

या $d_2^2 = \frac{2}{3}$

या $d_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}$ ....(5.30)

चूंकि ψ_2, ψ_3 तथा ψ_4 के साथ अलग अलग रूप से लम्बकोणीय है अतः

$\int \psi_2 \psi_3 d\tau = 0$ या $a_2 a_3 + b_2 b_3 + d_2 d_3 = 0$ .... (5.31)

तथा $\int \psi_2 \psi_4 d\tau = 0 a_2 a_4 = b_2 b_4 + d_2 d_4 = 0$ .... (5.32)

समीकरण (5.31) से $d_3 = -\frac{a_2 a_3 + b_2 b_3}{d_2} = \frac{-\frac{1}{4} + \frac{1}{12}}{\sqrt{2}} = -\frac{1}{\sqrt{6}}$ ....(5.33)

समीकरण (5.32) से $d_4 = -\frac{a_2 a_4 + b_2 b_4}{d_2} = \frac{-\frac{13}{4} + \frac{1}{12}}{\frac{\sqrt{2}}{3}} = -\frac{1}{\sqrt{6}}$ ....(5.34)

अतः $d_3 = 3_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}$............... ....(5.35)

अब पुनः ψ_3 भी एक प्रसामान्यीकृत फलन हैं, इसलिए

$\int \psi_3^2 d\tau = 1$

यानि $a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 + d_3^2 = 1$

या $c_3^2 = 1 - (a_3^2 + b_3^2 ....,)$

$= 1 - \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{12} + \frac{1}{6}\right) = 1 - \left(\frac{6}{12}\right)$

या $c_3^2 = -1 - \frac{1}{2}$

या $c_3^2 = \frac{1}{2}$

या $c_3 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ ....(5.36)

ψ_3 और ψ_4 के बीच लम्बकोणीय की शर्त के अनुसार $a_3 a_4 + b_3 b_4 + c_3 c_4 + d_3 d_4 = 0$
.............(5.37)

साथ ही. ψ_4 भी एक प्रसामान्यीकृत फलन हैं अत :

$\int \psi_4^2 dT = 1$

या $a^2{}_4 + b_4^2 + c_4^2 + d_4^2 = 1$ ....(5.38)

इन दोनो (5.37) एवं (538) की शर्तों के लिए व्यक्त समीकरण तभी संतुष्ट हो सकते हैं जब कि c_4 के लिये ऋणात्मक मान को रखा जाए अर्थात $c_3 = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ और $c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ । अत: अब हमारे पास सभी गुणाकों के मान प्राप्त हो जाने से चारों sp^3 संकरित कक्षकों के पूर्ण तरंग फलन निम्नलिखित होंगें -

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_x}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{p_x} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_z}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{p_x} + \frac{1}{2}\psi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_z}$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{p_x} + \frac{1}{2}\psi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_z}$$

बोध प्रश्न

5. sp संकरित कक्षक के तरंग फलन के मान क्या होंगें ?

----

6. प्रसामान्यीकृत एंव लम्बकोणीय फलन की शर्तें लिखिए ।

5.5 H_2 के लिये संयोजी बंध मॉडल की प्रस्तावना (Introduction to valence bond model of H_2

हिटलर और लंदन ने सन् 1927 में क्वांटम यांत्रिकी के आधार पर पहली बार H_2 अणु के लिये मात्रात्मक सिद्धान्त प्रतिपादित किया, जिसे संयोजी मॉडल (valance bond model) या संयोजकता बन्ध सिद्धान्त (Valance bond theory VBT) कहा जाता है । इस सिद्धान्त को पाउलिंग और स्लेटर ने विकसित किया । इसे VBT मॉडल में कुछ क्वांटम यांत्रिकी सिद्धान्त उपयोग में लिये जाते हैं जो निम्नलिखित हैं-

(1) निकाय का कुल (total) तरंग फलन उसके अवयवी निकायों (जो परस्पर निर्भर नहीं है) के तरंग फलनों का गुणन होता है अर्थात् यदि ψ_A तथा ψ_B दो पृथक निकायों के तरंग फलन है तो इनसे बनने वाले निकाय का कुल तंरग फलन होगा $\psi = \psi_A.\psi_B$

(2) इसी प्रकार निकाय की कुल ऊर्जा E होगी $E = E_A + E_B$

(3) कुल हैमिल्टोनियन का मान होगा $\overset{\Lambda}{H} = \overset{\Lambda}{H_A} + \overset{\Lambda}{H_B}$

(4) बहु - इलेक्ट्रॉन वाले निकाय के लिए कुल तरंग फलन विभिन्न इलेक्ट्रॉनों के तरंग फलनों के रेखीय संयोग के बराबर होता है:-

अर्थात् $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + ...$ जहां पर $c_1, c_2, c_3..............$आदि गुणाकों का मान एक विधि (Variation method) से ज्ञात किया जाता है जिससे सही ψ मान मिलता है, जिसके संगत निकाय की ऊर्जा न्यूनतम हो ।

(5) किसी तरंग फलन के गुणांक का वर्ग उस तरंग फलन का निकाय के कुल तरंग फलन में योगदान को दर्शाता है ।

(6) तरंग फलन ψ प्रसामान्यीकृत होना चाहिए, अर्थात्

$c_1^2, c_2^2, c_3^2 + ... = 1$ ऊपर वर्णित VBT के सिद्धान्तों का उपयोग कर H_2 अणु के लिए तरंग फलन और ऊर्जा की गणना की जा सकती है । माना कि दो हाइड्रोजन परमाणु एक दूसरे से बहु त दूरी पर हैं ताकि इनके मध्य कोई बल कार्य नही कर रहा है । इस स्थिति में निकाय की ऊर्जा शून्य मान लेते हैं । इन परमाणुओं को H_A तथा H_B से तथा इनके साथ संयुक्त इलेक्ट्रॉन को e_1 तथा e_2 से प्रदर्शित करते है । अतः दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं को $H_A(e_1)$ तथा $H_B(e_2)$ द्वारा अभिव्यक्त करते हैं ।

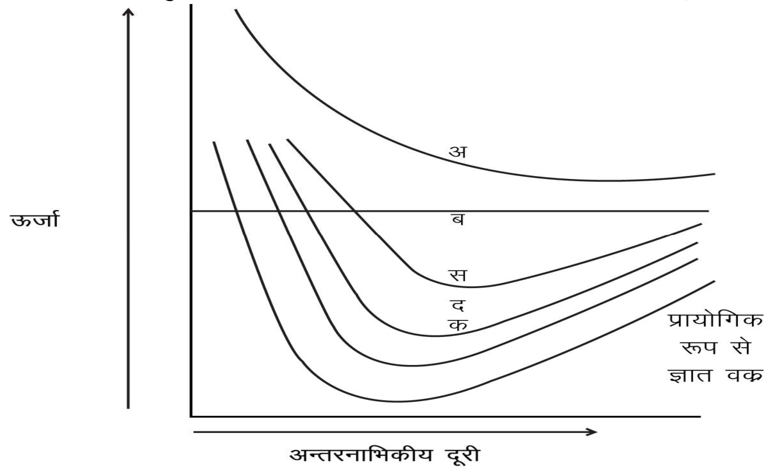
साथ ही इलेक्ट्रॉनों के तरंग फलन $\psi_A(1)$ तथा $\psi_B(2)$ है । अतः दोनों पृथक (विलग) हाइड्रोजन परमाणुओं के लिए कुल तरंग फलन ψ नियम (1) के अनुसार निम्नलिखित होगा -

$$\psi = \psi_A(1).\psi_B(2) \quad ....(5.39)$$

अब माना कि इन पृथक हाइड्रोजन परमाणुओं को पास में लाया जाए और इनके बीच की प्रत्येक दूरी पर इनकी स्थितिज ऊर्जा की गणना की जाए तो निकाय की कुल ऊर्जा E का मान क्वांटम यांत्रिकी नियमानुसार निम्नलिखित होगा -

$$E = \frac{\int_0^\infty \psi_A(1).\psi_B(2)\hat{H}\psi_A(1).\psi_B(2)\,d\tau}{\int_0^\infty \left(\psi_A(1).\psi_B(2)\right)^2 d\tau} \quad .... \quad ....(5.40)$$

उपरोक्त समीकरण से प्राप्त E और अन्तर नाभिकीय दूरी के मध्य आलेख खींचा जाए तो एक वक्र प्राप्त होता है, जिसका न्यूनतम वह बिन्दु होगा जहां H_2 अणु बनता है, अतः इस न्यूनतम बिन्दु के संगत ऊर्जा इस अणु की बंध ऊर्जा होगी । इसे नीचे चित्र में वक्र द्वारा दर्शाया गया है -



चित्र (5.11)

अत: यदि समीकरण (5. 1) में प्रयुक्त तरंग फलन ψ का मान रखकर ऊर्जा की गणना की जाती है तो हाइड्रोजन अणु के लिए बंध ऊर्जा का मान 244 किलो जूल प्रतिमोल तथा बंध लम्बाई 90 पिकोमीटर प्राप्त होती है जो कि प्रायोगिक मानो से काफी भिन्न है । इससे यह संकेत मिलता है कि H_2 अणु के लिये प्रयुक्त किए गए तरंग फलन में सुधार की आवश्यकता है । अत: तरंग फलन के सुधार हेतु हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य होने वाली अन्योन्य क्रियाओं का समावेश तरंग फलन में करना होगा । हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य संभावित निम्नलिखित अन्योन्य क्रियाओं पर विचार करते है :-

(1) समीकरण (5.39) में व्यक्त तरंग फलन ψ में e_1 इलेक्ट्रॉन H_A से तथा e_2 इलेक्ट्रॉन को H_B से संबंधित माना गया जबकि परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन के बाद इलेक्ट्रॉन -इलेक्ट्रॉन के बीच भेद नहीं किया जा सकता । अत: कभी इलेक्ट्रॉन e_1, H_B के प्रभाव क्षेत्र में हो सकता है तो कभी इलेक्ट्रॉन e_2, H_A के प्रभाव में । अत: निकाय (H_2 अणु) की दो अवस्थाएँ संभव हैं, जिन्हें निम्न प्रकार से अभिव्यक्त किया जा सकता हैं -

अवस्था $(I) H_A(e_1).H_B(e_2)$ ....(5.41)

अवस्था $(II) H_A(e_2).H_B(e_1)$ ....(5.42)

इन अवस्थाओं को प्रदर्शित करने वाले तरंग फलन होंगें -

$\psi_I = \psi_A(1), \psi_B(2)$ ....(5.43)

$\psi_{II} = \psi_A(1), \psi_B(2)$ ....(5.44)

अत: निकाय का कुल तरंग फलन उपरोक्त दोनो तरंग फलनों का रेखीय संयोग होगा अर्थात्-

$\psi_{V.B} = c_1\psi_I \pm c_2\psi_{II}$

या $\psi_{VB} = c_1\psi_A(1)\psi_B(2) \pm c_2\psi_B(1)$ ....(5.45)

यहां H_2 अणु के लिए $C_1 = C_2 = 1$ होगा क्योंकि दोनो परमाणु एक जैसे है । अत:

$\psi_{VB} = \psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_A(2)\psi_B(1)$ व ....(5.46)

समीकरण (5.46) से हमे दो प्रकार के रेखीय संयोग (+ और -) से दो तरंग फलन प्राप्त होंगे जो निम्न है-

$\psi_+ = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$ ....(5.47)

$\psi_- = \psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)$ ....(5.48)

अब यदि समीकरण (5.40) में ψ_+ तरंगफलन का उपयोग कर ऊर्जा की गणना की जाए तो वक्र (स) प्राप्त होगा तथा यदि ψ_- को प्रयुक्त कर ऊर्जा की गणना की जाये तो वक्र (अ) प्राप्त होता है, अर्थात् हाइड्रोजन परमाणु के बीच अन्तर नाभिकीय दूरी के कम होने के साथ (अणु बनने की प्रक्रिया के साथ) लगातार बढती जाती है । यह अंबंध (Non-Bonding) की स्थिति है अर्थात् H_2 अणु नहीं बनता है । ψ_+ को प्रयुक्त करने पर प्राप्त वक्र (स) से न्यूनतम ऊर्जा प्राप्त होती है ।इसे बंधी अवस्था कहते है । वक्र (स) के न्यूतनम बिन्दु की ऊर्जा 302 किलोजूल प्रतिमोल तथा बंध लम्बाई 80 पिकोमीटर परिकलित की गई है जो कि प्रायोगिक मानों वास्तविक के कुछ

नजदीक है । परन्तु फिर भी वास्तविक मान, जो कि 457 किलोजूल प्रतिमोल तथा 74 पिकोमीटर है, से काफी दूर है । अत: तरंग फलन मे फिर कुछ सुधार की आवश्यकता है ।

उपरोक्त वर्णन में समीकरण (5.41) एवं (5.42) से दो अवस्थाएँ अलग अलग व्यक्त की गई है परन्तु नाभिकों पर आवेश घनत्व दोनो अवस्थाओं में समान है । अत: प्रत्येक अवस्था सहसंयोजक बंघ को अभिव्यक्त करती है । इसलिए ψ_+ को सहसंयोजक तरंग फलन ψ सहसंयोजक कहा जाता है । यहाँ हम देखते हैं कि जब इलेक्ट्रॉनों के विनिमय होने की अन्योन्य क्रिया के कारण वक्र (ब) की तुलना में वक्र (स) का न्यूनतम बिन्दु और नीचे की तरफ जाता है अर्थात् ऊर्जा मे कमी आती है । यह कमी विनिमय ऊर्जा कहलाती है । अत: H_2 अण के लिए विनिमय ऊर्जा 302 - 24 = 278 किलोजूल प्रतिमोल होगी ।

(2) H_2 के लिए तरंग फलन के सुधार के क्रम में एक और कारक इलेक्ट्रॉनों का परिरक्षण प्रभाव भी है अर्थात् जब परमाणुओं को परस्पर नजदीक लाया जाता है तो एक परमाणु का इलेक्ट्रॉन दूसरे परमाणु के इलेक्ट्रॉन को परिरक्षित कर देता है । दूसरे शब्दों में कहा जा सकता है कि इस प्रभाव के कारण एक परमाणु का नाभिकीय आकर्षण दोनो इलेक्ट्रॉनों के लिए समान नहीं हो सकता । एक इलेक्ट्रॉन के परिरक्षण के कारण दूसरा इलेक्ट्रॉन पूरा आकर्षण बल महसूस नहीं कर सकेगा अर्थात् इलेक्ट्रॉन का प्रभावी नाभिकीय आवेश, वास्तविक नाभिकीय आवेश से कम होगा । अत: तरंग फलन में जब इस प्रभाव समावेश किया जाता है और फिर ऊर्जा की गणना की जाती है तो वक्र (द) प्राप्त होता है । जिसका न्यूनतम 365 किलो जूल प्रतिमोल पर प्राप्त होता है जो कि बंध ऊर्जा के वास्तविक मान के और नजदीक है ।

(3) चूंकि परिकलित बंध ऊर्जा का मान 365 किलोजूल प्रतिमोल वास्तविक बंध ऊर्जा के मान 458 किलो जूल से काफी भिन्न है, अत: तरंग फलन में और सुधार की आवश्यकता है । इस सुधार के अन्तर्गत यह माना गया है कि जब हाइड्रोजन के दोनो परमाणु पास पास आते है तो ऐसी स्थिति भी बन सकती है कि दोनो इलेक्ट्रॉन (e_1 और e_2) कभी H_A परमाणु के काफी नजदीक हो या दोनो इलेक्ट्रॉन H_B के काफी नजदीक हो । ऐसी स्थिति में दो आयनिक संरचनाएँ संभव है । जो कि निम्नलिखित है :-

$$(III)\, {}^{e_1}_{e_1} H_A H_B \Rightarrow (H_A^- H_B^+) \qquad ....(5.49)$$

$$(IV)\, H_A H_B {}^{e_1}_{e_2} \Rightarrow (H_A^+ H_B^-) \qquad ....(5.50)$$

ऊपर वर्णित स्थितियों की संभावना यद्यपि बहुत कम है क्योकि $e^- - e^-$ प्रतिकर्षण अधिक हो जाएगा । फिर भी यदि इन्हें मान्य समझे तो तरंग फलन में सुधार हो सकता हें ।

समीकरणों (5.49) एवं (5.5०) में वर्णित दोनो अवस्थाओं के लिए तरंगफलन निम्नलिखित होंगे -

$$\psi_{III} = \psi_A(1).\psi_A(2) \qquad ....(5.51)$$

$$\psi_{IV} = \psi_B(1).\psi_B(2) \qquad ....(5.52)$$

इन आयनिक संरचनाओं के कारण कुल तरंग फलन ψ आपतित इनके रेखीय संयोग से प्रदर्शित किया जा सकता है जो कि निम्न है -

ψ आयनिक $= \psi_{III} + \psi_{IV}$

ψ आयनिक $= \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)$ ....(5.53)

अब निकाय H_2 अणु के लिए पूर्ण तरंग फलन सहसंयोजक तंरग फलन ψ सहसंयोजक तथा आयनक फलन ψ आयनिक के योग द्‌वारा प्रदर्शित किया जा सकता -

$\psi_{\text{कुल}} = \psi_{\text{सहसंयोजक}} + \lambda\,\psi_{\text{आयनिक}}$

$\psi_{\text{कुल}} \quad [\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)] + \lambda[\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_A(1)\psi_B(2)]$ ....(5.54)

यहाँ λ आयनिक तरंग फलन का गुणांक है जो यह प्रदर्शित करता है कि तरंग फलन में आयनिक संरचनाओं का कितना योगदान है ? इसे मिश्रण गुणांक भी कहते है ।

H_2 के लिए λ का अल्प मान 0.17 प्राप्त होता हैं, क्योंकि H_2 अणु में दोनों परमाणु एक जैसे हैं अत: आवेश घनत्व एक ही परमाणु की तरफ न रहकर दोनो परमाणुओं पर समान बना रहता है ।

समीकरण (5.54) मे व्यक्त तरंगफलन ψ कुल को सही मानते हुए विभिन्न अन्तर नाभिकीय दूरी के लिए ऊर्जा E की गणना की जाये तथा ग्राफ खिंचा जाये तो वक्र (क) प्राप्त होता है जिसकी न्यूनतम बिन्दु की संगत ऊर्जा 388 किलो जूल प्रतिमोल प्राप्त होती है । अत: बंध ऊर्जा का मान तरंग फलनों के सुधार के परिणाम स्वरूप लगातार प्रायोगिक मान के नजदीक जा रहा है । परिकलित बंध लम्बाई 75 पिकोमीटर प्राप्त होती है जो कि वास्तविक मान के अत्यन्त नजदीक है । इसी प्रकार तरंग फलन में और सुधार कर बंध ऊर्जा एक बंध लम्बाई के मान, प्रायोगिक मानों के बहुत नजदीक पहुंच जाते है ।

VBT के ऊपर वर्णित विवेचन से एक महत्वपूर्ण बात यह भी सामने आई किसी अणु की कई सरचनाऐं संभव है, जिसमें से कोई भी वास्तविक अणु की सरंचना नहीं है, अपितु वास्तविक संरचना इन भिन्न भिन्न संरचनाओं के बीच की संरचना होती है । इस घटना को अनुनाद तथा विभिन्न संभव संरचनाओं को अनुनादी संरचनाएँ कहते है ।

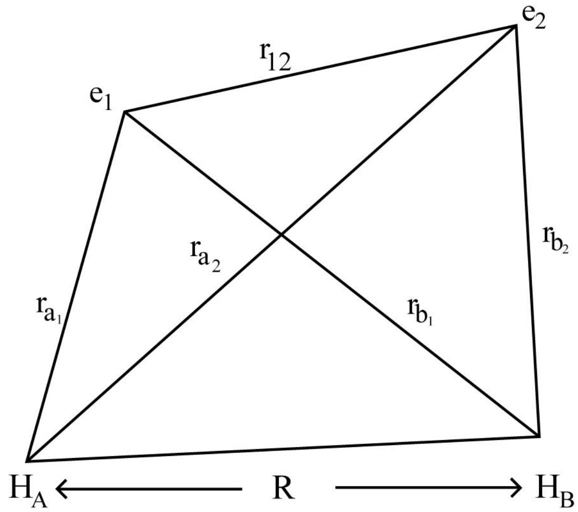
अब हम H_2 के लिए VBT प्रयुक्त करते हुए कुछ गणितीय विवरण प्राप्त करते हैं -

सर्वप्रथम हिटलर और लंदन ने H_2^+ आयन के समान ही सन्निकटन विधि H_2 अणु के लिए प्रस्तुत की । जब दो परमाणु अन्त क्रिया को रोकने के लिए बहुत दूर स्थित है तब उन्हें पृथक माना जाता है । इस स्थिति में e_1 नाभिक H_A और e_2 नाभिक H_B से संबंधित है, और तंत्र की कुल ऊर्जा दो पृथक H - परमाणु की ऊर्जाओं का योग होती है जैसे $2E_0$ । अब हम जानते है कि तरंगफलन ψ_{VB} है -

$\psi_{VB} = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)$

या $\psi_{VB} = \psi_{1sA}(1)\psi_{1s_B}(2) + \psi_{1s_A}(2)\psi_{1s_B}(1)$ ....(5.55)

जहां $1s_A$ तथा $1s_B$,हाइड्रोजन परमाणु H_A तथा अब H_2 अणु के लिए हेमिल्टोनियन संकारक ज्ञात करने के लिए H_2 के लिए दर्शाए चित्र पर विचार करते है -



चित्र 5.12

यहाँ r_{12} दोनो इलेक्ट्रॉनों के बीच की दूरियां है । R अन्तरनाभिकीय दूरी है तथा r_{a_1} और r_{b_1} की क्रमश: नाभिक H_A तथा H_B से दूरियाँ है । इसी प्रकार r_{a_2} और r_{b_2}, e^2 की नाभिक H_A और H_B से दूरिया है । अब H_2 अणु के लिए हेमिल्टोनियन होगा -

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^{\ 2} + \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_2^{\ 2} + V$$

यहां $\nabla_1^{\ 2}$ और $\nabla_2^{\ 2}$ क्रमश: e_1 तथा e_2 इलेक्ट्रॉनों के लिए लॉप्लासियन संकारक हैं । अब स्थितिज ऊर्जा V का मान ज्ञात करने के लिए पहले आकर्षण के कारण स्थितिज (V_1) ऊर्जा होगी

$$V_1 = \frac{-e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_2}}$$

तथा प्रतिकर्षण के कारण स्थितिज ऊर्जा

$$V_2 = \frac{+e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}$$ अत: कुल स्थितिज ऊर्जा होंगी -

$$V = \left(V_1 + V_2\right) = \frac{-e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} + \frac{e^2}{r_{b_{12}}} + \frac{e^2}{R}$$

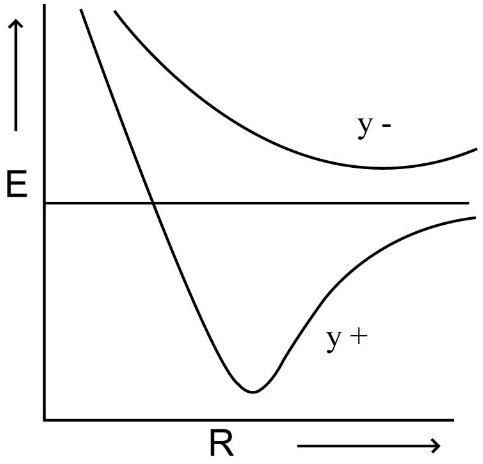
अत: H_2 अणु का हेमिल्योनियमन परमाणु संकारक होगा -

$$H\left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\nabla^2{}_1 + \nabla^2{}_2\right) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b12}} + \frac{e^2}{R}\right] \quad ....(5.57)$$

इस हैमिल्टोनियन का प्रयोग कर क्वांटम यांत्रिकी विधि में श्रोडिंगर समीकरण होगा -

$$H\psi = E\psi$$

समीकरण (5.55)ए में अभिव्यक्त तरंग फलन और (5.57)ए में प्रदर्शित है मिल्टोनियम का उपयोग कर H_2 अणु की ऊर्जा परिकलित की जा सकती है । इसमें ψ_+ तथा ψ_- के लिए अलग-अलग ऊर्जा वक्र प्राप्त होते है, जिन्हें नीचे चित्र में दर्शाया गया है ।



चित्र 5.13

यही स्पष्ट है कि ψ_+ (सममित तरंग फलन) के लिए ऊर्जा वक्र में न्यूनतम बिन्दु आता है, H_2 में उपस्थित ls कक्षक है जहाँ स्थायी H_2 अणु बनता है जबकि $\psi_$ (असममित तरंग फलन) के लिए ऊर्जा लगातार बढती जा रही है जो अंबंधी (Non-Bonding) अवस्था को दर्शाती हैं अत: यह फलन ψ_- मान्य नही होगा ।

बोध प्रश्न

7 H^2 अणु के लिए हेमिल्टोनियन संकारक क्या हैं ?

5.6 V.B. और MO मॉडल की तुलना (Comparison of V.B. and M.O)

दोनो मॉडल किसी अणु के निर्माण, बंध ऊर्जा बंध लम्बाई आदि की व्याख्या अपने अपने ढंग से करते है । दोनो मॉडलों में कुछ समानताएं है तो कुछ भिन्नता भी हैं । मूल बात यह है कि दोनो मॉडल अणु बनने के लिए अवयवी परमाण्वीय कक्षकों के अतिव्यापन को प्रतिपादित करते है परन्तु जहाँ VB मॉडल में परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन के बाद भी परमाण्वीय कक्षकों का अस्तित्व अलग से (individual) बना रहता है, वहीं M.O. मॉडल में परमाणु कक्षको के अतिव्यापन से आण्विक कक्षक बनते है और अलग से (individual) परमाण्वीय कक्षको का अस्तित्व नही रहता है । तथा आण्विक कक्षक बहु केन्दित होते हैं, जो पूरे अणु पर विस्तीर्ण रहते हैं । दोनो मॉडलों की तुलना नीचे सारणी में प्रदर्शित की गई है -

V.B. मॉडल	**M.O. मॉडल**
1. अणु में परमाणुओं के बीच बनने वाले सहसंयोजक बंध का निर्माण अवयवी परमाण्वीय कक्षको के अतिव्यापन से होता है ,तथा जितना अधिक मात्रा में अतिव्यापन	1. इसमें भी सहसंयोजक बंध के लिए परमाण्वीय कक्षकों का अतिव्यापन मान्य है तथा जितना अधिक अतिव्यापन होता होता है, उतनी ही अधिक कमी BMO की ऊर्जा में होगी ।

होता है, उतना ही प्रबल बंध बनता है ।	
2. अणु के निर्माण में परमाणु के बीच बनने वाले बंध से नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक रहता है । (अन्तर नाभिकीय अक्ष के साथ)	2. इसमें भी बंध निर्माण के कारण अन्तर नाभिकीय अक्ष के साथ परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ जाता है ।
3. यह मॉडल सन्निकटन (Approximation method) विधि पर आधारित है ।	3. इसमें भी सन्निकटन विधि प्रयुक्त की गई है ।
4. इस मॉडल में गणितीय जटिलता अधिक होने से यह कम प्रचलित है ।	4. इसमें गणितीय सरलता के कारण यह अधिक प्रचलन में है।
5. अणु के तरंग फलन निर्माण में परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन, जो बंध बनने में भाग ले रहे हैं उनके तरंग फलनों के रेखीय संयोग को मान्य किया गया है ।	5. इसमें भी परमाणु कक्षकों के फलनों तरंग के रेखीय संयोग LACO द्वारा आण्विक कक्षक तरंग फलन का निर्माण किया जाता है ।
6. इसमें संयोग करने वाले परमाणु कक्षको की ऊर्जाए लगभग समान तथा सममिति पूर्णत: समान होनी चाहिए ।	6. इसमें भी LCAO में भाग लेने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जाए लगभग समान तथा सममिति पूर्णत: समान होनी चाहिए ।
7. सहसंयोजक बंध के निर्माण मे परमाणुओं के संयोजी कोश (Valence shell) के अर्धपूरित कक्षक ही भाग लेते हैं	7. सभी परमाणु कक्षक चाहे वे अर्धपूरित हो, पूर्णपूरित हो या रिक्त, बंध बनाने मे भाग ले सकते हैं, यदि उनकी ऊर्जाऐं लगभग समान और सममिति समान हो ।
8. इसमें सिर्फ संयोजी कोश के इलेक्ट्रॉन लेते हैं, जिससे परमाण्वीय कक्षक अतिव्यापन के बाद भी अपना पृथक ही बंध बनाने में भाग अस्तित्व बनाए रखते हैं ।	8. इस मॉडल के अनुसार अणु बनने में सभी इलेक्ट्रॉन सभी परमाणु नाभिकों के चारो तरफ बनने वाले आण्विक कक्षको में वितरित रहते हैं । अत: परमाणु कक्षको का अलग से स्वयं का कोई अस्तित्व नहीं बना रहता है ।
9. इसमें अणु में बंध बनने तथा उसकी ज्यामिति की व्याख्या संकरण के आधार पर की जाती है ।	9. इसमें आण्विक कक्षको का निर्माण होता है जिसमें मुख्यत BMO तथा ABMO कक्षक होते है अणु में बंध बनने और उनके स्थायित्व की व्याख्या BMO तथा ABMO में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या से की जाती है । (बंध की कोटि Bond order)
10. इस मॉडल की अवधारणा और विवेचन से अनुनाद की अवधारणा का प्रादुभाव हु आ।	10. इसमें अनुनाद जैसी कोई घटना नहीं होती है ।
11. यह मॉडल O_2 अणु के अनुचुम्बकीय गुणधर्म की व्याख्या करने में असफल रहा	11. यह मॉडल O_2 के अनुचुम्बकीय व्यवहार को समझाने मे सफल रहा है ।

है ।	
12. इस मॉडल में तH$_2$ अणु का कुल तरंग फलन होगा - $\psi_{VB} = \psi_A(1).\psi_B(2) + \psi_A(2).\psi B(1)$ अत: इस मॉडल के सामान्य स्वरूप में आयनिक संरचनाओं का कोई योगदान नहीं है । परन्तु बाद में ψ_{VB} तरंग फलन में सुधार करने पर इसमें भी आयनिक संरचनाओं को स्थान दिया गया।	12. इस मॉडल के अनुसार H_2 अणु का तरंग होगा - $\psi_{M.O.} = [\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)]$ $\psi_{M.O.} = \psi_A(1).\psi_B(2) + \psi_A(2).\psi_B(1) +$ $\psi_{M.O.} = \psi_{V.B.} + \{\psi_A(1).\psi_A(2) + \psi_B(1).\psi_B(2)\}$ $\psi_A(1).\psi_A(2) + \psi_B(1).\psi_B(2)$ यहां अन्तिम दो पद आयनिक संरचना के तरंग फलनों को दर्शाते हैं अत: $\psi_{M.O.} = \psi_{V.B.} + \psi_{\text{आयनिक}}$ $\psi_{M.O.} = \psi_{\text{सहसन्योजक}} + \psi_{\text{आयनिक}}$ इसलिए इस मॉडल में सहसंयोजक एवं आयनिक दोनो संरचनाओं का समावेश है ।
13. इसमें अणु की उत्तेजित अवस्थाओं की व्याख्या नहीं की जा सकती।	13. इसमें अणुओं की उत्तेजित अवस्थाओं को समझाया गया है।

दोनो मॉडलों में तरंग फलन को सुधारने पर लगभग समान परिणाम प्राप्त होते हैं । अधिकतर M.O.मॉडल को उपयोग में लिया जाता है क्योकि इसमें VB मॉडल जितनी गणितीय जटिलता नहीं है । साथ ही M.O. मॉडल से अणु की उत्तेजित अवस्था को समझाया जा सकता है । दोनो मॉडलों की अपनी अपनी सीमाएं है तथा अपनी अपनी विशेषताऐं हैं जिसका उपयोग अणु के प्रकार पर निर्भर करता है ।

बोध प्रश्न

8. V.B. एवं M.O. मॉडल कौनसी विधि पर आधारित हैं |

----

9. अनुनाद की अवधारणा V.B. और M.O. में से किस मॉडल द्वारा प्राप्त होती हैं|

5.7 सारांश (Summary)

सारांश करने वाले परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन अन्तर नाभिकीय अक्ष (Z-अक्ष) के साथ होने पर σ एवं लम्बवत् होने पर π बंध का निर्माण होता है ।

- σ एवं न बंध निर्माण में नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक होता है और इसके प्रति
- नाभिकों के मध्य न्यूनतम इलेक्ट्रॉन घनत्व होने पर क्रमश: σ^* एवं π^* बंध बनते है ।
- संकरित कक्षकों का निर्माण समान सममिति, समान ऊर्जा में परमाणवीय कक्षकों के मिश्रण से होता है ।

- क्वांटम यांत्रिकी नियमों का उपयोग कर संकरित कक्षकों मं परमाण्वीय कक्षकों के गुणाकों का निर्धारण किया जा सकता है ।
- ऊर्जा एवं अन्तर नाभिकीय दूरी के मध्य H_2 के लिए वक्र खींचने पर जिस अन्तर नाभिकीय दूरी पर न्यूनतम बिन्दु प्राप्त होता है वही H_2 अणु का निर्माण होता है ।

5.8 शब्दावली (Glossary)

बंध कोण	Bond angle
अन्तरनाभिकीय अक्ष	Internuclear Axis
पार्श्व अतिव्यापन	Lateral overlap
संकरण	Hybridization
अवयव	Component
संयोजी बंध	Valence bond
तरंग फलन	Wave function
विनिमय	Exchange
अन्योन्य क्रिया	Interaction
अनुनाद	Resonance

5.9 संदर्भ ग्रंथ (Reference Books)

1. Physical Chemistry P.C. Rakshit
2. Physical Chemistry Tuli and Madan
3. Physical Chemistry Puri, Sharma & Pathania
4. Physical Chemistry Ameta & Others

5.10 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to Self test questions)

1. σ बंध एवं π बंध
2. g एंव u
3. पाउलिग एवं स्लेटर
4. समान ऊर्जा एवं आकार
5. $\Psi_1(H.O.) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_5 + \Psi_{p_z}\right)$ एवं $\Psi_2(H.O.) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_s - \Psi_{p_z}\right)$
6. प्रसामान्यीकृत फलन $\int_0^\infty \Psi^2 dt = 1$

   लम्बकोणीय फलन $\int_0^\infty \Psi\Psi^* dt = 0$

7. $H = \left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right)\right] - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_R}$

8. सन्निकटन विधि

9. V.B. मॉडल

5.11 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. किसी निकाय (अणु या आयन) का तरंग फलन ज्ञात हो तो उसकी ऊर्जा परिकलित करने के लिए सूत्र लिखिए ।
2. अणु के लिए V.B. मॉडल के अनुसार हेमिल्टोनियन संकारक का मान क्या होगा?
3. σ, σ^*, π एवं π^* में ऊर्जा का क्रम क्या है?
4. H_2^+ के लिए हेमिल्टोनियन संकारक का मान ज्ञात करो ।
5. LCAO से क्या अभिप्राय है?
6. H_2 अणु के लिए ψ_{VB} तथा ψ_{MO} लिखिए ।
7. बंधी और प्रति बंधी अणु कक्षक किसे कहते है? इनका भौतिक चित्र बनाइये ।
8. अन्तरनाभिकीय दूरी के साथ अणु की ऊर्जा में परिवर्तन के आरेख को समझाइए ।
9. 2s- 2s तथा 2p-2p रेखीय संयोग LACO से बनने वाले अणु कक्षको का चित्र बनाइये ।
10. संकरण किसे कहते है sp- संकरित कक्षको में परमाणु कक्षको के तरंग फलन के गुणाकों का परिकलन कीजिए।
11. क्वांटम यांत्रिकी का उपयोग करते हुए sp^2 संकरित कक्षको के लिए तरंग फलन ज्ञात करो ।
12. V.B. तथा M.O. मॉडल की समानताएं क्या हैं?
13. 13.σ तथा π अणु कक्षको के मुख्य लक्षण क्या हैं?
14. LACO द्वारा अणु कक्षक बनने के लिए क्या मापदण्ड होने चाहिए ।
15. VB मॉडल में H_2 अणु के लिए ψ सहसंयोजक तथा ψ आयनिक का व्यंजक लिखिए ।
16. 16..$H =_{M.O.} (+)$ तथा $\Psi_{M.O.}(-)$ से क्या अभिप्राय है?
17. सरल VB मॉडल मे कौन कौन से सुधार किए गए जिससे बंध ऊर्जा का परिकलित मान प्रायोगिक मान के सन्निकट प्राप्त होता है ।
18. क्या s- कक्षक और P_x कक्षक का रेखीय संयोग किया जा सकता है? कारण सहित समझाइये?
19. क्या 1_s और 3p कक्षकों का रेखीय संयोग किया जा सकता है? कारण सहित समझाइये?
20. sp^2 संकरीत कक्षकों में परमाणु कक्षक तरंग फलनों के गुणांकों का परिकलन कीजिए ।
21. H_2^+ का उदाहरण लेते हुए इसके तरंग फलन से ऊर्जा की गणना किस प्रकार की जाती है?
22. आण्विक कक्षक सिद्धान्त के मूल विचारो को समझाइये ।
23. H_2^+ आयन के लिए $\Psi_{M.O}$ ज्ञात करो ।
24. 24. BMO तथा ABMO के लिए तरंग फलन लिखिए । इनके इलेक्ट्रॉन आवेश घनत्व (अन्तरनाभिकीय अक्ष के साथ) में क्या अन्तर है?

25. VB तथा M.O. मॉडल की उदाहरण सहित तुलना कीजिए ।

26. O_2 अणु के अनुचुम्बकीय व्यवहार को समझने में VB तथा MO दोनों में से कौन सा मॉडल सफल रहा है?

इकाई 6

स्पेक्ट्रमिकी (भाग-I)

Spectroscopy (Part–I)

इकाई की रूपरेखा

6.0 उद्देश्य

6.1 प्रस्तावना

6.2 विद्युत चुम्बकीय विकिरण

6.3 तंगरदैर्ध्य, आवृत्ति वेग और तरंग संख्या

6.4 स्पेक्ट्रम के क्षेत्र

6.4.1 स्पेक्ट्रम के क्षेत्र

6.4.2 स्पेक्ट्रमों के प्रकार

6.4.3 आण्विक स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति

6.5 विभिन्न स्पेक्ट्रोमीटरों के आधारभूत लक्षण

6.6 बोर्न-ओपेनहाइमर अनुमान

6.7 स्वतन्त्रता की कोटि

6.8 घूर्णन स्पेक्ट्रम

6.9 द्विपरमाण्वीय अणु

6.9.1 दृढ़ घूर्णक

6.9.2 द्विपरमाण्विक अणु-दृढ़घूर्णन

6.10 एक दृढ़ घूर्णक के ऊर्जा स्तर

6.11 चयन नियम

6.12 स्पेक्ट्रम तीव्रता

6.13 संख्या वितरण का उपयोग करते हुए वितरण (मेक्सवेल-बोल्ट्जमान वितरण)

6.14 बन्ध लम्बाई का निर्धारण

6.15 अदृढ़ घूर्णक का गुणात्मक विवरण

6.16 समस्थानिक प्रभाव

6.17 सारांश

6.18 शब्दावली

6.19 सन्दर्भ ग्रन्थ

6.20 बोध प्रश्नों के उत्तर

6.21 अभ्यासार्थ प्रश्न

6.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को .

- विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम की प्रकृति एवं प्रकार
- स्पेक्ट्रोमीटर के घटक एवं उपयोग
- आण्विक स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति
- घूर्णन स्पेक्ट्रमिकी
- वरण नियम

6.1 प्रस्तावना (Introduction)

तरंग या विकिरण, मूलत: विद्युत एवं चुम्बकीय घटकों से मिलकर बनती है, जिसे हम विद्युत-चुम्बकीय विकिरण भी कहते हैं । विकिरण को तरंगदैर्ध्य के अनुसार, क्रमबद्ध व्यवस्था में जमाने पर हमें इसका स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है । विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के उद्गम एवं ऊर्जा परास के आधार पर इसे विभिन्न विकिरणों में विभाजित किया जाता है जैसे - γ - किरणें, X-किरणें, पराबैंगनी किरणें, दृश्य किरणें, अवरक्त किरणें, रेडियो तरंगें आदि ।

अणु में इलेक्ट्रॉनिक, कम्पन एवं घूर्णन तीनों ही प्रकार की आंतरिक ऊर्जा पायी जाती है । विकिरण के अणु पर आपतित होने के बाद अणु की जिस भी ऊर्जा क्षेत्र में वृद्धि होगी अर्थात् संक्रमण होगा, उसी के अनुसार स्पेक्ट्रम भी प्राप्त होगा। जैसे अवशोषण के बाद घूर्णन ऊर्जा में वृद्धि होने से घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है ।

स्पेक्ट्रोमीटर या स्पेक्ट्रममापी का उपयोग स्पेक्ट्रम को उत्पन्न करने, उसका निरीक्षण करने एवं अंकन में किया जाता है । अलग-अलग विकिरण क्षेत्रों में काम करने वाले विभिन्न स्पेक्ट्रोमीटर उपलब्ध हैं, जिनके मुख्य घटक सामान्यत: सभी में समान होते हैं ।

किसी भी अणु की सम्पूर्ण स्थिति का निर्धारण करने हेतु आवश्यक निर्देशांक, उसकी स्वतन्त्रता की कोटि कहलाते हैं । ये स्थानान्तरण, कम्पन एवं घूर्णन तीन भागों में बांटी जा सकती है ।

अवरक्त स्पेक्ट्रम में कम्पन एवं घूर्णन दोनों ही क्षेत्रों में ऊर्जा का अवशोषण होता है । अत: इसे कम्पन - घूर्णन स्पेक्ट्रम भी कहते हैं । केवल घूर्णन ऊर्जा स्तर में संक्रमण के कारण (माइक्रोवेव क्षेत्र में) घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त होते हैं और केवल कम्पन ऊर्जा स्तर में संक्रमण से उत्पन्न स्पेक्ट्रम विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम कहलाते हैं । विशेष परिस्थितियों में ही विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम प्राप्त किये जाते हैं, अन्यथा कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रम साथ ही प्राप्त होते हैं ।

विभिन्न अणुओं के परमाणुओं के बीच की अपरिवर्तित दूरी के आधार पर उन्हें दृढ़ घूर्णक एवं परिवर्तित दूरी के आधार पर अदृढ़ घूर्णक में विभाजित किया जा सकता है । इनके अनुरूप ही इनके संगत ऊर्जा स्तरों का भी अध्ययन किया जाता है ।

वरण नियमों का उपयोग कर हमें विभिन्न क्षेत्रों में स्पेक्ट्रमों में होने वाले स्वीकृत एवं वर्जित संक्रमणों की जानकारी मिलती है । घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त होने के लिए यह आवश्यक है कि अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो एवं संक्रमण $\Delta j = \pm 1$ के अन्तर्गत ही हो ।

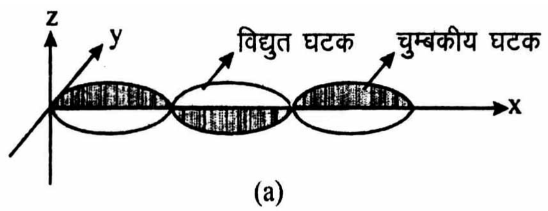
घूर्णन स्पेक्ट्रम की सहायता से हम किसी नमूने में उपस्थित समस्थानिक एवं उसकी मात्रा का पता लगा सकते हैं ।

6.2 विद्युत चुम्बकीय विकिरण (Electromagnetic radiation)

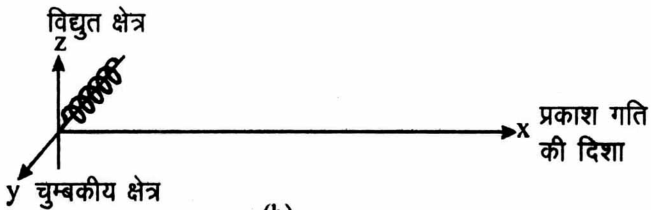
विकिरण या तरंग का निर्माण विद्युत एवं चुम्बकीय घटकों से मिलकर होता है और इसीलिए इन्हें विद्युत चुम्बकीय विकिरण कहते हैं । विद्युत चुम्बकीय विकिरणों के अलग-अलग क्षेत्रों में संक्रमण से विभिन्न प्रकार की विकिरणों उत्पन्न होती है । जिनकी ऊर्जा, तरंगदैर्ध्य आदि भिन्न-भिन्न होती है ।

किसी भी नमूने की संरचना का ज्ञान प्राप्त करने के लिए स्पेक्ट्रोस्कोपी विषय में इसकी विभिन्न शाखाओं के अन्तर्गत उसका परीक्षण किया जाता है । तत्पश्चात् प्राप्त उपलब्ध आकड़ों को समायोजित कर उस नमूने की संरचना एवं उससे जुड़े विभिन्न तथ्यों का स्पष्टीकरण किया जा सकता है ।

मैक्सवेल ने प्रकाश के बारे में अध्ययन करने के पश्चात् यह प्रमाणित करने का प्रयास किया कि विकिरण या तरंग की गति दो घटकों में होती हैं । इनमें पहला घटक विद्युत एवं दूसरा घटक चुम्बकीय तरंग का होता है । ये दोनों घटक एक दूसरे के लम्बवत तथा प्रकाश के संचरण की दिशा में गति करते हैं । उदाहरणार्थ- यदि प्रकाश के संचरण की दिशा x अक्ष के समानान्तर हो तो विद्युत एवं चुम्बकीय तरंगें क्रमशः xy एवं yz तलों में गति करती है । ऐसे कम्पनों से प्राप्त तरंग को विद्युत चुम्बकीय तरंगे कहते हैं तथा इनका वेग, प्रकाश के वेग के समान होता है । विद्युत चुम्बकीय विकिरण को निम्न चित्र (6.1) में दर्शाया गया है-



(a)



(b)

चित्र (8.1) विद्युत चुम्बकीय विकिरण

विद्युत चुम्बकीय विकिरण में विकिरण की तरंगदैर्ध्य के अनुसार क्रमबद्ध व्यवस्था या विन्यास को विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम या सम्पूर्ण स्पेक्ट्रम कहते हैं ।

6.3 तरंग दैर्ध्य, आवृत्ति और तरंग संख्या

स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त होने वाली शब्दावली, जिनमें तरंगदैर्ध्य, आवृत्ति, वेग, तरंग संख्या इत्यादि है का उनकी इकाईयों के साथ परिचय भी आवश्यक है, जो निम्नानुसार है-

(i) तरंगदैर्ध्य (λ)--

एक पूर्ण चक्र या दोलन में तरंग जो दूरी तय करती है, उसे तरंगदैर्ध्य (λ) कहते है । इसके मात्रक निम्नलिखित है-

1आंगस्ट्राम $A^0 = 10^{-8}$ सेमी, $= 10^{-10}$ मीटर

1 माइक्रोन $(\mu) = 10^{-4}$ सेमी, = $\overset{0}{A} = 10^{-6}$ मीटर

1 मिलीमाइक्रोन $(m\mu) = \frac{1}{1000}$ माइक्रोन $= 10^{-7}$ सेमी $= 10^{-9}$ मीटर

1 नेनोमीटर (nm) = $= 10^{-9}$ मीटर $= 10^{-7}$ सेमी

nm तथा $m\mu$ दोनों इकाईयां मात्र दृश्य एवं पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त होती हैं ।

(ii) **आवृत्ति (v)** - किसी बिन्दु से होकर प्रति सैकण्ड गुजरने वाले तरंगदैर्ध्य की संख्या को तरंग की आवृत्ति कहते हैं ।

इसकी इकाईयां निम्नानुसार हैं

दोलन प्रति सैकण्ड (cps) या हर्ट्स : 1Hz=1cps

1 किलो हर्ट्स (1KHz) = 1000 Hz

1 मेगाहर्ट्स (1MHz) $=10^6$ Hz

v को ऊर्जा का मापक भी माना जाता है क्योंकि $E = h\vartheta$

(iii) **वेग (c) -** एक मात्रक समय में तरंग द्वारा तय की गई दूरी को उसका वेग कहते हैं ।

$$c = v\lambda \qquad \text{.........................(6.1)}$$

इसके मात्रक सेमी. सैकण्क^{1} या मीटर सैकण्ड' है । विद्युत चुम्बकीय तरंगें प्रकाश के वेग (c) के समान वेग से गति करती है ।

(iv) **तरंग संख्या ($\bar{v}$)** ----- एक सेमी. में तरंगदैर्ध्य की संख्या को तरंग संख्या या केसर (kayser) कहते हैं ।

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c} \text{ (प्रति सेमी)} \qquad \text{.............................(6.2)}$$

इसके मात्रक सेमी' या मीटर' है । यह मात्रक अधिकतर अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त होता है । यह भी ऊर्जा का ही मापक है, क्योंकि इनमें आपस में सम्बन्ध इस प्रकार व्यक्त किया जाता है ।

$$E = hv = h\bar{v}c \qquad \text{......................... (6.3)}$$

बोध प्रश्न

1. तरंग या विकिरण की गति के कितने घटक होते हैं?

6.4 स्पेक्ट्रम के क्षेत्र (Regions of Spectrum)

6.4.1 स्पेक्ट्रम के क्षेत्र

विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों को उनके परास, उद्गम एवं उपयोग के आधार पर निम्नलिखित सारणी में दर्शाया गया है ।

सारणी (6.1) विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम

क्र. सं	विकिरण का नाम	तरंगदैर्ध्य परास(A^0)	आवृत्ति चक्रण सैकण्ड'	ऊर्जा परास (eV)	उद्गम	महत्वपूर्ण उपयोग
1.	अंतरिक्ष किरणें (Cosmic rays)	$<10^{-2}$	$>10^{20}$	$>10^{7}$	-	-
2.	γ-किरणें	10^{-2}-10	10^{20}-10^{17}	10^{7} -10^{5}	नाभिकीय ऊर्जा संक्रमण	केन्सर रोग के उपचार हेतु
3.	x - किरणें	1-10^{3}	10^{18}-10^{15}	10^{5} - 10^{3}	आंतरिक कोशों में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण	क्रिस्टलीय संरचना के अध्ययन और त्वचा रोगों के उपचार में
4.	पराबैंगनीं किरणें (UV)	$10^2-4\times10^3$	$10^{16}-7.5\times10^{14}$	10^3-5	बाह्रा कोशों में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण	आणविक संरचना के अध्ययन मे
5.	दृश्य प्रकाश (Visible)	$4\times10^3-8\times10^3$	$(7.5-3.8)\times10^{14}$	$5-1.5$	उपरोक्त	वर्णमिति एवं मनुष्य की दृष्टि हेतु
6.	अवरक्त किरणें (IR)	$8\times10^3-3\times10^6$	$3.8\times10^{14}-10^{12}$	$1.5-10^{-2}$	कम्पन एवं घूर्णन ऊर्जा संक्रमण	भौतिक चिकित्सा एवं आण्विक संरचना के अध्ययन

						में
7.	सूक्ष्मतरंगें (Microwaves)	$10^6 - 10^9$	$10^{12} - 10^9$	$10^{-2} - 10^{-3}$	इलेक्ट्रॉनिक चक्रण अभिविन्यास में संक्रमण	रेडार, कम दूरी के संचार साधनों में
8.	रेडियो तरंगें (Radio Waves)	$10^9 - 10^{13}$	10^9-10^5	$10^{-3} - 10^{-7}$	नाभिकीयन चक्रण अभिविन्यास में संक्रमण	टेलीविजन लम्बी दूरी के संचार साधनों में
9.	ए. सी. पावर लाईन की तरंगें	$>10^{13}$	$<10^5$	-	-	-

6.4.2 स्पेक्ट्रम के प्रकार (Classification of spectrum)

मुख्य रूप से स्पेक्ट्रम दो प्रकार के होते हैं, जिनका संक्षिप्त वर्णन निम्नानुसार है-

(i) अवशोषण स्पेक्ट्रम (Absorption spectrum))

किसी स्त्रोत से प्राप्त प्रकाश को जब अवशोषण करने वाले माध्यम से गुजारा जाता है और परिणामी प्रकाश को स्पेक्ट्रोस्कोप से देखा जाता है तो जो स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है, उसे अवशोषण स्पेक्ट्रम कहते हैं । चमकीले पार्श्वदर्शी पर काली रेखाऐं इसी स्पेक्ट्रम में प्राप्त होती है । ये काली रेखायें दर्शाती है कि प्रकाश का यह भाग माध्यम द्वारा अवशोषित किया गया है । किर्कहौफ नियम के अनुसार अवशोषण स्पेक्ट्रम किसी तत्व की वाष्प का वह गुण है, जिसके कारण यह कम ताप पर किसी विशेष तरंगदैर्ध्य का वरणात्मक रूप में अवशोषण करता है और उच्च ताप पर यह स्वयं उस तरंगदैर्ध्य का उत्सर्जन करता है ।

(ii) उत्सर्जन स्पेक्ट्रम (Emission spectrum) :

जब किसी दीप्त स्त्रोत से उत्सर्जित विकिरणों को सीधे ही स्पेक्ट्रोस्कोप में देखा जाता है तो जो स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है, उसे उत्सर्जन स्पेक्ट्रम कहते हैं । इसमें माध्यम स्वयं स्त्रोत का कार्य करने लगता है और इस स्त्रोत से उत्सर्जित विकिरण का स्पेक्ट्रोस्कोप में सीधा ही स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है । इसमें काले पार्श्वदर्शी पर चमकीली रेखाऐं प्राप्त होती है । टंगस्टन तन्तु से एवं सूर्य से उत्सर्जित प्रकाश का यदि स्पेक्ट्रम लिया जाये तो वह उत्सर्जन स्पेक्ट्रम होगा । जब किसी ठोस को उच्च ताप पर गर्म किया जाये या किसी गैस में विद्युत का विसर्जन किया जाये तो प्रकाश का उत्सर्जन होता है। इस उत्सर्जित प्रकाश के स्पेक्ट्रम को उत्सर्जन स्पेक्ट्रम कहते हैं ।

उपरोक्त स्पेक्ट्रमों को पुन: निम्नानुसार वर्गीकृत किया जा सकता है-

(अ) सतत स्पेक्ट्रम (Continuous spectrum)

दृश्य स्पेक्ट्रम में लाल से बैंगनी रंग तक, रंग एक दूसरे में विसरित होते दिखाई पड़ते हैं । अत: रंगों में परिवर्तन संतत या अविच्छिन्न दिखाई देता है । इस प्रकार के स्पेक्ट्रम को संतत उत्सर्जन स्पेक्ट्रम कहते हें । तापदीप्त ठोस पदार्थ. गर्म भट्टियों, गर्म लोहे, पिघले हुए कांच आदि से ऐसे सतत स्पेक्ट्रम प्राप्त होते है

यदि दृश्य प्रकाश के मार्ग में शुद्ध लाल रंग के कांच का टुकड़ा रख दे तो यह लाल रंग के अतिरिक्त सभी शेष रंगों का अवशोषण कर लेगा और प्राप्त स्पेक्ट्रम लाल कांच का संतत अवशोषण स्पेक्ट्रम कहलायेगा ।

(ब) असतत स्पेक्ट्रम (Discontinuous spectrum)

इस प्रकार के स्पेक्ट्रम दिखाई देने की दृष्टि से सतत नहीं होते हैं । इन्हें पुन: दो श्रेणियों में बांटा जा सकता है-

(i) रेखील स्पेक्ट्रम (Line spectrum) या परमाण्विक स्पेक्ट्रम (Atomic spectrum)

किसी तत्व की वाष्प से उत्सर्जित प्रकाश को किसी स्पेक्ट्रोस्कोप में से देखने पर रेखिल स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है । इस स्पेक्ट्रम में निश्चित तरंगदैर्ध्य की रेखाऐं प्राप्त होती है । ये रेखाऐं परमाणु अवस्था में वाष्प द्वारा उत्सर्जित एक निश्चित तरंगदैर्ध्य के विकिरण को प्रदर्शित करती है, अत: इसे परमाण्वीय स्पेक्ट्रम भी कहते हैं । उदाहरणार्थ सोडियम वाष्प से पीले क्षेत्र में दो रेखाऐं 5890 तथा 5896A^0 पर प्राप्त होती है । चूंकि कोई भी दो तत्व स्पेक्ट्रम में एक समान रेखायें प्रदान नहीं करते हैं, अत: इस विधि से किसी तत्व की पहचान की जा सकती है । इस विधि से 0.0000005 मिलिग्राम मात्रा तक की पहचान की जा सकती है । सोडियम वाष्प का रेखिल उत्सर्जन स्पेक्ट्रम काली पृष्ठभूमि पर दो चमकदार रेखाओं के रूप में दिखाई पडता है तो अवशोषण रेखिल स्पेक्ट्रम प्रकाशमान पृष्ठभूमि पर उसी तरंगदैर्ध्य की काली रेखाओं के रूप में प्राप्त होता है ।

परमाण्विक स्पेक्ट्रम की परमाणु संरचना का ज्ञान प्राप्त करने में महत्वपूर्ण भूमिका रही है । प्रत्येक तत्व का एक अभिलाक्षणिक (characteristic) रेखिल स्पेक्ट्रम होता है, जिससे उस तत्व की पहचान की जाती है । अधिकतर तत्वों के परमाण्वीय स्पेक्ट्रा अति जटिल होते हैं परन्तु हाइड्रोजन और सोडियम के परमाण्वीय (रेखिय) स्पेक्ट्रम अपेक्षाकृत सरल होते हैं तथा इनके स्पेक्ट्रम में कुछ सुस्पष्ट रेखाऐं दिखाई देती हैं । वस्तुत: हाइड्रोजन के परमाण्वीय स्पेक्ट्रम के आधार पर परमाणु संरचना की समझ का विकास हुआ तथा बोर (Bohr) ने अपना परमाणु मॉडल, हाइड्रोजन के परमाण्वीय स्पेक्ट्रम को आधार मान कर ही प्रतिपादित किया । जिसके अनुसार परमाणु में एक इलेक्ट्रॉन एक से अधिक ऊर्जा स्तरों में रह सकता है तथा इलेक्ट्रॉन एक ऊर्जा स्तर से दूसरे ऊर्जा स्तर में छलांग लगा सकता है और ऐसी स्थिति में एक निश्चित आवृत्ति के विकिरण का उत्सर्जन या अवशोषण होगा । उस विकिरण की निश्चित आवृत्ति का मान होगा

$$\bar{v} = 109677\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \text{सेमी}^{-1}$$

इसे रिडबर्ग सूत्र कहते हैं, जिसमें रिडबर्ग स्थिरांक का मान 109677 है तथा n_1 एवं n_2 पूर्णाक है जो परमाणु में नाभिक के चारों ओर विद्यमान परमाणु ऊर्जा स्तरों के क्रमांक हैं । हाइड्रोजन के परमाणु स्पेक्ट्रम में जब n_2 =2 तथा n_1 =3, 4,5.... हो तो इस स्पेक्ट्रम में प्राप्त आवृत्ति की

रेखाऐं दृश्य क्षेत्र में दिखाई देती है । इस सूत्र से परिकलित एवं स्पेक्ट्रम में प्राप्त रेखाओं की आवृत्ति समान पाई गई, अत: परमाणु स्पेक्ट्रम से परमाणु संरचना का ज्ञान अर्जित किया जा सकता है ।

(ii) बैंड स्पेक्ट्रम (Band spectrum) या आण्विक स्पेक्ट्रम (Molecular spectrum)

इस प्रकार का स्पेक्ट्रम पट्टियों के एक समूह के रूप में दिखाई देता है, जिसका एक सिरा तीक्ष्ण सीमा युक्त होता है तथा दूसरा सिरा उत्तरोत्तर हल्का होता जाता है । उच्च विभेदन क्षमता वाले उपकरण से ज्ञात होता है कि ये बैण्ड वस्तुत: पास-पास सटी हुई कई रेखाओं से मिलकर बने होते है । उत्सर्जन बैण्ड स्पेक्ट्रम प्रदान करने वाले पदार्थ को उच्च ताप पर गर्म किया जाए तो बैण्ड स्पेक्ट्रम अदृश्य हो जाता है । अत: इससे यह स्पष्ट होता है कि बैण्ड स्पेक्ट्रम अणुओं द्वारा उत्पन्न होते हैं, इसलिये इन्हें आण्विक स्पेक्ट्रम भी कहते हैं । इस तरह के बैण्ड, उत्सर्जन एवं अवशोषण दोनों प्रकार के स्पेक्ट्रम में बनते हैं । उदाहरणार्थ निर्वात नली जिसमें CO_2, N_2 आदि कोई गैस भरी है, बैण्ड स्पेक्ट्रम देती है ।

6.4.3 आण्विक स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति (Origin of Molecular spectrum)

किसी विद्युत चुम्बकीय विकिरण को प्रतिदर्शी योगिक से गुजरने दिया जाये तो उस विकिरण के भिन्न-भिन्न भागों से वह अणु ऊर्जा का अवशोषण करेगा । यह अवशोषण अणु के बंधों के प्रकार एवं उनके पारिपार्श्विक इलेक्ट्रॉन घनत्व आदि पर निर्भर करता है ।

क्वांटम सिद्धान्त के अनुसार, विद्युत चुम्बकीय विकिरण के निश्चित ऊर्जा के क्वांटम के अवशोषण से, अणु की आंतरिक ऊर्जा में वृद्धि होती है और इस निश्चित ऊर्जा के क्वांटम का अवशोषण तभी होता है, जब यह ऊर्जा, अणु के दो ऊर्जा स्तरों की ऊर्जाओं में अन्तर (ΔE) के पूर्णत: बराबर हो अर्थात्

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda} \qquad \text{................(6.4)}$$

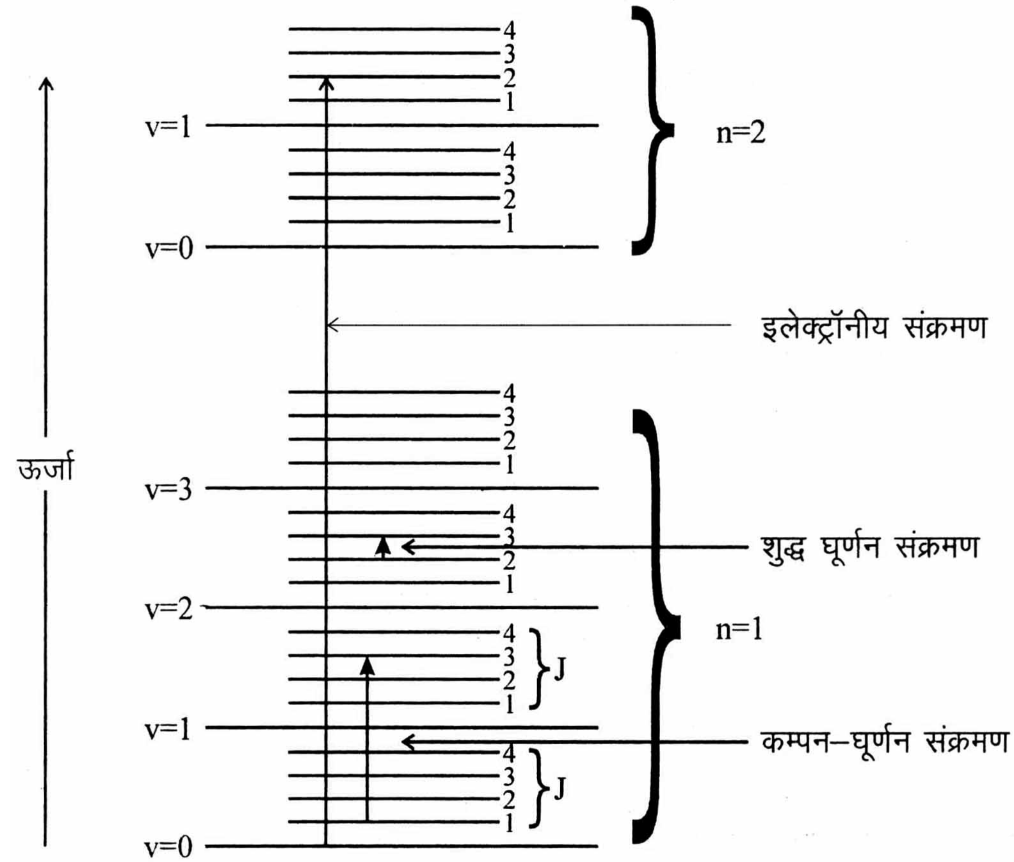
यहां h= प्लांक नियतांक, v= विकिरण की आवृत्ति और c = प्रकाश का वेग है ।

अणु की आंतरिक ऊर्जा को तीन भागों में बांटा जा सकता है; इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा (E_e) कम्पन ऊर्जा (E_v) तथा घूर्णन ऊर्जा (E_r) । अत: यदि अणु विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के उस भाग का अवशोषण करते हैं, जिससे अणु की इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा में वृद्धि होती है तो इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम; यदि कम्पन ऊर्जा में वृद्धि होती है तो कम्पन स्पेक्ट्रम और यदि घूर्णन ऊर्जा में वृद्धि हो तो घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है ।

परमाणु की तरह अणु भी कई सारे संभाव्य ऊर्जा स्तरों में अवस्थित होता है और अणु का एक ऊर्जा स्तर से दूसरे ऊर्जा स्तर में संक्रमण तब होता है, जब यह निश्चित ऊर्जा का अवशोषण करता है । इस तरह प्रत्येक संक्रमण में संगत अवशोषण स्पेक्ट्रम में एक बैण्ड प्राप्त होता है ।

अणु की आंतरिक ऊर्जा में उसकी इलेक्ट्रॉनिक, कम्पन तथा घूर्णन ऊर्जा का समावेश होता है, अत: अणु के लिए इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर, कम्पन ऊर्जा स्तर एवं घूर्णन ऊर्जा स्तर विद्यमान रहते हैं और अणु साधारण अवस्था में इन ऊर्जा स्तरों में से निम्नतम ऊर्जा स्तर में अवस्थित रहता है ।

साथ ही, हर एक इलेक्ट्रॉनिक स्तर में कई कम्पन स्तर होते हैं और प्रत्येक कम्पन स्तर कई घूर्णन स्तरों से मिलकर बना होता है । इस स्थिति को निम्न चित्र (6.2) में दर्शाया गया है-



चित्र (6.2) विभिन्न ऊर्जा स्तर, यहां (n= इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर, v= कम्पन ऊर्जा स्तर तथा j= घूर्णन ऊर्जा स्तर)

ऊपर दर्शाये गये चित्र में एक अणु के इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों (n = 1 तथा n=2) के साथ संयुक्त कम्पन ऊर्जा स्तर (v= 0,1,2,3,4..........आदि) तथा प्रत्येक कम्पन ऊर्जा स्तर के साथ संयुक्त घूर्णन ऊर्जा स्तर (j= 1,2,3,.... आदि) दिखाये गये हैं । यहां n, इलेक्ट्रॉनिक क्वांटम अंक v, कम्पन क्वांटम अंक तथा j, घूर्णन क्वांटम अंक है । क्वांटम सिद्धान्त के अनुसार इलेक्ट्रॉनिक, कम्पन तथा घूर्णन ऊर्जा क्वांटीकृत होती है अर्थात् उनके मान सतत् नहीं अपितु विविक्त होते हैं । अत: इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा की भांति अणु की कम्पन तथा घूर्णन ऊर्जाएें भी hv द्वारा निरूपित होती है ।

इस चित्र में यह भी स्पष्ट होता है कि अणु की घूर्णन ऊर्जा में संक्रमण के लिए सबसे कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है(लगभग 0.005eV) । अत: अणु का घूर्णन ऊर्जा स्तरों में संक्रमण सुदूर अवरक्त तथा सूक्ष्म तरंग (Microwave) क्षेत्र में होता है । अत: इसे घूर्णन स्पेक्ट्रमिकी या माइक्रोवेव स्पेक्ट्रमिकी कहते हैं । यह शुद्धता घूर्णन ऊर्जा स्तरों में संक्रमण का परिणाम है, अत: इसमें बैण्ड स्पेक्ट्रम न आकर रेखीय स्पेक्ट्रम मिलेगा । अणु की कम्पन ऊर्जा घूर्णन ऊर्जा से अधिक होती है । अत: अणु को एक ही इलेक्ट्रॉनिक स्तर में स्थित कम्पन ऊर्जा में संक्रमण' हेतु कुछ अधिक ऊर्जा की आवश्यकता

होती है (लगभग 0.1eV) । चूंकि कम्पन स्तरों में संक्रमण के साथ-साथ घूर्णन संक्रमण भी होते हैं, अत: इस प्रकार के संक्रमण से प्राप्त स्पेक्ट्रम (बैण्ड स्पेक्ट्रम) को कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रम कहते हैं । कम्पन ऊर्जा स्तरों से संक्रमण हेतु जितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है, वह ऊर्जा अवरक्त क्षेत्र से अवशोषित होती है, अत: इसे कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रमिकी या अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी कहते हैं ।

इससे अधिक ऊर्जा (5 से 10eV) से यदि अणु को उत्तेजित किया जाये तो अणु में इलेक्ट्रॉनों का एक इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर से दूसरे इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर में संक्रमण होता है और इससे प्राप्त स्पेक्ट्रम को इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम कहते हैं। इलेक्ट्रॉनिक बैण्ड स्पेक्ट्रम में इलेक्ट्रॉनिक-स्तरों में संक्रमण के साथ ही साथ कम्पन एवं घूर्णन स्तरों में भी संक्रमण हो जायेगा और इसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम, एक जटिल-स्पेक्ट्रम के रूप में प्राप्त होगा । इलेक्ट्रॉनिक बैण्ड स्पेक्ट्रम का बैण्ड 100 से 750A^0 तक विस्तृत है और यह क्षेत्र विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम में पराबैंगनी एवं दृश्य क्षेत्र के रूप में दिखलाया गया है । इसलिए इसे पराबैंगनी एवं दृश्य-स्पेक्ट्रम कहते हैं ।

एक महत्वपूर्ण मूल सिद्धान्त यह है कि अणु का विभिन्न ऊर्जा स्तरों में संक्रमण वरण नियम (selection rules) की अनुपालना के साथ ही होता है । वरण नियम यह है कि इलेक्ट्रॉनिक, कम्पन तथा घूर्णन संक्रमण केवल उन्हीं ऊर्जा अवस्थाओं के बीच हो सकते हैं, जिनके इलेक्ट्रॉनिक, कम्पन तथा घूर्णन क्वांटम अंकों में अन्तर इकाई (एक) हो ।

$\Delta n = \pm 1, \Delta v = \pm 1$ और $\Delta j = \pm 1$

+ और - से अर्थ क्रमश: अवशोषण और उत्सर्जन से है ।

बोध प्रश्न

2. कम्पन एवं घूर्णन ऊर्जा संक्रमण से कौन सी विकिरण उत्पन्न होती है?

   ....

3. मुख्य रूप से स्पेक्ट्रम कितने प्रकार के होते हैं?

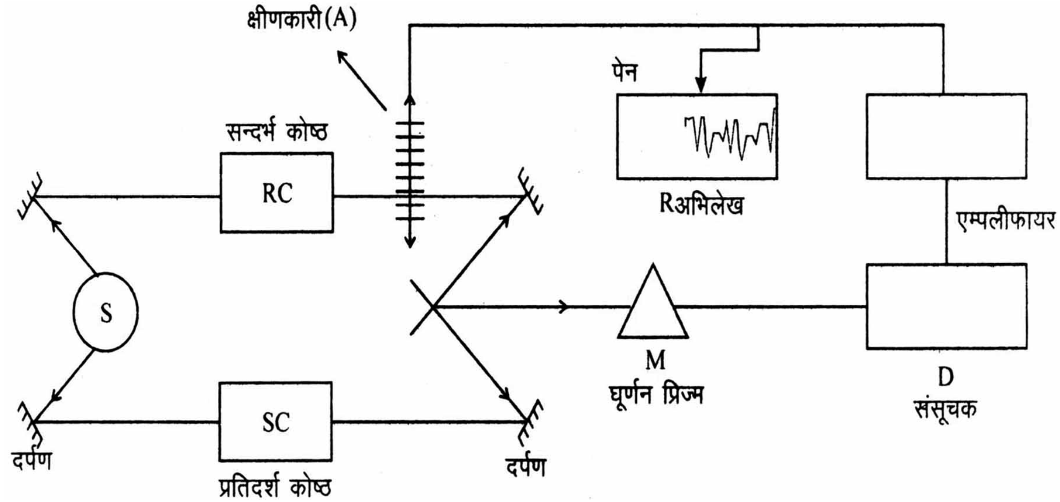
   ....

4. अणु को कितनी ऊर्जा देकर उत्तेजित किया जाये ताकि उससे इलेक्ट्रॉनिक कम्पन एवं घूर्णन स्पेक्ट्रम उत्पन्न हों ?

   ....

6.5 विभिन्न स्पेक्ट्रोमीटरों के आधारभूत लक्षण (Basic features of different spectrometers)

स्पेक्ट्रम उत्पन्न करने, उनका निरीक्षण करने तथा अंकन करने के लिए प्रयुक्त उपकरण को स्पेक्ट्रममापी कहते हैं । इस उपकरण का विभिन्न रूपों में रूपान्तरण किया गया है और अलग-अलग नाम यथा स्पेक्ट्रोग्राफ, स्पेक्ट्रोफोटोमीटर आदि दिये गये हैं परन्तु मूलत: इन सभी का कार्य सिद्धान्त एक ही है । नीचे चित्र में अवशोषण स्पेक्ट्रोमीटर का प्रक्रम-चित्र (6.3) दिखाया गया है ।



चित्र (6.3) द्वि-किरण स्पेक्ट्रोमीटर

स्पेक्ट्रोमीटर में प्रयुक्त होने वाले विभिन्न घटकों का संक्षिप्त वर्णन निम्नानुसार है-

(i) स्त्रोत (Sources) -

स्त्रोत का कार्य यह होता है कि वह पर्याप्त तीव्रता और अभिष्ट तरंगदैर्ध्य परास का आपतित विकिरण प्रदान करता है। दृश्य प्रकाश, निकट पराबैंगनी और निकट अवरक्त विकिरणों के परास के लिए साधारणत: काँच में बन्द टंगस्टन तन्तु का प्रयोग किया जाता है । पराबैंगनी क्षेत्र में स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए हाइड्रोजन (या ड्यूटिरियम) विसर्जन लैम्प प्रयुक्त होता है तथा अवरक्त क्षेत्र में स्त्रोत के रूप में नैन्सर्ट ग्लोबर (Nernst Glower जो कि दुर्लभ मृदा धातुओं Zr ,Y , Th आदि के ऑक्साइडों की छड़ होती है) का प्रयोग किया जाता है, जिसे 1500-2000^{0}C ताप तक गर्म किया जाता है । ग्लोबर (Globar) भी अवरक्त स्पेक्ट्रम में स्त्रोत के रूप में प्रयुक्त होता है जो कि सिलिकन कार्बाइड (कार्बोरेण्डम) की छड होती है, जिसे विद्युत द्वारा गरम किया जाता है । स्त्रोत से आने वाली किरण पुंज को लेन्सों एवं दर्पणों की सहायता से नमूने पर केन्द्रित किया जाता है ।

(ii) प्रतिदर्श--- कोष्ठ (Sample Cell)

जिस पदार्थ का परीक्षण करना है, उसे रखने के लिए प्रतिदर्श-कोष्ठ का प्रयोग किया जाता है । कोष्ठ ऐसे पदार्थ का बना होता है कि स्त्रोत से आने वाली विकिरण का अवशोषण नहीं करे । दृश्य प्रकाश के लिए यह पदार्थ कांच है । पराबैंगनी विकिरण के लिए क्वार्ट्ज तथा अवरक्त विकिरण हेतु क्षार धातुओं के हैलाइड यथा NaCl, KBr आदि । इस कोष्ठ में रखा पदार्थ अपनी विशिष्ट तरंगदैर्ध्य के विकिरण को अवशोषित कर लेता है और शेष विकिरणों को आगे विश्लेषक के पास भेज देता है । द्वि-किरण स्पेक्ट्रोमीटर (Double Beam Spectrometer) में स्त्रोत से एक किरण सन्दर्भ कोष्ठ में से होते हुए गुजरती है, जिसमें सन्दर्भ पदार्थ (सामान्य विलायक) होता है तथा दूसरी किरण प्रतिदर्श पदार्थ से होकर गुजरती है ।

(iii) विश्लेषक या मोनोक्रोमेटर (Monochromator) -

यह एक घूम सकने वाली प्रिज्म या ग्रेटिंग होती है । प्रतिदर्श-कोष्ठ जिस पदार्थ का बना होता है उसी पदार्थ का प्रिज्म या ग्रेटिंग बना होता है प्रिज्म के द्वारा विभिन्न तरंगदैर्ध्य पृथक-पृथक विभक्त

हो जाती है, अत: यह एक प्रकार से मोनोक्रोमेटर है । केवल एक ही विविक्त तरंगदैर्ध्य के विकिरण को एक-वर्णी विकिरण कहते हैं । अनेक तरंगदैर्ध्य के मिले-जुले विकिरण को बहु वर्णी विकिरण कहते हैं । ये विभिन्न तरंगदैर्ध्य प्रिज्म के घूमने के कारण संसूचक (D) पर आपतित होती है । इस प्रक्रम को क्रमवीक्षण (Scanning) कहते हैं । इसका अभिलेखी यंत्र (Recorder) के साथ तुल्य कालन (Sychronised) कर लिया जाता है, जिससे प्रत्येक तरंगदैर्ध्य का अभिलेखी चार्ट पर व्यवस्थित अलग-अलग स्पष्ट अंकन हो सके ।

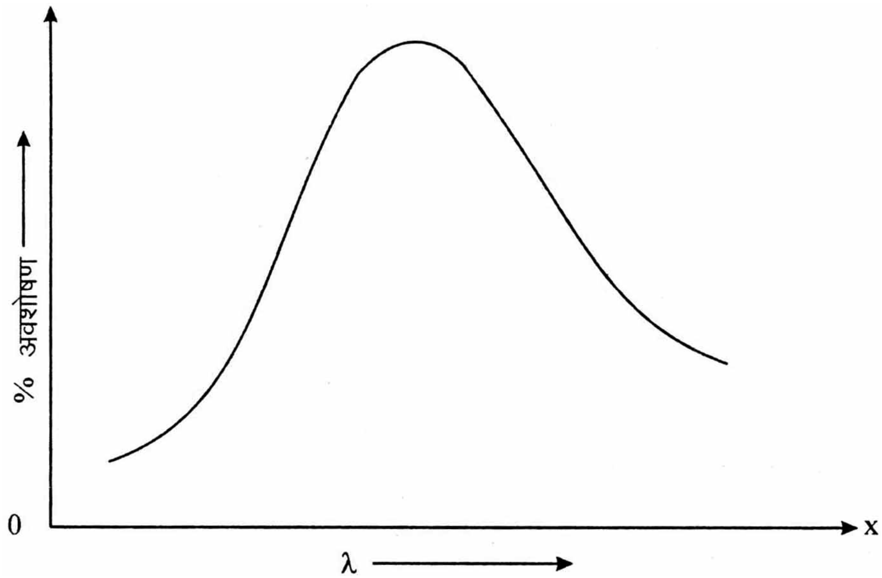
(iv) संसूचक (Detector) -

संसूचक विकिरण ऊर्जा को विद्युत ऊर्जा में रूपान्तरित कर देता है । जो संसूचक विद्युत धारा के ऊष्मीय प्रभाव का संसूचन करते हैं, उन्हें तापीय संसूचक (Thermal detector) कहते हैं । ये स्पेक्ट्रम के मध्य और अवरक्त भागों में प्रयुक्त किये जाते हैं । ताप-वैद्युत युग्म (Thermocouple), ताप-वैद्युत पुंज (Thermopile), बोलोमीटर (Bolometer) आदि तापीय संसूचकों के उदाहरण हैं ।

दूसरी तरह के संसूचक, जिनमें प्रकाश वैद्युत प्रभाव का अनुप्रयोग होता है, उन्हें प्रकाश संसूचक (Photo -- detectors) कहते हैं । इनका प्रयोग दृश्य, पराबैंगनी और निकट अवरक्त क्षेत्रों में होता है । जब विश्लेषक (या मोनोक्रोमेटर) से आने वाले विकिरण इस तरह के संसूचक पर गिरते हैं तो प्रकाश वैद्युत प्रभाव द्वारा इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित होते हैं, जिससे हल्की विद्युत धारा उत्पन्न होती है । यह धारा आने वाले किरण की तीव्रता पर निर्भर करती है । इस कार्य में साधारणतया प्रकाश इलेक्ट्रॉन संवर्धक (Photo multiplier)काम में लाया जाता है । स्त्रोत द्वारा प्रथम दो किरणें (समान तीव्रता की) क्रमश: सन्दर्भ एव प्रतिदर्श पदार्थो में से गुजरती है तथा प्रतिदर्श द्वारा यदि प्रकाश का कुछ अवशोषण होता है तो उसकी तीव्रता कम हो जाती है । जितनी तीव्रता में कमी आती है उतनी ही कमी संदर्भ कोष्ठ से निकलने वाली किरण को करने के लिए एक क्षीणकारी (A) का उपयोग किया जाता है, ताकि सन्दर्भ और प्रतिदर्श से निकलने वाली किरणों की तीव्रता समान हो जाये । इसके बाद उन दोनों किरणों को एक किरण के रूप में प्रिज्म (M) से गुजारा जाता है जो आगे संसूचक तथा प्रवर्धक से जुड़ा होता है । वस्तुत: क्षीणकारी द्वारा जितना क्षीणन किया जाता है वही प्रतिदर्श द्वारा अवशोषण है तथा इस अवशोषण के संगत ही पेन द्वारा चार्ट पर रिकार्ड होता है, क्योंकि पेन और क्षीणकारी आपस में जुड़े हुए हैं ।

(v) अभिलेखी (Recorder) -

संसूचक द्वारा प्राप्त विद्युत धारा एक प्रवर्धक (Amplifier) द्वारा प्रवर्धित होकर अभिलेखी उपकरण की लेखनी को एक अभिलेख-पत्र पर चलाती है । चार्ट पर आलेख, जो कि विभिन्न तरंगदैर्ध्य (या आवृत्तियों) के प्रतिशत अवशोषण को दर्शाता है, उस प्रतिदर्श (नमूने) का अवशोषण स्पेक्ट्रम कहलाता है । इसे निम्न चित्र (6.4) में दर्शाया गया है -



चित्र -(6.4)

स्पेक्ट्रोमीटर की ही तरह स्पेक्ट्रोफोटोमीटर भी होता है, जिनमें प्रत्येक तरंगदैर्ध्य पर प्रकाश की तीव्रता की मात्रात्मक माप करने के लिए प्रकाश विद्युत सेल का उपयोग किया जाता है ।

बोध प्रश्न

5. अवरक्त क्षेत्र में स्त्रोत के किसका उपयोग होता है?

....

6.6 बोर्न-ओपेनहाइपर अनुमान (Born-Oppenheimer Approximation)

किसी भी द्विपरमाण्विक अणु की कुल ऊर्जा इलेक्ट्रॉनिक, कम्पन तथा घूर्णन ऊर्जा का योग होती है, अर्थात्

$$E_{Total} = E_{Electronic} + E_{virbrational} + E_{Rotational}$$

यहां यह मानते है कि तीनों ऊर्जा घटक एक दूसरे से असम्बन्धित हैं । अणु की कुल ऊर्जा में परिवर्तन को निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं ।

$$\Delta E_{Total} = \Delta E_{Elec} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{Rot}$$

तरंग संख्या में परिवर्तन

$$\Delta\bar{\partial}_{Total} = \Delta\bar{\partial}_{Elec} + \Delta\bar{\partial}_{vib} + \Delta\bar{\partial}_{Rot}$$

इन तीनों की सन्निकटतम कोटि निम्न होती है-

$$\Delta E_{Elec} \approx \Delta E_{Vib} \times 10^3 \approx \Delta E_{Rot} \times 10^6$$

इनकी कोटियों में बहुत अन्तर है, चूंकि एक घूर्णन के दौरान 10^3 कम्पन हो सकते हैं । अत: यह माना जाता है कि घूर्णन तथा कम्पन स्वतन्त्र रूप से होते हैं तथा एक दूसरे को प्रभावित नहीं करते हैं, इसे ही बोर्न-ओपेनहाइमर अनुमान या सन्निकटन कहते हैं । बोर्न-ओपेनहाइमर ने यह माना

है कि नाभिक गतिहीन होता है, अत: घूर्णन के समय बन्ध लम्बाई में परिवर्तन नहीं होता है । इसलिये घूर्णन तथा कम्पन एक दूसरे को प्रभावित नहीं करते हैं ।

बोर्न-ओपेनहाइमर अनुमान में एक कमी यह है कि उन्होंने घूर्णन के समय यह माना है कि बन्ध लम्बाई में परिवर्तन नहीं होता है, जबकि वास्तविकता में घूर्णन के समय बन्ध लम्बाई में परिवर्तन होता है तथा घूर्णन स्थिरांक (B), बन्ध लम्बाई (r) से प्रभावित होता है ।

$$B \alpha \frac{1}{r^2}$$

बोध प्रश्न

6. बोर्न-ओपेनहाइमर अनुमान की क्या है ?

....

6.7 स्वतन्त्रता की कोटि (Degree of freedom)

अणुओं तथा परमाणुओं की गति को सामान्यत: उनके स्वतन्त्रता की कोटि के पदों में निरूपित किया जाता है । अणु की सम्पूर्ण स्थिति का निर्धारण करने हेतु आवश्यक निर्देशांकों (Coordinates) की संख्या को उसकी स्वतन्त्रता की कोटि कहते हैं । एक कण (परमाणु) की त्रिविम में स्थिति निर्धारित करने के लिए तीन निर्देशांकों x, yतथा z की आवश्यकता होती है, अत: इसकी स्वतन्त्रता की कोटि तीन होती है । इसी प्रकार N परमाणु वाले अणु की स्थिति का पता लगाने के लिए 3N निर्देशांकों की आवश्यकता होगी, अत: कुल स्वतन्त्रता की कोटि 3N होगी ।

जब एक गैस को गर्म करते हैं तो उसको दी गई ऊर्जा अणु में तीन प्रकार की गतियों में विभाजित हो जाती है । ये तीन गतियां है- स्थानान्तरण, घूर्णन और कम्पन गति । इस प्रकार स्वतन्त्रता की कोटि को प्रत्येक प्रकार की गति से सम्बद्ध करते हुए हम यह कह सकते हैं कि अणु में तीन प्रकार की स्वतन्त्रता की कोटियाँ होती है - स्थानान्तरण, घूर्णन एव कम्पन की स्वतन्त्रता की कोटि ।

(i) स्थानान्तरण की स्वतन्त्रता की कोटियाँ (Transtational degree of freedom)-

अणु में प्रत्येक परमाणु स्वतन्त्र रूप में नहीं घूम सकता बल्कि सम्पूर्ण अणु स्थानान्तरण गति करता है । अत: सम्पूर्ण अणु की स्थानान्तरण गति उसके द्रव्यमान केन्द्र की गति मानी जा सकती है । द्रव्यमान केन्द्र की स्थिति का पता लगाने के लिए 3 निर्देशांकों की आवश्यकता होती है । अत: प्रत्येक अणु की 3 स्थानान्तरण की स्वतन्त्रता की कोटियां होगी। बची हुई स्वतन्त्रता की कोटियां (3N - 3), अणु में आंतरिक गतियां (घूर्णन एवं कम्पन) के कारण होती है ।

(ii) घूर्णन की स्वतन्त्रता की कोटियां (Rotational degree of freedom)-

एक x- अक्ष पर स्थित द्विपरमाण्वीय अणु अपने द्रव्यमान केन्द्र के चारों ओर दो पारस्परिक लम्बवत अक्षों y-तथा z- में घूर्णन कर सकता है जिसे चित्र (6.5) (अ) में दर्शाया गया है । अत: इसकी घूर्णन की स्वतन्त्रता की कोटि दो होगी। समस्त रेखीय अणु जैसे C_2H, CO_2 आदि द्विपरमाण्वीय अणु की तरह ही व्यवहार करते हैं, अत: इन सबकी घूर्णन की स्वतन्त्रता की कोटियां 2 होती है । लेकिन एक अरेखीय अणु अपने द्रव्यमान केन्द्र के चारों ओर तीन पारस्परिक लम्बवत् अक्षों, x- , y- तथा

z- में घूर्णन कर सकता है, अत: इसकी घूर्णन की स्वतन्त्रता की कोटियां तीन होती है, जिसे निम्न चित्र (6.5)(ब) में दर्शाया गया है ।

(अ) द्विपरमाण्वीय अणु

(ब) अरेखिक परमाण्वीय अणु

चित्र (6.5) अणु के घूर्णन

(iii) कम्पन की स्वतन्त्रता की कोटियां (Vibrational degrees of freedom) -

जब कुल स्वतन्त्रता की कोटियों (3N) में से स्थानान्तरण तथा घूर्णन की स्वतन्त्रता की कोटियों को घटा दिया जाता है तो शेष बची स्वतन्त्रता की कोटियां कम्पन की हो जायेगी । अत: रेखीय अणु के लिए कम्पन की स्वतन्त्रता की कोटियां (3N- 5) तथा अरेखीय अणु के लिए स्वतन्त्रता की कोटियां (3N - 6) होगी ।

उदाहरणार्थ एक परमाण्वीय अणु में कुल 3x1=3 स्वतन्त्रता की कोटियां होती है, ये तीनों स्थानान्तरण की स्वतन्त्रता की कोटियां होंगी, क्योंकि एकपरमाण्वीय अणु में घूर्णन एवं कम्पन गतियां नहीं होगी । द्विपरमाणुक अणु में कुल स्वतन्त्रता की कोटियां 3x2=6 होती है, इनमें से 3 स्थानान्तरण, 2 घूर्णन एवं 1 कम्पन की स्वतन्त्रता की कोटियां होती है ।

इसी प्रकार एक अरेखीय बहुपरमाण्वीय अणु के लिए कुल स्वतंत्रता की कोटियों 3N होंगी, इनमें से 3 स्थानान्तरण, 3 घूर्णन तथा (3N - 6)कम्पन की स्वतंत्रता की कोटियाँ होती है । एक रेखीय बहुपरमाण्वीय अणु में 3 स्थानानरण 2 घूर्णन तथा (3N - 5) कम्पन की स्वतंत्रता की कोटियां होंगी।

बोध प्रश्न	
7.	बेंजीन तथा कार्बनडाईऑक्साईड में कम्पन की स्वतन्त्रता की कोटियाँ कितनी होती है? ....

6.8 घूर्णन स्पेक्ट्रम (Rotational spectrum) -

गैसीय अणुओं के माइक्रोवेव क्षेत्र में की ऊर्जा को अवशोषित करने से घूर्णन ऊर्जा स्तर में संक्रमण (Transition) होता है तथा हमें घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है । ये स्पेक्ट्रम केवल वे ही अणु प्रदर्शित करते है जिनमें स्थायी द्विध्रुवआघूर्ण होता है । जैसे - HCL, CO , H_2O , NO आदि, इन्हें घूर्णन सक्रिय अणु कहते है । समनाभिकीय द्विपरमाण्वीय अणुओं में जैसे - H_2, O_2, Cl_2 आदि

तथा रेखीय अणु -जैसे CO_2 में जिनमें द्विध्रुव आघूर्ण नही होता है, वे घूर्णन स्पेक्ट्रा नहीं दर्शाते हैं । इन्हें घूर्णन अक्रिय अणु कहते हैं । घूर्णन स्पेक्ट्रा का स्पेक्ट्रम क्षेत्र 1-100 cm^{-1} तक होता है।

सिद्धान्त :- किसी भी अणु के लिए निम्न तीन प्रकार के ऊर्जा स्तर होते हैं । स्थानान्तरण (Translation)] कम्पन(Vibration) तथा घूर्णन (Rotation) ऊर्जा स्तर । हम जानते हैं कि ऊर्जा क्वांटीकृत होती है अर्थात् घूर्णन ऊर्जा के कुछ निश्चित मान होते हैं, जो ही अनुमत हैं तथा इस ऊर्जा का मान श्रोंडिगर समीकरण द्वारा निकाला जा सकता है । साधारण अणुओं के लिए तो आसानी से हल निकाला जा सकता है परन्तु जटिल अणुओं के लिए यह हल निकालना कठिन है ।

बोध प्रश्न
8. किस प्रकार के अणु घूर्णन स्पेक्ट्रम देते हैं ?   ....

6.9 द्विपरमाण्वीय अणु (Diatomic molecule)

6.9.1 दृढ़ घूर्णक (Rigid rotator)

वे अणु, जिनके परमाणुओं के बीच की बन्ध दूरी घूर्णन के समय अपरिवर्तित रहती है, दृढ घूर्णक कहलाते है । ये चार प्रकार के हो सकते हैं -

(i) गोलीय घूर्णक (Spherical Rotator) -

वे अणु, जिनके जड़त्व आघूर्ण के तीनों घटकों (I_a, I_b, I_c) के मान -समान होते हैं । गोलीय घूर्णक कहलाते हैं । जैसे $CH_4 SF_6$ | इन अणुओं में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है, अतः यह घूर्णन अक्रिय होते हैं । इन्हें निम्न चित्र (6.6) (अ) में दर्शाया गया है ।

(ii) रेखीय घूर्णक (Linear rotator) '

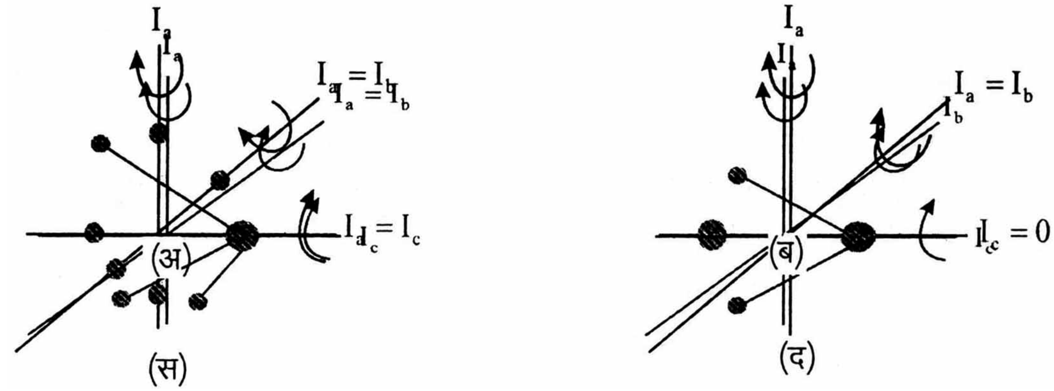
वे अणु जिनमें केवल जड़त्व आघूर्ण का एक ही मान होता है, रेखीय घूर्णक कहलाते हैं, जैसे HCl ,$CO_2 HC \equiv CH;$ इन्हें निम्न चित्र (6.6) (ब) में दर्शाया गया है ।

(iii) सममित घूर्णक (Symmetric rotator)

वे अणु, जिनमें केवल जड़त्व आघूर्ण के दो मान ही हो, सममित घूर्णक कहलाते हैं, जैसे - $NH_3, CH_3Cl;$ इन्हें निम्न चित्र (6.6) (स) में दर्शाया गया है ।

(iv) असममित घूर्णक (Asymmetric rotator)

वे अणु, जिनमें जड़त्व आघूर्ण के तीनों मान (I_a, I_b, I_c) हो, असममित घूर्णक कहलाते हैं । जैसे $H_2O, CH_3OH;$ इन्हें निम्न चित्र (6.6) (द) में दर्शाया गया है ।



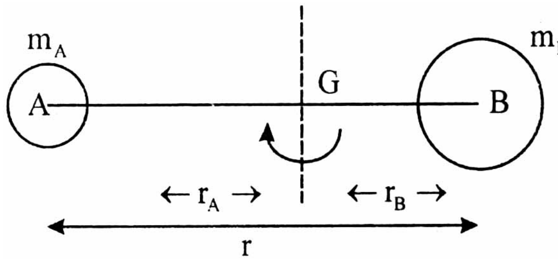
6.9.2 द्विपरमाण्वीय अणु ' दृढ़ घुर्णक (Diatomic molecule : a Rigid rotator) '

किसी द्विपरमाण्वीय अणु को इस प्रकार घूर्णित किया जाये कि उनके बीच की अन्तरपरमाण्विक दूरी अपरिवर्तित रहे, तो ऐसे अणु को दृढ़ घूर्णक कहते हैं ।

माना कि द्विपरमाण्वीय अणु में दो परमाणु A तथा B है तथा उनके द्रव्यमान क्रमश: m_A तथा m_B है तथा इनके बीच की दूरी r हो तो

$$r = r_A + r_B \qquad \text{.......................................} \; (6.5)$$

इसे निम्न चित्र (6.7) में दर्शाया गया है-



चित्र (6.7)

यहां r_A तथा r_B क्रमश: परमाणु A एवं B की अणु के गुरूत्वकेन्द्र (G) से दूरी है । अत: G केन्द्र के चारों ओर अणु का जड़त्व आधूर्ण (I)--

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 \qquad \text{....................................}(6.6)$$

यदि तन्त्र गुरूत्व केन्द्र के सापेक्ष सन्तुलित हो तो -

$$m_A r_A = m_B r_B \qquad \text{.....................}(6.7)$$

समीकरण (6.6) एवं (6.7) से

$$I = m_A r_A = m_B \left(r - r_A \right)$$

$$m_A r_A = m_B r - m_B r_A$$

$$(m_A + m_B) r_A = m_B r \qquad \text{..................................}(6.8)$$

$$r_A = \left(\frac{m_B}{m_A + m_B} \right) r$$

समीकरण (6.8) का नाम (6.7) में रखने पर ----

$$r_B = \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right) r \quad \text{..........................(6.9)}$$

समीकरण (6.8) एवं (6.9) का मान (6.6) में रखने पर -

$$I = m_A \left(\frac{m_B r}{m_A + m_B} \right)^2 + m_B \left(\frac{m_A r}{m_A + m_B} \right)^2$$

$$= \frac{m_A m_B}{\left(m_A + m_B\right)^2} + \left(m_B + m_A\right) r^2$$

$$= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r^2$$

या $I = \mu r^2$ ....(6.10)

+जहां μ समानीत द्रव्यमान है यानि $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

समीकरण (10) में द्रव्यमान आघूर्ण का सम्बन्ध परमाण्वीय द्रव्यमान तथा बन्ध लम्बाई के साथ है ।

बोध प्रश्न

9. दृढ़ घूर्णक कितने प्रकार के होते हैं?

----

10. द्रव्यमान आघूर्ण का परमाण्वीय द्रव्यमान एवं बन्ध लम्बाई के साथ क्या सम्बन्ध है?

6.10 एक दृढ़ घूर्णक के ऊर्जा स्तर (Energy levels of a rigid rotator)

चिरसम्मत सिद्धान्त का उपयोग करके एक दृढ़ घूर्णन के ऊर्जा स्तर ज्ञात किये जा सकते हैं । किसी घूर्णित निकाय की घूर्णन ऊर्जा (x अक्ष के चारों ओर)

$$E_x = \frac{1}{2} I_x w_x^2 \quad \text{...................................(6.11)}$$

जहां $w_x =$ कोणीय वेग एवं $I_x =$ जड़त्व आघूर्ण है ।

अत: त्रिविमीय अक्ष में घूमने वाले निकाय की घूर्णन ऊर्जा

$$E = Ex + Ey + Ez$$

$$= \frac{1}{2} I_x w_x^2 + \frac{1}{2} I_y w_x^2 + \frac{1}{2} I_z w_z^2 \quad \text{...................................(6.12)}$$

चूंकि कोणीय संवेग j=Iw होता है,

अतः $E = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z} = \frac{J^2}{2I}$ ....(6.13)

जहां J= कुल कोणीय संवेग है ।

हम जानते हैं कि $J^2 = J\left(J+1\right)h$ ....(6.14)

समीकरण (6.14) का मान (6.13)ए में रखने पर -

$$E_J = J\left(J+1\right)\frac{h}{2I}$$

जहां $h = h \backslash 2\pi$ ....(6.15)

अतः $E_J = J\left(J+1\right)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$ ....(6.16)

हम जानते हैं कि

$\Psi_{M.O}$

$= hc\varepsilon_J$

या $\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc}$ ....(6.17)

समीकरण (6.16) का मान (6.17) में रखने पर-

$$\varepsilon_J = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1)$$

या $\varepsilon_J = BJ(J+1)$ ....(6.18)

जहां B = घूर्णन स्थिरांक है ।

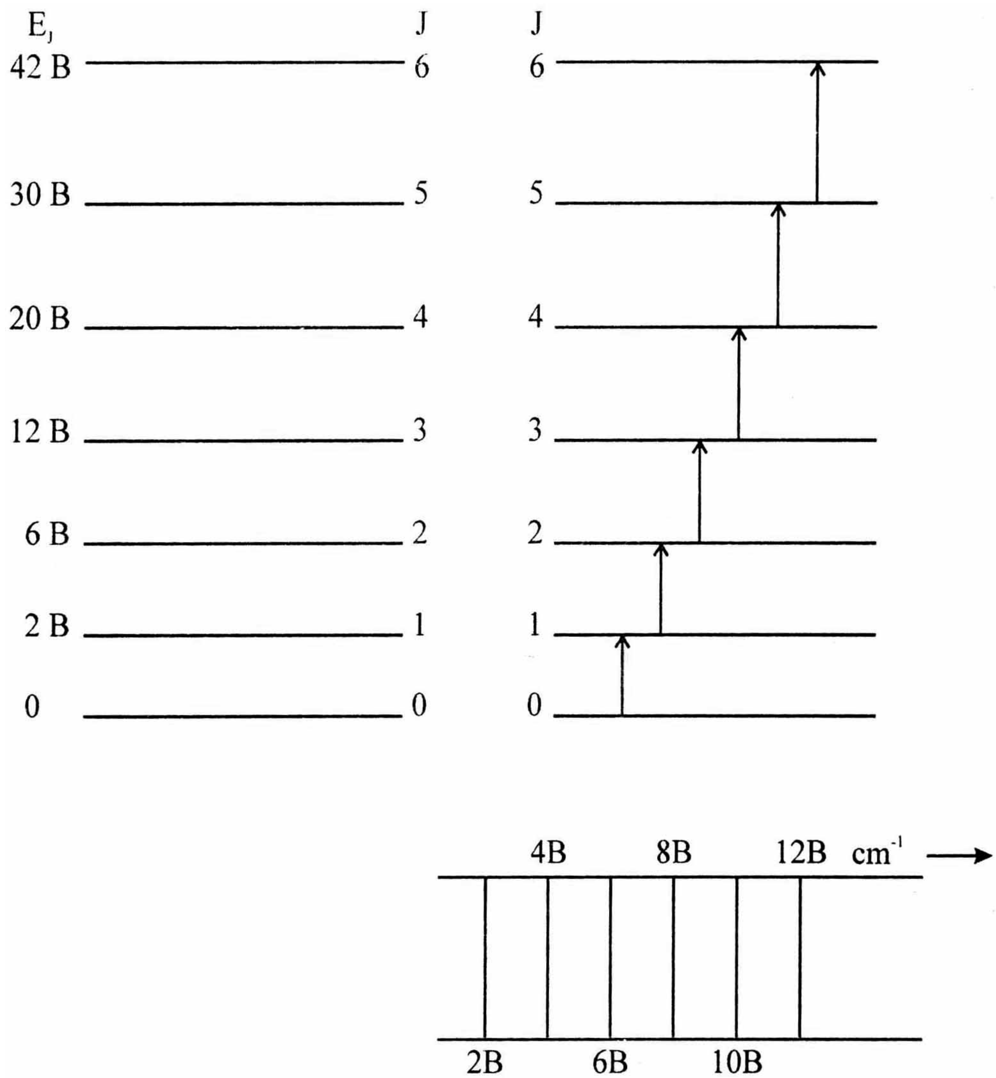
J = 0 के लिए $E_j = 0(0+1)B = 0cm^{-1}$

$J = 1$ $E_J = 1(1+1)B = 2Bcm^{-1}$

$J = 2$ $E_J = 2(2+1)B = 6Bcm^{-1}$

$J = 3$ $E_J = 3(3+1)B = 12cm^{-1}$

अतः ऊर्जा स्तर निम्न चित्रानुसार होगा-



चित्र (6.9) दृढ़ द्वीपरमाण्वीय अणु के अनुमत ऊर्जा स्तर

बोध प्रश्न

11. J=0,1,2,3 मानों के लिए के मान क्या होंगें?

6.11 चयन या वरण नियम (Selection rules)

अणु की प्रत्येक इलेक्ट्रॉनिक अवस्था में अनेक कम्पन ऊर्जा स्तर (Vibrational energy levels) होते हैं, जिन्हें कम्पन क्वांटम संख्या V द्वारा दर्शाते हैं । प्रत्येक कम्पन ऊर्जा स्तर में अनेक घूर्णन ऊर्जा स्तर (Rotational energy levels) होते हैं, जिन्हें घूर्णन क्वांटम संख्या J द्वारा दर्शाते हैं । सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में घूर्णन स्पेक्ट्रा, अवरक्त क्षेत्र में कम्पन स्पेक्ट्रा तथा पराबेंगनी एवं दृश्य क्षेत्र में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा प्राप्त होते हैं ।

प्राय: आण्विक स्पेक्ट्रा वर्णात्मक नियमों द्वारा नियंत्रित होते हैं जो स्पेक्ट्रम का निर्धारण करते हैं । वरणात्मक नियम विद्युत चुम्बकीय विकिरणों एवं द्रव्य के मध्य अन्त: क्रिया के क्वान्टम सिद्धान्त से प्राप्त होते हैं । वरणात्मक नियम विद्युत चुम्बकीय विकिरणों एवं द्रव्य के मध्य अन्त: क्रिया के क्वान्टम सिद्धान्त से प्राप्त होते हैं । वरणात्मक नियमों का हमेशा पूर्णत: पालन नहीं होता । वे स्पेक्ट्रमी संक्रमण, जो दिये गये वरणात्मक नियमों का पालन करते हैं, उन्हें स्वीकृत अनुमत संक्रमण कहते हैं जबकि वे संक्रमण जो वरणात्मक नियमों का पालन नहीं करते, उन्हें वर्जित (Forbidden) सक्रमण कहते हैं । सामान्यत: स्वीकृत अनुमत संक्रमण तीव्र (प्रबल) होते हैं जबकि वर्जित संक्रमण -दुर्बल (क्षीण) होते हैं । जब अणु में आण्विक कम्पन के फलस्वरूप आवर्तित द्विध्रुव आघूर्ण की अवरक्त विकिरण के आवर्तित विद्युत क्षेत्र से अन्त: क्रिया होती हैं तो अवरक्त प्रकाश का अवशोषण होता है और अन्त: क्रिया के लिए कम्पन फलस्वरूप यौगिक के द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होना चाहिए । कम्पन के फलस्वरूप द्विध्रुव आघूर्ण मे परिवर्तन पर भी संक्रमण के लिए कुछ वरणात्मक नियम है जो स्पेक्ट्रम मे विभिन्न संक्रमणों को नियंत्रित करते हैं ।

घूर्णन स्पेक्ट्रम के वरण नियम निम्नानुसार है -

(i) किसी अणु का शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त होने के लिए उसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना हीचाहिए तथा घूर्णन करने पर उसके द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन हो । अत: समनाभिकीय अणु तथा रेखीय अणु घूर्णन स्पेक्ट्रम के प्रति उदासीन होते हैं ।

(ii) द्विपरमाण्वीय अणु में सभी प्रकार के संक्रमणों के संगत घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त नही होते हैं । घूर्णन स्पेक्ट्रम केवल उन्हीं संक्रमणों के संगत प्राप्त होते हैं जिनके लिए $\Delta j = \pm 1$ होता है अर्थात् J=0 से J=2 का संक्रमण अनुमत नहीं है ।

बोध प्रश्न

12. घूर्णन स्पेक्ट्रम किन संक्रमणों के संगत प्राप्त होते हैं ?

6.12 स्पेक्ट्रम तीव्रता (spectral intensity) -

वरण नियम. के अनुसार $\Delta J = \pm 2, \pm 3$ आदि संक्रमण अनुमत नहीं है, केवल वे संक्रमण अनुमत हैं, जिनमें संक्रमण क्रमागत होता है जैसे $J = 0 \rightarrow J = 1$ या $J = 1 \rightarrow J = 2$ अत: $\Delta J = \pm 1$ संक्रमण ही स्पेक्ट्रम देंगे । स्पेक्ट्रम में प्रत्येक रेखा दो तीव्रता समान हो, यह आवश्यक नहीं है क्योंकि अणु में संक्रमण विभिन्न प्रकार के हो सकते है जैसे $J = 0 \rightarrow J = 1$ या $J = 1 \rightarrow J = 2$ अत: किसी गैस में अलग-अलग संख्या में अणु J=0 से या J=1 से संक्रमण कर सकते हैं ।

किसी स्पेक्ट्रम रेखा की तीव्रता उस ऊर्जा स्तर में अणुओं की संख्या पर निर्भर करती है जो कि बोल्टजमान वितरण नियम से निकाली जा सकती है ।

माना कि ताप T पर N_0 अणु निम्नतम अवस्था में है तथा N अणु उत्तेजित अवस्था में है तो

$$N = N_0 e^{-\Delta Ej/kT} \qquad \text{.......................} \ (6.19)$$

यहां ΔE_J =निम्नतम तथा उत्तेजित ऊर्जा स्तरों के बीच में अन्तर तथा

k = 'बोल्टजमान स्थिरांक है ।

तथा तुलनात्मक संख्या

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\Delta Ej/kT}$$

यदि ΔE का मान ज्यादा हो तो $\frac{N}{N_0}$ का मान कम होगा चूंकि तीव्रता $\alpha \frac{N}{N_0} = e^{-\Delta Ej=/Rt}$

अत: समीकरण (6.17),(6.18), एवं (6.19) से -

$$\frac{N}{N_0} = e^{-Bhcj(j+1)/kT} \qquad \text{.......................(6.20)}$$

तीव्रता, अणुओं की संख्या के साथ-साथ सम्भ्रशता (Degeneracy)पर भी निर्भर करती है। यहां समभ्रंशता का अर्थ यह है कि अणु में दो या दो से अधिक ऊर्जा अवस्थाऐं भी हो सकती है, जो समान ऊर्जा की हो । अत: द्विपरमाण्वीय अणु के लिए -

$$g_J = 2J + 1$$

J=0 के लिए $g_J = 1$

J=1 ऊ लिए $g_J = 3$

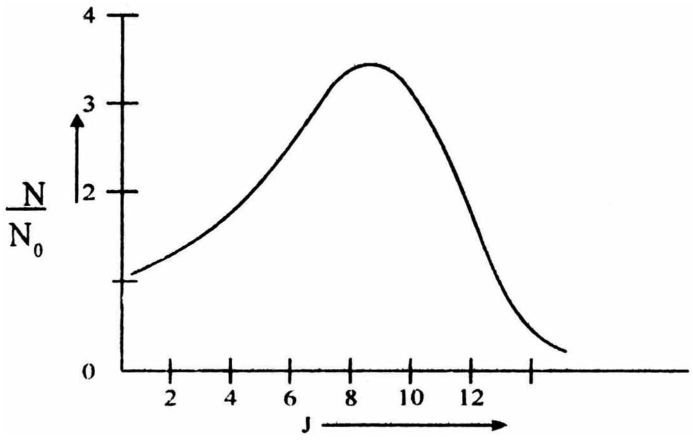
J=2 के लिए $g_J = 5$

अत: समीकरण (6.20) में समभ्रंशता को भी रखने पर

$$\frac{N}{N_0} = (2J+1)e^{-Bhcj(j+1)/kT} \qquad \text{...............(6.21)}$$

अधिकतम अणुओं का संक्रमण निम्न J के मान पर होता है ।

अधिकतम समष्टि (Maximum population) $\sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$ ....(6.22)



चित्र (6.10)

बोध प्रश्न

13. स्पेक्ट्रम की तीव्रता किन कारकों पर निर्भर करती है?

6.13 संख्या वितरण का उपयोग करते हुए वितरण (मेक्सवेल - बोल्ट्जमान वितरण) Distribution using distribution of numbers (Maxwell Boltzmann distribution)

हम एक ऐसे निकाय या तंत्र का उदाहरण लेते हैं, जिसकी नियत ऊर्जा E है, जो n सैद्धान्तिक कणों से मिलकर बना है और जो ताप पर निम्न गुणों को धारण करता है -

(i) इसके कणों में आपस में किसी प्रकार का **आकर्षण** या विकर्षण नहीं है ।

(ii) प्रत्येक कण अन्य कणों से विभेद है ।

(iii) कणों की विभिन्न ऊर्जा स्तरों को मानते समय किसी भी प्रकार का प्रतिबन्ध नहीं है ।

उपर्युक्त सभी तथ्य मेक्सवेल-बोल्टजमान नियम को दर्शाते हैं । अब हमें n कणों की कुल ऊर्जा E को विभिन्न ऊर्जा स्तरों जैसे $E_1, E_2, ...E_n$ में वितरित करना है ।

जैसा कि हम जानते है कि प्रत्येक कण विभिन्न स्वीकृत ऊर्जा स्तरों में पाया जा सकता है, इसलिए कुल कणों n को विभिन्न ऊर्जा स्तरों में इस प्रकार वितरित किया जा सकता है ताकि n_1 कण, ε_1 ऊर्जा स्तर में उपस्थित हो, n_2 कण, ε_2 ऊर्जा स्तर में आदि । इस प्रकार के वितरण के बावजूद तंत्र की कुल ऊर्जा और कणों की कुल संख्या नियत रहती है अर्थात् -

$$n = \sum n \quad \text{और} \quad E = \sum n_i E_i \qquad ....(6.23$$

इस प्रकार के योग को सभी ऊर्जा स्तरों पर लागू किया जाता है ।

n कणों को विभिन्न ऊर्जा स्तरों में वितरित करने की संख्या, समूह n_1, n_2, n_3............में n कणों की संख्या के क्रमचय (Permutations) के बराबर होगी अर्थात्-

$$w = \frac{n!}{n_0!n_1!n_2!.......} \qquad ....(6.24)$$

समीकरण (6.24) के दोनों ओर का log लेने पर,

$$In\omega = Inn! - (Inn_0! + Inn_1! + Inn_2! + ...)$$

$$= Inn! - \sum Inn_i! \qquad ....(6.25)$$

अधिक संख्या के (Factorial) के लिए स्टीर्लिंग सूत्र उपयोग कर सकते है ।

$$Inn! - nInn - n \qquad ... ... (6.26)$$

$$Inn_i! = Inn_i - n_i \qquad ....(6.27)$$

समीकरण (6.25),(6.26) एवं (6.27) को संयुक्त करने पर

$$Inw = nInn - n\sum n_i Inn_i + n = nInn - \sum n_1 Inn_1 \qquad ....(6.28)$$

अणुओं के तंत्र में वितरण की अधिकतम संभाव्य अवस्था वह होगी, जब nw का मान अधिकतम होगा । इन शर्तों के लिए δw तथा δInw शून्य के बराबर होंगे, अर्थात्

$$\delta w = \delta Inw = 0$$ ....(6.29)

समीकरण (6.28) को अवकलित करने पर

$$\delta In\omega = -\delta \sum n_i Inn_i$$

यहां समीकरण (6.8) में $\delta(n) = -\delta$ (स्थिरांक) = 0

समीकरण (6.29) की शर्तों का लागू करने पर --

$$-\delta \sum n_i Inn_i = 0$$

या $$\sum (l + Inn_i)\delta n_i = 0$$ ....(6.30)

उपर्युक्त के अधिकतम के लिए, तंत्र के कुल कणों की संख्या और ऊर्जा को समय के साथ नियत रहना होगा अर्थात् δn और $\delta \in$ के परिवर्तन को शून्य के बराबर होना चाहिये ताकि समीकरण से (6.23) से,

$$\delta n = \sum_{i=0} \delta n_i = 0$$ ....(6.31)

और $$\delta \in = \sum_{i=0} \varepsilon i \delta n_i = 0$$ ....(6.32)

समीकरण (6.31) एवं (6.32) को क्रमशः α^1 और β गुणा करने पर और समीकरण (6.30) में जोड़ने पर

$$\sum Inn_i + 1 + \alpha^1 + \beta \in i)\delta n_i = 0$$

या $$\sum Inn_i + \alpha + \beta \in i)\delta n_i = 0$$ ....(6.33)

जहां $\alpha = 1 + \alpha^1$ एक अन्य स्थिरांक है ।

जैसा कि विभिन्न परिवर्तक $\delta n_1, \delta n_2, \delta n_3 ....$ आपस में एक दूसरे पर निर्भर नहीं है, जिससे समीकरण (6.33) के प्रत्येक पद का मान शून्य होगा ।

$$Inn_i + \alpha + \beta \in_i = 0 \quad (\because dn_1 \neq 0)$$

या $$Inn_i = -(\alpha + \beta \in_i)$$

या $$n_i = e^{-(\alpha + \beta \in i)}$$ ....(6.34)

समीकरण (6.34) मेक्सवेल-बोल्टजमान नियम के रूप में जानी जाती है ।

समीकरण (6.34) को अन्य रूप में लिखने पर

$$n_i = e^{-\alpha} \quad e^{-E_i/kt}$$ ....(6.35)

जहां $\beta = 1/kT$ … … … … … … (6.36)

इस नियम को पूर्णतः सामान्य रूप में दर्शाने के लिए इरा नियम का विस्तार (Extension) करना होगा । समीकरण (6.34) को व्युत्पन्न करने के लिए यह माना गया था कि प्रत्येक ऊर्जा स्तर अपभ्रंश (Non - degenerate)है । इस बात की संभावना भी रहती है कि यहां लगभग समान ऊर्जा के कई क्वांटम स्तर हो सकते है, इसके लिए ऊर्जा स्तर ε_i में एक सांख्यिकीय भार गुणांक (Statistical weight factor)g_i प्रयुक्त किया जाता है । अतः समीकरण (6.35) से,

$$n_i = g_i e^{-\alpha} . e^{-E_i/kT}$$ ....(6.37)

$$\sum n_i = \sum g_i e^{-\alpha} . e^{-Ei/kt} \quad (\because \sum n; -n)$$ … … … … … … … … … … (6.38)

या $$n = \sum g_i e^{-\alpha} . e^{-Ei/kt}$$

समीकरण (6.37) में (6.38) का भाग देने पर,

$$\frac{n_i}{n} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum g_i e^{-Ei/kT}}$$ … … … … … … … … … (6.39)

समीकरण (6.39) मेक्सवेल-बोल्टजमान वितरण नियम के सामान्य रूप को दर्शाता है ।

बोध प्रश्न

14. मेक्सवेल --- बोल्टजमान नियम का गणितीय रूप क्यों है

6.14 बन्ध लम्बाई का निर्धारण (Determination of bond length)

किसी भी द्विपरमाण्वीय अणु के मध्य की बन्ध लम्बाई ज्ञात करने के लिए निम्न विधि है-

(i) स्पेक्ट्रम में J=0 से J=1 के लिए संक्रमण की तरंग संख्या (ε_J) । ज्ञात कर लेते हैं ।

(ii) तरंग संख्या से B का मान ज्ञात करते हैं ।

ε_J =2B(J+1)

(iii) अब जड़त्व आघूर्ण का मान ज्ञात कर लिया जाता है ।

$$1 = \frac{h}{8\pi^2 Bc}$$

(iv) अब $I = \mu r^2$ सूत्र से r का मान ज्ञात कर लेते हैं ।

उदाहरण के लिए CO अणु की बंध लम्बाई ज्ञात करते हैं ।

(i) ε_J =3.84235 cm^{-1}

(ii) ε_J = 2B(J+1)

लेकिन J=0 के लिए

ε_J

$^{13}C\Delta J = \pm 1$ $\varepsilon_J = 2B$

$n_i = e^{-(\alpha+\beta\in i)} 1.131 A^0$

3.84235 = 2B या $B = 1.92118 cm^{-1}$

(iii) $$1 = \frac{h}{8\pi^2 Bc} = \frac{6.623\times10^{-27}}{8\pi^2 \times 1.92118 \times 2.99 \times 10^{10}}$$

(iv) $$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \times \frac{1}{N} = \frac{12\times15.9949}{12+15.9949} \times \frac{1}{6.024\times10^{23}} g \; I = \mu r^2$$

(v) $$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = 1.131 \overset{0}{A}$$

बोध प्रश्न

15. कार्बनमोनोऑक्साइड की बन्ध लम्बाई कितनी होती हैं?

6.15 अदृढ़ घूर्णक का गुणात्मक विवरण (Qualitative description of non - rigid rotator)

एक दृढ़ घूर्णक अणु में माना जाता है कि परमाणुओं के मध्य की दूरी अपरिवर्तित रहती है (अप्रत्यास्थ) परन्तु वास्तविकता में बन्ध दूरी परिवर्तित होती है अर्थात बन्ध प्रत्यास्थ होते हैं । अत: अदृढ़ घूर्णक, दृढ़ घूर्ण Bक से निम्न दो बातों में भिन्न होता है-

(i) दृढ़ घूर्णक में घूर्णन के साथ-साथ कम्पन नहीं होता है जबकि अदृढ़ घूर्णक में घूर्णन के साथ ही कम्पन भी होता है।

(ii) बन्ध प्रत्यास्थ होने के कारण बन्ध दूरी (r) का मान परिवर्तित होता रहता है, अत: घूर्णन स्थिरांक (B)का मान भी परिवर्तित होता है क्योंकि $B\alpha 1/r^2$ होता है ।

अत: अदृढ़ घूर्णक के लिए श्रोडिंगर समीकरण से घूर्णन ऊर्जा -

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 r^2} J^2 (J+1)^2 \, Joule \quad .... (6.40)$$

तथा $$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 cm^{-1} \quad .... (6.41)$$

जहां B = घूर्णन स्थिरांक, D = अभिकेन्द्री विरूपण स्थिरांक

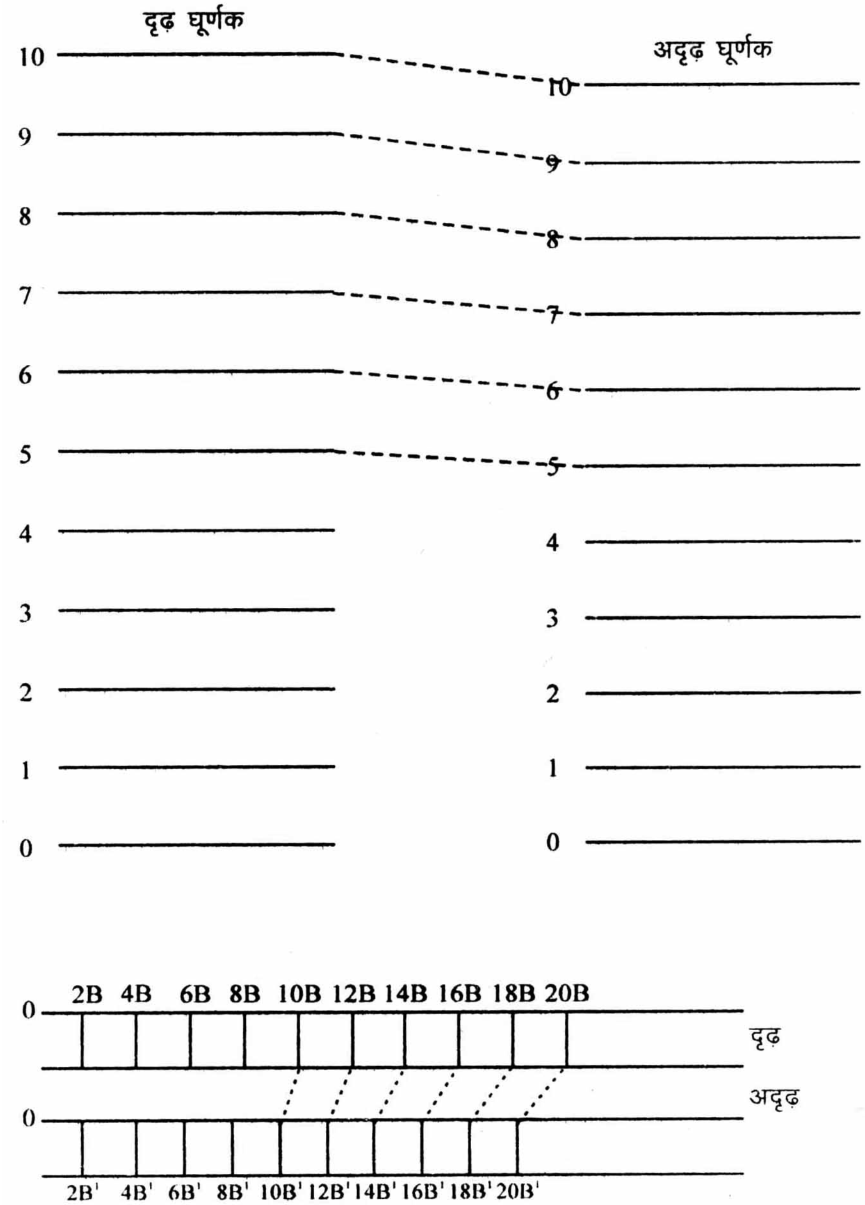
$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 Ic} \qquad B = \frac{h}{32\pi^4 I^2 r^2 k}$$

$$D = \frac{4B^3}{\overline{w}^2}$$ जहां $\overline{w}$ कम्पन आवृत्ति ??

सामान्यत: कम्पन आवृत्ति $10^3 cm^{-1}$ कोटि तथा B का मान $10^3 cm^{-1}$ की कोटि में पाये जाते हैं, अत: D का मान अपेक्षाकृत बहु त कम होता है ।

वरण नियम (Selection rule)

अदृढ़ घूर्णक के लिए भी $\Delta J \pm 1$ ही होता है, जो दृढ़ घूर्णक के समान ही है, बस अन्तर केवल इतना ही होता है कि स्पेक्ट्रम रेखा कम आवृत्ति की ओर, $(J \neq 1)^3$ के सापेक्ष खिसक जाती है, जिसे निम्न चित्र (6.11) में दर्शाया गया है



चित्र (6.11) दृढ़ से अदृढ़ अणु में परिवर्तन होने पर घूर्णन ऊर्जा स्तर में परिवर्तन

बोध प्रश्न

15. कार्बनमोनोऑक्साइड की बन्ध लम्बाई कितनी होती हैं?

6.16 समस्थानिक प्रभाव (Isotope effect)

घूर्णन स्पेक्ट्रमिकी से हम किसी भी दिये गये नमूने में समस्थानिक की मात्रा, उसका परमाणु भार ज्ञात कर सकते हैं। इसके लिए अवशोषण तीव्रता में होने वाले परिवर्तन का मापन किया जाता है । जैसे - कॉर्बन के समस्थानिक का परमाणु भार निम्नानुसार आसानी से ज्ञात किया जा सकता है ।

यदि $^{12}C-^{16}O$ घूर्णन अवशोषण 3.84235 cm^{-1} पर आता है, जबकि $^{13}C-^{16}O$ घूर्णन अवशोषण 3.67337 cm^{-1} पर आता है तो -

(i) सर्वप्रथम B की गणना करते हैं ।

$\varepsilon_J = 3.84235 cm^{-1}$

$\varepsilon_J = 2B(J+1)$

J = 0पर

$\varepsilon_J = 2B$

अत: B= 1.92118cm^{-1} ($^{12}c-^{16}o$ के लिए)

इसी प्रकार $B^1 = \frac{\varepsilon_J}{2} = 1.83669 cm^{-1}$ ($^{13}c-^{16}o$ के लिए) 2

(ii) हम जानते हैं कि $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$ तथा $B^1 = \frac{h}{8\pi^2 I^1 c}$

अत: $\frac{B}{B^1} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \times \frac{8\pi^2 I^1 c}{h} = \frac{I^1}{I} = \frac{\mu^1 r^2}{\mu r^2}$

अत: $\frac{\mu^1}{\mu} = \frac{1.982118}{1.83669} = 1.046$

(iii) ^{16}O का द्रव्यमान = 15.9994g तथा

का द्रव्यमान = 12.0000 g

$\frac{\mu^1}{\mu} = 1.046 = \frac{15.9994 \times m^1}{15.9994 \times m^1} \times \frac{12+15.9994}{12 \times 15.9994}$

$m^1 = 13$

अत: ^{13}C का परमाणुभार 13.0007g है ।

बोध प्रश्न

17. घूर्णन स्पेक्ट्रमिकी से हम समस्थानिक के बारे में क्या जानकारियां प्राप्त कर सकते हैं?

6.17 सारांश (Summary)

- विद्युत विकिरण, विद्युत एवं चुम्बकीय घटकों से मिलकर बनी होती है ।
- अवरक्त विकिरण के तरंगदैर्ध्य की परास 8×10^3 से $3\times10^6 A^0$ होती है । इसी क्षेत्र की ऊर्जा के अवशोषण से अणु की घूर्णन एवं कम्पन ऊर्जा में संक्रमण होता है ।
- स्पेक्ट्रम उत्पन्न करने, उनका निरीक्षण करने एवं अंकन करने में स्पेक्ट्रममापी की सहायता ली जाती . बोर्न-ओपेनहाइमर अनुमान में यह माना जाता है कि कम्पन एवं घूर्णन स्वतंत्र रूप से होते हैं, क्योंकि इनकी कोटियों में बहुत अधिक अन्तर होता है ।

- अणु की स्थिति का निर्धारण करने हेतु आवश्यक निर्देशांक उसकी स्वतंत्रता की कोटियां कहलाते हैं । यह स्थानान्तरण, कम्पन एवं घूर्णन के रूप में पायी जाती है ।
- दृढ़ घूर्णक में घूर्णन के समय, इसके परमाणुओं के मध्य की बन्ध दूरी अपरिवर्तित रहती है ।
- वरण नियम हमें इलेक्ट्रॉनिक, कम्पन एवं घूर्णन ऊर्जा क्षेत्र में स्वीकृत एवं वर्जित संक्रमणों के बारे में जानकारी देते हैं
- किसी स्पेक्ट्रम रेखा की तीव्रता, उस ऊर्जा स्तर में अणुओं की संख्या एवं समभ्रंशता पर निर्भर करती है।
- घूर्णन स्पेक्ट्रमिकी से हम किसी नमूने मे समस्थानिक की उपस्थिति, उसकी मात्रा एवं परमाणु भार ज्ञात कर सकते हैं ।

6.18 शब्दावली (Glossary)

विद्युत चुम्बकीय विकिरण	Electromagnetic radiation
अभिलाक्षणिक	Characteristic
निर्देशांक	Coordinates
स्थानान्तरण	Translation
घूर्णन	Rotation
कम्पन	Vibration
संक्रमण	Transition
वर्जित	Forbidden
क्रमचय	Permutation
विभ्रंश	Non - degenerate

6.19 सन्दर्भ ग्रन्थ (References)

1- Molecular Spectroscopy – G.M.Barrow

2- of Organic Compounds – P.S. Kalsi

3- Physical Chemistry – Puri, Sharma and Pathnia

4- भौतिक रसायन – आमेटा एवं अन्य

6.20 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test Questions)

1. दो घटक; विद्युत एवं चुम्बकीय घटक
2. अवरक्त विकिरण
3. दो प्रकार के; अवशोषण एवं उत्सर्जन स्पेक्ट्रम
4. इलेक्ट्रॉनिक कम्पन स्पेक्ट्रम - 5 से 10eV
   कम्पन स्पेक्ट्रम - 0.1eV; घूर्णन स्पेक्ट्रम - 0.005 eV
5. नैन्सर्ट ग्लोवर

6. इसमे माना गया है कि घूर्णन के समान बन्ध लम्बाई में परिवर्तन नहीं होता जबकि वास्तव में बन्ध लम्बाई मे परिवर्तन होता है ।
7. बेंजीन में - 30 और कार्बनडाइऑक्साइड में - 4
8. जो माइक्रोवेव क्षेत्र की ऊर्जा को अवशोषित करते है ।
9. चार प्रकार के; गोलीय, रेखीय, सममित, असममित
10. $I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r^2$
11. J = 0,1,2,3 के संगत ε_J के मान क्रमशः 0,2,6,12 सेमी[1] होंगे ।
12. जिन संक्रमणों के लिए $\Delta J = \pm 1$ होता है ।
13. अणुओं की संख्या एवं समभ्रंशता पर निर्भरता
14. $n_i = e^{-(\alpha + \beta \in i)}$
15. $1.131 A^0$
16. i) दृढ घूर्णक में घूर्णन के साथ कम्पन नहीं होता जबकि अदृढ घूर्णक में घूर्णन एवं कम्पन दोनों होते है।
    ii) अदृढ घूर्णक में बंध दूरी परिवर्तित होती रहती है ।
17. समस्थानिक की मात्रा एवं उसका परमाणु भार

6.21 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. पराबैंगनी, दृश्य प्रकाश एवं अवरक्त विकिरण की तरंगदैर्ध्य परास क्या होती है?
2. अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी क्या है ' इसके अनुप्रयोगों का वर्णन करो ।
3. उत्सर्जन एवं अवशोषण स्पेक्ट्रमों के बारे में आप क्या जानते हैं? इनका वर्गीकरण समझाइए ।
4. निम्नांकित के लिए वरण नियम लिखिए -
    i) दृढ़ घूर्णक
    ii) अदृढ़ घूर्णक
    iii) सरल आर्वत दोलक
    iv) अनार्वत दोलक
5. परिभाषा देते हुए समझाइये -
    i) आवृति   ii) तरंग संख्या   iii) पारगम्यता   iv) तरंगदैर्ध्य
6. आण्विक स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति समझाइये ।
7. स्पेक्ट्रोमीटर का सचित्र वर्णन कीजिए ।
8. विभिन्न स्वतंत्रता की कोटियों का वर्णन करो ।
9. घूर्णन स्पेक्ट्रम किस प्रकार प्राप्त होता है?
10. द्विपरमाण्वीय अणु के द्रव्यमान आघूर्ण के सूत्र की व्युत्पत्ति कीजिए ।
11. एक दृढ़ घूर्णक के ऊर्जा स्तरों का वर्णन कीजिए ।
12. वरण नियम से आप क्या समझते है?

13. स्पेक्ट्रम की तीव्रता पर टिप्पणी लिखिए ।

14. मेक्सवेल-बोल्टजमान वितरण नियम की व्याख्या कीजिए ।

15. अदृढ़ घूर्णक का गुणात्मक विवरण दीजिए ।

16. समस्थानिक प्रभाव से आप क्या समझते है? संक्षिप्त में वर्णन करें ।

इकाई 7

स्पेक्ट्रमिकी (भाग- II)

Spectroscopy (Part -III)

इकाई की रूपरेखा

7.0 उद्देश्य

7.1 प्रस्तावना

7.2 कम्पन स्पेक्ट्रम

7.3 अवरक्त स्पेक्ट्रम

7.3.1 सैद्धान्तिक आधार

7.3.2 कम्पन की विधाऐं

7.4 सरल आवर्त दोलक के ऊर्जा स्तर

7.5 चयन नियम

7.6 विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम

7.7 बल स्थिरांक का निर्धारण

7.8 बन्ध ऊर्जा तथा बल स्थिरांक के मध्य गुणात्मक सम्बन्ध

7.9 अनआवर्त गति एवं समस्थानिक का स्पेक्ट्रम प्रभाव

7.9.1 अनआवर्त दोलक

7.9.2 समस्थानिक प्रभाव

7.10 विभिन्न क्रियात्मक समूह की कम्पन आवृत्ति का परिचय

7.10.1 सारणी

7.10.2 अवरक्त बैंड की स्थिति एवं तीव्रता

7.10.3 अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोग

7.11 सारांश

7.12 शब्दावली

7.13 सन्दर्भ ग्रन्थ

7.14 बोध प्रश्नों के उत्तर

7.15 अभ्यासार्थ प्रश्न

7.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पाएगें-

- अवरक्त स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति
- कम्पन की विधाएं
- सरल आवर्त दोलक के ऊर्जा स्तर

- कम्पन स्पेक्ट्रम का चयन नियम
- बल स्थिरांक का निर्धारण एवं बंध ऊर्जा से उसका सम्बन्ध
- अनआवर्त गति एवं समस्थानिक के स्पेक्ट्रम पर प्रभाव
- अवरक्त स्पेक्ट्रम को प्रभावित करने वाले कारक
- अवरक्त स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग

7.1 प्रस्तावना (Introduction)

विद्युत-चुम्बकीय विकिरण के अवरक्त क्षेत्र में ऊर्जा के अवशोषण के संगत उत्पन्न स्पेक्ट्रम को अवरक्त स्पेक्ट्रम या कम्पन घूर्णन स्पेक्ट्रम कहते हैं । इस स्पेक्ट्रम में कम्पन एवं घूर्णन दोनों ही ऊर्जा क्षेत्रों में संक्रमण होते है ।

अणु मे होने वाले कम्पन, जिसके फलस्वरूप इसकी बंध लम्बाई एवं बंध कोण में परिवर्तन आता है, इनके संगत इन्हें क्रमश: तनन एवं बंकन के आधार पर वर्णित किया जाता है ।

अवरक्त सक्रिय होने के लिए अणु मे स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए एवं कम्पन के दौरान उसमें परिवर्तन भी अपेक्षित है । $\Delta v = \pm 1$ के तहत होने वाली कम्पन संख्या में परिवर्तन, कम्पन स्पेक्ट्रम प्रदान करती है ।

बल स्थिरांक का निर्धारण हुक के नियम की सहायता से आसानी से किया जा सकता है । इसमें स्पष्ट किया गया है कि कम्पन आवृत्ति या तरंग संख्या मुख्य रूप से बंध स्थिरांक एवं समानीत द्रव्यमान पर निर्भर करती है ।

अवरक्त स्पेक्ट्रम की सहायता से किसी नमूने में उसके समस्थानिक की उपस्थिति का पता भी आसानी से लगाया जा सकता है क्योंकि समस्थानिक की उपस्थिति एवं अनुपस्थिति से दोनों नमूने विभिन्न आवृत्ति या तरंग संख्या पर बैंड प्रदर्शित करेंगें ।

अवरक्त स्पेक्ट्रम की कम्पन आवृत्ति अर्थात बैंड की स्थिति संयुग्मित कम्पन, इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव, हाइड्रोजन बन्धन, बंध कोण इत्यादि से प्रभावित होती है, जिससे किसी भी पदार्थ में इनकी उपस्थिति का पता लगाना एवं उसका विश्लेषण करना संभव हो पाता है ।

अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी की सहायता से यौगिकों में उपस्थित विभिन्न क्रियात्मक समूहों का निर्धारण, बंध के बल स्थिरांक की गणना करना, नमूने की शुद्धता की जांच करना, यौगिक में हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति का पता करना, रासायनिक बलगतिकी का अध्ययन करना आदि संभव हो पाया है ।

7.2 कम्पन स्पेक्ट्रम (Vibrational spectrum)

ये स्पेक्ट्रम अणु की कम्पन और घूर्णन ऊर्जाओं में एक साथ संक्रमण के कारण उत्पन्न होते हैं । इन संक्रमणों के लिए आवश्यक ऊर्जा का अवशोषण विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के अवरक्त क्षेत्र में होता है । इसलिए इन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन को अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी (Infrared spectroscopy) कहते हैं । रमन स्पेक्ट्रम भी अणु के कम्पन ऊर्जा स्तरों में संक्रमण से ही प्राप्त होते हैं, अंत: रमन स्पेक्ट्रम भी अवरक्त स्पेक्ट्रम की ही भाँति होते हैं, परन्तु दोनों के उद्गम में मूलभूत अन्तर है ।

स्त्रोत (Source) ---

अवरक्त स्पेक्ट्रम के लिए ऊर्जा के स्त्रोत के रूप नैन्स्र्ट दीप्तिका (Nernst Glower) ली जाती है, जो कि एक 30 मिमी. लम्बी तथा 2 मिमी. व्यास की जिर्कोनियम यट्रियम एवं इरबियम के ऑक्साइडों के मिश्रण की बनी होती है। इस छड़ को $1500-2000^0C$ तक गर्म करने पर अवरक्त क्षेत्र में 400 से 4000 सेमी^{1} परास का स्पेक्ट्रम सुगमता से प्राप्त हो जाता है । इससे अधिकतम 14μ (माइक्रोन) तक तरंगदैर्ध्य के विकिरण प्राप्त किये जा सकते हैं ।

परास (Range) -

विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम का 0.8μ से 200μ तक का क्षेत्र अवरक्त क्षेत्र कहलाता है। इस क्षेत्र को स्पेक्ट्रमी अध्ययन की दृष्टि से तीन भागों मे बाटा गया है-

क्षेत्र	तरंगदैर्ध्य	तरंग संख्या$_{(V)}$ (सेमी^{1})
(a) निकट अवरक्त (Near Infrared)	0.8 से 2.5 तक	12500 से 4000 तक
(b) सामान्य अवरक्त (Ordinary Infrared)	2.5 से 15 तक	4000 से 666 तक
(c) सुदूर अवरक्त (Far Infrared)	15 से 200 तक	666 से 50 तक

कम्पन घूर्णन स्पेक्ट्रम हेतु (b) क्षेत्र उपयोगी है, क्योंकि अधिकतर कार्बनिक यौगिक इसी क्षेत्र में अवशोषण करते हैं। सुदूर अवरक्त क्षेत्र, चूंकि न्यूनतम ऊर्जा का होता है, अत: इसमें केवल घूर्णन ऊर्जा में ही संक्रमण होता है इसलिए सिर्फ घूर्णन ऊर्जा स्तरों में संक्रमण हेतु सुदूर अवरक्त क्षेत्र में अवशोषण होता है, जिससे शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त होते हैं ।

प्रतिदर्शी यौगिक कोष्ठिका (Sample cell)

प्रतिदर्शी यौगिकों (प्रतिदर्शी यौगिक गैस, ठोस, द्रव या विलयन के रूप में लिया जाता है) को रखने के लिए काँच अथवा स्फटिक की कोष्ठिका का उपयोग नहीं किया जा सकता है, क्योंकि इनकी बनी कोष्ठिकाएं स्वयं ही अवरक्त क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण करती है। इसलिए कोष्ठिका के रूप में धातुओं के हैलाइडों (NaBr,NaCl आदि) को प्रयुक्त करते हैं ।

विलायक (Solvent)

विलायक के रूप में वैसे तो किसी भी यौगिक को सफल नहीं माना जा सकता है, फिर भी कार्बन टेट्राक्लोराइड, कार्बनडाईसल्फाईड आदि को प्रयोग मे लाया जाता है। जल का विलायक के रूप में उपयोग में नहीं किया जा सकता, क्योंकि जल स्वयं अवरक्त क्षेत्र में 3710 तथा 1630 सेमी^{1} पर ऊर्जा का अवशोषण करता है । अत: अवरक्त स्पेक्ट्रम हेतु प्रतिदर्शी यौगिक शुष्क भी होना चाहिए. अन्यथा जल के द्वारा अवशोषित दो बैंड भी अन्य बैंडों के साथ प्राप्त होंगे, जिससे स्पेक्ट्रम के अध्ययन में कठिनाई आ सकती हैं |

मानक प्रतिदर्शी का उपयोग (Use of reference sample)

स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी का उपयोग करने से पूर्व अभिलेखी पत्र (चार्ट) पर निर्देश बिन्दु के रूप में किसी अभिलाक्षणिक अवशोषक की सहायता से एक रेखा आरेखित कर ली जाती है। इसके लिए

साधारणत: पॉलीस्टाइरीन को ही प्रतिदर्शी के रूप में प्रयुक्त करते हैं, जिसकी तीन अभिलाक्षणिक अवशोषण बैंड होती है जो क्रमश: 906,1603 तथा 2805 सेमी^{1} पर होती है ।

बोध प्रश्न

1. अणु के कम्पन एवं घूर्णन ऊर्जाओं में संक्रमण किस क्षेत्र में होता हैं ?

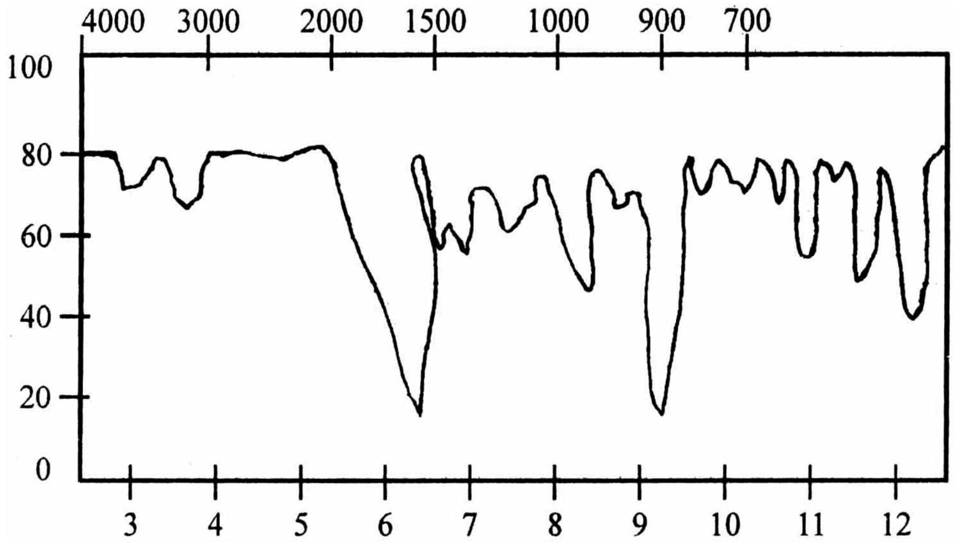
   ----

2. अवरक्त क्षेत्र का तरंगदैर्ध्य परास कितना होता हैं |

7.3 अवरक्त स्पेक्ट्रम (Infrared spectrum)

अवरक्त स्पेक्ट्रम का आलेखन, तरंग संख्या $(\bar{v})$ एवं प्रतिशत पारगम्यता में खींचे गये लेखाचित्र के रूप में होता है ।इसमें अवशोषण बैंड की दिशा पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में पाए गये बैंडों के ठीक विपरीत होती है । निम्न चित्र (7.1) में एसीटोन का अवरक्त स्पेक्ट्रम चित्रित किया गया है ।

इस तरह प्राप्त हुए अवरक्त स्पेक्ट्रम का विश्लेषण करके यौगिक की संरचना का ज्ञान प्राप्त किया जाता है ।



चित्र (7.1) एसीटोन का अवरक्त स्पेक्ट्रम

7.3 सैद्धान्तिक आधार

अवरक्त स्पेक्ट्रम का आधार अणुओं में होने वाले कम्पन है । इसलिए इसे कम्पन स्पेक्ट्रम कहते हैं । विभिन्न कम्पन ऊर्जा स्तरों में संक्रमण हेतु आवश्यक ऊर्जा अवरक्त क्षेत्र से ही अवशोषित होती है । अणु लगातार कम्पन करते रहते है । अणु की कम्पन ऊर्जा निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्रदर्शित होती है-

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\omega \quad \text{..........................(7.1)}$$

यहां $E_v =$ कम्पन ऊर्जा है तथा v=0,1,2,3,- - - - को कम्पन क्वांटम संख्या या अंक कहते हैं । $h =$ प्लांक स्थिरांक और ω कम्पन की मूल आवृत्ति है । जब कम्पन करने वाला अणु न्यूनतम कम्पन ऊर्जा स्तर में हो अर्थात जब $v = 0$ हो तो उसकी ऊर्जा $E_0 = \frac{1}{2} h\omega$ होगी । इसे शून्य बिन्दु ऊर्जा (zero point energy) कहते हैं । परम शून्य ताप पर भी, जहाँ कि घूर्णन एवं स्थानान्तरणीय आणविक गतियां रूक जाती है, कम्पन गति बनी रहती है ।

समीकरण (7.1) में कम्पन क्वांटम अंक v के भिन्न मानों के संगत भिन्न-भिन्न कम्पन ऊर्जा स्तर प्राप्त होते हैं और उनमें संक्रमण के संगत अवरक्त स्पेक्ट्रम में बैंड प्राप्त होते हैं! अणु के कम्पन की कुछ विधाऐं हैं, जो निम्नलिखित हैं

7.3.2 कम्पन की विधाऐं (Modes of Vibration)

अणुओं को यदि भिन्न भिन्न द्रव्यमानों की कुछ गेंदों तथा भिन्न भिन्न तनन सामर्थ्य की कमानियों (Springs) से बना हुआ मान लिया जाए तो यह मॉडल, अणु का एक अच्छा प्रतिरूप प्रस्तुत करेगा । इस प्रतिरूप में गेंदों एवं कमानियों को क्रमश: परमाणु नाभिक एवं रासायनिक बंध माना गया है तथा इनकी व्यवस्था अणु की विमीय ज्यामिती के अनुरूप है । ऐसे मॉडल को लटकाकर चोट मारें, तो सभी गेंदें अनियमित कम्पन करने लगती है । जैसे-जैसे अणु में परमाणुओं की संख्या बढती जाती है, वैसे-वैसे ऐसे अनियमित कम्पनों में जटिलता आ जाती है और उनकी संख्या भी अधिक होगी। इन कम्पनों की संख्या में कुछ कमी की जा सकती है, यदि कुछ कम्पनों को समान मान लिया जाए । ऐसे कम्पनों की आवृत्ति भी समान होगी तथा ऐसे कम्पनों को सामान्य विधा या मूलभूत कम्पन कहते हैं । विकिरण ऊर्जा के अवशोषण का मान भी लगभग इसी आवृत्ति के समान होगा । अत: इनसे प्राप्त अवशोषण स्पेक्ट्रम विविक्त बैंड होंगे, जो कि कम्पन स्तरों के विविक्त रूप को स्पष्ट करता है । मूल आवृत्ति के संगत जो अवशोषण बैंड प्राप्त होते है, उन्हे मूल बैंड कहते हैं, जो कि न्यूनतम कम्पन ऊर्जा स्तर से प्रथम उत्तेजित कम्पन स्तर के संक्रमण (v=0 से v=1) को प्रदर्शित करता है और इस बैंड की तीव्रता अधिकतम होती है ।

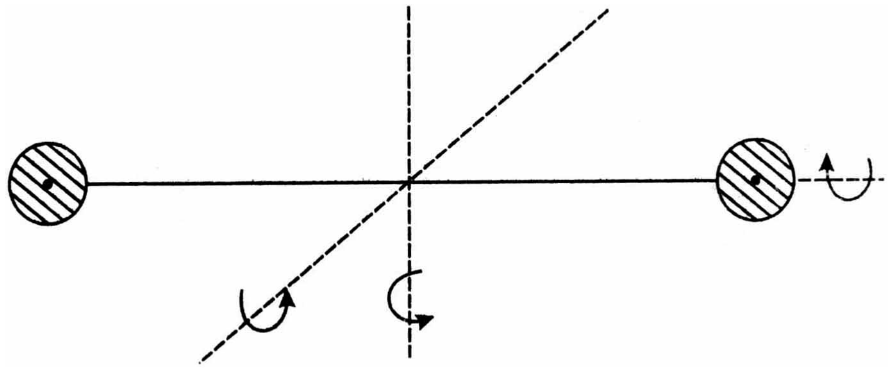
अत: कम्पन की सामान्य विधा को इस प्रकार परिभाषित किया जाता है । एक बहुपरमाण्वीय अणु की सामान्य विधा, कम्पन गति की वह अवस्था है, जिसमें प्रत्येक परमाणु अपनी साम्य अवस्था के इधर-उधर सरल आवर्त गति करता है तथा एक ही आवृत्ति से एवं समान कला में गतिमान रहता है । परमाणु के समान कला में गतिमान रहने का तात्पर्य यह है कि सभी नाभिक कम्पन करते हुए अपनी साम्यावस्था से एक साथ गुजरे और अपने मुडने के स्थान पर एक साथ पहुँचें । कम्पन की सामान्य विधा में, इन कम्पनों में अणु के गुरूत्व केन्द्र की स्थिति में कोई परिवर्तन नहीं होता, जिससे अणु में कोई स्थानान्तरण गति नही होती ।

अणु के सामान्य (मूल) कम्पनों की संख्या उसके परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करती है । N परमाणुओं से बने अणु के मूल कम्पनों की संख्या (3N - 6) होगी, परन्तु अणु की संरचना रेखीय होने पर यही संख्या (3N - 5) होगी । इस प्रकार से प्राप्त मूल कम्पनों की संख्या के समान ही मूल आवृत्तियाँ भी होगी । N परमाणुओं वाले अणु के लिए कम्पनों की संख्या (3N - 6) होती है, इस वक्तव्य को निम्न प्रकार से सिद्ध किया जा सकता है ।

नाभिक की स्थिति को प्रदर्शित करने के लिए 3 निर्देशांकों की आवयश्कता होती है । अत: N नाभिकों (परमाणुओं) के लिए 3N निर्देशांकों की आवश्यकता होगी, जिन्हें (3N) स्वतन्त्रता की कोटि (Degree of freedom) भी कहा जाता है। 3N कोटियाँ अणु की कम्पन, घूर्णन एवं स्थानान्तरण गतियों को प्रदर्शित करती है अर्थात् यह अणु की कुल स्वतन्त्रता की कोटियाँ हैं । अब अणु के स्थानान्तरण गति को बताने वाले 3 निर्देशांक अर्थात् स्वतन्त्रता की कोटियों को तथा घूर्णन गति के लिए 3 आवश्यक कोटियों को कुल कोटियों (3N) में से घटाकर कम्पनों की संख्या ज्ञात की जा सकती है । अत: मूल कम्पनों की संख्या = कुल स्वतन्त्रता की कोटियाँ -(स्थानान्तरण की कोटियाँ + घूर्णन स्वतन्त्रता की कोटियाँ)

$$=3N-(3+3)=3N-6 \quad ....(7.2)$$

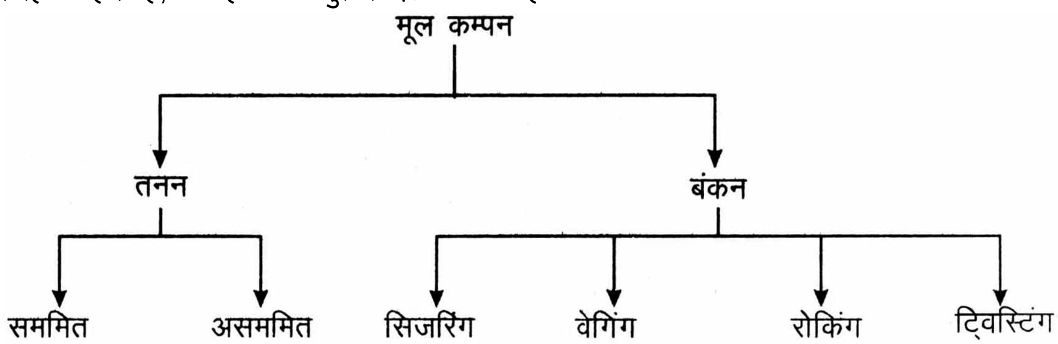
अणु के रेखीय होने पर, नाभिक एक रेखा में होगें, ऐसी स्थिति में घूर्णन गति को बताने के लिए केवल 2 कोणों की आवश्यकता होगी । इसलिये रेखीय अणु के लिए घूर्णन गति के लिए स्वतन्त्रता की कोटि भी 2 ही होगी । इसे निम्न चित्र (7.2) में दर्शाया गया है-



चित्र - (7.2)

दो परमाणुओं के संलग्न अक्ष x- के गिर्द जब अणु को घूर्णित किया जाये तो घूर्णन का अणु की कुल ऊर्जा में कोई योगदान नहीं होता जबकि y - अक्ष और z - अक्ष के गिर्द अणु की घूर्णन गति अणु की कुल ऊर्जा में योगदान देती है । अत: रेखीय अणु की घूर्णन गति की स्वतन्त्रता की कोटि (2) है और रेखीय अणु के लिए मूल कम्पनों की संख्या = 3N-(3+2)=3N-5

अणुओं में होने वाले कंपनों के भी कई प्रकार होते हैं, परन्तु कम्पनों के मूल प्रकार दो ही होते हैं और वे हैं - तनन (Stretching) और बंकन (Bending) । तनन और बंकन भी अलग-अलग तरह के होते है, जिन्हें निम्नानुसार दर्शाया गया है-



तनन कंपन -

इस तरह के कंपनों में परमाणु उनके बीच के बंध की दिशा में कंपन करता है, जिससे परमाणुओं के बीच की दूरी कम या ज्यादा होती रहती है अर्थात इन कम्पनों के काल मे बंध लम्बाई मे परिवर्तन होता है, परन्तु बंध कोण समान ही रहता है । ये कम्पन दो प्रकार के होते हैं -

(i) सममित तनन कम्पन (Symmetric stretching vibrations) - ये वे कम्पन हैं जिनमें बंध एक साथ तनते हैं एवं दबते हैं । -CH_2,समूह के लिए इसे निम्न चित्र (7.3) (a) में दर्शाया गया है, जिससे दो -H परमाणु -C परमाणु की ओर तथा इससे दूर एक साथ जाते हैं ।

(ii) असममित तनन कम्पन (Asymmetric stretching vibrations)- इन कम्पनों मे परमाणु एक सी गति नहीं करते हैं । जब एक -H परमाणु -C परमाणु की तरफ आता है तो उसी समय दूसरा -H परमाणु, -C परमाणु से दूर चला जाता है । इसे निम्न चित्र (7.3) (b) में दर्शाया गया है।

(a) (b)

चित्र - (7.3)

बंकन (Bending) या विरूपण (Deformation) कम्पन -

किसी अणु में जब तीन परमाणु होते हैं तो तनन के अलावा बंकन या निरूपण कम्पन भी होते हैं । इन कम्पनों में परमाणु या पूरे समूह ही बंध की अक्ष के लम्बवत् दोलन करते हैं । अत: बंकन कम्पन में परमाणुओं के बंध अक्ष के बीच कोणों में परिवर्तन होता रहता है । बंकन कम्पन के चार मुख्य प्रकार निम्नलिखित हैं -

एक ही तल में (In - Plane bending vibration)-

(i) रोकिंग (Rocking) - ये वे कम्पन हैं, जिनमें कम्पन करने वाला समूह अणु के तल में ही आगे-पीछे झूलता (Swing) हैं ।

(ii) सिजरिंग (Scissoring) - इन कम्पनों मे कैंचीनुमा गति होती है अर्थात इन कम्पनों में एक केन्द्रीय परमाणु से जुडे दो परमाणु एक दूसरे की ओर तथा एक दूसरे से दूर आते जाते हैं । ये कम्पन भी अणु के तल में ही होते हैं ।

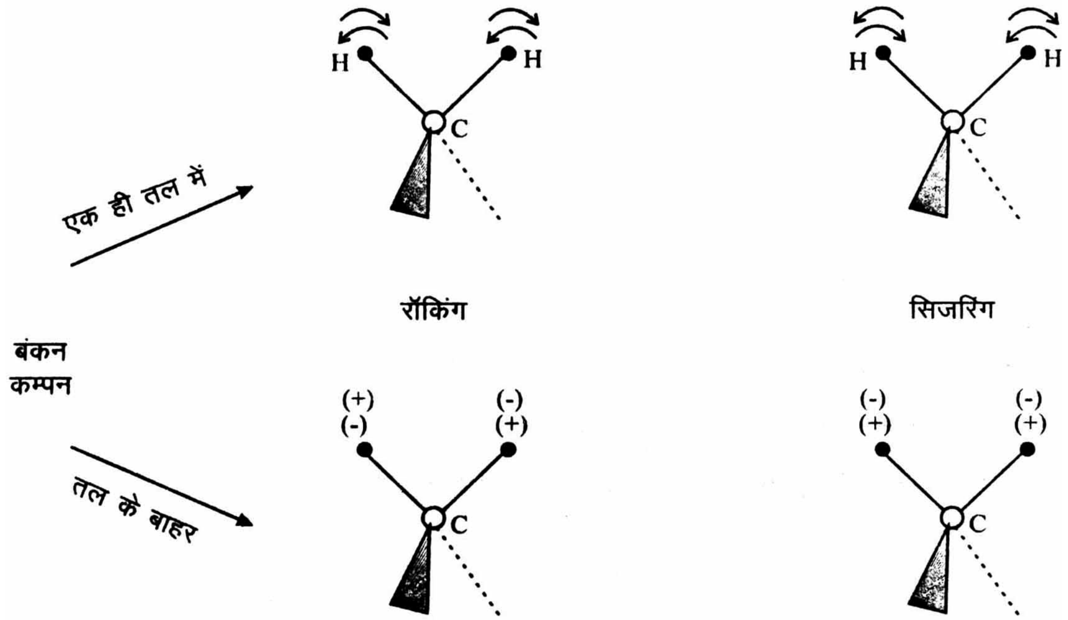
तल के बाहर (Out of plane bending vibrations.) -

(iii) टिवस्टिंग या न्यावर्ती (Twisting) - इन कम्पनों में कम्पन करने वाला समूह उस रासायनिक बंध के गिर्द घूर्णन करता है, जिसके द्वारा यह शेष अणु से जुडा होता है । ये कम्पन तल के बाहर होते हैं ।

(iv) वेगिंग (Wagging)इन कम्पनों में कम्पन करने वाला समूह अणु के तल के बाहर आगे पीछे झूलता है ।

इन सभी कम्पनों को सरलता से समझने के लिए निम्न चित्र (7.4) में -CH_2समूह में कम्पन का उदाहरण लेकर दर्शाया गया है ।

दिये गये चित्र में (+) और (-) क्रमश: हाइड्रोजन परमाणुओं के बाहर के तल में होने वाले कम्पन में पत्र के लम्बवत बाहर और पीछे होने वाले बंकन कम्पन को प्रदर्शित करते हैं ।



ट्विस्टिंग चित्र - (7.3)

किसी बंध को तनित करना बंकित करने से ज्यादा कठिन है अर्थात तनन एवं बंकन कम्पन में से बंकन कम्पन के लिए कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अत: बंकन कम्पन कम ऊर्जा (अधिक तरंगदैर्ध्य) पर अवशोषण हेतु अनुक्रियित कम्पन माना जाएगा । इसी तरह तनन कम्पन को अधिक ऊर्जा (कम्पन तरंगदैर्ध्य) पर होने वाले अवशोषण हेतु मुख्य अनुक्रियित कम्पन माना जाता है । तनन कम्पन 4000 से666 सेमी^{1} तक और बंकन कम्पन 1650 से 666 सेमी^{1} तक प्रदर्शित होते है ।

बोध प्रश्न

3. अवरक्त स्पेक्ट्रम का आलेखन किनके मध्य होता है?

----

4. तनन एवं बंकन में किस प्रक्रिया में कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है?

7.4 सरल आवर्त दोलक के ऊर्जा स्तर (Energy levels of simple harmonic oscillator)

दो परमाणु जब आपस में जुड़कर अणु बनाते हैं तो वे तब तक अतिव्यापन करते है, जब तक कि उनके नाभिक तथा इलेक्ट्रॉन के मध्य का आकर्षण बल, नाभिक-नाभिक तथा इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन

के प्रतिकर्षण बल के बराबर नहीं हो जाता है । तब इन दो परमाणुओं के मध्य की दूरी को बंध दूरी कहते है $\left(r_{eq}\right)$ । इस समय अणु की ऊर्जा निम्नतम होती है, इसे ऊर्जा तथा अन्तरनाभिकीय दूरी के मध्यग्राफ खींचकर आसानी से समझा सकते है ।

बन्ध में संकुचन तथा विरलन, स्प्रिंग की भांति होता है, अत: बन्ध भी हुक नियम का पालन करता हैं, जिसके अनुसार प्रत्यानयन बल $\left(f\right)$ निम्नानुसार होता है-

$$f = -k\left(r - r_e\right) \qquad \text{.................................(7.3)}$$

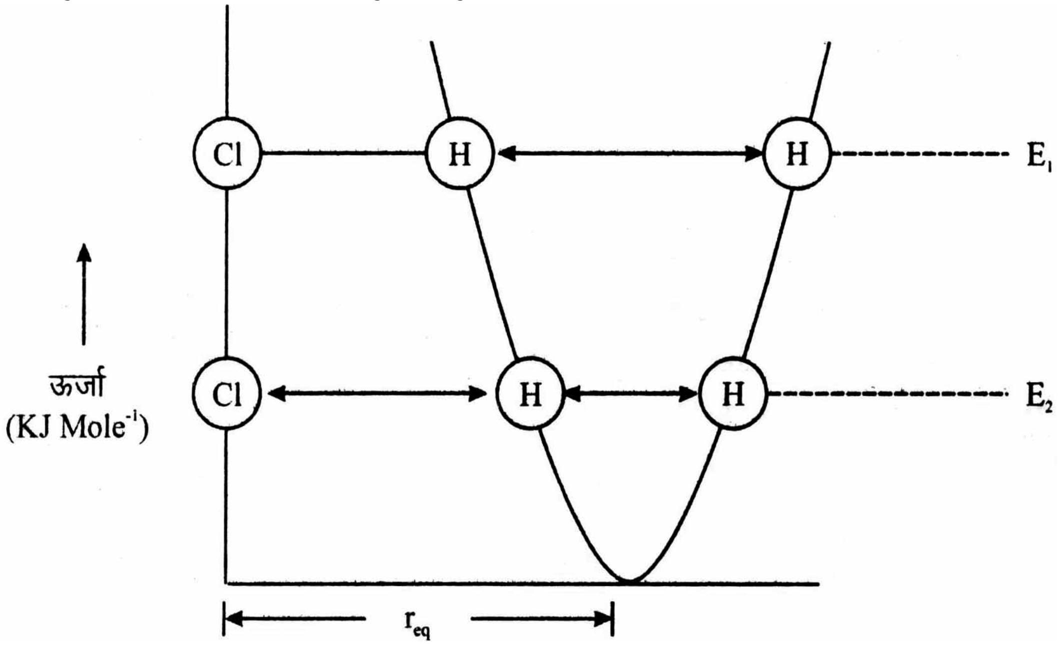
यहां k= बल नियतांक एवं

r =अन्तर नाभिकीय दूरी है ।

तथा ऊर्जा $E = \frac{1}{2}k\left(r - r_{eq}\right)^2$

अत: कम्पनशील द्विपरमाण्वीय अणु को 'सरल आवर्त दोलक" कहते हैं ।

निम्न चित्र (7.5) में क्लोरीन परमाणु को भारी होने के कारण स्थिर माना गया है तथा हल्के परमाणु भार वाले हाइड्रोजन परमाणु में संकुचन तथा विरलन के रूप मे दोलन होता है ।



चित्र - (7.5)

यदि HCl अणु कम्पन ऊर्जा ε_1 । के सापेक्ष दोलन करता है या ε_2 के सापेक्ष, तो भी कम्पन आवृत्ति का मान एक ही होगा, क्योंकि हम जानते है कि प्रत्यास्थ बन्ध में स्प्रिंग की तरह कम्पन आवृत्ति बल नियतांक तथा द्रव्यमान पर ही निर्भर करते हैं, विकृति पर नहीं । अत: चिरसम्मत यांत्रिकी के अनुसार -

$$w = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{................ (7.4)}$$

यहां w = कम्पन आवृत्ति,

k = बल नियतांक एवं

μ = समानीत द्रव्यमान है ।

तरंग संख्या के रूप में

$$\bar{w} = \frac{w}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad ....(7.5)$$

कम्पन ऊर्जा भी. अन्य ऊर्जाओं की तरह क्वांटीकृत होती है तथा अनुमत कम्पन ऊर्जा का मान श्रोडिंगर समीकरण से निकाल सकते है ।

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)hw \quad ....(7.6)$$

यहीं v = कम्पन क्वांटम संख्या तथा

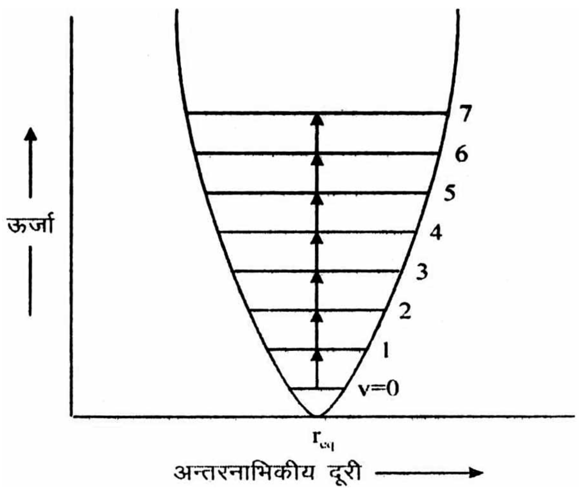
h = प्लांक नियतांक हैं ।

निम्नतम कम्पन ऊर्जा v = 0 पर होगी; $E_0 = \frac{1}{2}hw$; इसे ही शून्य बिन्दू ऊर्जा कहते हैं।

कम्पन संख्या के रूप में समीकरण (7.6) को लिखने पर कम्पन ऊर्जा को स्पेक्ट्रोस्कोपिक मात्रक में सेमी[1] के रूप में व्यक्त करते है, अत:

$$E_v = \frac{E_v}{h_c} = \frac{\left(v + \frac{1}{2}\right)hw}{hc} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{w} \;\; cm^{-1} \quad .... (7.7)$$

सरल आवर्त दोलक में कम्पन तल में अन्तर बराबर होता है, अत: किसी भी क्रमागत संक्रमण पर ऊर्जा परिवर्तन समान ही होता है, जैसे -



चित्र - (7.6)

$$E_{v+l \rightarrow v} = \left(v + 1 + \frac{1}{2}\right)\bar{w} - \left(v + \frac{1}{2}\right)\bar{w} \;\; ------ (7.8)$$

बोध प्रश्न

5. शून्य बिन्दु ऊर्जा किसे कहते हैं ?

7.5 चयन नियम (Selection rules) -

(i) कम्पन संख्या में परिवर्तन $\Delta v = \pm 1$ होना चाहिए । यहां (+) अवशोषण स्पेक्ट्रम को तथा (-) उत्सर्जन स्पेक्ट्रम को दर्शाते हैं । चूंकि कम्पन स्पेक्ट्रा मुख्यत: अवशोषण स्पेक्ट्रम है, इसलिए-

$$\Delta v = +1$$

अत: प्रत्येक कम्पन के लिए केवल एक ही बैंड समान होगा, जिसे मौलिक (Fundamental) कम्पन बैंड कहते हैं । प्राय: अणुओं मे कम्पन पूर्णत: सरल आवर्त गतिक नहीं होते क्योंकि उनमें स्प्रिंग के बजाय वास्तविक बन्ध पाया जाता है।

(ii) अणु में कम्पन के दौरान द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होना चाहिए अर्थात् अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिये । समनाभिकीय अणु (O^2,H^2आदि) अवरक्त अक्रिय होते हैं तथा विषम नाभिकीय अणु (HCl , CO) कम्पन में द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन प्रदर्शित करते है, इसलिए इन्हें अवरक्त सक्रिय अणु कहते हैं ।

(iii) v विकिरण = v कम्पन अर्थात अणु के कम्पनों की आवृत्ति उतनी ही होनी चाहिए. जितनी विकिरण की आवृत्ति है । इसका कारण यह है कि अणु में कम्पनों के दौरान द्विध्रुव आघूर्ण भी लगातार दोलन करता रहता है और जब इन द्विध्रुव आघूर्ण के दोलन की आवृत्ति, विद्युत चुम्बकीय विकिरण की आवृत्ति के बराबर होगी, तब अणु विकिरण का अवशोषण करेगा ।

बोध प्रश्न

6. अवरक्त सक्रिय एवं अवरक्त अक्रिय के दो- दो उदाहरण दीजिए।

----

7. अवरक्त सक्रिय के आवश्यक शर्त क्या है ?

7.6 विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम (Pure Vibrational spectrum)

अवरक्त स्पेक्ट्रम में कम्पन एवं घूर्णन दोनों ही ऊर्जा क्षेत्रों में संक्रमण होता है, इसलिए इसे कम्पन एवं घूर्णन स्पेक्ट्रम भी कहते हैं । कम्पन के साथ अणु में घूर्णन सामान्यत: पाया जाता है लेकिन विशेष परिस्थितियों में उच्च ऊर्जा का उपयोग करके घूर्णन ऊर्जा के संक्रमण को बहुत कम करके या पूर्णत: समाप्त करके अणु का विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम प्राप्त किया जा सकता है ।

फार्मेल्डिहाइड (HCHO), फॉर्माइल फ्लोराइड (HFCO) एवं ऐसीटिलीन $\left(C_2H_2\right)$ के विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम प्राप्त किये जा चुके हैं । और इनका विश्लेषण भी किया जा चुका है ।

उपर्युक्त यौगिकों में हाइड्रोजन के स्थान पर इसके समस्थानिक ड्यूटीरियम का उपयोग भी करके देखा गया है, जिससे इनके कम्पन ऊर्जा के स्तरों में अन्तर पाया गया है एवं परिणामस्वरूप विभिन्न अनआवर्त अनुनाद की स्थितियां देखी गयी है ।

बोध प्रश्न

8. विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम कब प्राप्त होते हैं

7.7 बल स्थिरांक का निर्धारण (Determination of force constant)

बल स्थिरांक का निर्धारण हुक नियम की सहायता से किया जा सकता है । यह बन्ध की कम्पन आवृत्ति, उसके बन्ध सामर्थ्य एवं बन्धित परमाणुओं के द्रव्यमान में सम्बन्ध को व्यक्त करता है ।

सरल आवर्त गति के लिए $f = -kx$

यदि परमाणुओं के मध्य कम्पन के कारण मूल अवस्था में साम्य दूरी (r_e) से विस्थापन x है तो द्विपरमाण्वीय अणु के प्रत्येक परमाणु पर प्रत्यानयन बल (Restoring) निम्न प्रकार का होगा-

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -kx \qquad \text{................(7.9)}$$

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -kx \qquad \text{...............(7.10)}$$

जहां $x = (r - r_e)$ तथा k नियतांक है, जिसे बन्ध का बल स्थिरांक कहते हैं । इसका मान बन्ध की दृढ़ता (सामर्थ्य) पर निर्भर करता है ।

r_1 एवं r_2 द्विपरमाणुक अणु में परमाणु 1 एवं 2 की अणु के केन्द्रीय गुरूत्व के सापेक्ष स्थितियां है ।

जैसा कि हम जानते है -

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \qquad \text{...............(7.11)}$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \qquad \text{...............(7.12)}$$

जहां r बन्ध की कम्पन के समय परिवर्तित नयी लम्बाई है तथा m_1 एवं m_2 कम्पन करने वाले परमाणु 1 एवं 2 का द्रव्यमान है । समीकरण (7.9) मे समीकरण (7.11) का मान रखने पर -

$$\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \frac{d^2 r}{dt^2} = -kx \qquad \text{...............(7.13)}$$

चूंकि साम्य अवस्था में दूरी (r_e)नियतांक है और समय (t) के साथ अवकलन (Differentiation) करने पर इसका मान शून्य $(r_e = 0)$ होगा, अर्थात्

$$X = r - r_e = r \,,$$

$$\therefore \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \qquad \text{...............(7.14)}$$

समीकरण (7.13) एवं (7.14) से -

$$\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \qquad \text{...............(7.15)}$$

चूंकि $\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} = \mu$ (समानीत द्रव्यमान,Reduced mass)

$$\therefore \frac{\mu d^2 x}{dt^2} = -kx$$

या $$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{-k}{\mu} x \qquad \text{..............(7.16)}$$

या $$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{\mu} x = 0 \qquad \text{.............(7.17)}$$

यहां $v = \sqrt{k/\mu}$

समीकरण (7.18) सरल आवर्त गति के लिए व्यंजक है, जिसके लिए कम्पन की आवृत्ति ω निम्न होगी

$$w = \frac{vT}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{..............(7.19)}$$

यहां k = बन्ध का बल स्थिरांक (डाइन प्रति सेमी.)

μ = (समानीत द्रव्यमान)= $\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$

समीकरण (7.19) को आवृत्ति संख्या के लिए निम्न प्रकार लिखा जा सकता है -

$$\overline{w} = \frac{w}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{..............(7.20)}$$

जहां c = प्रकाश का वेग (सेमी 7 सैकण्ड)

अत: हुक के नियमानुसार समीकरण (7.19) एवं (7.20) की सहायता से क्रमश: किसी भी बन्ध की कम्पन आवृत्ति एवं कम्पन की आवृत्ति संख्या ज्ञात कर सकते हैं । k का मान एकल बन्ध के लिए लगभग 5×10^5 डाइन/ सेमी होता है । द्विबन्ध एवं त्रिबन्ध के लिए k का मान क्रमश: लगभग दुगुना एवं तिन गुना होता है । समीकरण (7.20) की सहायता से C-H बन्ध की आवृत्ति संख्या निम्न प्रकार ज्ञात की जा सकती है।

C-H बन्ध के लिए K = 5.0×10^5 ग्राम सेमी^{2}

$m_c = 20 \times 10^{-24}$ ग्राम

$m_n = 1.6 \times 10^{-24}$ ग्राम

तथा $c = 3 \times 10^{10}$ सेमी सैकण्ड' है |

अतः $k = 4\pi^2 c^2 v^2 \mu \quad \overline{w} = \frac{1}{2 \times 22 \times 3 \times 10^{10}} \left[\frac{5 \times 10^5 \times (20 + 1.6) \times 10^{-24}}{20 \times 10^{-24} + 1.6 \times 10^{-24}}\right]^{1_2}$

=3100 सेमी

वास्तविक अणु सरल आवर्त गति के नियम का पूर्णत: पालन नहीं करते, क्योंकि अणुओं में वास्तविक बन्ध पाये जाते हैं । अत: हुक के नियम से कुछ विचलन हो जाता है ।

बोध प्रश्न

9. बल स्थिरांक की गणना के लिए प्रयुक्त सूत्र क्या है?

7.8 बंध ऊर्जा तथा बल स्थिरांक के मध्य गुणात्मक सम्बन्ध (Qualitative relationship between bond energy and force constant)

बल स्थिरांक की गणितीय व्युत्पति से हम जानते हैं कि -

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

या $$\bar{v}^2 = \frac{1}{4\pi^2 c^2}\frac{k}{\mu}$$

या $$\bar{v}^2 .4\pi^2 c^2 .\mu = k$$

उपर्युक्त समीकरण में h^2 का गुणा एवं भाग करने पर -

$$\frac{h^2 .\bar{v}^2 .4\pi^2 \mu}{h^2} = k$$

$$\therefore E = h\bar{v}c$$

एवं $$\frac{h^2 .\bar{v}^2 c^2 .4\pi^2 \mu}{h^2} = k$$

$$\therefore \frac{E^2 .4\pi^2 \mu}{h^2} = k$$

उपर्युक्त समीकरण से बल स्थिरांक का निर्धारण, बंध ऊर्जा के सापेक्ष किया जा सकता है। उपर्युक्त समीकरण से पुन: -

$$E^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}.\frac{k}{\mu}$$

$$E = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad ....(7.21)$$

उपर्युक्त समीकरण बंध ऊर्जा एवं बल स्थिरांक के मध्य सम्बन्ध दर्शाता है ।

हम जानते हैं कि तरंग आवृत्ति या तरंग संख्या बल स्थिरांक एवं समानीत द्रव्यमान पर निर्भर करते है अर्थात् बल स्थिरांक बढ़ने एवं समानीत द्रव्यमान के कम होने से कम्पन आवृत्ति बढती है।

C - C की तुलना में C=C के द्विबन्ध के कारण इसका बल स्थिरांक अधिक होता है और इसी के अनुरूप C -- C की तुलना में C=C की बंध ऊर्जा भी अधिक होती है अर्थात् बल स्थिरांक के मान के बढ़ने के साथ ही बंध ऊर्जा का मान भी बढता है ।

इसी प्रकार समानीत द्रव्यमान के कम होने पर बंध ऊर्जा का मान बढता है । इसे O - H एवं C - C की बंध ऊर्जाओं के प्राप्त मानों के आधार पर समझा जा सकता है । O - H के C -

C की तुलना में कम समानीत द्रव्यमान के कारण यह अधिक तरंग आवृत्ति पर ऊर्जा अवशोषित करता है और इसी के अनुरूप इसकी बंध ऊर्जा भी अधिक होती है ।

बोध प्रश्न

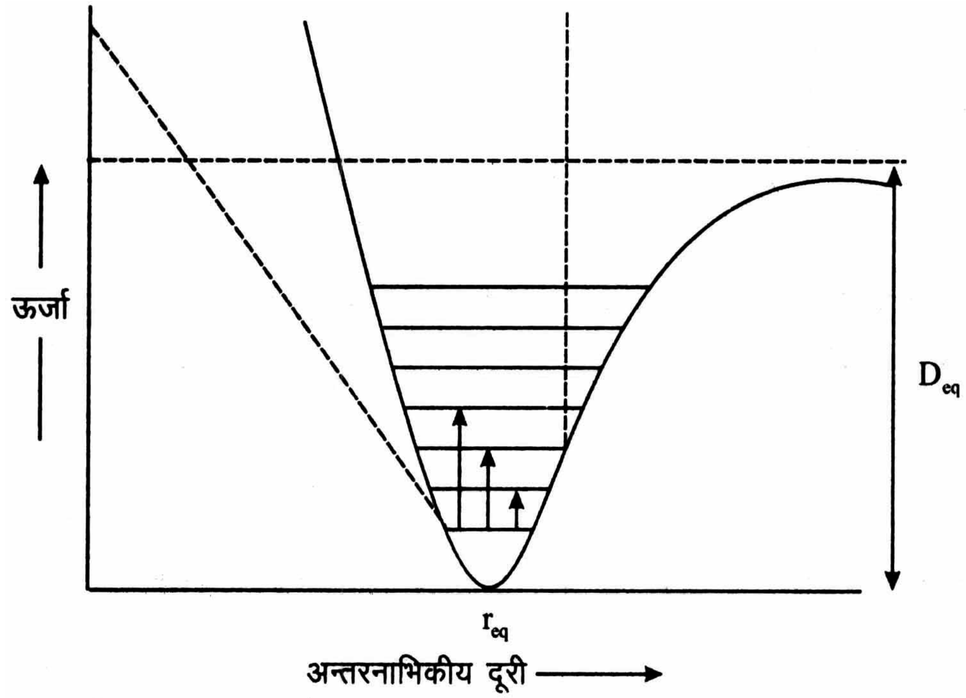
10. बंध स्थिरांक का मान बढने से बंध ऊर्जा मे क्या परिवर्तन होता है?

7.9 अनआवर्त गति एय समस्थानिक का स्पेक्ट्रम पर प्रभाव (Effect of anharmonic motion and isotop on spectrum)

7.9.1 अनआवर्त दोलक (Anharmonic oscillator)

अनआवर्त गति के स्पेक्ट्रम पर प्रभाव को हम आवर्त दोलक का उदाहरण लेकर आसानी से समझ सकते हैं ।

वास्तविक अणु कभी भी सरल आवर्त दोलक की तरह व्यवहार नहीं करता है, क्योंकि विषमनाभिकीय अणु के बन्ध समनाभिकीय अणु के समान प्रत्यास्थ नही होते हैं । विषमनाभिकीय अणु में एक निश्चित अन्तरनाभिकीय दूरी होती है, जिससे अधिक होने पर बन्ध टूट जाता है । विषमनाभिकीय अणु का ऊर्जा आरेख निम्न चित्र (7.7) में दर्शाया गया है (सीधी रेखा से) । साथ ही टूट रेखा द्वारा समनाभिकीय अणु की ऊर्जा को भी दर्शाया गया है ।



चित्र - (7.7) मोर्स आरेख

दोलन के आरेख को गणितीय रूप से प्रदर्शित करने के लिए मोर्स ने एक समीकरण दिया, जिसे मोर्स समीकरण कहते हैं ।

$$E = D_{eq}\left[1-\exp\left\{a\left(r_{eq}-r\right)\right\}\right]^2 \quad ....(7.22)$$

यहां D_{eq} = बन्ध वियोजन ऊर्जा तथा

a = एक स्थिरांक है

अनआवर्त दोलक. सरल आवर्त दोलक के समान ही दोलन आवृत्ति रखते हैं. परन्तु क्रमागत संक्रमण में आवृत्ति घटती जाती है, जबकि सरल आवर्त दोलक में क्रमागत संक्रमण में आवृत्ति मान स्थिर रहता है ।

वरण नियम के अनुसार अनआवर्त दोलक के लिए कम्पन में परिवर्तन -

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3.... \quad ....(7.23)$$

अवशोषण कम्पन स्पेक्ट्रम के लिए -

$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3....$आदि ।

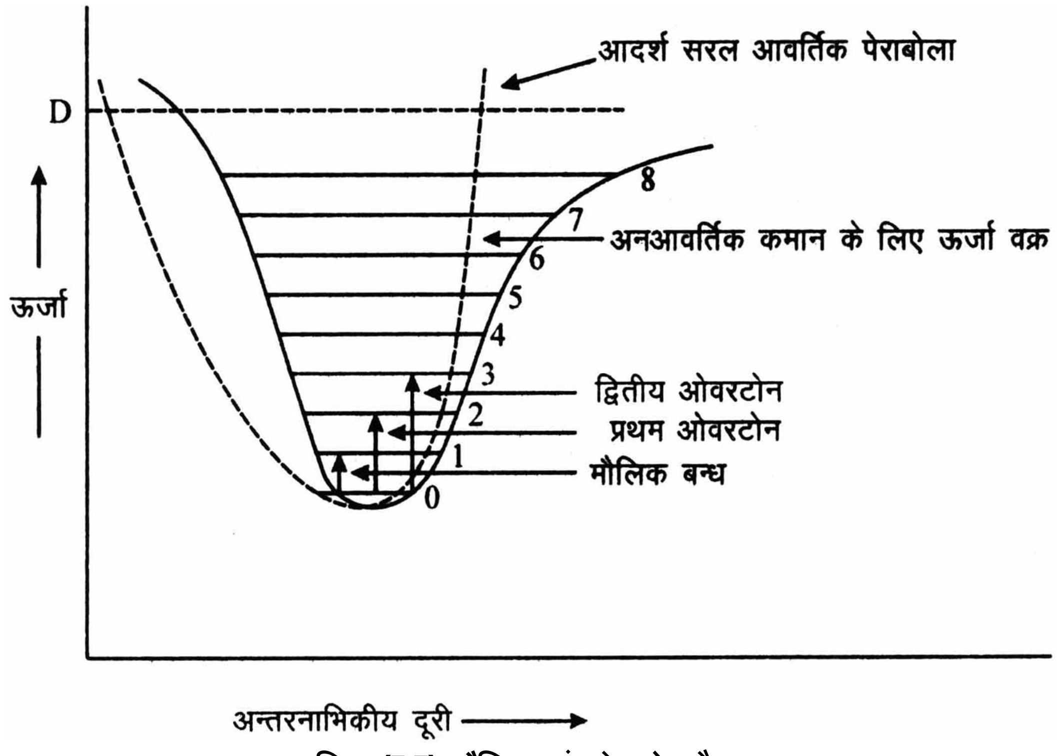
अत: ऐसे अणुओं में मौलिक बैन्ड के अतिरिक्त अन्य कम्पन बैन्ड भी प्राप्त हो सकते हैं, परन्तु उनकी तीव्रता कम होगी ।

$v_0 \rightarrow v_1$ से मौलिक बैंड

$v_0 \rightarrow v_2$ प्रथम ओवरटोन (द्वितीय अनआवर्तक)

$v_0 \rightarrow v_3$ द्वितीय ओवरटोन (तृतीय अनआवर्तक) आदि ।

इन्हे निम्न प्रकार से चित्र (7.8) में दर्शाया जा सकता है -



चित्र- (7.7) मौलिक एवं ओवरटोन बैन्ड

7.9.2 समस्थानिक प्रभाव (Isotope Effect)

स्पेक्ट्रम पर स्मस्थानिक के प्रभाव को हुक के नियम की सहायता से बताया जा सकता है। हुक के नियम के अनुसार

तरंग आवृत्ति $\bar{v}$ (या $\bar{w}$) $= \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1 m_2}}$

यहां c = प्रकाश का वेग

k = बल स्थिरांक

m = द्रव्यमान है ।

जैसे - $^{12}C-^{1}H$ के तनन की आवृत्ति

इसके लिए बल नियतांक $k = 5\times10^5$ ग्राम/ सेमी.

$$\bar{v}(\text{या } \bar{w}) = \frac{1}{2\times3.14\times3\times10^8}\sqrt{\frac{5\times10^5\left[\frac{12}{6.023}+\frac{1}{6.023}\right]10^{-23}}{\left[\frac{12}{6.023}\times10^{-23}\right]\left[\frac{1}{6.023}\times10^{-23}\right]}}$$

=3032 सेमी^{1}

इस प्रकार $^{14}C-^{2}H$ के तनन की आवृत्ति

$$\bar{v}\ (\text{या } \bar{w}) = \frac{1}{2\times3.14\times3\times10^8}\sqrt{\frac{5\times10^5\left[\frac{14}{6.023}+\frac{2}{6.023}\right]10^{-23}}{\left[\frac{14}{6.023}\times10^{-23}\right]\left[\frac{2}{6.023}\times10^{-23}\right]}}$$

= 2200 सेमी^{1}

अतः अवरक्त स्पेक्ट्रा में C - H एवं C - D में अन्तर आसानी से किया जा सकता है, क्योंकि दोनों के मान क्रमशः स्पेक्ट्रम में 3032 सेमी^{1} तथा 2200 सेमी^{1} पर प्राप्त होंगें, जिन्हें पर्याप्त अन्तर के कारण आसानी से पहचाना जा सकता है ।

बोध प्रश्न

11. विषमनाभिकीय अणु के दोलन को गणितीय रूप में किस प्रकार दर्शाया जा सकता है?

----

12. अवरक्त स्पेक्ट्रम में C - H एवं C - D किस स्थान पर बैंड देगें?

7.10 विभिन्न क्रियात्मक समूहों की कम्पन आवृत्ति का परिचय (Idea of vibrational frequencies of different functional groups)

विभिन्न क्रियात्मक समूह और उनमें पाये जाने वाले विभिन्न बंधों की भिन्न-भिन्न प्रकृति के कारण अवरक्त क्षेत्र में विभिन्न यौगिक अलग-अलग क्षेत्रों में अवशोषण करते हैं और उसी के अनुरूप उनके बैंडों की स्थिति में भी अन्तर होता है । बैंडों की यही स्थितियां यौगिक की संरचना का निर्धारण करने में सहायता करती है । कुछ क्रियात्मक समूहों एवं उनमें पाये जाने वाले बंधों का विवरण निम्न तालिका में दिया जा रहा है, जिसमें यह भी बताया गया है कि उनमें किस प्रकार का कम्पन हुआ है और उनसे प्राप्त बैंड किस तरंग संख्या पर प्रदर्शित होगी ।

7.10.1 सारणी-क्रियात्मक समूह एवं उनकी अवरक्त अवशोषण आवृत्तियां

क्रियात्मक समूह	**बंध**	**कम्पन का प्रकार**	**तरंग संख्या(सेमी$^{-1}$)**
$-CH_3$, ऐल्केन	C-H	तनन	-2960-2870
$-CH_2$, ऐल्केन	C-H	तनन	2920-2850
-CH=CH-	C-H	तनन	3040-3010
=C-H	C-H	तनन	3300
-C-H, ऐरोमेटिक	C-H	तनन	3030
$-CH_2-$	C-H	बंकन	1465
$\geq C-CH_3$	C-H	बंकन	1380
-CH=CH, विपक्ष	C-H	बंकन	970,1300
-CH=CH, समपक्ष	C-H	बंकन	690
-C=C-,	C-C	तनन	2125
$-C\equiv C-$	C-C	तनन	2230
>C=O	C-O	तनन	1850-1600
$\geq C-O$	C-O	तनन	1250-1000
O-H, (मुक्त)	O-H	तनन	3620
O-H, एल्कोहॉल	O-H	तनन	3300
$N-H_X(x=1,2,3)$	N-H	तनन	3500-3300
S-H	S-H	तनन	2600
C-Cl	C-Cl	तनन	800-700
$\geq C-O-C\leq$	C-O	तनन	1150-1070

7.10.2 अवरक्त बैण्ड की स्थिति एवं तीव्रता (position and intenstly of infrared bands)

अवरक्त स्पेक्ट्रम में अवशोषण बैंड की स्थिति को आवृत्ति संख्या ($\bar{v}$ या $\bar{w}$) या तरंगदैर्ध्य (λ) द्वारा दर्शाते हैं । अधिकांशत: आवृत्ति संख्या की ईकाई सेमी[1] काम लेते हैं क्योंकि यह कम्पन की ऊर्जा के समानुपाती होती है ।

आवृत्ति संख्या $\bar{v}$ (या $\bar{w}$) $= \frac{1}{\lambda}$

यदि $\lambda = 2.5\mu = 2.5\times10^{-4}$ सेमी.

$\therefore \overline{V} = \frac{1}{2.5\times10^{-4}\text{सेमी}} = \frac{10000}{2.5\ \text{सेमी}}$ = 4000 सेमी

प्राय: देखते हैं कि आवृत्ति संख्या को आवृत्ति कहा जाता है और ईकाई आवृत्ति संख्या को सेमी[1] लिखते है. जो पूर्णत: सही नहीं है, क्योंकि आवृत्ति संख्या $1/\lambda$ होती है, जबकि आवृत्ति c/λ होती है । यदि प्रकाश की गति (c) का ध्यान रखा जाता है तो आवृत्ति संख्या की ईकाई आवृत्ति के साथ लिखना गलत नही होगा । अवशोषण बैंड की तीव्रता (Intensity) को पारगम्यता (Transmittance) T या अवशोषणांक (Absorbance) A के रूप में दर्शाते हैं । पारगम्यता के व्युत्क्रम के लघुगणक (आधार 10) को अवशोषणांक कहते हैं ।

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \qquad ....(7.25)$$

अवरक्त स्पेक्ट्रम में किसी अवशोषण बैंड (IR band) की स्थिति अवशोषित प्रकाश की आवृत्ति (ऊर्जा) पर निर्भर करती है और प्रकाश की आवृत्ति कम्पन की आवृत्ति पर निर्भर करती है । चूंकि किसी बन्ध की कम्पन की आवृत्ति उसके सामर्थ्य (बल गुणांक) एवं समानीत द्रव्यमान पर निर्भर करती है. अत: अवरक्त स्पेक्ट्रम में विभिन्न बेंडों की स्थिति मुख्यत: अणु में विभिन्न बंधों के सामर्थ्य के क्रम में होती है । बन्ध सामर्थ्य के अतिरिक्त कुछ अन्य कारक भी हैं जो बंध की कम्पन आवृत्ति को कुछ सीमा तक प्रभावित करते हैं । इसी कारण हुक के समीकरण की सहायता से परिकलित कम्पन आवृत्ति, प्रेक्षित मान से कुछ भिन्न होती है ।

कम्पन आवृत्ति (बैण्ड की स्थिति) को प्रभावित करने वाले प्रमुख कारक निम्न प्रकार से है:-

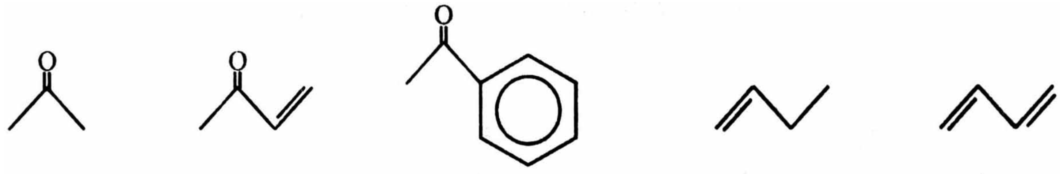
(i) संयुग्मिल कम्पन (Coupled vibrations) -

जब दो आवर्तित बन्धों के मध्य उभयनिष्ठ परमाणु होता है तो दोनों बंधों की तनन आवृत्ति संयुग्मित कम्पन उत्पन्न करती हैं । उदाहरण के लिए पृथक्कृत C -H बंध की केवल एक तनन आवृत्ति होती है लेकिन -CH_2 समूह के दो C- H बंधों के तनन कम्पन संयुग्मित होकर दो भिन्न आवृत्ति वाले संयुग्मित कम्पन उत्पन्न करते है जिन्हें 'सममित कम्पन $\left(\bar{v}_{sym}\right)$ एवं असममित कम्पन $\left(\bar{v}_{asym}\right)$ कहते हैं । ऐसे ही प्राथमिक ऐमीन एवं प्राथमिक ऐमाइड में दो N-H तनन कम्पन के संयुग्मन से दो अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं । विलगित कम्पनों की अपेक्षा संयुग्मित कम्पनों की तीव्रता भी बढ जाती है । कार्बोक्सिलिक अम्लों या ऐनहाइड्राइडों में भी दोनों C= 0 समूह के संयुग्मन से दो अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं ।

(ii) इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव (Electronic effects)

किसी समूह के आस-पास प्रतिस्थापियों के परिवर्तन से अनेक प्रभावों यथा मेसोमेरिक प्रभाव, प्रेरणिक प्रभाव, क्षैत्रिय प्रभाव आदि के कारण उसकी कम्पन आवृत्ति में परिवर्तन हो जाता है । इन सभी प्रभावों को एक दूसरे से पृथक नही किया जा सकता, परन्तु उनमें किसी के प्रभाव का अनुमान लगाया जा सकता है ।

इन सभी प्रभावों के कारण बन्ध सामर्थ्य अर्थात् बन्ध के बल स्थिरांक में परिवर्तन हो जाता है, जिससे बन्ध की आवृत्ति अपनी मूल अवस्था से विस्थापित हो जाती है । संयुग्मन के कारण X=O, C=C समूह की तनन आवृत्ति कम हो जाती है । उदाहरण के लिए,

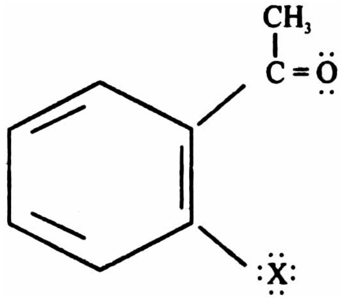


1720 सेमी$^{-1}$	1700 सेमी$^{-1}$	1700 सेमी$^{-1}$	1650 सेमी$^{-1}$	1610 सेमी$^{-1}$

(+1) प्रभाव के कारण बन्ध सामर्थ्य में कमी आती है, और अवशोषण निम्न आवृत्ति पर होता है ।

HCHO	CH_3 -CHO	CH_3 - CO- CH_3
1750 सेमी^{1}	1745 सेमी^{1}	1715 सेमी^{1}

(-I) प्रभाव वाले समूह की उपस्थिति से बन्ध सामर्थ्य बढता है और अवशोषण उच्चतर आवृत्ति पर होता है । C= Oके ऑक्सीजन एवं निकटवर्ती हैलोजन पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण के कारण कार्बोनिल कार्बन पर संकरण में परिवर्तन हो पाता है. जिससेC= O समूह की समतलता में कमी आ जाती है और संयुग्मन प्रभाव कम हो जाता है । अत: C=O का बन्ध सामर्थ्य बढ जाता है और उच्चस्तर आवृत्ति पर अवशोषण होता है । 0- हेलोऐसीटोफिनोन इसका एक अच्छा उदाहरण प्रस्तुत करता है ।



O - हेलोएसीटोफ़ीनोन

(iii) हाइड्रोजन बन्धन (Hydrogen bonding)

हाइड्रोजन बन्धन से. बन्धन में भाग लेने वाले दोनो समूहों (प्रोटॉनदाता एवं प्रोटॉनग्राही) के बलनियतांक (बन्ध सामर्थ्य) में परिवर्तन हो जाता है । सामान्यत: हाइड्रोजन बन्धन से बन्ध सामर्थ्य मे कमी हो जाती है, जिससे कम्पन अवशोषण बैंड, निम्नतर तरंग संख्या की ओर विस्थापित हो जाता है और तीव्रता में वृद्धि के साथ चौडाई भी बढ़ जाती है । जब प्रोटॉन दाता समूह (- OH,)-NH)एवं प्रोटॉनग्राही पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म समरेखीय (Collinear) होते हैं तो हाइड्रोजन बन्धन प्रबलतम

होता है और बैंड के विस्थापन तथा उसकी तीव्रता पर अधिकतम प्रभाव पडता है । हाइड्रोजन बन्धन से प्रोटॉनग्राही की अपेक्षा प्रोटॉनदाता पर अधिक प्रभाव पडता है । अन्त: अणुक एवं अन्तराणुक हाइड्रोजन बन्धन दोनों पर. ताप का समान प्रभाव पडता है, लेकिन सान्द्रता का समान प्रभाव नहीं होता है । अन्तराणुक हाइड्रोजन बन्धन पर सान्द्रता का प्रभाव पडता है और 0.01M के नीचे यह प्रभाव समाप्त हो जाता है, जिससे अवशोषण बैण्ड की तरंग संख्या ($\bar{v}$) में वृद्धि होती है । अन्त: अणुक हाइड्रोजन बन्ध पर सान्द्रता का कोई प्रभाव नही होता है और सान्द्रता कम करने पर अवशोषण बैंड की आवृत्ति में कोई वृद्धि नहीं होती है । इस प्रकार अवरक्त स्पेक्ट्रम की सहायता से अन्त: अणुक एवं अन्तराणुक हाइड्रोजन बन्ध में विभेद किया जा सकता है ।

(iv) बन्ध कोण (Bond angles)

किसी अणु में बन्ध कोण के मान में कमी होती है तो कम्पनशील बन्ध का सामर्थ्य बढ़ जाता है और अवशोषण बैंड उच्चतर तरंग संख्या ($\bar{v}$) की ओर विस्थापित होता है । बन्ध कोण के मान में वृद्धि से विपरीत प्रभाव पडता है । उदाहरण के लिए जब C -CO -C बन्ध कोण का मान, सामान्य बन्ध कोण (120^0) से कम होता है तो C = O बन्ध में s- लक्षण बढ जाते है, जिससे उसका सामर्थ्य बढ जाता है और अवशोषण बैंड उच्चतर आवृत्ति की ओर विस्थापित हो जाता है।

7.10.3 अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोग (Applications of IR spectroscopy)

(i) यौगिक में क्रियात्मक समूह का निर्धारण -

पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी की अपेक्षा अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी में प्राप्त बैंड की स्थिति में क्रियात्मक समूह का निर्धारण आसानी से और अधिक विश्वसनीय रूप से होता है । प्रत्येक समूह द्वारा अभिलाक्षणिक अवरक्त अवशोषण होता है और वह अभिलाक्षणिक बैंड के रूप में स्पेक्ट्रम में प्रदर्शित होता है जैसे अवरक्त स्पेक्ट्रम में यदि 1725 सेमी^{1} के आसपास कोई अवशोषण बैंड उपस्थित है तो निश्चय ही यह बैंड यौगिक में c=o समूह की उपस्थिति निर्धारित करता है । साथ ही यदि 1540 से 1850 सेमी ^{1} के क्षेत्र में यदि कोई बैंड नहीं है तो यह भी स्पष्ट हो जाता है कि उस यौगिक में c =o समूह अनुपस्थित है । संरचना ज्ञान हेतु किसी समूह की अनुपस्थिति का ज्ञान भी उतना महत्वपूर्ण है जितना कि समूह की उपस्थिति का ।

(ii) संरचना का निर्धारण -

हिलार और हार्टले के अनुसार समान रचना वाले पदार्थो के अवशोषण स्पेक्ट्रम समान होते हैं । इसे हार्टले नियम कहते हैं । अत: अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी में ज्ञात यौगिक के अवरक्त स्पेक्ट्रम की तुलना अज्ञात यौगिक अवरक्त स्पेक्ट्रम से करने पर अज्ञात यौगिक की संरचना का ज्ञान अर्जित किया जा सकता है । ज्ञात और अज्ञात यौगिकों के स्पेक्ट्रम एक समान होने पर उन यौगिकों के अवरक्त स्पेक्ट्रम के एक निश्चित भाग का अध्ययन किया जाता है । यह क्षेत्र 1430 से 910 सेमी^{1} (7 से 11 माइक्रोन तक) तक फैला हुआ होता है और इसमें अवशोषण बैंडों की संख्या अधिकतम होती है । इस क्षेत्र को 'फिंगरप्रिंट क्षेत्र भी कहते है।

(iii) बंध का बल नियतांक ज्ञात करना -

किसी रसायनज्ञ के लिए यह जानना आवश्यक है कि किसी बंध का बल नियतांक कितना है, क्योंकि इससे बंध की शक्ति का पता चलता है । समीकरण (7.20) से

$$\bar{v}(\text{या } \bar{w}) = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

दोनो पक्षों का वर्ग करके व्यवस्थित करने पर

$$k = 4\pi^2 c^2 v^2 \mu$$

अवरक्त स्पेक्ट्रम में अवशोषण बैंड की स्थिति ज्ञात कर ली जाती है और उसका मान समीकरण (7.26) में रखने पर K की गणना की जा सकती है ।

(iv) शुद्धता का निर्धारण

शुद्ध यौगिक के अवरक्त स्पेक्ट्रम में अवशोषण बैंड स्पष्ट एवं अलग-अलग दिखाई देते है । अशुद्धि होने पर अतिरिक्त बैंड (अशुद्धि के) और अस्पष्ट अवशोषण बैंड दिखाई देते हैं ।

(v) हाइड्रोजन बंध का ज्ञान -

हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति के ज्ञात हेतु यह सर्वोतम विधि है । यौगिक के विलयन में H-बंध की उपस्थिति या अनुपस्थिति का ज्ञान O-H बंध की कम्पन आवृत्ति में परिवर्तन के संगत प्राप्त बैंडों से किया जाता है । साधारण प्रयोगों में अन्त: तथा अन्तर अणुक हाइड्रोजन बंध में विभेद करना संभव नहीं होता । विभिन्न तनुताओं पर स्पेक्ट्रमों की एक श्रेणी प्राप्त करके इनमें विभेद किया जा सकता है । तनुता में वृद्धि होने के साथ अन्तराणुक बंध के फलस्वरूप होने वाला अवशोषण घटता है, जबकि अन्त: अणुक हाइड्रोजन बंध के फलस्वरूप होने वाला अवशोषण अपरिवर्तित रहता है ।

(vi) रासायनिक बलगतिकी का अध्ययन -

चूंकि प्रत्येक समूह की एक अभिलाक्षणिक अवशोषण बैंड प्राप्त होती है, अत: किसी अभिक्रिया में विशेष अवशोषण बैंडों के बनने और धूमिल होते हुए समाप्त होकर नये बैडों के बनने से बलगतिकी का अध्ययन अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी से अच्छी तरह किया जा सकता है ।

(vii) अवरक्त स्पेक्ट्रेमों की सहायता से द्विध्रुव आघूर्णों को मापा जा सकता है ।

(viii) अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी, बंध लम्बाईयों के मापन एवं मुक्त मूलकों के अभिज्ञान की भी अच्छी विधि है।

(ix) समपक्ष एवं विपक्ष रूप का निर्धारण करने में भी अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी बहुत सहायक है ।

बोध प्रश्न

13. कार्बोनिल समूह की उपस्थिति अवरक्त अवशोषण में किस स्थान पर बैंड प्रदर्शित करेगीं?

----

14. अवशोषणांक (A) एवं पारगम्यता (T) के मध्य क्या सम्बन्ध है?

----

15. (-I) प्रभाव वाले समूह की उपस्थिति से यौगिक के अवरक्त क्षेत्र में अवशोषण पर क्या प्रभाव पडेगा?

----

16. अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी हाइड्रोजन बंध के दो प्रकारों में किस प्रकार करती है?

7.11 सारांश (Summary)

- अणु की कम्पन एवं घूर्णन ऊर्जाओं में संक्रमण के कारण अवरक्त क्षेत्र में स्पेक्ट्रम या बैंड की उत्पति होती है ।
- तनन कम्पन में अणु की बंध लम्बाई परिवर्तित होती है, लेकिन बंध कोण समान रहता है ।
- बंकन कम्पन में अणु के बंध कोण मे परिवर्तन होता है लेकिन बंध लम्बाई नियत रहती है ।
- अवरक्त सक्रिय यौगिकों में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण पाया जाता है ।
- अवरक्त स्पेक्ट्रम में कम्पन एवं घूर्णन दोनों ही ऊर्जाओं के अवशोषण से बैंड प्राप्त होते हैं, लेकिन विशुद्ध कम्पन स्पेक्ट्रम केवल कम्पन ऊर्जा के अवशोषण के परिणामस्वरूप ही उत्पन्न होते हैं ।
- अनआवर्त दोलत में क्रमागत संक्रमण में आवृत्ति घटती जाती,है जबकि आवर्त दोलक में यह स्थिर रहती है।
- कम्पन आवृत्ति पर संयुग्मित कम्पन, इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव, हाइड्रोजन बन्धन एवं बंध कोण का प्रभाव रहता है।

7.12 शब्दावली (Glossary)

प्रतिदर्शी	Reference(sample)
शून्य बिन्दु ऊर्जा	Zero Point Energy
विधाएं	Modes
तनन	Stretching
बंकन	Bending
विरूपण	Deformation
सरल आवर्त दोलक	Simple Harmonic Oscillator
बल स्थिरांक	Force Constant
समानीत द्रव्यमान	Reduced Mass

7.13 सन्दर्भ ग्रन्थ (References)

1. Molecular Spectroscopy – G.M.Barrow
2. Spectroscopy of Organic Compounds – P.S.Kalsi
3. Physical Chemistry – Puri, Sharma and pathania
4. भौतिक रसायन – आमेटा एवं अन्य

7.14 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to key test questions)

1. अवरक्त क्षेत्र
2. 0.8 से 200μ

3. तरंग संख्या $(\bar{v})$ एवं प्रतिशत पारगम्यता (%T) के मध्य

4. बंकन में

5. $E_0 = \frac{1}{2} hw$ (v=0पर)

6. अवरक्त सक्रिय - HCl, CO

   अवरक्त अक्रिय - O_2, H_2

7. अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए।

8. जब केवल कंपन ऊर्जा क्षेत्र में संक्रमण हो, लेकिन घूर्णन ऊर्जा क्षेत्र में न हो ।

9. $\bar{w} = \bar{v} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{u}}$

10. बंध ऊर्जा का मान भी बढ़ता है।

11. मोर्स समीकरण की सहायता से

12. C-H 3032 सेमी$^{-1}$

    C-D 2200 सेमी$^{-1}$

13. 1600-1850 सेमी$^{-1}$

14. $A \equiv 10g_{10}\frac{1}{T}$

15. अवशोषण उच्चस्तर आवृत्तीपर होगा।

16. अन्तः अणुक हाइड्रोजन बंध पर सन्द्रता परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं होता है, लेकिन अन्तराणुक हाइड्रोजन बंध तनुता बढ़ाने के साथ बैंड को उच्चतरंग संख्या की तरफ विस्थापित कर देता है।

7.15 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Question)

1. अवरक्त स्पेक्ट्रम से आप क्या समझते है?
2. तनन एवं बंकन कंपन के विभिन्न रूपों को समझाये ?
3. सरल आवर्त दोलक के ऊर्जा स्तर की व्याख्या कीजिये।
4. कम्पन स्पेक्ट्रम के चयन नियम को समझाइये।
5. बल स्थिरांक के निर्धारण की गणितीय व्युत्पत्ति कीजिए।
6. बंध ऊर्जा एवं बल स्थिरांक, आपस में किस प्रकार संबन्धित है?
7. अनआवर्त दोलक का संक्षिप्त वर्णन कीजिये।
8. अवरक्त स्पेक्ट्रम में समस्थानिक के प्रभाव को उदाहरण देकर समझाइये।
9. कम्पन आवृत्ती को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारकों का वर्णन कीजिये।
10. अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोगों की व्याख्या कीजिए।

इकाई 8

स्पेक्ट्रमिकी (भाग-III)

Spectroscopy (Part-III)

इकाई की रूपरेखा

8.0 उद्देश्य

8.1 प्रस्तावना

8.2 रमन स्पेक्ट्रम

8.3 ध्रुवणता की अवधारणा

8.4 द्विपरमाण्वीय अणुओं के विशुद्ध घूर्णन एवं विशुद्ध कम्पन रमन स्पेक्ट्रम

8.5 वरण नियम

8.6 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम

8.7 बंधी एवं विपरीत बंधी अणु कक्षकों के लिए स्थितिज ऊर्जा वक्रों की अवधारणा

8.8 वरण नियम तथा फ्रैंक-कॉर्डन सिद्धान्त का गुणात्मक विवरण

8.9 Σ, π तथा n आण्विक कक्षक, उनके ऊर्जा स्तर तथा उनके अनुरूप संक्रमण

8.9.1 संक्रमण धातुओं के रंग

8.9.2 पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोग

8.10 सारांश

8.11 शब्दावली

8.12 सन्दर्भ ग्रंथ

8.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

8.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

8.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पाएगें -

- रमन स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति, उपयोगिताऐं सीमाऐं एवं अनुप्रयोग ।
- रमन स्पेक्ट्रम में ध्रुवणता का महत्व ।
- विशुद्ध घूर्णन एवं विशुद्ध कम्पन्न रमन स्पेक्ट्रा ।
- रमन स्पेक्ट्रम का चयन नियम ।
- इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम एवं उसका चयन नियम ।
- Σ,π तथा n आण्विक कक्षकों के विभिन्न संक्रमण ।

8.1 प्रस्तावना (Introduction)

डॉ. सी. वी. रमन ने 'रमन प्रभाव' में यह सिद्ध किया है कि एक पारदर्शी पदार्थ पर एकवर्णी प्रकाश की निश्चित आवृत्ति की विकिरण डालने के पश्चात् प्रकीर्णित विकिरण को लम्बवत दिशा से देखने पर कुछ भिन्न आवृत्ति की रेखाऐं दिखाई देती हैं । अवरक्त स्पेक्ट्रम में जिन अध्रुवीय यौगिकों का अध्ययन नहीं किया जा सकता है, उनका अध्ययन रमन स्पेक्ट्रम के अन्तर्गत किया जा सकता है ।

एक अवस्था से दूसरी अवस्था में रमन संक्रमण अर्थात् रमन विस्थापन' सामान्य निर्देशांकों के सापेक्ष अशून्य ध्रुवणता व्युत्पन्न की उपस्थिति में ही प्रकाशीय रूप से सक्रिय होंगें ।

पराबैंगनी एवं दृश्य ऊर्जा क्षेत्र में ऊर्जा के अवशोषण से प्राप्त स्पेक्ट्रम इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम अथवा पराबैंगनी दृश्य स्पेक्ट्रम कहलाता है । इसका अध्ययन 10 से 750 nm तक किया जाता है । इस पूरे क्षेत्र में अवशोषण के उपरान्त वही यौगिक हमें रंगीन दिखाई देते है, जो दृश्य क्षेत्र (400 - 800mm) में अवशोषण करते हैं ।

परमाण्विक कक्षकों के रेखीय संयोग विधि द्वारा बंधी परमाणुओं से अणु के आण्विक कक्षकों को प्राप्त किया जा सकता है । आण्विक कक्षक बंधी, प्रति बंधी एवं अबन्धी तीन प्रकार के होते है|

पराबैंगनी-दृश्य क्षेत्र में अणु द्वारा ऊर्जा अवशोषण से प्राप्त इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में $\sigma \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*$

एवं $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण ही ऊर्जा अनुमत है ।

संक्रमण धातु के समान ऊर्जा के d कक्षक, विभिन्न लिगैण्डों की उपस्थिति में असमान ऊर्जा के हो जाते हैं और जब दृश्य क्षेत्र में ऊर्जा के अवशोषण से इलेक्ट्रॉन निम्न ऊर्जा वाले d कक्षक से उच्च ऊर्जा वाले d कक्षक में संक्रमण करता है, जिसे d-d संक्रमण भी कहा जाता है, तब यौगिक रंगीन दिखाई देता है ।

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम द्वारा प्राप्त महत्वपूर्ण जानकारियों में यौगिक की संरचना निर्धारण, हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति का निर्धारण, यौगिक की शुद्धता एवं मात्रा समपक्ष विपक्ष एवं चलावयवता का निर्धारण, बल गतिकी का अध्ययन इत्यादि शामिल है ।

8.2 रमन स्पेक्ट्रम (Raman spectrum)

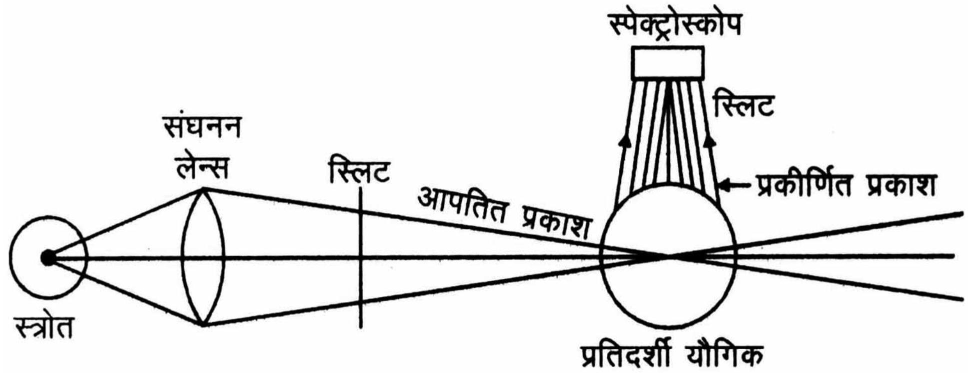
रमन स्पेक्ट्रम की उत्पति अणु के कम्पन्न और घूर्णन ऊर्जा स्तरों में संक्रमण के कारण होती है । इस स्पेक्ट्रमिकी से भी उसी तरह की जानकारी मिलती है, जिस प्रकार की जानकारी अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी प्रदान करती है । एक तरह से अवरक्त और रमन स्पेक्ट्रमिकी एक दूसरे की पूरक तकनीकी है ।

रमन प्रभाव (Raman effect) : डी. सी वी. रमन ने यह प्रेक्षित किया कि जब निश्चित आवृत्ति का एकवर्णी प्रकाश किसी पारदर्शी पदार्थ (ठोस, द्रव अथवा गैस) में से गुजारा जाता है और प्रकीर्णित विकिरण को आपतित विकिरण की लम्बवत दिशा में देखा जाता हे तो प्रकीर्णित विकिरण में आपतित आवृत्ति की रेखा के अतिरिक्त कुछ भिन्न आवृत्ति की रेखाएँ (जिनकी आवृत्ति अधिकतर आपतित आवृति से कम ही होती है, कभी-कभी ज्यादा भी होती है ।) भी विद्यमान होती है । यह

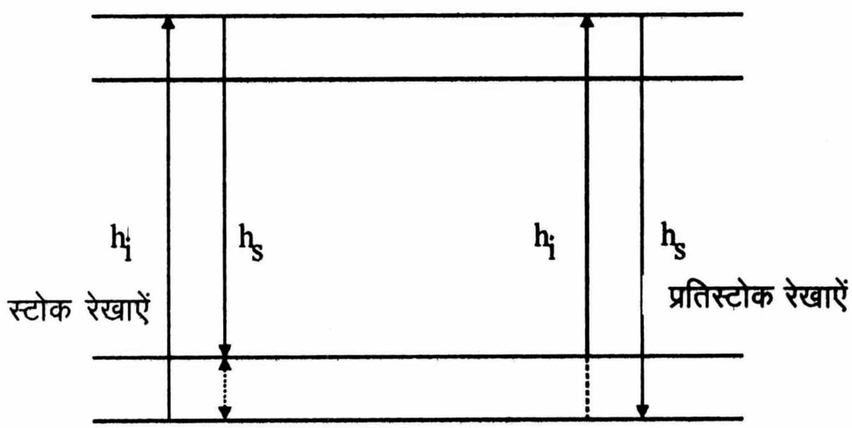
घटना, जिसमें आपतित एवं प्रकीर्णित प्रकाश की आवृत्ति में कुछ थोडा सा अन्तर आ जाता है, 'रमन प्रभाव' (Raman effect) कहलाता है । आपतित आवृत्ति से कुछ कम आवृत्ति की रेखाओं को स्टोक रेखाऐं (Stoke's lines) तथा आपतित आवृत्ति से कुछ ज्यादा आवृत्ति की रेखाओं को प्रतिस्टोक (Anti-stoke line) रेखाऐं कहते हैं । स्टोक रेखाओं की तीव्रता प्रतिस्टोक रेखाओं की तीव्रता की अपेक्षा काफी अधिक होती है ।

रमन ने एक महत्वपूर्ण परिणाम यह भी निकाला कि आपतित और प्रकीर्णित विकिरण की आवृत्तियाँ v_1 एवं v_2 का अन्तर, जिसे रमन आवृत्ति कहते है अर्थात् $v_R = v_1 - v_2$, एक नियतांक होता है । यह उस यौगिक या पदार्थ का अभिलाक्षणिक मान है, जिससे विकिरण गुजारा गया है तथा साथ ही यह (v_R) (रमन आवृत्ति) आपतित विकिरण की आवृत्ति पर निर्भर नही करता है ।

रमन स्पेक्ट्रम प्राप्त करने हेतु प्रायोगिक व्यवस्था निम्न चित्र में दर्शायी गयी है -



चित्र 8.1 (a)



चित्र 8.1 (b)

जैसा कि पहले से ज्ञात है, रमन स्पेक्ट्रम और अवरक्त स्पेक्ट्रम संरचना की दृष्टि से एक ही तरह का ज्ञान प्रदान करते हैं, फिर भी रमन स्पेक्ट्रम के (अवरक्त स्पेक्ट्रम की अपेक्षा) कुछ विशेष लाभ है ,जो निम्नलिखित है-

(i) रमन स्पेक्ट्रम का उपयोग ठोस, द्रव एवं गैस तीनों के लिए किया जा सकता है, जबकि ठोस एवं द्रव के अवरक्त स्पेक्ट्रम काफी विसरित और अस्पष्ट होते हैं ।

(ii) रमन स्पेक्ट्रम हेतु कोई भी सुविधाजनक स्त्रोत उपयोग में लाया जा सकता है (अवरक्त स्त्रोत भी तथा दूसरा अन्य भी) ।

(iii) रमन प्रभाव सिर्फ ध्रुवीय यौगिक ही प्रदर्शित करते हों ऐसा नहीं है । अध्रुवीय यौगिकों जैसे $O_2, N_2, C1_2, H_2$ आदि भी रमन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करते है । अवरक्त स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए यौगिकी का ध्रुवीय होना आवश्यक है लेकिन रमन स्पेक्ट्रमिकी द्वारा अध्रुवीय यौगिकों की कम्पन्न ऊर्जा का भी ज्ञान प्राप्त किया जा सकता है।

रमन स्पेक्ट्रमिकी की सीमाऐं (Limitations of Raman spectroscopy)

(i) यह केवल अप्रतिदीप्त पदार्थो के लिए प्रयुक्त की जा सकती है, जिनका अवशोषण दुर्बल हो ।

(ii) रमन स्पेक्ट्रम में अधिस्वरक (Overtone) एवं संयुक्ता (Combination) बैंड सामान्यतया दुर्बल ही होते हैं ।

रमन और अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी मे अन्तर :

अवरक्त स्पेक्ट्रम प्राप्त करने हेतु यह आवश्यक शर्त है कि अणु में कम्पन के दौरान द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होना चाहिए । जो कम्पन्न द्विध्रुव आघूर्ण परिवर्तन नहीं करते हैं, वे अवरक्त निष्क्रिय होते हैं । इस प्रकार के कम्पन रमन सक्रिय हो सकते हैं क्योंकि रमन सक्रिय होने के लिए आवश्यक शर्त यह है कि कम्पन के दौरान अणु की ध्रुवणता (Polarizability) में परिवर्तन आना चाहिए।

CO_2 में जो सममित तनन कम्पन अवरक्त निष्क्रिय होते है, वे रमन सक्रिय. होते है ।

अवरक्त स्पेक्ट्रम में जल को विलायक के रूप में प्रयुक्त नहीं किया जा सकता है, जबकि रमन स्पेक्ट्रम प्राप्त करने में इसका उपयोग किया जा सकता है ।

अवरक्त स्पेक्ट्रम में प्रकाशीय तंत्र (कोष्ठिका) $CaF_2, NaBr$ आदि के बने हुए होते है, जबकि काँच एवं क्वार्ट्ज के प्रकाशीय तंत्र का उपयोग रमन स्पेक्ट्रम में किया जा सकता है ।

प्रकाशीय अभिक्रियाऐं अवरक्त स्पेक्ट्रम में नहीं की जा सकती है जबकि इनका अध्ययन रमन स्पेक्ट्रम में किया जा सकता है ।

अवरक्त स्पेक्ट्रम में तनु विलयन ही प्रयुक्त किये जाने चाहिए जबकि तुलनात्मक रूप से अधिक सान्द्र विलयनों का उपयोग रमन स्पेक्ट्रम में किया जा सकता है

रमन स्पेक्ट्रम के अनुप्रयोग (Applications of Raman spectroscopy) -

रमन स्पेक्ट्रम कुछ महत्वपूर्ण अनुप्रयोग निम्नलिखित है -

(i) सान्द्र नाइट्रिक अम्ल की रमन आवृति (v_R) वही है जो कि नाइट्राइटों के तनु विलयनों की होती है, जबकि तनु अम्ल की रमन आवृत्ति, नाइट्रेटों के विलयनों के अनुरूप होती है । अत: इससे स्पष्ट होता है कि सान्द्र एवं तनु नाइट्रिक अम्लों की संरचनाऐं निम्नानुसार होगी-

$HO-NO_2$ (सान्द्र नाइट्रिक अम्ल) $H.NO_3$ (तनु नाइट्रिक अम्ल)

(ii) 25% सल्फयूरिक अम्ल की रमन आवृत्ति $KHSO_4$ के अनुरूप है, परन्तु तनुकरण के बाद वह K_2SO_4 की आवृत्ति के अनुरूप हो जाती है । इससे HSO_4 आयनों का माध्यमिक आयनों के रूप में अस्तित्व सिद्ध होता है ।

(iii) CO_2 की रेखीय संरचना होने से इसमें मूल कम्पन की तीन विधायें होनी चाहिए, जिसमें से दो अवरक्त सुक्रिय एवं एक रमन सक्रिय होगी । यह प्रायोगिक आधार पर प्रमाणित किया जा चुका है ।

v_1 = 1340 सेमी$^{-1}$ (रमन सक्रिय)

v_2 = 647 सेमी$^{-1}$ (अवरक्त सक्रिय)

v_3 = 2349 सेमी$^{-1}$ (अवरक्त सक्रिय)

(iv) $NaC1, KC1, CaC1_2$ आदि हैलाइड रमन आवृत्ति को प्रदर्शित नहीं करते हैं परन्तु अधात्विक क्लोराइड एवं $HgC1_2, Hg_2C1_2, ZnC1_2$ आदि क्लोराइड तीव्र रमन रेखाओं को प्रदर्शित करते हैं । अत: Hg_2C1_2 में सहसंयोजक बंधों की पुष्टि होती है ।

(v) रमन स्पेक्ट्रम की सहायता से कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) की संरचना भी ज्ञात की जा सकी, जो निम्नानुसार है-

$$:C \leftarrow O:$$

(vi) कार्बनिक यौगिकों की संरचना निर्धारण में भी रमन स्पेक्ट्रम का उपयोग किया जा सकता है ।

बोध प्रश्न

1. आपतित प्रकाश की आवृत्ति से क्रमश: कम एवं ज्यादा आवृत्ति वाली रेखाऐं क्या कहलाती है ?
2. अणु के रमन सक्रिय होने की आवश्यक शर्त क्या है?

   ----
3. रमन स्पेक्ट्रम में प्रकाशीय तंत्र किसके बने होते हैं?

8.3 ध्रुवणता की अवधारणा (Concept of polarizationlity)

जब एक अणु पर विद्युत-चुम्बकीय विकिरण आपतित की जाती है तो वह अणु ध्रुवित हो जाता है, क्योंकि विकिरण का विद्युत घटक अणु के इलेक्ट्रॉन एवं प्रोटीन को विपरीत दिशाओं में धकेलता है । प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण μ, विद्युत क्षेत्र की शक्ति ε के समानुपाती होता है, अर्थात्

$$\mu \propto \varepsilon \text{ या } \mu = \alpha\varepsilon \text{ या } \alpha = \frac{\mu}{\varepsilon} \qquad \text{.............................(8.1)}$$

यहीं समीकरण (8.1) में समानुपाती स्थिरांक α, ध्रुवणता को दर्शाता है । इस प्रकार ध्रुवणता को हम प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण में विद्युत क्षेत्र की शक्ति का भाग देकर प्राप्त कर सकते हैं । ध्रुवणता । एक अणु के कम्पन अभिविन्यास (Vibrational configuration), प्रत्यास्थ विरूपण (Elastic

deformation) मापन को दर्शाता है । रमन प्रभाव में विद्युत क्षेत्र के कारण इलेक्ट्रॉन अभ्र (इलेक्ट्रॉन cloud) के विरूपणता (deformability) को भी यह ध्रुवणता दर्शाती है । कोई भी अणु तभी रमन सक्रिय होगा, जब उसकी ध्रुवणता में परिवर्तन होगा ।

रमन बैण्ड की तीव्रता ध्रुवणता में परिवर्तन के वर्ग के समानुपाती होती है ।

बोध प्रश्न

4. रमन बैण्ड की तीव्रता **किसके** समानुपाती होती है ।

8.4 द्विपरमाण्वीय अणुओं के विशुद्ध घूर्णन एवं विशुद्ध कम्पन्न रमन स्पेक्ट्रा (Pure rotational and pure vibrational Raman spectra of diatomic molecules)

(i) विशुद्ध घूर्णन रमन स्पेक्ट्रम (Pure rotational Raman spectra)

हम जानते है कि दृढ़ गोलक की घूर्णन ऊर्जा निम्नानुसार होती है -

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \qquad \text{.............................(8.2)}$$

घूर्णन ऊर्जा स्तर में संक्रमण वरण नियम के आधार पर $\triangle J = 0 + 2$ पर ही होता है । जब $\triangle J = 0$ हो तो रैले प्रकीर्णन, $\triangle J = +2$ हो तो स्टोक रेखाऐं तथा $\triangle J = -2$ हो तो प्रतिस्टोक रेखाऐं मिलती है ।

$$E = hv = hc\bar{\omega} \qquad \text{............................(8.3)}$$

यहाँ $\bar{\omega} =$ तरंग संख्या

समीकरण (8.2) तथा (8.3) से

$$\bar{\omega} = \frac{h}{8\pi^2 IC} J(J+1) \qquad \text{.......................................(8.4)}$$

जब $\triangle J = +2$ हो तो

$$\triangle\bar{\omega} = \frac{h}{8\pi^2 IC}\left[(J+2)(J+3) - J(J+1) = 2B(2J+3)\right] \qquad \text{...........................(8.5)}$$

यहाँ $B = \frac{h}{8\pi^2 IC}$

इसी प्रकार प्रतिस्टोक रेखाओं के लिए $\triangle J = -2$ पर

$$\triangle\bar{\omega} = -2B(2J+3) \qquad \text{....................................(8.6)}$$

अत: रमन विस्थापन को निम्न प्रकार लिख सकते है -

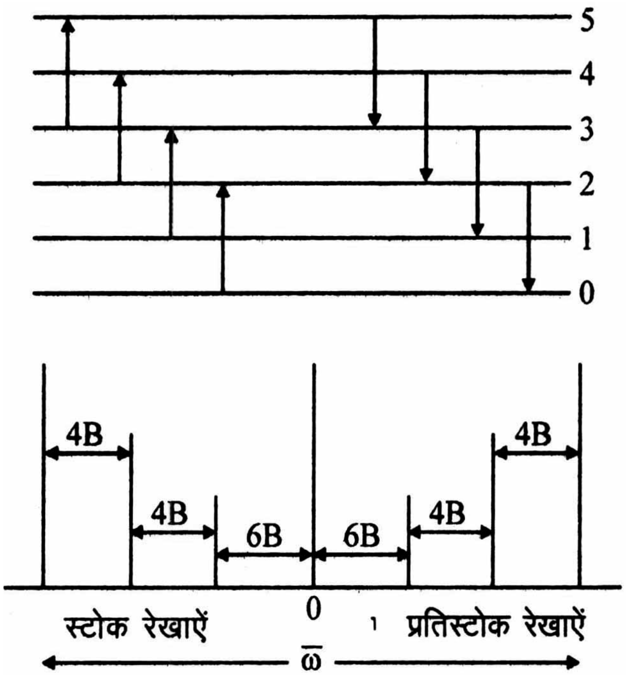
$$\triangle\bar{\omega} = \pm 2B(2J+3) \qquad \text{.....................................(8.7)}$$

$J = 0$ पर $\bar{\omega} = \pm B[4J+6] = +6Bcm^{-1}$

$J = 1$ पर $\bar{\omega} = \pm B[4\times 1+6] = +10Bcm^{-1}$

$J=2$ पर $\bar{\omega}=\pm B[4\times 2+6]=+14Bcm^{-1}$

अत: प्रारम्भ में स्पेक्ट्रा में अन्तर 6B का होता है, परन्तु बाद में क्रमागत अन्तर 4B का हो जाता है ।



चित्र 8.2

(ii) कम्पन घूर्णन रमन स्पेक्ट्रा (Vibrational -rotational Raman spectra) -

रमन स्पेक्ट्रा में कम्पन तथा घूर्णन संक्रमण साथ-साथ आते हैं, अत: वरण नियम के अनुसार

$\Delta v=\pm 1$

$\Delta v=0,\pm 2$

अत: द्विपरमाणुक अणु के लिए कम्पन-घूर्णन ऊर्जा स्तर

$$E_{rv}=hc\left[\bar{\omega}\left(v+\frac{1}{2}\right)-\bar{\omega}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+BJ(J+1)\right] \quad ....(8.8)$$

जहाँ v = कम्पन क्वान्टम संख्या

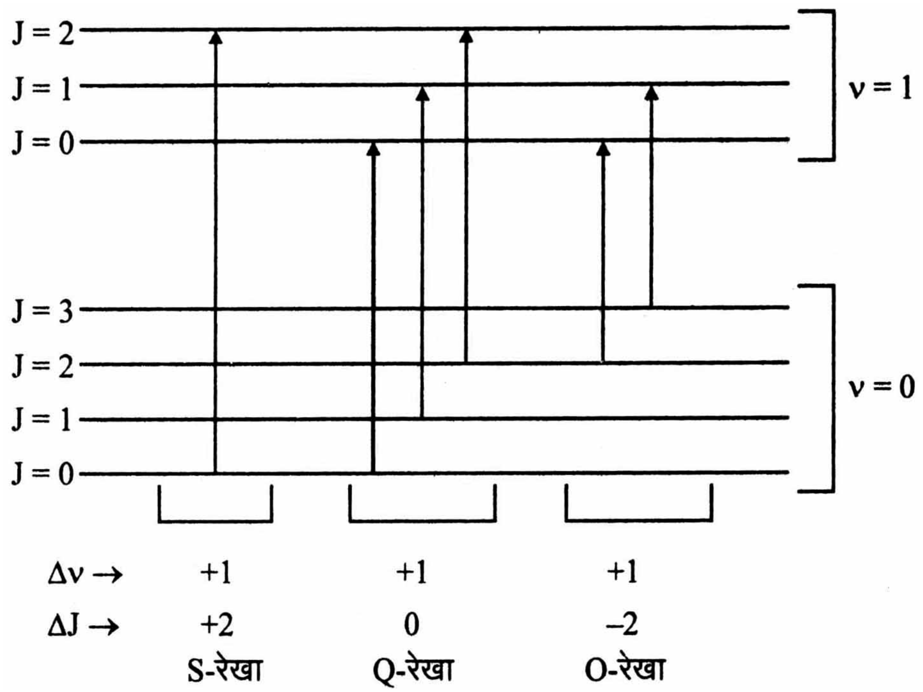
तथा $\bar{\omega}=$ दोलक की तरंग संख्या

वरण नियम से

$\Delta J=0, \Delta\bar{\omega}=\omega (Q$ रेखा)

$\Delta J=+2, \Delta\bar{\omega}=\omega+B(4J+6) (S$ रेखा)

$\Delta J=-2, \Delta\bar{\omega}=\omega-B(4J+6) (O$ रेखा)



चित्र 8.3

रमन स्पेक्ट्रा में छः रेखाएं आती हैं जो अवरक्त स्पेक्ट्रा में अनुपस्थित होती है तथा O अवरक्त के R तथा P रेखा के समान ही प्राप्त होती है ।

बोध प्रश्न

5. विशुद्ध घूर्णन रमन स्पेक्ट्रा में रमन विस्थापन को किस प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है ?

----

6. रमन स्पेक्ट्रम में कौनसी रेखा प्राप्त होती है, जो अवरक्त स्पेक्ट्रम में अनुपस्थित होती है?

8.5 वरण नियम (Selection rules)

किसी अणु का विद्युत क्षेत्र में विरूपण अर्थात् रमन प्रभाव, उस अणु की ध्रुवणता द्वारा निर्धारित होता है ।

एक अवस्था से दूसरी अवस्था में रमन संक्रमण अर्थात् रमन विस्थापन, सामान्य निर्देशांकों (कम्पन एवं घूर्णन) के सापेक्ष अशून्य ध्रुवणता व्युत्पन्न की उपस्थिति में ही प्रकाशीय रूप से सक्रिय होंगें ।

रमन स्पेक्ट्रम में कम्पन एवं घूर्णन -दोनों ही साथ-साथ होते हैं, अतः वरण नियमानुसार-

$\Delta v = \pm 1$ एवं $\Delta J = 0, \pm 2$

बोध प्रश्न

7. रमन स्पेक्ट्रम के वरण नियम क्या है ?

8.6 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम (Electronic spectrum)

जब कोई अणु विकिरण का अवशोषण करता है और उस अवशोषण से अणु का संक्रमण एक इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर से दूसरे इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर में होता है, तब इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है । यह स्पेक्ट्रम विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के पराबैंगनी एवं दृश्य क्षेत्रों में बनते हैं, इसलिए इनके अध्ययन को पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रमिकी कहते हैं ।

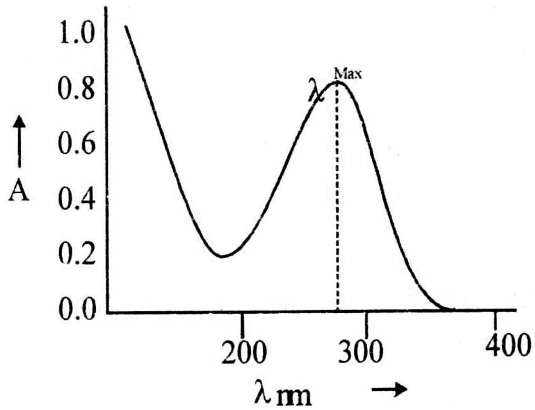
इस तरह का स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए कार्बनिक यौगिकों को किसी विलायक में घोला जाता है । साधारणतया यह विलायक 95% ऐल्कोहॉल होता है, परन्तु कुछ अन्य विलायक भी इसके स्थान पर उपयोग में लिए जा सकते है जैसे जल, हेक्सेन आदि । अच्छे परिणाम प्राप्त करने के लिए निम्नलिखित दो मानों का मापन सही रूप में किया जाना चाहिए।

(i) अधिकतम अवशोषण की तरंगदैर्ध्य (λ_{max})

(ii) अवशोषण की तीव्रता (ε)

स्त्रोत के रूप में हाइड्रोजन-विसर्जन लैंप एवं टंगस्टन तन्तु लैंप उपयोग में लाए जाते हैं । इनमें से पहला तो पराबैंगनी क्षेत्र के स्पेक्ट्रम को प्राप्त करने के लिए और दूसरा दृश्य क्षेत्र में स्पेक्ट्रम प्राप्त करने हेतु काम आता है । इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम का क्षेत्र 100 से 7500 A तक या 10 से 7500 nm तक होता है । इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी में अधिकतर जो स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी बनाए जाते हैं, उनसे जो स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है, उनका क्षेत्र 220 से 750 nm तक ही होता है । यौगिक के विलयन को, दृश्य स्पेक्ट्रमिकी में कॉच की कोष्ठिका में रखा जाता है, क्योंकि कॉँच दृश्य क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण नहीं करता है । इसके विपरीत कॉच, पराबैंगनी क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण करता है, इसलिए कॉच की कोष्ठिका का उपयोग पराबैंगनी क्षेत्र में नहीं किया जा सकता । पराबैंगनी क्षेत्र के लिए क्वार्ट्ज (स्फटिक) की बनी कोष्ठिका का उपयोग किया जाता है ।

पराबैंगनी क्षेत्र में 200 nm से नीचे के क्षेत्र में अध्ययन में वायु की उपस्थिति बाधक होती है । वायु में उपस्थित ऑक्सीजन गैस 200 nm एवं उसके नीचे के क्षेत्र में अवशोषण करती है, जिसके कारण स्पेक्ट्रम में जटिलता आ जाती है । इस बाधा को, स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी में नाइट्रोजन गैस की धारा प्रवाहित कर दूर कर लिया जाता है, क्योंकि नाइट्रोजन गैस 150 nm से नीचे में अवशोषण करती है । अत: 200 nm से नीचे के इस क्षेत्र को निर्वात पराबैंगनी क्षेत्र कहा जाता है । यौगिक के अवशोषण स्पेक्ट्रम में वह तरंगदैर्ध्य जिस पर यौगिक का अवशोषणांक अधिकतम हो, अधिकतम अवशोषण की संगत तरंगदैर्ध्य कहलाती है । यह उस यौगिक का एक अभिलाक्षणिक गुण है । उदाहरण के लिए प्रोपेनोन का अवशोषण स्पेक्ट्रम निम्न चित्र (8.4) में दर्शाया गया है ।



चित्र 8.4

प्रोपेनोन $((CH_3COCH_3))$ में λ_{max} = 280 प्रण प्राप्त हो रही है और यह $> C = O$ समूह की अभिलाक्षणिक तरंगदैर्ध्य है । λ_{max} प्रत्येक के लिए निश्चित होती है और इस अभिलाक्षणिक गुण के आधार पर यौगिक की पहचान की जाती है । λ_{max} का मान विलायक परिवर्तन या संयुग्मन के बढ़ने और घटने के साथ परिवर्तित होता है ।

यौगिकों के अणु में जो इलेक्ट्रॉन अधिक आकर्षण से बंधे रहते हैं, उनको उत्तेजित करने में अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अत: वे पैराबगनी क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण करते हैं, जो इलेक्ट्रॉन कम आकर्षण से बंधे रहते है, उनको मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था में संक्रमण हेतु कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है और इसलिए ये दृश्य क्षेत्र के विकिरण के क्वांटम का अवशोषण करते है, जिसकी वजह से यौगिक रंगीन दिखाई देते हैं । वस्तुत: सभी यौगिक विद्युत चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के किसी न किसी भाग में अवशोषण अवश्य करते है पर रंग तभी दिखाई देता है, जब वह यौगिक दृश्य क्षेत्र (400 -800 nm) में अवशोषण करते है । उदाहरणार्थ बेंजीन पराबेंगनी क्षेत्र में अवशोषण करती है, अत: रंगहीन द्रव है, परन्तु नाइट्रोबेंजीन दृश्य स्पेक्ट्रम के बैंगनी क्षेत्र में अवशोषण करती है, अत: पीली दिखाई देती है ।

यह भी समझने की बात है कि किसी रंगीन वस्तु को यदि उसी रंग वाले प्रकाश में देखा जाए, जिसे वह वस्तु अवशोषित करती है तो वह वस्तु काली दिखाई देगी । जैसे किसी लाल वस्तु को नीले प्रकाश में देखे तो वह काली दिखाई देगी ।

बोध प्रश्न

8. इलेक्ट्रानिक स्पेक्ट्रम किस क्षेत्र में ऊर्जा अवशोषण से प्राप्त होते है ?

----

9. 200 nm से नीचे के क्षेत्र को क्या कहा जाता है ?

8.7 बंधी एवं प्रति बंधी अणु कक्षकों के लिए स्थितिज ऊर्जा वक्रों की अवधारणा (Concept of potential energy curves for bonding and antibonding molecular orbitals)

परमाण्विक कक्षकों के रेखीय संयोग (Linear combination of atomic orbital)

किसी अणु के आण्विक कक्षकों को बंधी परमाणुओं के परमाण्विक कक्षकों के रेखीय संयोग द्वारा प्राप्त किया जा सकता है । तरंग यांत्रिकी अवधारणा के अनुसार परमाण्विक कक्षकों को तरंग फलनों (Ψ) के द्वारा निरूपित किया जाता है । ये तरंग फलन श्रोंडिगर तरंग समीकरण को हल करने पर प्राप्त होते हैं । परमाण्विक कक्षकों की भांति, अणुओं में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के व्यवहार की व्याख्या के कारण इसे अणुओं हेतु हल करना कठिन कार्य है अतः सुविधा करने हेतु भी श्रोंडिगर तरंग समीकरण लिखी जा सकती है, किन्तु इस समीकरण की जटिलता की दृष्टि से वैज्ञानिकों ने एक नई विधि से आण्विक कक्षकों के तरंग फलनों को ज्ञात किया । इस अनुमानित विधि (Approximate method) को हम परमाण्विक कक्षकों के रेखीय संयोग की विधि(Linear combination of atomic orbital method LCAO) कहते हैं ।

किन्हीं दो परमाण्विक कक्षकों (AO) के तरंग फलनों के रेखीय संयोग हेतु या तो उन दोनों परमाणु कक्षकों के तरंग फलनों को जोड़ा जाता है या फिर घटाया जाता है । अतः इस प्रकार प्राप्त तरंग फलन आण्विक कक्षकों के तरंग फलनों को व्यक्त करेगा । यदि Ψ उस अणु के आण्विक कक्षक (MO) का तरंग फलन है, जिसके पास A एवं B दो परमाणु हैं तथा जिन परमाणुओं के परमाण्विक कक्षक तरंग फलन Ψ_A व Ψ_B है तो LCAO के अनुसार -

$$\Psi = \Psi_A \pm \Psi_B \qquad \text{.......................................(8.9)}$$

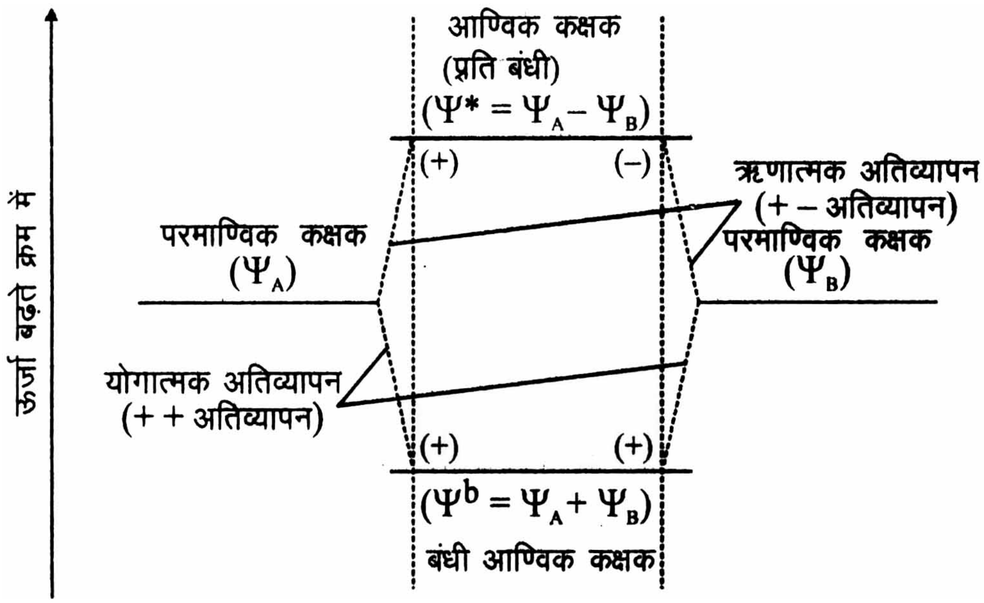
समीकरण (8.9) यह दर्शाता है कि परमाण्विक कक्षक तरंग फलनों Ψ_A एवं Ψ_B के रेखीय संयोग से हमें दो आण्विक कक्षक प्राप्त होते हैं । इनमें से प्रथम को Ψ^b से तथा दूसरे को $\Psi^\bullet$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

$$\Psi^b = \Psi_A + \Psi_B \qquad \text{.......................................(8.10)}$$

$$\Psi^\bullet = \Psi_A - \Psi_B \qquad \text{.......................................(8.11)}$$

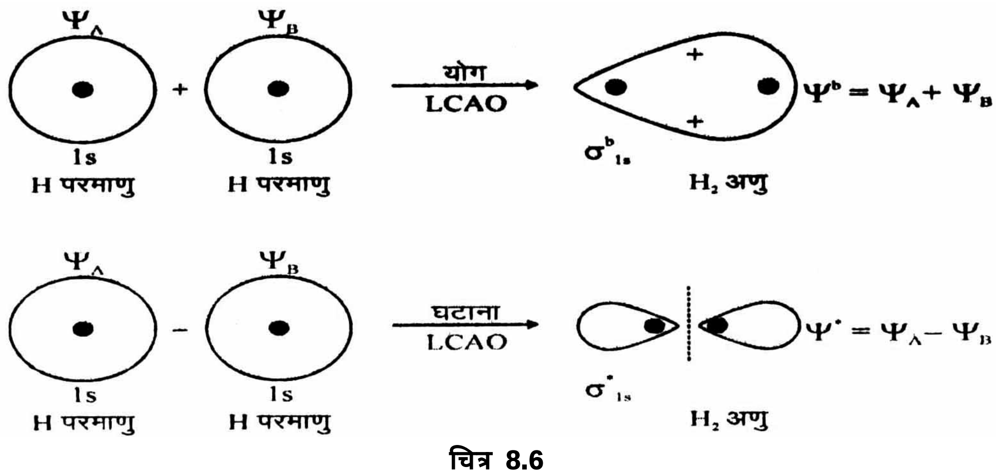
आण्विक कक्षक तरंग फलन Ψ^b, जिन परमाण्विक कक्षकों के संयोग से निर्मित होता है, उनसे कम ऊर्जा का होता है। अतः यह आण्विक कक्षक निर्माण अणु को स्थायित्व की स्थिति में ला देता है । इसी कारण अणु AB के इस आण्विक कक्षक, तरंग फलन Ψ^b को बंधी आण्विक कक्षक, कहा जाता है, जिसे समीकरण (8.9) निरूपित करता है ।

ठीक इसके विपरीत $\Psi^\bullet$आण्विक कक्षक तरंग फलन अपने रचक परमाण्विक तरंग फलनों Ψ_A एवं Ψ_B से अधिक ऊर्जा का होता हैं । यह बंधन क्रिया को दुर्बल बनाता है, अतः प्रति बंधी आण्विक कक्षक' कहलाता है । Ψ^b में 'b' बंधी एवं $\Psi^\bullet$ में '*' प्रति बंधी कक्षक को इंगित करता है । इस प्रकार दो परमाण्विक कक्षक Ψ_A एवं Ψ_B रेखीय संयोग कर दो ही कक्षक Ψ^b एवं $\Psi^\bullet$ देते है । इन्हें निम्न चित्र (8.5) में दर्शाया गया है ।



चित्र 8.5

परमाण्विक कक्षकों के रेखीय संयोग विधि से आण्विक कक्षक निर्माण समीकरण (8.10) में (+) धनात्मक चिन्ह दर्शाता है कि परमाण्विक कक्षकों के (+) धन चिन्हित क्षेत्र अतिव्यापित होकर (+ +अतिव्यापन) आण्विक कक्षक निर्मित करते हैं । जबकि समीकरण (8.11) में (-) ऋण चिन्ह परमाण्विक कक्षकों के धन व ऋण क्षेत्रों के अतिव्यापन (+ - अतिव्यापन) के फलस्वरूप आण्विक कक्षक Ψ^* निर्माण को बतलाता है । यदि (+) चिन्ह को तरंग का श्रृंग (crest) व (-) चिन्ह को तरंग का गर्त (Through) माना जाए तो (+ +) अतिव्यापन निर्माणात्मक व्यतिकरण (Constructive interference) व (+ -)अतिव्यापन विध्वंशात्मक व्यतिकरण (Destructive interference) को व्यक्त करता है । हाइड्रोजन परमाणुओं के (1s) परमाण्विक कक्षकों का रेखीय संयोग नीचे चित्र (8.8) में दर्शाया गया है ।



चित्र 8.6

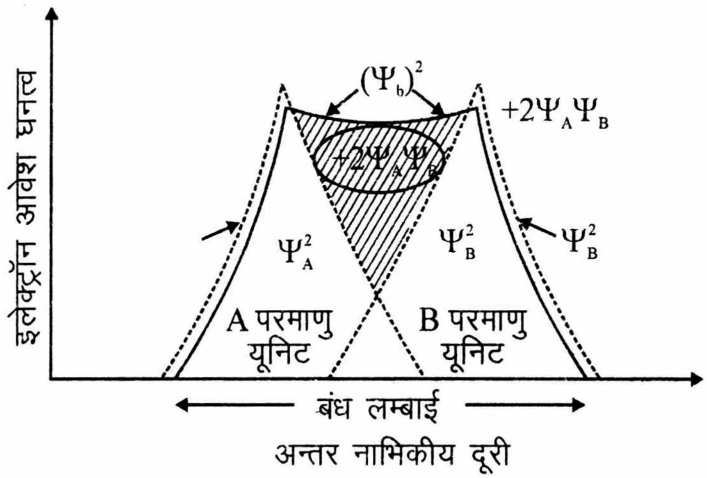
बंधी कक्षक (Bonding orbitals) -

चूंकि इलेक्ट्रॉन घनत्व तरंग फलनों के वर्ग से सम्बन्धित होता है, अत: समीकरण (8.10) का वर्ग समीकरण (8.12) देता है ।

$$\left(\Psi^{b}\right)^{2}_{MO} = \Psi^{2}_{A} + 2\Psi_{A}\Psi_{B} + \Psi^{2}_{B} \qquad \text{.......................(8.12)}$$

यहाँ $\left(\Psi^{b}\right)^{2}_{MO}$ इलेक्ट्रॉन घनत्व को प्रदर्शित करता है । $\left(\Psi^{b}\right)^{2}$ का अधिक मान A और B परमाणुओं के नाभिकों के बीच अधिक इलेक्ट्रॉन घनत्व बताता है । समीकरण (8.12) यह भी प्रदर्शित करता है कि अबन्धित A और B परमाणुओं से बंधित A - B के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व $2\Psi_{A}\Psi_{B}$ के मान के बराबर अधिक है । यह मान A और B के बीच की बंधन सीमेन्ट के रूप में कार्य करता है । अधिक अतिव्यापन होने पर यह मान अधिक होता है औंर बंध उतना ही प्रबल हो जाता है । चूंकि ये बंधी इलेक्ट्रॉन अब अपने-अपने नाभिकों से ही सम्बद्ध नहीं रहकर नाभिकों से सम्बद्ध होते हैं, इन्हें विस्थानीकृत (Delocalised) इलेक्ट्रॉन कहा जाता है । चित्र में बंधी आण्विक कक्षक Ψ^{b}_{MO} का इलेक्ट्रॉन घनत्व पूरी रेखा (-) द्वारा एवं अलग-अलग परमाणु कक्षकों Ψ_{A} एवं Ψ_{B} के इलेक्ट्रॉन घनत्व के मानों का आरेख टूटी रेखा (.......) द्वारा प्रदर्शित किया गया है ।

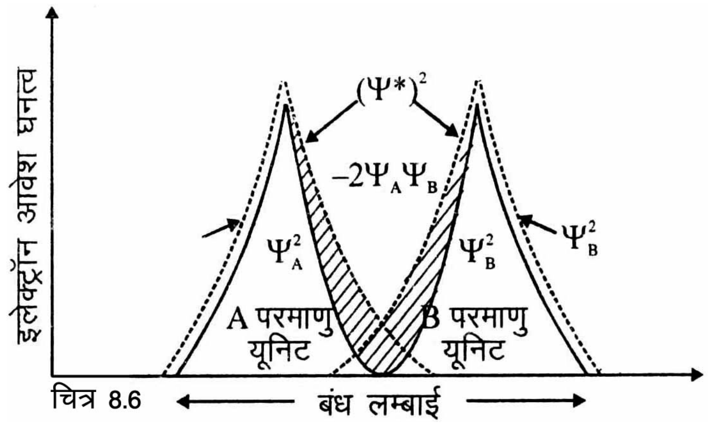
इस आरेख में A एवं B बिन्दु उचित बंध लम्बाई पर नाभिकों की उपस्थिति दर्शाते हैं । A एवं B के अलग-अलग परमाणु कक्षक आरेख दो नाभिकों के बीच उच्चतम इलेक्ट्रॉन घनत्व दर्शाते हैं, इसलिए उनके बीच कोई बंध नहीं होता, जबकि $(\Psi^{b})^{2}$ का आरेख अणु के दो नाभिकों के बीच उच्चतम इलेक्ट्रॉन घनत्व दर्शाता है । यही सघनता इन परमाणुओं के मध्य बंध बनाने के लिए उत्तरदायी है । इस सघनता को चित्र (8.7) में तिरछी रेखाओं से ढक कर दर्शाया है, जिसका मान $2\Psi_{A}\Psi_{B}$ के बराबर हैं।



चित्र (8.7) परमाण्विक कक्षकों के (+ + अतिव्यापन) में इलेक्ट्रॉन आवेश घनत्व वितरण की स्थिति

आबंधी कक्षक या प्रतिबंधी कक्षक (Antibonding orbitals) -

LCAO द्वारा तरंग फलनों को दूसरी तरह से भी संयुक्त किया जा सकता है, जैसा कि समीकरण (8.11) प्रदर्शित करता है ।



चित्र(8.8)

$\Psi^*_{MO} = \Psi_A - \Psi_B$ है, तब इसका वर्ग होगा -

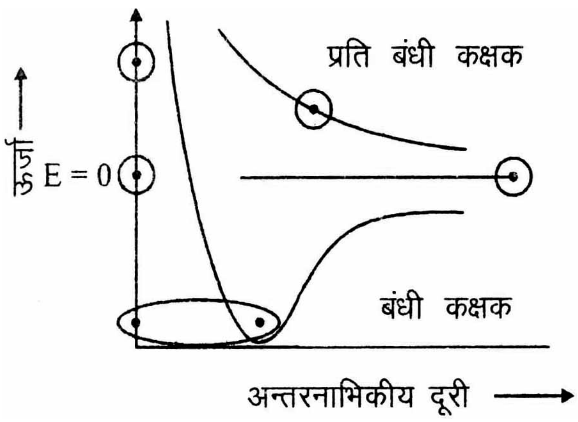
$\Psi^{*2}_{MO} = 2\Psi_A\Psi_B - \Psi^2_B$ .... (8. 13)

चूंकि समीकरण (8.13) में अतिव्यापन द्वारा प्राप्त ऋणात्मक है, इसलिए $(\Psi^*)^2_{MO}$ का मान $\Psi^2_A + \Psi^2_B$ से $2\Psi_A\Psi_B$ कम होता है । A एवं B के नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व अबन्धित A एवं B के बीच उपलब्ध इलेक्ट्रॉन घनत्व से भी कम होता है । चूंकि Ψ^*_{MO} की ऊर्जा का मान $\Psi_A + \Psi_B$ के योग से अधिक होता है, अत: यह बंध स्थायी नहीं होता है । Ψ^{*2}_{MO} के मान को चित्र में पूरी रेखा (-) द्वारा तथा टूटी रेखा (......) द्वारा विलगित परमाणु कक्षकों के इलेक्ट्रॉन घनत्व के मान को प्रदर्शित किया गया है ।

अत्यधिक नाभिक-नाभिक प्रतिकर्षण के कारण नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व, विलगित परमाणुओं के नाभिकों के बीच उपस्थित इलेक्ट्रॉन घनत्व से भी कम रह जाता है । इस तरह के अधिक ऊर्जा युक्त आण्विक कक्षक को प्रतिबंधी या आबंधी कक्षक कहते हैं, जिसे Ψ^*_{MO} द्वारा प्रदर्शित करते है । चूंकि परमाण्विक कक्षकों के बीच अतिव्यापन या संलयन में उनके तरंग फलनों का दो प्रकार से योग किया जा सकता है । अत: हम सामान्य रूप में कह सकते है कि जब दो परमाण्विक कक्षक आपस में योग करते है तो कक्षकों की संख्या समान (दो ही) रहती है । इनसे एक बंधी आण्विक कक्षक Ψ^b_{MO} एवं दूसरे प्रतिबंध या आबंधी कक्षक Ψ^*_{MO} की रचना होती है ।

बंधी आण्विक कक्षक में नाभिकों के मध्य आवेश केन्द्रित हो जाने से ये इलेक्ट्रॉन सभी नाभिकों द्वारा एक साथ आकर्षित होने लगते है । आकर्षण बलों में इस वृद्धि के कारण तंत्र की स्थितिज ऊर्जा कम हो जाती है, फलत: इन आण्विक कक्षकों की ऊर्जा परमाण्विक कक्षकों की ऊर्जा से लगभग $-E_{MO}$ के तुल्य कम होती है । अत: तंत्र अधिक स्थायी हो जाता है एवं परमाणु आपस में बंधित हो जाते हैं । ऐसे आण्विक कक्षक, जो अधिक स्थायी है, बंधी आण्विक कक्षक कहलाते हैं ।

दो प्रकार के आण्विक कक्षकों (प्रति एवं बंधी) के अतिरिक्त अबंधी (non -bonding) आण्विक कक्षक भी होते हैं । इन कक्षकों की ऊर्जा बंधन में भाग लेने वाले कक्षकों जितनी ही होती है, अत: इनकी उपस्थिति से तंत्र यथा स्थिति में रहता है । ये कक्षक बंध बनाने में भाग नहीं लेते, अत: इन्हें अबंधी कहते हैं । इन सभी कक्षकों को ऊर्जा स्तर आरेख में निम्न चित्र (8.9) में प्रदर्शित किया गया है ।



चित्र (8.9)

बोध प्रश्न

10. किसी अणु के आण्विक कक्षकों को बंधी परमाणुओं के परमाण्विक कक्षकों द्‌वारा किस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है ?

8.8 वरण नियम तथा फ्रैंक'-कांडन सिद्धान्त का गुणात्मक विवरण (Selection rule and qualitative description of Franck-Condon principle)

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम के वरण नियम निम्नानुसार है -

(i) यदि मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था में जाते समय अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की संख्या में परिवर्तन होता है तो यह संक्रमण चक्रण (Spin) या बहुलकता (Multiplicity) वर्जित होगा ।

(ii) यदि संक्रमण केवल d या p कक्षकों के अन्दर ही होता है, तो इन्हें लेपोर्टे वर्जित संक्रमण (Laporte forbidden transition) कहते हैं । इसके लिए अणु में सममिति केन्द्र होना चाहिए । लेपोर्टे नियम के अनुसार अष्टफलकीय यौगिकों में संक्रमण वर्जित है और इसीलिए ये रंगहीन होते हैं।

फ्रैंक-कांडन सिद्धान्त के अनुसार संक्रमण के दौरान अणु गति नहीं करता है । लेकिन अणु के एवं विलायक के इलेक्ट्रॉन इस दौरान स्थान परिवर्तन कर सकते हैं ।

वास्तव में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण 10^{-15} sec समय में होते हैं । जबकि कम्पन्न ऊर्जा क्षेत्र में संक्रमण 10^{-10} sec समय में होते है । अतः इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण, कम्पन संक्रमण से 10^5 गुना गति से होते है । यद्‌यपि संक्रमण के दौरान की गति होती है लेकिन 10^5 गुना तेज गति के करण ऐसा प्रतीत होता है कि ये एक ही स्थान पर रहे हैं । ऊर्जा आरेख में इसे हम इस प्रकार भी समझ सकते हैं कि संक्रमण के दौरान अणु की मूल अवस्था एवं उत्तेजित अवस्था में दूरी आनी चाहिए, लेकिन इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण की 10^5 गुना अधिक गति के कारण मूल अवस्था एवं उत्तेजित अवस्था एक ही स्थान पर प्रतीत होती हैं एवं संक्रमण एक सीधी रेखा द्‌वारा दर्शाते हैं, न कि तिरछी रेखा द्‌वारा।

बोध प्रश्न

11. मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था में जाते समय इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में किसकी संख्या में परिवर्तन होने से संक्रमण चक्रण वर्जित होगा ?

----

12. फ्रैंक-कांडन सिद्धान्त के अनुसार संक्रमण के दौरान कौन गति नहीं करता है ?

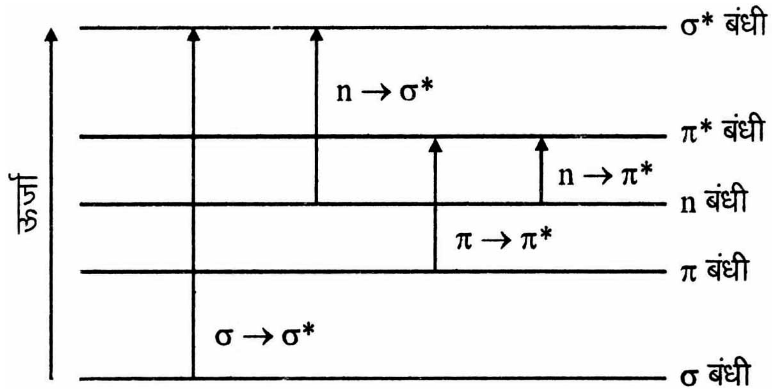
8.9 σ , π तथा n आवण्विक कक्षक, उनके ऊर्जा स्तर तथा उनके अनुरूप संक्रमण (σ,π and n molecular orbitals, their energy levels and the respective transition)

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में बैंड की उत्पत्ति बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा में संक्रमण के कारण होती है। बाह्यतम कक्षा के इलेक्ट्रॉन ही अधिकतर अणु में विभिन्न बंध बनाने में भाग लेते है। अत: अभिलाक्षणिक अवशोषण, अणु में उपस्थित बंध का प्रकार जानने में सहायक होता है।

पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रम में चौड़े अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं, न कि तीक्ष्ण अवशोषण बैंड। ऐसा इसलिए होता है कि यह स्पेक्ट्रम अणु के इलेक्ट्रॉनों के मूल इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर से उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर में संक्रमण के कारण प्राप्त होता है। चूंकि इलेक्ट्रॉनिक स्तरों में संक्रमण के साथ ही साथ कम्पन एवं घूर्णन ऊर्जा स्तरों में भी संक्रमण होता है, अत: परिणामस्वरूप चौडे अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं।

जिस प्रकार परमाणु में इलेक्ट्रॉन परमाण्विक कक्षकों में रहते है, उसी प्रकार अणु में इलेक्ट्रॉन आण्विक कक्षकों में रहते हैं, जो इलेक्ट्रॉन σ-बंध बनाने में भाग लेते है, वो अधिक प्रबलता से बंधे रहते है और वे σ-इलेक्ट्रॉन कहलाते है। तथा जो इलेक्ट्रॉन π-बंध बनाने मे भाग लेते है, वे कम प्रबलता से बंधे रहते है और वे π-इलेक्ट्रॉन कहलाते है। कुछ इलेक्ट्रॉन किसी भी बंध के बनने में भागीदार नहीं होते है, वे अबंधी (non-bonding) इलेक्ट्रॉन कहलाते है और वे अबंधी कक्षक में रहते है। ऐसे इलेक्ट्रॉनों को n- इलेक्ट्रॉन भी कहते है।

आण्विक कक्षक सिद्धान्त के अनुसार आबंधी कक्षक (antibonding orbitals) भी उपस्थित रहते हे। σ और π-बंधों से सम्बद्ध आबंधी कक्षकों को σ^* और π^* कक्षक से इंगित करते है। n-इलेक्ट्रॉन के लिए कोई आबंधी कक्षक नहीं होता है, क्योंकि ये इलेक्ट्रॉन बंध बनाने में भाग नहीं लेते हैं। निम्न (8.10)ए में इन कक्षकों को बढ़ते हुए ऊर्जा क्रम में चित्रण किया गया है।



चित्र - 9

जब एक अणु पराबैंगनी एवं दृश्य क्षेत्रों में अवशोषण करता है, तो इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों में संक्रमण, निम्नलिखित प्रकार के हो चित्र 8.10

(i) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ **(ii)** $n = \sigma^*$ **(iii)** $\pi \rightarrow \pi^*$ **(iv)** $n \rightarrow \pi^*$

$\sigma \rightarrow \pi^*$ एवं $\pi \rightarrow \sigma^*$ ये दोनों संक्रमण, सममिति अनुमत (symmetry allowed) नहीं हैं।

उपर्युक्त संक्रमणों का संक्षिप्त वर्णन निम्नानुसार है -

(i) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ **संक्रमण :** यह संक्रमण उन यौगिकों में होता है जिसमें σ इलेक्ट्रॉन, अणु में परमाणुओं के साथ अधिक आकर्षित रूप में बंधे रहते हैं, अत: इनको ऊर्जा के अवशोषण द्वारा सरलता से संक्रमण के लिए उत्तेजित नहीं किया जा सकता है । इस संक्रमण के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है, इसलिए अवशोषण निर्वात पराबैंगनी क्षेत्र में होगा । वे यौगिक, जिनमें सभी संयोजी इलेक्ट्रॉन σ बंध बनाते है (अर्थात् संतृप्त हाइड्रोकार्बन), उन्हीं में इस प्रकार का संक्रमण होता है । जैसे- मेथेन (CH_4) 125 nm पर अवशोषण करती है ।

(ii) $n = \sigma^*$ **संक्रमण :** जब किसी संतृप्त यौगिक में O,N,S और हैलोजन परमाणु उपस्थित होता है और इन परमाणुओं से युक्त समूह एकल बंध से जुड़े हो तो उस यौगिक में $n = \sigma^*$ संक्रमण होता है | O ,N,S और हैलोजन ऐसे परमाणु है, जिनमें अबंधी इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते है । यह भी स्पष्ट है कि इस संक्रमण के लिए $\sigma \rightarrow \sigma^*$ की अपेक्षा कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अत: अवशोषण पराबैंगनी क्षेत्र में होता है । जैसे ट्राइमेथिल ऐमीन, मेथिल ऐल्कोहॉल और मेथिल आयोडाइड में $n = \sigma^*$ संक्रमण होता है तथा इस संक्रमण के संगत λ_{max} के मान क्रमश: 227,153 और 258 nm पाए गए हैं ।

(iii) $\pi \rightarrow \pi^*$ **संक्रमण :** यह संक्रमण असंतृप्त यौगिकों में होता है, जिसमें π-इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते है । इस संक्रमण के लिए (i) और (ii) संक्रमणों के लिए आवश्यक ऊर्जाओं के मध्यवर्ती ऊर्जा की आवश्यकता होती है । अत: ऐसे संक्रमण वाले यौगिक साधारणतया पराबैंगनी एवं दृश्य क्षेत्र में अवशोषण करते है । जिन यौगिकों में अंसयुग्मित द्वि-बंध होता है, उनमें $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण में पराबैंगनी क्षेत्र में अवशोषण होता है । जैसे एथीलीन में $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के संगत $\lambda_{max} = 180 nm$ । जिन यौगिकों में असंयुग्मित द्वि-बंध के साथ विषम परमाणु भी होता है तो

$\pi \rightarrow \pi^*$ तथा, $n \rightarrow \pi^*$ दोनों संक्रमण संभव है। उदाहरणार्थ $> C = O$ समूह वाले यौगिक में दो $\lambda_{max} = 188$ तथा $279nm$ प्राप्त होते हैं। स्पष्ट है कि $\lambda_{max} = 188$ के लिए $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण और $\lambda_{max} = 279nm$ के लिए, $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण उत्तरदायी है |

यदि किसी यौगिक में संयुग्मन हो तो $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के संगत λ_{max} के मान में वृद्धि हो जाती है। संयुग्मन की वजह से π-इलेक्ट्रॉनों का विस्थानीकरण (delocalization) बढ़ जाता है, जिससे इन विस्थानीकृत π-इलेक्ट्रॉनों के लिए ज्यादा जगह उपलब्ध होती है। इसके परिणामस्वरूप अनुमत ऊर्जा स्तर पास-पास आ जाते हैं, जिससे इस संक्रमण के ($\pi \rightarrow \pi^*$) लिए कम ऊर्जा (अर्थात् अधिक तरंगदैर्ध्य) की आवश्यकता होती है। अत: संयुग्मित यौगिक की λ_{max} असंयुग्मित यौगिक की अपेक्षा ज्यादा होती है। ज्यों-ज्यों संयुग्मन बढ़ता जाता है, वैसे-वैसे λ_{max} भी बढ़ती जाती है। अत: ऐथिलीन की अपेक्षा ब्यूटाडाइईन और बेंजीन में संक्रमण हेतु कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

ऐथिलीन	$\lambda_{max} = 180nm$
ब्यूटाडाइईन	$\lambda_{max} = 217nm$
बेंजीन	$\lambda_{max} = 255nm$

साथ ही संयुग्मन श्रृंखला की लम्बाई में बढ़ोतरी के साथ λ_{max} मे भी बढ़ोतरी इन उदाहरणों से स्पष्ट होती है। केरोटीन का (जिसमें 7 संयुग्मित द्वि-बंध है) रंग केसरिया होता है, जबकि लाइकोपीन (टमाटर के रंग के लिए उत्तरदायी, जिसमें 11 संयुग्मित द्वि-बंध है) लाल रंग का होता है। नेफ्थेलीन (सफेद) का मान λ_{max} = 314 nm ऐंथ्रेसीन (बर्फ रंग का) λ_{max} = 370. नेफ्थेसीन (पीला रंग) का λ_{max} = 460 और पेंटासीन (नीला) का λ_{max} = 540 nm होना, इसी बात की पुष्टि करता है।

K बैण्ड एवं B बैण्ड :

K बैण्ड, उन कार्बनिक यौगिकों द्वारा उत्पन्न होते हैं, जिनमें द्विबन्धों का संयुग्मित निकाय होता है। K बैण्ड नाम जर्मन भाषा के शब्द (Konjugation) से लिया गया है। संयुग्मन की वजह से बैण्ड का लम्बी तरंगदैर्ध्य की ओर विस्थापन हो जाता है और उसकी तीव्रता में भी वृद्धि होती है।

B बैण्ड विशेषत ऐरोमेटिक यौगिकों द्वारा उत्पन्न होते हैं। इस बैण्ड की उत्पत्ति अणु के कम्पन करते समय उत्तेजित होने की वजह से होती है। अणु के कम्पन करते समय उत्तेजित अवस्था मे आ जाने से ऐरोमेटिक वलय की सममिति नष्ट हो जाती है। यह बैण्ड लम्बी तरंगदैर्ध्य पर बनता है और कम तीव्रता का होता है। उदाहरणार्थ बेंजीन में

K बैण्ड	B बैण्ड
λ_{max} (nm)	λ_{max} nm
$204(E_{max} = 7400)$	$255 = (E_{max} = 204)$

(iv) $n \rightarrow \pi^*$ **संक्रमण (R-बैण्ड) :** यह संक्रमण उन यौगिकों में होता है, जिनके अणुओं में n इलेक्ट्रॉनों से युक्त एक परमाणु दूसरे परमाणु से असंतृप्त बंध बनाता हो। इस संक्रमण हेतु सबसे कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसलिए, $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के संगत जो बैण्ड बनते है, वे लम्बी तरंगदैर्ध्य (यानी निकट पराबैंगनी या दृश्य क्षेत्र में) पर बनते हैं। साथ ही इन बैण्डों की तीव्रता

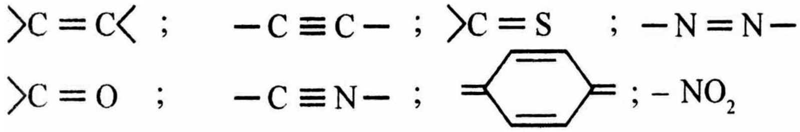
भी काफी कम होती है, जो कि इनका अभिलाक्षणिक गुण है । इनकी तीव्रता में कमी का कारण यह है कि यह संक्रमण भी सममित अनुमत नहीं है । ये बैण्ड, R-बैण्ड कहलाते है । ऐसीटोन में इस संक्रमण के संगत λ_{max} = 280 nm पर प्राप्त होता है ।

पराबैंगनी स्पेक्ट्रमिकी में जल, मेथेनॉल, ऐथेनॉल, क्लोराफार्म, कार्बनटेट्राक्लोराइड इत्यादि का विलायक के रूप में उपयोग किया जाता है ।

पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रमिकी में कुछ महत्वपूर्ण एवं उपयोगी पदों की जानकारी आवश्यक है, जिनका संक्षिप्त विवरण निम्नलिखित है -

वर्णमूलक (Chromophore) :

किसी यौगिक का रंग उसमें उपस्थित असंतृप्त समूह के कारण होता है । इन समूहों को वर्णमूलक कहते हैं । वर्णमूलक एक वियुक्त क्रियात्मक समूह है, जो किसी अन्य समूह के साथ संयुग्मन में न हो और दृश्य तथा पराबैंगनी क्षेत्रों में अपनी अभिलाक्षणिक तरंगदैर्ध्य को अवशोषित कर यौगिक को रंग प्रदान करता हो, जैसे -



यौगिकों में क्रियात्मक समूह का ज्ञान, यौगिक के अवशोषण स्पेक्ट्रम का अन्य ज्ञात यौगिकों के स्पेक्ट्रम से सह-सम्बन्ध स्थापित करके हो जाता है क्योंकि इन वर्णमूलकों के अवशोषण की अभिलाक्षणिक तरंगदैर्ध्य लगभग नियत सी रहती है ।

वर्णवर्धक (Auxochrome) :

वे समूह, जो स्वयं तो किसी यौगिक को रंग प्रदान नहीं करते, परन्तु वर्णमूलकों के साथ उपस्थित होकर वर्णमूलक की रंग प्रदान करने की क्षमता में वृद्धि कर देते है, वर्णवर्धक कहलाते है |यह समूह अणु की अवशोषण तीव्रता एवं तरंगदैर्ध्य को प्रभावित करते है । अधिकतर इनकी उपस्थिति में अवशोषण की तीव्रता (ε) एवं तरंगदैर्ध्य में वृद्धि ही होती है । वर्णवर्धक के उदाहरण निम्न है - $-NH_2, -NR_2, -CH_3, -S-Br, -OR$ आदि ।

वर्णवर्धकों में अवधी इलेक्ट्रॉन होते हैं और इन्ही n- इलेक्ट्रॉनों के संक्रमण से वर्णवर्धक की क्रिया होती है ।

वर्णोत्कर्षी विस्थापन (Bathochromic shift) :

जब किसी यौगिक में इलेक्ट्रॉन दाता समूह यथा $-OH, -CH_3 - NH_2$ आदि प्रतिस्थापित हो तो अवशोषण बैण्ड (λ_{max}) लम्बी तरंगदैर्ध्य की तरफ विस्थापित हो जाती है । इसे वर्णोत्कर्षी विस्थापन या रक्त विस्थापन (Red shift) कहते है ।

C_6H_6 और $C_6H_5CH_3$ के लिए λ_{max} क्रमश: 255 और 260 nm है । द्विबंधों के संयुग्मन या संयुग्मन श्रृंखला की लम्बाई में वृद्धि से भी वर्णोत्कर्ष प्रभाव दिखाई देता है । $-OH, -CH_3$ आदि समूह वर्णोत्कर्षी समूह कहलाते है।

वर्णोपकर्षी विस्थापन (Hypsochromic shift) :

इलेक्ट्रॉन ग्राही समूह यथा नाइट्रो, ऐसीटिल आदि जब किसी यौगिक में प्रतिस्थापित होते हैं तो उस यौगिक का अवशोषण बैण्ड, छोटी तरंगदैर्ध्य की तरफ विस्थापित हो जाता है । अवशोषण बैण्ड का कम तरंगदैर्ध्य की ओर विस्थापन वर्णोपकर्षी विस्थापन या नीला विस्थापन (Blur shift) कहलाता है । जो समूह यह प्रभाव दिखाते है, उन्हें वर्णोपकर्षी समूह कहते है । जैसे विक्टोरिया रंजक का λ_{max} = 570 होता है, पर जब इसमें ऐसीटिल समूह प्रतिस्थापित करते है तो λ_{max} = 495 nm पर प्राप्त होता है । कार्बनिक यौगिक की द्विबंध संयुग्मन श्रृंखला में एक $-CH_2$ समूह प्रविष्ट करा देने पर संयुग्मन टूट जाता है और अवशोषण बैण्ड कम तरंगदैर्ध्य की ओर विस्थापित हो जाता है ।

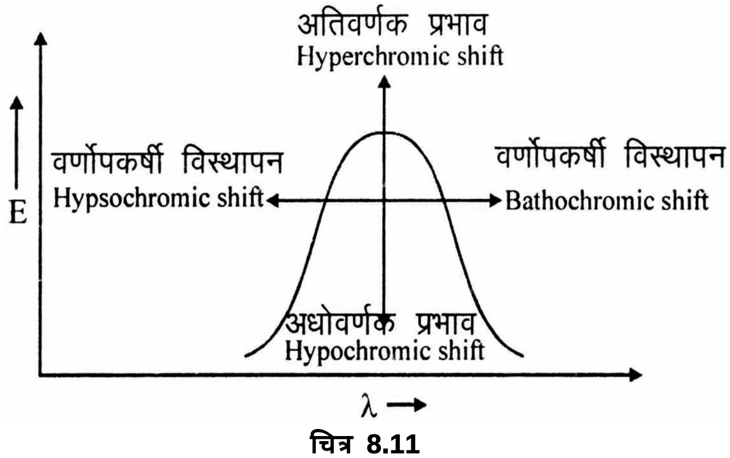
अतिवर्णक प्रभाव (Hyperchromic effect) :

कोई प्रतिस्थापी समूह अवशोषण बैण्ड की तीव्रता (E_{max}) में वृद्धि करता है तो इस प्रभाव को अतिवर्णक प्रभाव कहते है । यह तीव्रता में वृद्धि, अणु के मोलर विलोपन गुणांक के मान में वृद्धि की वजह से होती है । ऐसे समूह जो अणु के मोलर विलोपन के मान को बढ़ाते है, उन्हें अतिवर्णी समूह कहा जाता है । जैसे C_6H_6 और $C_6H_5CH_3$ अणुओं में B बैण्ड के लिए E_{max} का मान क्रमश: 204 एवं 253 nm है ।

अधोवर्णक प्रभाव (Hypochromic effect) :

यदि यौगिक में प्रतिस्थापी समूह से अवशोषण बैण्ड की तीव्रता (E_{max}) में कमी आ जाती है, तो इस प्रभाव को अधोवर्णक प्रभाव कहते है । ऐसे प्रतिस्थापी समूह अधोवर्णी समूह कहलाते है, जो कि अणु के मोलर विलोपन गुणांक के मान को कम कर देते है । उदाहरणार्थ C_6H_6 और C_6H_5CI के B बैण्ड के लिए E_{max} का मान क्रमश: 204 एवं 190 है । साधारणत: वे प्रतिस्थापी समूह, जो वर्णोपकर्षी विस्थापन प्रदर्शित करते है, वे अतिवर्णक प्रभाव भी उत्पन्न करते है तथा वे प्रतिस्थापी समूह, जो वर्णोत्कर्षी विस्थापन प्रदान करते है, वे अधोवर्णक प्रभाव भी प्रदर्शित करते है ।

इन सभी उपर्युक्त प्रभावों का चित्रण निम्नानुसार किया जा सकता है ।



चित्र 8.11

8.9.1 संक्रमण धातुओं के यौगिकों के रंग

संक्रमण तत्वों और उनके जटिल यौगिकों (Complex) के विलयन भी रंगीन होते हैं । इनके रंगों को भी इलेक्ट्रॉन संक्रमण से दृश्य स्पेक्ट्रम में ऊर्जा के अवशोषण से समझाया जा सकता है । जटिल आयनों जैसे $\left[Ti(H_2O)_6\right]^{3+}$ एवं $\left[Ch(NH_3)_4\right]^{2+}$ क्रमश: विलयन में नील लोहित (Purple) एवं नीला रंग देते हैं । संक्रमण धातुओं के आयनों में अपूर्ण d-कक्षक होते है । ये अपूर्ण d-कक्षक ही रंग के लिए उत्तरदायी है । किसी बाह्य विद्युत या चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में संक्रमण तत्व के स्वतंत्र परमाणु या आयन में पाँचों d-कक्षक समान ऊर्जा के होते है परन्तु जब ये आयन संकर बनाते है, तो धातु-आयन ऋणात्मक आयनों $CI^-, CN^-, Br^-, H_2O, NH_3$ आदि से घिरा होता है । इन्हें लिगैण्ड कहते है । ऐसी अवस्था में लिगेंडों द्वारा एक विद्युत क्षेत्र निर्मित होता है जो कि धातु आयन के 'कक्षको की ऊर्जाओं में असमानता उत्पन्न कर देता है । इसके परिणामस्वरूप दो प्रकार के d-कक्षक बनते है, कुछ कम ऊर्जा के तथा कुछ अधिक ऊर्जा के । यह ऊर्जा का अन्तर लिगेंड की प्रकृति पर निर्भर करता है । यह ऊर्जा का अन्तर इतना होता है कि निम्न ऊर्जा वाले d-कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन दृश्य क्षेत्र में अवशोषण कर उच्च ऊर्जा वाले d-कक्षक में संक्रमण करते है । अत: इसे d -d संक्रमण कहते है । इसी संक्रमण की वजह से इन संक्रमण तत्वों के संकुल आयन रंगीन होते हैं । $\left[Ni(H_2O)_6\right]^{2+}$ के लिए d -d संक्रमण दृश्य स्पेक्ट्रम के नील लोहित क्षेत्र में अवशोषण करता है । अत: यह हरा रंग प्रदर्शित करता है । इसी प्रकार $\left[Ti(H_2O)_6\right]^{3+}$ में d -d संक्रमण के लिए दृश्य स्पेक्ट्रम के मध्यवर्ती भाग का अवशोषण $\left(\lambda_{\max} = 500nm\right)$ होता है और लाल तथा बैंगनी घटकों का अवशोषण नहीं होता । इसलिए ये घटक मिलकर इसे नील-लोहित रंग प्रदान करते है ।

8.9.2 पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोग (Applications of UV-visible spectroscopy)

पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रमिकी के कुछ महत्त्वपूर्ण अनुप्रयोग निम्नानुसार हैं -

(i) संरचना सम्बन्धी ज्ञान : किसी कार्बनिक यौगिक में उपस्थित क्रियात्मक समूह का ज्ञान उस यौगिक के अभिलाक्षणिक अवशोषण बैण्ड $\left(\lambda_{\max}\right)$ द्वारा किया जाता' है । जैसे $\lambda_{\max}$ का मान यदि 280 nmके लगभग प्राप्त होता है, तो यह इस बात का संकेत है कि यौगिक में $>C=O$ (कार्बोनिल) समूह उपस्थित है । साथ ही ज्ञात और अज्ञात यौगिकों के स्पेक्ट्रम में अवशोषण बैण्ड लगभग समान तरंगदैर्ध्य पर मिलते हैं, तो दोनों की संरचना भी एक-सी होगी । इस तकनीक को अंगुलि-मुद्रण विधि (Finger printing) कहते हैं ।

(ii) हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति का ज्ञान : किसी यौगिक के विलयन में H- बंध की उपस्थिति की वजह से वर्णोत्कर्षी प्रभाव दिखाई देता है । इस हेतु विलायक परिवर्तन कर यौगिक की $\lambda_{\max}$ ज्ञात करते हैं । जैसे ऐसीटोन (प्रोपेनोन) का हेक्सेन में विलयन बनाने पर $\lambda_{\max}$ = 2790 nm होता है, परन्तु ऐसीटोन का पानी में विलयन बनाने पर $\lambda_{\max}$ = 264nm आता है । अत: ऐसीटोन, पानी के साथ H-बंध बनाता है ।

(iii) समपक्ष-विपक्ष समावयवता का ज्ञान : इस विधि से यौगिक के समपक्ष एवं विपक्ष रूप को ज्ञात किया जा सकता है । इसमें भी वर्णोत्कर्षी प्रभाव दिखाई देता है । उदाहरण के लिए स्टिलबीन के समपक्ष रूप में अवशोषण λ_{max} = 280nm पर होता है, जबकि विपक्ष रूप में अवशोषण λ_{max} = 295 nm पर होता है । अत: जिसका λ_{max} ज्यादा होगा, वह विपक्ष रूप से सम्बन्धित होगा।

(iv) मात्रात्मक विश्लेषण : स्पेक्ट्रमिकी की यह विधि मात्रात्मक विश्लेषण में भी बहुत उपयोगी है । किसी यौगिक के विलयन में उसकी सान्द्रता का मात्रात्मक निर्धारण आसानी से किया जा सकता है, चाहे उसकी सान्द्रता बहुत कम ही क्यों न हो, इस विधि में केवल उस सान्द्रता परास में बियर-लैम्बर्ट नियम का पालन आवश्यक है ।

(v) आण्विक भार का निर्धारण : इस विधि द्वारा किसी यौगिक के आण्विक भार का निर्धारण किया जा सकता है । माना कि किसी यौगिक का आण्विक भार M है । इस यौगिक का 1% विलयन बनाकर उसे 1 सेमी मोटी कोष्ठिका में लेकर अवशोषणांक $\left[\in_{1cm}^{1\%}\right]$ स्पेक्ट्रोफोटोमीटर से ज्ञात कर लेते है । 1% विलयन की मोलर सान्द्रता = (10 ग्राम/लीटर)

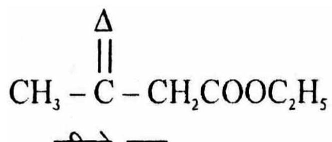
M होगी । ℓ = 1 सेमी, A = $\left[\in_{1cm}^{1\%}\right]$ ये सभी मान बियर-लैम्बर्ट समीकरण में रखने पर

$$\in_{1cm}^{1\%} = \in \frac{10}{M} \times 1 \qquad \text{या} \qquad M = \frac{10}{\in_{1cm}^{1\%}}$$

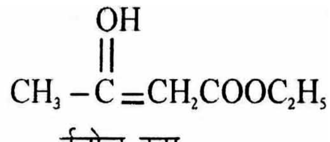
इस पर आण्विक भार M का निर्धारण किया जा सकता है ।

(vi) शुद्धता का निर्धारण : प्रत्येक शुद्ध यौगिक का λ_{max} निश्चित होता है । विटामिन A का λ_{max} लगभग 328 nm पर आता है । यदि इसमें कोई अशुद्धता नहीं है तो 328 nm बैण्ड के अलावा दूसरा बैण्ड प्राप्त नहीं होगा। यदि कोई दूसरा बैण्ड प्राप्त होता है तो वह इसकी अशुद्धता को दर्शाएगा।

(vii) चलावयवता का ज्ञान : दो चलावयवों के अनुपात का ज्ञान भी इस विधि द्वारा प्राप्त किया जा सकता है । उदाहरण के लिए ऐथिल ऐसीटेट के कीटों एवं ईनोल रूपों को लिया जा सकता है ।



कीटो रूप



ईनोल रूप

उपर्युक्त कीटो रूप 275 nm पर एवं ईनोल रूप 24| nm प्रण पर अवशोषण बैण्ड देते हैं । इसमें से ईनोल रूप की बैण्ड, कीटो रूप की बैण्ड से लगभग हजार गुना तीव्र होती है । इनकी तीव्रता के आधार पर इनका अनुपात ज्ञात किया जा सकता है ।

(vii) बलगतिकी का अध्ययन : इस अनुप्रयोग में किसी अभिक्रिया के अभिकारक या उत्पाद में से किसी एक के लिए प्राप्त λ_{max} पर प्रकाशिक घनत्व का मान भिन्न-भिन्न समयांतरालों पर ज्ञात किया जाता है । अभिक्रिया की प्रगति के साथ-साथ अभिकारक की सान्द्रता कम होती जाएगी एवं उत्पाद की सांद्रता बढ़ती जाती । जिससे इनके प्रकाशिक घनत्व के मानों में क्रमश: कमी एवं बढ़ोतरी होगी । इन मानों से गति स्थिरांकों के मान परिकलित किए जा सकते हैं ।

बोध प्रश्न

13. $\sigma \to \sigma^*, n \to \sigma^*, \pi \to \pi^*$ एवं $n \to \pi^*$ संक्रमणों को ऊर्जा के घटते क्रम में बताइए ।

----

14. किसी यौगिक में संयुग्मन होने से $\pi \to \pi^*$ संक्रमण के संगत λ_{max} के मान में क्या परिवर्तन आता है?

----

15. कार्बनिक यौगिक के द्विबंधों के संयुग्मन एवं ऐरोमैटिक यौगिकों के द्वारा क्रमशः कौन से बैण्ड उत्पन्न होते हैं?

----

16. वर्णोत्कर्षी एवं वर्णापकर्षी विस्थापन क्रमशः किस प्रकार के समूहों के प्रतिस्थापन से प्राप्त होते हैं?

----

17. संक्रमण धातुओं के यौगिक किस संक्रमण की वजह से रंगीन दिखाई देते हैं ?

8.10 सारांश (Summary)

- रमन स्पेक्ट्रम अणु के कम्पन एवं घूर्णन ऊर्जा स्तरों में संक्रमण के कारण प्राप्त होता है । रमन एवं अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी एक दूसरे की पूरक तकनीकें है ।
- किसी अणु में उसके कम्पन के साथ ध्रुवणता में परिवर्तन होने पर ही वह रमन प्रभाव सक्रिय होगा।
- इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर में संक्रमण के कारण इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है । यह पराबैंगनी एवं दृश्य क्षेत्र में प्राप्त होते हैं ।
- इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी में $\sigma \to \sigma^*, n \to \sigma^*, \pi \to \pi^*$ एवं $n \to \pi^*$ तक संक्रमण ऊर्जा अनुमत संक्रमण है ।
- इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी की सहायता से यौगिक की संरचना निर्धारण, हाइड्रोजन बंध की उपस्थिति, मात्रात्मक विश्लेषण, आण्विक भार एवं शुद्धता का निर्धारण, बलगतिकी आदि का अध्ययन किया जा सकता है ।

8.11 शब्दावली (Glossary)

ध्रुवणता	Polarizability
कोष्ठिका	Cell
प्रत्यास्थ	Elastic
विरूपण	Deformation
संक्रामण	Transition

संयुग्मन	Conjugation
बलगतिकी	Kinetics

8.12 संदर्भ ग्रन्थ (Reference)

1. Molecular spectroscopy - G.M. Barrow.
2. Spectroscopy of organic compound - P.S. Kalsi.
3. Physical chemistry- Puri, Sharma and Pathania.
4. Physical chemistry (in Hindi) - Ameta & others.

8.13 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to key test questions)

1. स्टोक रेखाएें एवं प्रतिस्टोक रेखाएें ।
2. कम्पन के दौरान अणु की ध्रुवणता में परिवर्तन आवश्यक ।
3. काँच एवं क्वार्ट्ज के ।
4. ध्रुवणता में परिवर्तन के वर्ग के समानुपाती ।
5. $\triangle\bar{\omega} = \pm 2B(2J+3)$
6. $Q-$रेखा
7. $\triangle v = \pm 1$ एवं $\triangle J = 0, \pm 2$
8. पराबैंगनी एवं दृश्य क्षेत्र ।
9. निर्वात पराबैंगनी क्षेत्र ।
10. रेखीय संयोग द्वारा ।
11. अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या ।
12. अणु ।
13. $\sigma \to \sigma^* > n \to \sigma^* > \pi \to \pi^* > n \to \pi^*$
14. λ_{max} के मान में वृद्धि ।
15. K-बैण्ड एवं B-बैण्ड
16. इलेक्ट्रॉन दाता एवं इलेक्ट्रॉन ग्राही समूह ।
17. d-d संक्रमण ।

8.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. रमन प्रभाव क्या है? इसके अनुप्रयोगों का वर्णन कीजिए ।
2. रमन स्पेक्ट्रम एवं अवरक्त स्पेक्ट्रम में क्या अन्तर है?
3. रमन स्पेक्ट्रा के उद्भव को समझाइए । रमन आवृत्ति, स्टोक्स एवं प्रतिस्टोक्स रेखाओं की व्याख्या कीजिए । अणु संरचना के बारे में रमन स्पेक्ट्रा क्या सूचना देते है '
4. विशुद्ध घूर्णन एवं विशुद्ध कम्पन रमन स्पेक्ट्रम की व्याख्या कीजिए ।
5. पराबैंगनी एवं दृश्य स्पेक्ट्रमिकी का संक्षिप्त परिचय देते हुए इसके अनुप्रयोगों की व्याख्या कीजिए।

6. संक्षिप्त टिप्पणी कीजिए

i) वर्णमूलक	ii) वर्णवर्धक	iii) वर्णोत्कर्षी विस्थापन
iv) वर्णापकर्षी विस्थापन	v) अतिवर्णक प्रभाव	vi) अधोवर्णक प्रभाव

7. K-बैण्ड,B-बैण्ड एवं R-बैण्ड से आप क्या समझते हैं?
8. रमन स्पेक्ट्रा का वरण नियम क्या है ?
9. संक्रामण धातुओं के यौगिक रंगीन क्या होते हैं ?
10. σ, n, π के विभिन्न संक्रमणों का संक्षिप्त वर्णन कीजिए ।
11. इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम का वरण नियम क्या है ?
12. फ्रैंक-कांडन सिद्धान्त का गुणात्मक विवरण कीजिए ।

इकाई 9

प्रकाश रसायन (भाग - I)

Photochemistry (Part-I)

इकाई की रूपरेखा

9.0 उद्देश्य

9.1 प्रस्तावना

9.2 विकिरणों की द्रव्य के साथ अन्तर्क्रिया

9.3 रसायनिक प्रक्रम

9.3.1 ऊष्मीय अभिक्रिया

9.3.2 प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया

9.4 प्रकाश अवशोषण का नियम

9.4.1 लैम्बर्ट का नियम

9.4.2 बीयर का नियम

9.4.3 बीयर-लैम्बर्ट नियम का प्रायोगिक सत्यापन

9.4.4 बीयर-लैम्बट नियम की सीमाएं

9.5 प्रकाश रसायन के नियम

9.5.1 ग्रोथस ड्रेपर का नियम

9.5.2 स्टार्क आइन्सटीन का नियम

9.6 क्वान्टम लब्धि

9.6.1 क्वान्टम लब्धि का प्रायोगिक निर्धारण

9.6.2 क्वान्टम लब्धि को प्रभावित करने वाले कारक

9.6.3 उच्च व अल्प क्वान्टम लब्धि के कारण

9.7 सारांश

9.8 शब्दावली

9.9 संदर्भ ग्रंथ

9.10 बोध प्रश्नों के उत्तर

9.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

9.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पाएंगें -

- विकिरणों की द्रव्य के साथ किस प्रकार अन्तर्क्रिया होती है?
- प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया क्या होती है?
- प्रकाश रसायन तथा ऊष्मीय प्रक्रम में क्या अन्तर है?

- प्रकाश अवशोषण के नियम से क्या तात्पर्य है?
- प्रकाश रसायन के ग्राथस डॉपर व स्टार्क आइन्सटीन के नियम से क्या तात्पर्य है?
- क्वान्टम लब्धि क्या होती है? इसका प्रायोगिक निर्धारण किस प्रकार किया जाता है?

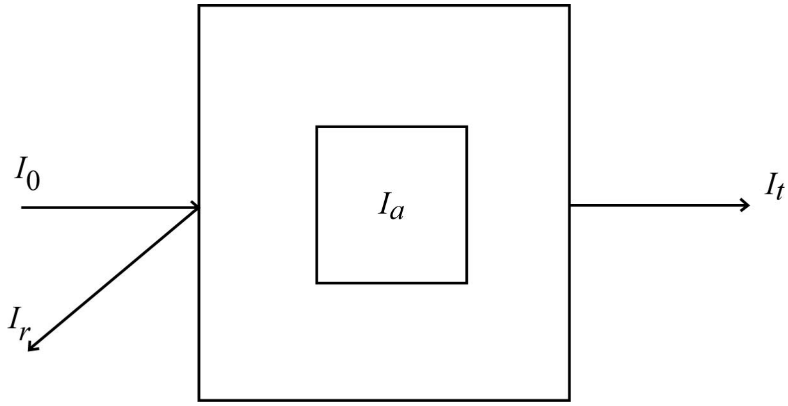
9.1 प्रस्तावना (Introduction)

किसी द्रव्य में जब कोई प्रकाश की विकिरण अन्तक्रिया करती है तो इसमें भौतिक अथवा रसायनिक परिवर्तन सम्पन्न हो सकता है । प्रकाश रसायन, रसायन शास्त्र की वह शाखा है जो प्रकाश विकिरणों के द्वारा होने वाली रासायनिक अभिक्रिया के अध्ययन से सम्बन्धित होती है । ये अभिक्रियाएं सामान्यतया दृश्य पराबैंगनी क्षेत्रों की विकिरणें जिनकी तंरग दैर्ध्य 800 nm से 200 nm के मध्य होती है, के अवशोषण द्वारा घटित होती है । विघुत चुम्बकीय क्षेत्र के फोटोन में इतनी ऊर्जा होती है कि ये परमाणु अथवा अणु के इलेक्ट्रॉन को मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था से स्थानान्तरित कर सके । विटामिन D व प्रोटीन का संश्लेषण, प्रकाश संश्लेषण, ऑक्सीजन द्वारा ओजोन का निर्माण आदि प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं के उदाहरण हैं । प्रकाश रसायन की ऊर्जा संरक्षण (Energy conservation) में अत्यन्त महत्वपूर्ण भूमिका है । वर्तमान में वैज्ञानिक सौर ऊर्जा के संग्रहण व संभरण पर शोध कार्य कर रहे हैं ।

9.2 विकिरणों की द्रव्य के साथ अन्तर्क्रिया (Interaction of Radiation with matter)

जैसा कि आप जानते है कि जब किसी द्रव्य पर प्रकाश विकिरण आपतित होती है तो इसका कुछ भाग परावर्तित, कुछ भाग अवशोषित तथा शेष भाग पारगमित हो जाता है । द्रव्य की सतह पर प्रति सेकण्ड प्रति इकाई क्षेत्रफल पर आपतित फोटोन की संख्या को प्रकाश विकिरण की तीव्रता (Intensity of light radiation) कहते है । यदि आपतित, परावर्तित, अवशोषित व पारगमित प्रकाश की तीव्रता क्रमशः I_0, I_r, I_a व I_t हो (चित्र 9.1) तो ये निम्न प्रकार से सम्बन्धित होती है -

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$



चित्र 9.1 प्रकाश विकिरण की द्रव्य के साथ अन्तर्क्रिया

प्रकाश विकिरण अवशोषण की मात्रा सामान्यतया द्रव्य की प्रकृति पर निर्भर करती है । कुछ द्रव्य विकिरणों का अत्यधिक अवशोषण करते हैं, इन्हें विकिरणों के लिए एक्टिनिक (Actinic) कहते

है । जो द्रव्य प्रकाश विकिरणों को पारगमित कर देते हैं इन्हें डाईएक्टिनिक (Diactinic) कहते है । जब कोई अणु प्रकाश का फोटोन अवशोषित करता है तो वह मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था में पहुंच जाता है जो उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है ।

$$A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow \text{ उत्पाद}$$

अभिकारक फोटोन अभिकारक

(मूल अवस्था) (उत्तेजित अवस्था)

9.3 रसायनिक प्रक्रम (Chemical Process)

आप रसायनिक अभिक्रियाओं के बारे में पूर्व में विस्तारपूर्वक अध्ययन कर चुके है । किसी रसायनिक अभिक्रिया को सम्पन्न करने के लिए साधारणतया अभिकारकों को ऊर्जा प्रदान कर उत्पादों में परिवर्तित किया जाता है । ये अभिक्रियाएं दो प्रकार की होती है - ऊष्मीय अभिक्रिया व प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया

9.3.1 ऊष्मीय अभिक्रिया (Thermal Reactions)

वे अभिक्रियाएं जो अन्तराण्विक टक्करों द्वारा सक्रियण ऊर्जा प्राप्त कर सम्पन्न होती हैं तथा अभिकारक के ताप, सान्द्रण, प्रकृति व उत्प्रेरक की उपस्थिति पर निर्भर करती है ऊष्मीय अभिक्रिया कहलाती है ।

उदाहरणार्थ

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

9.3.2 प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया (Photochemical Reactions)

वे अभिक्रियाएं जो प्रकाश के अवशोषण द्वारा सक्रियण ऊर्जा प्राप्त करती हैं तथा अभिक्रिया के ताप पर निर्भर न होकर बल्कि अभिकारक की प्रकृति, प्रकाश द्वारा तय की गयी दूरी तथा प्रकाश की तीव्रता एवं अवशोषण पर निर्भर करती है, प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया कहलाती है ।

उदाहरणार्थ

(i) विघटन (Decomposition)

$$2HBr \xrightleftharpoons{h\nu} H_2 + Br_2$$

(ii) ओजोनीकरण (Ozonisation)

$$3O_2 \xrightleftharpoons{h\nu} 2O_3$$

(iii) समावयवीकरण (Isomerisation)

$$\begin{array}{c} CHCOOH \\ \| \\ HOOCCH \end{array} \xrightleftharpoons{h\nu} \begin{array}{c} CHCOOH \\ \| \\ CHCOOH \end{array}$$

(iv) प्रकाश संश्लेषण (Photosynthesis)

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\nu} C_6H_{12}O + 6O_2$$

(v) बहुलीकरण (Polymerisation)

$$nC_2H_2 \xrightleftharpoons{hv} (C_2H_2)n$$

उपरोक्त दोनों प्रकार के प्रक्रम में अन्तर को आप निम्नलिखित सारणी 9.1 द्वारा भलीभांति समझ सकेंगे ।

सारणी 9.1 ऊष्मीय तथा प्रकाश रसायनिक प्रक्रम में अन्तर

क्र. स.	ऊष्मीय प्रक्रम	प्रकाश रसायनिक प्रकम
1.	इन अभिक्रियाओं में ऊष्मा का अवशोषण होता है ।	इन अभिक्रियाओं में दृश्य या पराबेंगनी क्षेत्र की प्रकाश विकिरणों का अवशोषण होता है।
2.	ये प्रकाश की अनुपस्थिति में होती है ।	ये प्रकाश की उपस्थिति में होती है ।
3.	ये अभिक्रिया दर ताप पर निर्भर करती है ।	अभिक्रिया दर, प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है ।
4.	मुक्त ऊर्जा परिवर्तन ($\triangle G$ का मान ॠणात्मक होता है ।	मुक्त ऊर्जा परिवर्तन $\triangle G$ का मान धनात्मक होता है । यहाँ अणु प्रकाश का अवशोषण कर उत्तेजित अवस्था में चला जाता है।
5.	अभिकारक अणुओं का सक्रियण वरणात्मक नही होता है । ये समान रूप से संक्रियत होते है ।	अभिकारक अणुओं का सक्रियण वरणात्मक होता है कुछ विशिष्ट अणु फोटोन का अवशोषण कर संक्रियित हो पाते है ।
6.	ये उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्रभावित हो सकती है ।	ये प्रकाश संवेदक की उपस्थिति में प्रारम्भ की जा सकती है ।
7.	इसमें 10^4 से 10^5 कैलोरी प्रति मोल के लगभग ऊर्जा की आवश्यकता होती है ।	इसमें विकिरण ऊर्जा 23 से 230 कि कैलोरी प्रति मोल होती है ।

बोध प्रश्न

1 आपतित, परावर्तित, अवशोषण व पारगमित प्रकाश की तीव्रता में संबंध बताइए ।

----

2 निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए

(i) प्रकाश विकिरणों का अत्यधिक अवशोषण करने वाले पदार्थ को .... कहते है ।

(ii) प्रकाश विकिरणों के अधिकांश भाग को पारगमित करने वाले द्रव्यों को ....,.कहते है |

(iii) अन्तराण्विक टक्करों द्वारा सं्क्रियण ऊर्जा प्राप्त करने वाली अभिक्रिया .... कहलाती है ।

(iv) प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं में सामान्यत: .... या .... क्षेत्रों की विकिरणों का अवशोषण होता है ।

(v) प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारक अणुओं का सक्रियण .... होता है |

3 निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य अथवा असत्य आगे दिए गये कोष्ठक में लिखिए-

(i) प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया की दर प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है । ( )

(ii) प्रकाश रसायनिक में मुक्त ऊर्जा परिवर्तन का मान धनात्मक होता है ।( )

(iii) प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं में अभिकारक अणुओं का सक्रियण वरणात्मक होता है । ( )

(iv) प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं को सम्पन्न करने के लिए अवरक्त क्षेत्रों की विकिरणों का अवशोषण होता है। ( )

(v) प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाएं प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर नहीं करती हैं । ( )

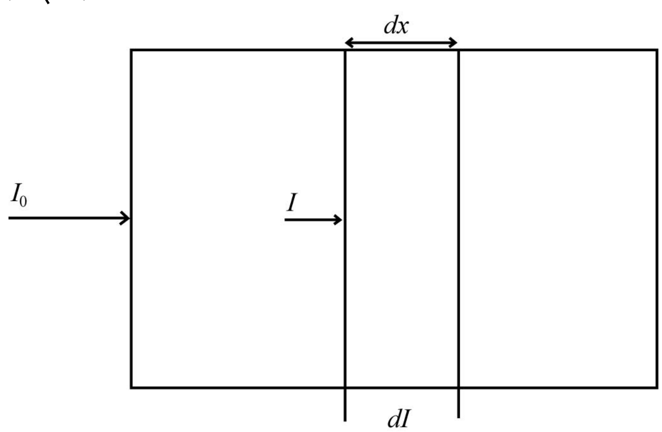
नोट - आप अपने उत्तरी का मिलान इकाई के अन्त में भाग 9.10 में दिए गए उत्तरी से करें ।

9.4 प्रकाश अवशोषण के नियम (Laws of absorption of Light)

जब एकवर्णी (monochromatic) प्रकाश विकिरण, एक संमागी माध्यम पर आपतित होती है तो माध्यम द्वारा कुछ प्रकाश अवशोषित हो जाता है तथा इसकी तीव्रता कम हो जाती है । आपतित प्रकाश की तीव्रता में कमी, विकिरण की प्रकृति, माध्यम की प्रकृति, प्रकाश के पथ की लम्बाई व आपतित विकिरण की तीव्रता पर निर्भर करती है । इस निर्भरता के सम्बन्ध में लैम्बर्ट व बीयर ने नियम प्रतिपादित किए जो प्रकाश अवशोषण के नियम कहलाते है ।

9.4.1 लैम्बर्ट का नियम (Lambert ' s Law)

यह नियम लैम्बर्ट ने सन् 1760 में दिया था । इसके अनुसार जब किसी संमागी माध्यम में से एकवर्णी प्रकाश विकिरण गुजरती है तो माध्यम की मोटाई के साथ विकिरण की तीव्रता में हुई कमी, आपतित विकिरणों की तीव्रता के समानुपाती होती है । यह नियम आप चित्र 9.2 की सहायता से स्पष्ट तौर पर समझ सकेगे-



चित्र 9.2 प्रकाश विकिरण के संमागी माध्यम में से गुजरने पर आवृत्ति में कमी

यहां माध्यम की मोटाई x है । आपतित विकिरण के माध्यम की सूक्ष्म मोटाई अर्थात dx दूरी तय करने के पश्चात् इसकी तीव्रता में हुआ सूक्ष्म परिवर्तन dI है ।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि इसकी निश्चित मोटाई की एक परत हमेशा प्रकाश का समान भाग ही अवशोषित करेगी। यदि आपतित किरण पुंज की तीव्रता I हो तो इसे गणितीय रूप में निम्न प्रकार से दिया जा सकता है -

$$-\frac{dI}{dx}\alpha I \qquad \text{.............................(9.2)}$$

अथवा $$-\frac{dI}{dx} = kI$$

अथवा $$-\frac{dI}{I} = kdx \qquad \text{.............................(9.3)}$$

यहां K एक स्थिरांक है जो अवशोषण गुणांक (absorption coefficient) कहलाता है । इसका मान अवशोषक पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करता है । समीकरण 9.3 में ऋणात्मक चिन्ह दर्शाता है कि x का मान बढ़ने पर I का मान सदैव घटता है । यदि x = 0 पर $I = I_0$ तथा x =x हो तो समीकरण 9.3 का इन सीमाओं में समाकलन करने पर

$$\int_{i0}^{I} \frac{dI}{I} = \int_{x=0}^{x=x} -kdx$$

या $$In\frac{I}{I_0} = -kx \qquad \text{.............................(9.4)}$$

या $$\frac{I}{I_0} = -e^{kx}$$

या $$I = I_0 - e^{-kx}$$

समीकरण 9.4 को आप निम्न प्रकार भी लिख सकते हैं

$$In\frac{I_0}{I} = kx \qquad \text{..............................(9.5)}$$

या $$2.303\log\frac{I_0}{I} = kx$$

या $$\log\frac{I_0}{I} = \left(\frac{k}{2.303}\right)x \qquad \text{..............................(9.6)}$$

या $$\log\frac{I_0}{I} = k^1x$$

समीकरण 9.6 में k^1 को विलोप गुणांक (Extinction coefficient) कहते है । $\log\frac{I_0}{I}$ को अवशोषणांक (Absorbance) या प्रकाशित घनत्व (Optical density)कहते है इसे A द्वारा अभिव्यक्त किया जाता है

अत: $$A = \log\frac{I_0}{I} = k^1x \qquad \text{..............................(9.7)}$$

या $$A \alpha x$$

अर्थात् किसी एकवर्णी प्रकाश के किरणपुंज के अवशोषक पदार्थ में प्रवेश करने पर अवशोषणांक किरण पुंज द्वारा तय की गयी दूरी के समानुपाती होता है ।

9.4.2 बीयर का नियम (Beers Law)

सन् 1852 में बीयर ने लैम्बर्ट नियम को तनु विलयन पर लागू किया । बीयर ने अवशोषक माध्यम के रूप में एक तनु विलयन का उपयोग कर इस पक्ष का अध्ययन किया कि आपतित किरण पुंज व पारगम्य किरण पुंज की तीव्रता पर इस विलयन की सान्द्रता का क्या प्रभाव पड़ेगा? बीयर के अनुसार जब एकवर्णी प्रकाश की किरण पुंज को किसी अवशोषक पदार्थ के तनु विलयन में से गुजारा जाय तो प्रकाश किरण पुंज की तीव्रता में कमी, इसके द्वारा विलयन में तय की गई दूरी के साथ-साथ विलयन को सान्द्रता के भी समानुपाती होती है अर्थात्

$$\frac{-dI}{dx} \alpha Ic \qquad \text{.........................(9.8)}$$

या
$$\frac{-dI}{dx} = \varepsilon Ic$$

यहां c विलयन की सान्द्रता तथा ε समानुपाती स्थिरांक है । इसका मान अवशोषक पदार्थ की प्रकृति पर निर्भर करता है । समीकरण 9.8 को पुन: व्यवस्थित कर तथा x=0 से x=b तथा I_0 से I के मध्य समाकलन करने पर

$$\int_{I_o}^{I} \frac{dI}{I} = -\varepsilon c \int_{x=0}^{x=b} dx$$

$$In \frac{I}{I_0} = -\varepsilon cb$$

या
$$I = I_0 e^{-\varepsilon cb} \qquad \text{.........................(9.9)}$$

यहां ε को मोलर अवशोषणांक (Molar absorption coefficient) भी कहते है ।

$$2.303 \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cb$$

$$\log \frac{I}{I_0} = \frac{\varepsilon}{2.303} cb$$

$$A = Log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cb \qquad \text{............................(9.10)}$$

यहां ε^1 को अवशोषक पदार्थ का मोलर विलोपन गुणांक (Molar absorption coefficient) कहते है । यदि विलयन की सान्द्रता c को $moldm^{-3}$ में तथा पथ की लम्बाई b को cm में व्यक्त किया जाय तो ε^1 की -इकाई $dm^{-3}mol^{-1}cm^{-1}$ होती है । समीकरण 9.9 व 9.10 बीयर लैम्बर्ट नियम के गणितीय रूप को प्रदर्शित करते हैं । यदि इस समांगी माध्यम की पारगम्यता (Transmittance) T हो तो इसे निम्न प्रकार अभिव्यक्त किया जा सकता है -

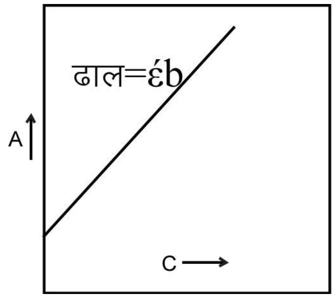
$$T = \frac{I}{I_0} \qquad ....(9.11)$$

किसी माध्यम की अवशोषणता व पारगम्यता को नीचे दिए गए समीकरण के रूप में लिखा जाता है -

$$-\log T = A = -\log = \frac{I}{I_0} = -\varepsilon cb \quad ....(9.12)$$

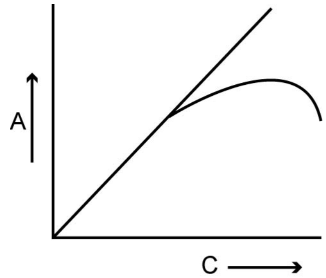
9.4.3 बीयर-लैम्बर्ट नियम का प्रायोगिक सत्यापन (Experimental verification of Beer-Lamebet's Law)

यदि किसी विलयन की सान्द्रता $cmoldm^{-3}$ तथा अवशोषणांक A हो तो इस विलयन की भिन्न - भिन्न सान्द्रता पर अवशोषणता के मान ज्ञात कर और अवशोषण A व सान्द्रता C के मध्य आलेख खींचा जाए । इस स्थिति में चित्र 9.3 के अनुसार हमें एक सीधी रेखा प्राप्त होती है जो मूल बिन्दु या उद्गम से गुजरती है । इस रेखा का ढाल $\varepsilon^1 b$ (समीकरण 9.10 से) के बराबर होता है ।



चित्र 9.3 किसी विलयन की सान्द्रता व अवशोषणता के मध्य आलेख

यदि विलयन की सान्द्रता में अधिक वृद्धि की जाती है तो बीयर - लैम्बर्ट नियम से विचलन देखा जा सकता है जैसा कि चित्र 9.4 में दर्शाया गया है -



चित्र 9.4 बीयर लैम्बर्ट नियम से उच्च सान्द्रता पर विचलन

9.4.4 बीयर-लैम्बट नियम की सीमाएं (Limitations of Beer Lamberts Law)

यद्‌यपि बीयर-लैम्बर्ट नियम की अनेक उपयोगिताएं है फिर भी इसकी कुछ सीमाओं का ध्यान रखना आवश्यक हो जाता है जिनके मध्य इसकी वैधता पायी जाती है ।

1 आपतित प्रकाश की किरण पुंज सदैव एकवर्णी होनी चाहिए अर्थात समान तरंगदैर्ध्य वाली होनी चाहिए ।

2 प्रयोग में प्रयुक्त विलयन तनु होना चाहिए । उच्च सान्द्रता वाले विद्‌युत अपघट्‌य के विलयन में अन्तराण्विक अन्तर्क्रिया के कारण विलेय द्‌वारा आपतित किरण को अवशोषित करने की क्षमता प्रभावित हो जाती है ।

3 चूंकि ε का मान ताप पर भी निर्भर करता है अत: प्रयोग के दौरान ताप स्थिर होना चाहिए ।

4 विलयन में विलेय पदार्थ का स्कन्दन (Coagulation) नही होना चाहिए अन्यथा प्रकाश का प्रर्कीणन (Seattering) हो जाता है ।

5 विलयन में विलेय पदार्थ के आयनन, संगुणन, जलअपघटन, विलायक संगुणन आदि गुणों में परिवर्तन नहीं होना चाहिए।

बीयर लैम्बर्ट नियम के अनुसार अवशोषण, सान्द्रता य विलोप गुणांक का परिकलन आप निम्न संख्यात्मक उदाहरणों की सहायता से समझ सकेंगे ।

उदाहरण - 9.1

यदि किसी अवशोषक पदार्थ के 0.05 M विलयन पर एकवर्णी प्रकाश विकिरण आपतित है तथा 10cm लम्बाई के विलयन से गुजरने के पश्चात्‌ विकिरण की तीव्रता का मान अपने प्रारम्भिक मान से कम हो कर एक चौथाई रह जाता है । इस पदार्थ का मोलर विलोप गुणांक परिकलित कीजिए।

हल :

बीयर-लैम्बर्ट नियमानुसार

$$\log\frac{I}{I_0} = \varepsilon^1 bc$$

$$\frac{I}{I_0} = 0.25 = 25\%, b = 10cm, c = 0.05M$$

$$\log\frac{I}{I_0} = \log\left(\frac{100}{25}\right) = \varepsilon \times 10 \times 0.05$$

या $$\varepsilon^1 = 1.204 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$$

उदाहरण - 9.2

यदि किसी संकुल का मोलर विलोपन गुणांक 1000 $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ है तथा इसकी न्यूनतम अवशोषणता 0.05 है । संकुल की उस न्यूनतम सान्द्रता का मान परिकलित कीजिए जो 1 .00cm पथ वाले लैम्बर्ट-बीयर कोशिका में पहचानी जा सके ।

हल :

$$A = \varepsilon bc$$

$$c = \frac{A}{\varepsilon^1 b}$$

$$c = \frac{0.05}{1.00 \times 1000}$$

$$c = 5.00 \times 10^{-5} M$$

बोध प्रश्न

4 आपतित प्रकाश की तीव्रता में हुई कमी किस-किस पर निर्भर करती है ।

(i)................(ii)................(iii).................(iv)................,..

5 किसी माध्यम की अवशोषकता व पारगम्यता में सम्बन्ध का समीकरण दीजिए ।

6 निम्नलिखित कथनों के आगे सही (√) अथवा गलत (×) का चिन्ह लगाइए-

(i) आपतित प्रकाश की किरण पुंज एकवर्णी होनी चाहिए । ( )

(ii) ε का मान ताप निर्भर नहीं करता है । ( )

(iii) विलयन मे विलेय पदार्थ के स्कन्दन व संगुणन का प्रभाव विकिरणों के अवशोषण पर नहीं पड़ता है | ( )

(iv) विलयन जिन पर प्रकाश आपतित हो, तनु होना चाहिए । ( )

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.10 में दिए गए उत्तरों से करें ।

9.5 प्रकाश रसायन के नियम (Laws of Photochemistry)

प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाएं सामान्यत प्रकाश की उपस्थिति में सम्पन्न होती है । ये मुख्यत: दो नियमों द्वारा निर्देशित होती है - ग्रोथस ड्रेपर का नियम तथा स्टार्क आइन्सटीन का नियम ।

9.5.1 ग्रोथस ड्रेपर का नियम (Grothus Drappers Law)

यह प्रकाश रसायन का प्रथम नियम है । इसे प्रकाश रसायनिक सक्रियण का नियम भी कहते हैं । सर्वप्रथम सन् 1818 में ग्रोथस ने इस नियम को सैद्धान्तिक तौर पर प्रतिपादित किया जिसे ड्रेपर ने सन् 1839 में प्रायोगिक रूप से स्पष्ट किया । इसके अनुसार किसी पदार्थ पर जब कोई प्रकाश की विकिरणें आपतित होती हैं तो इसका कुछ भाग परावर्तित, कुछ भाग पारगमित व कुछ भाग अवशोषित हो जाता है । पदार्थ में रसायनिक परिवर्तन के लिए प्रकाश का केवल अवशोषित भाग ही उत्तरदायी होता है । हालांकि यह आवश्यक नहीं है कि सम्पूर्ण अवशोषित विकिरणों का उपयोग केवल रसायनिक परिवर्तन हेतु ही हो । इनका कुछ भाग ऊष्मीय ऊर्जा में परिवर्तित हो सकता है । जैसे पोटेशियम परमैग्नेट विलयन प्रकाश को अवशोषित तो करता है किन्तु उसमें रसायनिक परिवर्तन नहीं होता है । कभी-कभी अवशोषित ऊर्जा का कुछ भाग प्रतिदीप्ति या स्फुरदीप्ति के रूप में मुक्त होता है तथा यदा कदा अभिकारक के साथ उपस्थित अन्य पदार्थ भी प्रकाश अवशोषित कर सकते हैं और यह ऊर्जा पुन: अभिक्रिया प्रारम्भ करने के लिए अभिकारक को प्रदान कर दी जाती है । इस प्रक्रम को प्रकाश सुग्राही प्रक्रम भी कहते हैं । जैसे प्रकाश संश्लेषण की क्रिया जिसमें क्लोरोफिल प्रकाश सुग्राही पदार्थ का कार्य करता है । ग्रोथस-ड्रेपर का नियम एक गुणात्मक नियम है अर्थात् यह अवशोषित प्रकाश की तीव्रता व अभिकारक अणुओं की संख्या में कोई मात्रात्मक सम्बन्ध नहीं दर्शाता है । यदि अवशोषित विकिरण की तीव्रता I_a हो तो इसे निम्न समीकरण की सहायता से ज्ञात कर सकते हैं ।

$$I_a = I_0 - I_0 e^{-\varepsilon^1 cb} \qquad \text{........................(9.13)}$$

सीमाएं

(i) यह नियम अवशोषित विकिरण की मात्रा तथा इसके द्वारा उत्तेजित अणुओं की संख्या के बारे में कोई जानकारी नहीं देता है ।

(ii) सामान्यतया यह नियम प्राथमिक प्रकाश रसायनिक प्रक्रम पर लागू होता है किन्तु द्वितीयक प्रक्रम पर यह पूर्णत लागू नहीं होता है ।

9.5.2 स्टार्क आइन्सटीन का नियम (Stark Einstein's Law)

यह प्रकाश रसायन का द्वितीय नियम है । इसे प्रकाश रसायनिक तुल्यता का नियम भी कहते हैं । इसे सर्वप्रथम सन् 1908 में स्टार्क ने तथा सन् 1912 में आइन्सटीन ने दिया था । दोनों ही वैज्ञानिकों ने क्वान्टम ऊर्जा की अवधारणा को प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं पर लागू किया । इस नियम के अनुसार प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया के प्राथमिक पद में एक अणु एक क्वान्टम विकिरण अवशोषित कर संक्रियित हो जाता है । यद्यपि नियमानुसार यह आवश्यक नहीं है कि प्रत्येक संक्रियित अणु अभिक्रिया में भाग ले । ऊर्जा का एक क्वान्टम अथवा फोटोन hv के बराबर होता है । यहां V अवशेषित विकिरण की आवृति तथा h प्लांक स्थिरांक है । किसी अभिकारक द्वारा अवशोषित ऊर्जा प्रति मोल निम्न समीकरण से दी जा सकती है -

$$E = Nhv$$

यहां N आवोग्रादों की संख्या है ।

$$\therefore v = \frac{c}{\lambda} = \frac{\text{प्रकाश का वेग}}{\text{प्रकाश किरण की तरंग दैध्य}}$$

$$E = \frac{Nhv}{\lambda}$$

या $N = 6.022 \times 10^{23}, h = 6.626 \times 10^{-34}\ joule \sec$ और $\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

$$c = 3 \times 10^8 m \sec^{-1}$$

$$E = \frac{6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{\lambda}$$

$$E = \frac{0.1197}{\lambda} jmol^{-1}$$

$$= \frac{1.197 \times 10^{-4}}{\lambda} kJmol^{-1}$$

$$E = \frac{2.86}{\lambda} Calmol^{-1}$$

अभिकारक के एक मोल द्वारा अवशोषित ऊर्जा E को एक आइन्सटीन कहते हैं । इस प्रकार हम यह कह सकते हैं कि ऊर्जा, विकिरण की तरंग दैर्ध्य के व्युत्क्रमानुपाती होती है । विभिन्न क्षेत्रों की विकिरणों की बढ़ती हुई तरंग दैर्ध्य का निम्नलिखित क्रम होता है -

X - किरण < पराबैंगनी < दृश्य < अवरक्त

इसी प्रकार इनकी ऊर्जा प्रति आइन्सटीन का क्रम इस तरह होगा

X - किरण > पराबैंगनी > दृश्य > अवरक्त

निम्नलिखित संख्यात्मक उदाहरणों की सहायता से आप इसे और भलीभांति समझ पाएगें -

उदाहरण 9.3

2000 A^0 तरंग दैर्ध्य वाली विकिरण की ऊर्जा जूल प्रति मोल में परिकलित कीजिए ।

हल :

$$E = \frac{0.1197}{2000 \times 10^{-10}} = \frac{0.1197}{2 \times 10^{-7}}$$

$$= \frac{11.97 \times 10^{5}}{2} = 5.985 \times 10^{5}\, Jmol^{-1}$$

उदाहरण 9.4

यदि एक आइन्सटीन का मान 36 k.cal है तो प्रकाश विकिरण की तरंग दैर्ध्य परिकलित कीजिए ।

$$E = \frac{2.86 \times 10^{-5}}{\lambda} kcal / mol$$

$$36 = \frac{2.86 \times 10^{-5}}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{2.86 \times 10^{-5}}{36}$$

$$= 7944.4 A^0$$

उदाहरण 9.5

यदि किसी विकिरण की आवृति $3 \times 10^{15} \sec^{-1}$ हो तो ऊर्जा की आइन्सटीन eV में परिकलित कीजिए |

$$v = 3 \times 10^{15} \sec^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{3 \times 10^{10}}{3 \times 10^{15}} = 10^{-5} cm = 10^{3} A^0$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^{-5}}{\lambda} = \frac{2.86 \times 10^{-5}}{10^{3}}$$

$$= 2.86 \times 10^{2} kcal / mol$$

$$E = \frac{2.86 \times 10^{2}}{23.06} = 12.4 ev$$

$$[1ev - 23.kcal / mol]$$

बोध प्रश्न

7 प्रकाश रसायन के दो नियमों के नाम लिखिए -

(i)..............................(ii)................................

8 किसी अभिकारक द्वारा अवशोषित ऊर्जा प्रति मोल का सूत्र दीजिए

....

9 X किरण, पराबैंगनी, दृश्य व अवरक्त क्षेत्रों की विकिरणों को उनकी बढती हुई तरंग दैर्ध्य व ऊर्जा के अनुसार व्यवस्थित करे

(i).......,.......,.....,..

(ii)..

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 9.10 में दिए गए उत्तरों से करें ।

9.6 क्वान्टम लब्धि (Quantum yield)

प्रकाश रसायनिक तुल्यता के नियमानुसार प्रत्येक अभिकारक अणु एक क्वान्टम विकिरण अवशोषित करता है । अत: अवशोषित क्वान्टम की संख्या अभिकारक अणुओं के बराबर होनी चाहिए किन्तु वास्तव में ऐसा नहीं होता है । इस तथ्य को आप इस प्रकार समझ सकते हैं कि कुछ ही अणु प्रारम्भ में विकिरण अवशोषित कर संक्रियित होते हैं । ये संक्रियित अणु या तो अन्य अभिकारक अणु के साथ क्रिया करते हैं या वे असक्रियित हो जाते हैं ।

किसी प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि को समझने के लिए आवश्यक हो जाता है कि क्रिया करने वाले अणुओं की संख्या व अवशोषित फोटोन की संख्या में क्या संबंध है? क्वान्टम लब्धि हमें इसी सम्बन्ध के बारे में जानकारी देता है । किसी प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया की क्वान्टम लब्धि (Φ) से तात्पर्य दिए गए समय में प्रति क्वान्टम विकिरण अवशोषण से उसी समय में अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं की संख्या से होता है । इसे क्वान्टम दक्षता भी कहते है ।

$$\Phi = \frac{\text{दिए गए समय में क्रिया करने वाले अणुओं की संख्या}}{\text{उसी समय में अवशोषित क्वान्टम की संख्या}}$$

या $$\Phi = \frac{\text{दिए गए समय में अभिकृत मोलों की संख्या}}{\text{उसी समय में अवशोषित आइन्सटीनों की संख्या}}$$

क्वान्टम लब्धि को उत्पाद के अणुओं की संख्या द्वारा भी ज्ञात कर सकते हैं ।

$$\Phi = \frac{\text{दिए गए समय में निर्मित उत्पाद के अणुओं की संख्या}}{\text{उसी समय में अवशेषित क्वान्टम की संख्या}}$$

$$\Phi = \frac{\text{दिए गए समय में निर्मित उत्पाद के मीलों की संख्या}}{\text{उसी समय में अवशेषित आइन्सटीनों की संख्या}}$$

या $$\Phi = \frac{\text{रसायनिक अभिक्रिया का वेग}}{\text{अवशोषित आइन्सटीनों की संख्या}}$$ ।

प्रकाश रसायनिक तुल्यता का नियम यदि सही होता तो क्वान्टम लब्धि का मान एक ही होना चाहिए था । किन्तु इसका मान न्यून 10^{-2} से लेकर उच्च अर्थात् 10^{6} तक भी हो सकता है ।

9.6.1 क्वान्टम लब्धि का प्रायोगिक निर्धारण (Experimental determination of Quantum yield)

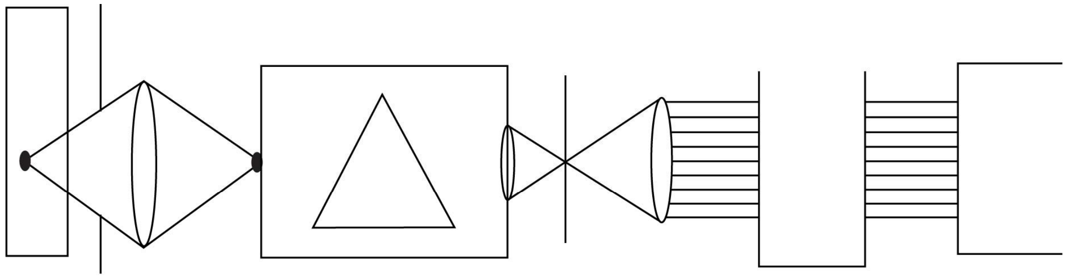
किसी प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया की क्वान्टम लब्धि को ज्ञात करने के लिए निम्नलिखित पदों का निर्धारण आवश्यक है___

(i) प्रकाश अवशोषक पदार्थ के मोलों की संख्या दिए गए समय में क्रिया करते हैं ।

(ii) उसी समय मे निश्चित तरंगदैर्ध्य पर उसी पदार्थ द्वारा अवशोषित आइन्सटीनों की संख्या ।

चित्र (9.5) के अनुसार क्वान्टम दक्षता निर्धारण के लिए आवश्यक उपकरण के निम्नलिखित भाग होते है -

(i) प्रकाश स्त्रोत (Light source) - प्रकाश स्त्रोत के रूप में मर्करी वाष्प लैम्प, टंगस्टन लैम्प सूर्य की रोशनी आदि उपयोग में लिए जा सकते हैं । पराबैंगनी विकिरणों के लिए मर्करी वाष्प लैम्प व दृश्य व पराबैंगनी विकिरणों के लिए टंगस्टन लैम्प का उपयोग अधिक प्रचलित है । ये स्त्रोत सही तीव्रता वाले प्रकाश विकिरण का उत्सर्जन करते हैं ।



चित्र 9.5 क्वान्टम दक्षता निर्धारण हेतु उपकरण

(ii) मोनोक्रोमेटर (Monochromator) - इसका प्रमुख उद्देश्य निश्चित तरंग दैर्ध्य वाली प्रकाश विकिरण का उत्सर्जन करना होता है । यहां अवांछित तरंगदैर्ध्य की विकिरणें अवशोषित हो जाती है।

(iii) अभिक्रिया सेल (Reaction cell) - यह सामान्यतया क्वाटर्ज की बनी होती है । इसके पात्र की दीवारें ताप स्थायी की तरह कार्य करती हैं । इसमें रखे अभिक्रिया पात्र में जिस भी पदार्थ का अध्ययन करना होता है, लिया जाता है|

(iv) संसूचक (Detector) -इसकी सहायता से उत्सर्जित विकिरणों की तीव्रता ज्ञात की जाती हैं । पूर्व में बिना अवशोषक पदार्थ लिए स्त्रोत से आने वाली सभी विकिरणों की तीव्रता ज्ञात कर, बाद में पदार्थ ले कर आने वाली विकिरणों की तीव्रता ज्ञात की जाती है । इन दोनों का अन्तर अवशोषक पदार्थ द्वारा अवशोषित विकिरण की तीव्रता के बारे में जानकारी देता है । सामान्यतया उपयोग में आने वाले संसूचक निम्नलिखित है - रेडियोमाइक्रोमीटर (Radiomicrometer), प्रकाश विद्युत सेल (Photoelectric cell), थर्मोपाइल (Thermopile) एवं गीगर मूलक गुणक (Geiger meter counter) आदि ।

रेडियोमाइक्रोमीटर में विद्युत चुम्बक के दोनों ध्रुवों के बीच से एक Bi / Ag की कुण्डली का उपयोग किया जाता है । दृश्य व पराबैंगनी क्षेत्र की विकिरणों के प्रभाव से विद्युत धारा प्रवाहित होने लगती है । चुम्बकीय क्षेत्र द्वारा विक्षेपन का मापन रेडियोमीटर द्वारा कर लिया जाता है जो सामान्यतया प्रकाश विकिरणों की तीव्रता के समानुपाती होती है ।

प्रकाश विघुत सेल, प्रकाश विद्युत प्रभाव के सिद्धान्त पर आधारित है । प्रकाश विद्युत सेल में सीजियम, सोडियम या लिथियम धातु का उपयोग किया जात। है जब प्रकाश विकिरण इन धातुओं पर आपतित होते हैं तो इलेक्ट्रॉनों का उत्सर्जन होता है जिनका वेग अमीटर में परिवर्तित विद्युत धारा माप कर ज्ञात किया जा सकता है । यह धारा, प्रकाश विकिरण की तीव्रता के संगत होता है ।

रसायनिक एक्टिनोमीटर में प्राय: गैसों का मिश्रण अथवा विलयन जो प्रकाश संवेदी हो, काम में लिया जाता है । इसमें से जब प्रकाश विकिरण गुजरती हैं तो रसायनिक अभिक्रिया सम्पन्न होती है । इस परिवर्तन के माप द्वारा प्रकाश की अवशोषण मात्रा ज्ञात की जा सकती है । इस प्रकार प्रयुक्त प्रकाश सुग्राही पदार्थ को रसायनिक एक्टिनोमीटर तथा प्रक्रम को एक्टिनोमीटर कहते है । प्रकाश के कई रसायनिक एक्टिनोमीटर प्रयोग में लिए जाते हैं । जैसे बुन्सन एवम् रोशों एक्टिनोमीटर (Bunser and Roscoe’s actinometer), इसमें H_2 व Cl_2 का मिश्रण प्रयुक्त किया जाता है ।

एडर्स एक्टिनोमीटर (Eder's actinometer) - इसमें मरक्यूरिक क्लोराइड व अमोनियम ऑक्सेलेट की अभिक्रिया का उपयोग किया जाता है । यहां निर्मित मरक्यूरस क्लोराइड तथा CO_2 द्वारा यूरेनाइल ऑक्सेलेट एक्टिबोमीटर (Uranyl-oxalate-Actinometer) अवशोषित प्रकाश विकिरणों की तीव्रता ज्ञात की जाती है ।

इसमें ऑक्सेलिक अम्ल व यूरेनाइल सल्फेट का विलयन लिया जाता है । प्रकाश विकिरणों द्वारा ऑक्सेलिक अम्ल का अपघटन हो जाता है । प्रयोग के पूर्व व बाद में $KMnO_4$ का ऑक्सेलिक अम्ल के साथ अनुमापन द्वारा इसकी मात्रा ज्ञात कर ली जाती है । यही प्रकाश की तीव्रता के माप के संगत होता है ।

थर्मोपाइल में भिन्न धातुओं जैसे Bi तथा Ag की एकान्तर श्रेणी होती है जिसे गैल्वेनोमीटर से जोड़ दिया जाता है । संधि के दूसरे छोर को लेम्प ब्लैक अथवा प्लेटिनम ब्लैक से काला कर देते हैं । जैसे ही इस सिरे पर प्रकाश विकिरण आपतित होती है, ये ऊर्जा का अवशोषण कर गर्म हो जाती है तथा गैल्वेनोमीटर में विक्षेप प्राप्त होता है । इनका मान प्रकाश की तीव्रता के संगत होता है ।

गीगर मूलर गुणक द्वारा प्रकाश की कम आवृत्ति भी ज्ञात की जा सकती है । इसमें आयनीकरण चेम्बर में उपस्थित वायु का आयनिक कण के प्रवेश करते ही आयनीकरण प्रारम्भ हो जाता है, फलस्वरूप धारा का प्रवाह हो जाता है ।

आप समझ गए होगे कि इस प्रकार उपरोक्त उपकरण की सहायता से प्रकाश विकिरणों की तीव्रता में अन्तर ज्ञात कर क्वान्टम लब्धि का मान निकाला जा सकता है ।

9.6.2 क्वान्टम लब्धि को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting Quantum yield)

प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि निम्न कारकों पर निर्भर करती है -

(i) ताप (Temperature) - साधारणतया ताप. बढाने पर क्वान्टम लब्धि में थोडी वृद्धि देखी गयी है । जैसे अमोनिया के प्रकाश रसायनिक अपघटन की क्वान्टम लब्धि , 100^0C ताप बढाने पर 15 प्रतिशत बढ जाती है ।

(ii) तरंग दैर्ध्य (wave length) - प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं में अवशोषित विकिरणों की तरंग दैर्ध्य बढने के साथ क्वान्टम लब्धि कम हो जाती है ।

(iii) प्रकाश तीव्रता (Light intensity)- प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि प्रकाश की तीव्रता के व्युत्क्रमानुपाती होती है अर्थात् तीव्रता बढाने पर क्वान्टम लब्धि में कमी आती है।

(iv) निष्क्रिय गैसों की उपस्थिति (Preseme of inert gases) - सामान्यतया निष्क्रिय गैसों की उपस्थिति मे प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि बढ जाती है ।

9.6.3 उच्च व अल्प क्वान्टम लब्धि के कारण (Reasons for high and low quantum yield)

आप जान चुके हैं कि प्रकाश रसायनिक तुल्यता का पालन करने वाली प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि का मान एक होता है । किन्तु इस नियम का पालन न करने की स्थिति में क्वान्टम लब्धि का मान उच्च अथवा कम हो सकता है । बोडनस्टाइन (Boden stein)

के अनुसार सामान्यतया प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाएं दो प्रक्रमों में सम्पन्न होती है - प्राथमिक व द्वितीयक प्रक्रम ।

प्राथमिक प्रक्रम (Primary process) - इस प्रक्रम में प्रत्येक अभिकारक अणु एक क्वान्टम ऊर्जा अवशोषित कर उत्तेजित हो मुक्त मूलक या परमाणुओं में वियोजित हो जाता है ।

जैसे - $AB + h\vartheta \rightarrow AB^{*} \rightarrow A + B$

अथवा $AB + h\vartheta \rightarrow A + B'$

द्वितीयक प्रक्रम (Secondary process) - इस प्रक्रम में प्रकाश विकिरणों की आवश्यकता नहीं होती है । यहां अणु उत्तेजित अवस्था में या परमाणु अथवा मुक्त मूलक के रूप में अभिक्रिया में भाग लेता है तथा अन्य कई अभिकारक अणुओं के साथ क्रिया कर लेता है और एक श्रृंखला अभिक्रिया प्रारम्भ कर लेता है । इस प्रकार क्वान्टम लब्धि का मान एक से ज्यादा हो जाता है ।

जैसे - $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$

इस अभिक्रिया में क्वान्टम लब्धि का मान 10^6 तक होता है । प्रारम्भ में Cl_2 एक फोटोन अवशोषित कर मुक्त मूलक में परिवर्तित हो जाता है ।

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$
$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$
$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$
$$H + Cl \rightarrow HCl$$

यदि द्वितीयक प्रक्रम ऊष्माक्षेपी होता है तो अभिक्रिया ऊष्मा भी अणुओं को संक्रियित कर देती है ।

कभी-कभी मध्यवर्ती उत्पाद भी उत्प्रेरक का कार्य करता है । इस कारणों से भी अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि उच्च हो सकती है ।

यदि हम अल्प क्वान्टम लब्धि के कारणों पर विचार करें तो ये निम्न हो सकते हैं -

उत्तेजित अणु उत्पाद में परिवर्तित होने के पहले ही विसंक्रियित हो जाए । उत्तेजित अणु अन्य अभिकारक अणु के साथ टक्कर में अपनी ऊर्जा खो दे । उत्तेजित अणुओं का जीवन काल संक्षिप्त होता है । अपने जीवनकाल (10^{-7} से 10^{-8} सेकण्ड) में यदि अपेक्षित अणु से क्रिया न करे तो अतिरिक्त ऊर्जा अन्य किसी रूप में उत्सर्जित कर देता है । प्राथमिक प्रक्रम विपरित दिशा में भी अग्रसर हो सकता है अर्थात् अपघटित अणु पुन: जुड़ कर मूल अणु बना लेता है । कभी-कभी द्वितीयक प्रक्रम ऊष्माशोषी होते हैं जिनके कारण भी पद विपरीत दिशा में सम्पन्न हो जाते है ।

बोडनस्टाइन व अन्य ने रासायनिक तुल्यता के नियम को केवल प्राथमिक प्रक्रम के लिए ही सही बताया है क्योंकि द्वितीयक प्रक्रम प्रकाश विकिरण की उपस्थिति पर निर्भर नही करता है ।

बोध प्रश्न

10 क्वान्टम लब्धि का सूत्र दीजिए ।

----

11 दृश्य व पराबैंगनी क्षेत्र के विकिरणों के लिए कौन सा प्रकाश स्त्रोत काम में लिया जाता है?

12 प्रकाश विद्युत सेल में कौन-कौन से धातु काम में लिए जा सकते है ?

----

13 निम्नलिखित कथनों के लिए सत्य अथवा असत्य आगे दिए गये कोष्ठक में लिखिए-

(i) ताप बढ़ाने के पर क्वान्टम दक्षता में कमी आती है । ( )

(ii) अवशोषित विकिरणों की तरंगदैर्ध्य बढ़ने के साथ-साथ क्वान्टम दक्षता में वृद्धि होती है | ( )

(iii) प्रकाश विकिरणों की तीव्रता बढ़ने पर क्वान्टम लब्धि में कमी आती है । ()

(iv) प्राथमिक प्रक्रम में प्रकाश की उपस्थिति अनिवार्य होती है । ( )

(v) द्वितीयक प्रक्रम में क्रियाकारक अणु वियोजित हो जाता है । ( )

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के अन्त में भाग 9.10 में दिए गए उत्तरों से करें ।

9.7 सारांश (Summary)

- प्रकाश विकिरण के अवशोषण द्वारा होने वाली रसायनिक क्रियाओं के अध्ययन से सम्बन्धित शाखा को प्रकाश रसायन कहते है |
- रसायनिक प्रक्रम को सामान्यतया दो भागों में विभाजित किया गया है - ऊष्मीय अभिक्रिया व प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया ।
- लैम्बर्ट के नियमानुसार किसी भी माध्यम पर आपतित प्रकाश की मोटाई के साथ तीव्रता में हुई कमी तीव्रता के समानुपाती होती है ।
- बीयर के नियमानुसार प्रकाश किरण का विलयन में से गुजरने पर इसकी तीव्रता में हुई कमी विलयन की सान्द्रता के समानुपाती होती है ।
- पदार्थ में रसायनिक परिवर्तन के लिए प्रकाश का केवल अवशोषित भाग ही उत्तरदायी होता है ।
- प्रकाश रसायनिक तुल्यता के 'नियमानुसार प्रत्येक अभिकारक अणु एक क्वान्टम विकिरण अवशोषित कर सक्रियित हो जाता है ।
- क्वाण्टम लब्धि अथवा क्वान्टम दक्षता निश्चित समय में अभिकृत मोलो की संख्या तथा अवशोषित क्वांटमों की संख्या के अनुपात के बराबर होता है ।
- प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाएं दो प्रक्रमों में सम्पन्न होती है - प्राथमिक व द्वितीयक प्रक्रम । प्राथमिक प्रक्रम प्रकाश की उपस्थिति में ही होता है किन्तु द्वितीयक प्रक्रम के लिए यह अनिवार्य नहीं होता है |
- कुछ अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि बहुत अधिक अथवा बहुत कम हो सकती है ।
- किसी प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया की क्वान्टम लब्धि, अभिक्रिया के ताप, प्रकाश के तरंग दैर्ध्य, तीव्रता, निष्क्रिय गैसों की उपस्थिति आदि पर निर्भर करती है ।

9.8 शब्दावली (Glossary)

फोटोन (Photon)	विकिरण का एक फोटोन hv के बराबर होता है ।
परावर्तन (Reflection)	आपतित प्रकाश विकिरण का तल से आपतित कोण के

	बराबर कोण बनाकर पुनः लौटना।
मूल अवस्था (Ground state)	कोई भी पदार्थ जब ऊर्जा के न्यूनतम स्तर पर हो।
ताप स्थायी (Thermostat)	जब ताप स्थिर हो।
संमागी माध्यम (Homogenous medium)	जब पदार्थ एक ही प्रावस्था में उपस्थित हों
एकवर्णी (Monochromatic)	जब प्रकाश विकिरणों की तरंगदैर्ध्य समान हो।
श्रृंखला अभिक्रिया (Chain reaction)	जब अभिक्रिया, प्रारम्भिक संचरण अन्तिम पदों में हो कर सम्पन्न हो।

9.9 संदर्भ ग्रंथ (References)

1	Physical Chemistry	–	Puri, Sharma and Pathania
2	Physical Chemistry	–	S Glasston
3	Physical Chemistry	–	Dogra and Dogra
4	Photochemistry	–	Rohatgi & Mukherjee

9.10 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test questions)

1 $I_o = I_r + I_c + I_a$

2 (i) एक्टिनिक (ii) डाईएक्टिनिक (iii) ऊष्मीय
(iv) दृश्य या पराबेंगनी (v) वरणात्मक

3 (i) सत्य (ii) असत्य (iii) सत्य
(iv) असत्य (v) असत्य

4 (i) पथ की लम्बाई (ii) आपतित प्रकाश की तीव्रता
(iii) विलयन की सान्द्रता
(iv) माध्यम की प्रकृति

5 $-\log TA$

6 (i) (√) (ii) (×) (iii) (×)
(iv) (×)

7 (i)ग्रोथस-ड्रेपर का नियम
(ii) स्टार्क आइन्सटीन का नियम

8 $E = \frac{0.1197}{\lambda} JMol^{-1}$

9 (i) X - किरण < पराबैंगनी < दृश्य < अवरक्त
(ii) अवरंक्त < दृश्य < पराबैंगनी < X- किरण

10 क्वान्टम लब्धि = $\frac{\text{अभिकृत मोलों की संख्या}}{\text{अवशोषित आन्सटाइनों की संख्या}}$

11 टंगस्टन लैम्प

12 सोडियम, लीथियम और सीजियम

13 (i) × (ii) × (iii) (√)
(iv)√ (v) ×

9.11 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1 प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया क्या होती है? ये ऊष्मीय अभिक्रियाओं से किस प्रकार भिन्न है?

2 प्रकाश रसायन के नियम क्या होते है?

3 ग्रोथस ड्रेपर का नियम समझाइए ।

4 स्टार्क आइन्सटीन का नियम की व्याख्या कीजिए ।

5 प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि से क्या तात्पर्य है ।

6 प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि को प्रभावित करने वाले कारकों का संक्षिप्त में वर्णन कीजिए ।

7 समझाइए कि कुछ प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि का उच्च तथा कुछ का मान अल्प होता है ।

8 प्रकाश रसायन अभिक्रियाओं की क्वान्टम लब्धि के प्रायोगिक निर्धारण विधि का वर्णन कीजिए।

9 रसायनिक एक्टिनोमीटर क्या होते है, समझाइए ।

10 थर्मोपाइल का संक्षिप्त विवरण दीजिए ।

11 प्रकाश विकिरण के अवशोषण नियम-लैम्बर्ट बीयर नियम की व्याख्या कीजिए ।

12 प्रकाश रसायन अभिक्रियाओं ने प्राथमिक और द्वितीयक प्रक्रमों में अन्तर स्पष्ट कीजिए ।

13 किसी अवशोषण सेल में पदार्थ X के 0.1M विलयन की पारगम्यता 80% तथा Y के 0.1M विलयन की पारगम्यता 60% है । एक विलयन जिसमें X व Y क्रमश: 0.1M हो, की पारगम्यता की परिकल्पना कीजिए ।

(हल संकेत)

$$A = A_1 + A_2$$

$$= \log\left(\frac{100}{80}\right) \times \log\left(\frac{100}{60}\right)$$

$$\frac{I_0}{I} = 2.084$$

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2.084} = 0.48$$

अर्थात् 48 प्रतिशत उत्तर)

इकाई 10

प्रकाश रसायन (भाग-II)

Photochemistry (Part-II)

इकाई की रूपरेखा

10.0 उद्देश्य

10.1 प्रस्तावना

10.2 संदीप्ति

10.2.1 रसायनी संदीप्ति

10.2.2 प्रतिदीप्ति

10.2.3 स्फुरदीप्ति

10.3 जेबोलान्सकी आरेख

10.3.1 अविकरणी संक्रमण

10.3.2 विकरणी संक्रमण

10.3.3 रसायनिक अभिक्रिया

10.4 प्रतिदीप्ति व स्फुरदीप्ति का गुणात्मक वर्णन

10.5 प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया - ऊर्जा स्थानांतरण प्रक्रम

10.5.1 प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया की क्रियाविधि

10.5.2 प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया के उदाहरण

10.6 सारांश

10.7 शब्दावली

10.8 संदर्भ ग्रंथ

10.9 बोध प्रश्नों के उत्तर

10.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

10.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्न बिन्दुओं को समझ पाएगें -

- मूल एकक अवस्था, एकक उत्तेजित अवस्था, त्रिक उत्तेजित अवस्था से क्या तात्पर्य है?
- आन्तरिक रूपान्तरण एवं अन्तर तन्त्र क्रासिंग क्या होते है?
- प्रतिदीप्ति व स्फुरदीप्ति क्या होती है?
- प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाओं से क्या तात्पर्य है ।

10.1 प्रस्तावना (Introduction)

आप पूर्व इकाई में प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं के सैद्धान्तिक अभिरूप से अवगत हो चुके है । द्रव्य, विकिरण से किस प्रकार प्रभावित होकर, भौतिक अथवा रासायनिक परिवर्तन करने मे सक्षम हो जाता है ।

प्रकाश विकिरण द्वारा अवशोषण के नियम, प्रकाश रसायन के नियम, किसी प्रकाश रसायनिक अभिक्रिया की क्वाण्टम लब्धि व इसके निर्धारण आदि का आप विस्तृत रूप से अध्ययन कर चुके हैं।

जब कोई क्रियाकारी अणु प्रकाश के फोटोन का अवशोषण करता है तो इसमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की चक्रण अवस्था में परिवर्तन आता है और प्रकाश भौतिकी व प्रकाश रसायनिक प्रक्रम घटित होते है । इसकी विस्तृत जानकारी हमें जेबोलांस्की आरेख द्वारा प्राप्त हो सकती है । कुछ प्रकाश वाणी पदार्थों में प्रकाश अवशोषण के पश्चात् रंग परिवर्तन की क्षमता होती है । प्रतिदीप्ति व स्फुरदीप्ति की हमारे जीवन में कई महत्वपूर्ण उपयोगिताएं हैं जैसे टेलीविजन पट्ट ट्यूब लाइट ,घड़ी में डायल आदि का निर्माण । लेजर तकनीकी भी प्रकाश रसायन व प्रकाश भौतिकी की एक महत्वपूर्ण उपलब्धि है ।

10.2 संदीप्ति (Luminiscence)

जब किसी द्रव्य पदार्थ पर प्रकाश विकिरणें आपतित होती है तो वह प्रकाश की कुछ मात्रा अवशोषित कर लेता है । अवशोषित प्रकाश पदार्थ में कुछ रासायनिक परिवर्तन ला सकता है परन्तु यह आवश्यक नहीं है । इस स्थिति में अवशोषित प्रकाश के कारण पदार्थ गर्म हो कभी-कभी चमकायमान हो जाता है । अत: प्रकाश से बिना. ऊष्मीय ऊर्जा प्रदान किए से बिना उष्मीय ऊर्जा प्रदान किए, अन्य किसी विधि द्वारा यदि पदार्थ में चमक पैदा होती है तो इस परिघटना को संदीप्ति कहते हैं । यह तीन प्रकार की होती है-

10.2.1 रसायनी संदीप्ति (Chemiluminiscence)

जब कोई रासायनिक अभिक्रिया सामान्य ताप पर घटित हो तथा इसमें प्रकाश का उत्सर्जन हो तो इसे रसायनी संदीप्ति कहते हैं । यह प्रकाश रासायनिक प्रक्रम के विपरित होती है । जैसे - सामान्य ताप पर पीले फास्फोरस की P_2O_5 में आक्सीकरण अभिक्रिया में श्वेत हरी दीप्ति का दिखाई देना ।

10.2.2 प्रतिदीप्ति (Fluoroscence)

कुछ पदार्थ प्रकाश विकिरणों की उपस्थिति में इनका अवशोषण कर तत्काल ही प्रकाश ऊर्जा का उत्सर्जन करने लगते हैं । इस प्रक्रिया को प्रतिदीप्ति कहते हैं । इसमें प्रक्रम में प्रकाश विकिरण अवशोषण उत्सर्जन में 10^{-8} सेकेण्ड से ज्यादा का समयान्तराल नहीं होना चाहिए । जैसे ही प्रकाश विकिरण का आगमन अवरूद्ध होता है वैसे ही यह परिघटना भी समाप्त हो जाती है । प्रतिदीप्ति पदार्थो के उदाहरण कई है जैसे फ़्लोरोसीन, इओसीन,यूरेनाइल सल्फेट आदि ।

10.2.3 स्फुरदीप्ति (Phosphorescence)

जब कोई पदार्थ प्रकाश अवशोषित करता है तो प्रकाश विकिरण के स्त्रोत को हटाने के पश्चात् भी यदि वह कुछ समय के लिए दीप्त रहे तो इस परिघटना को स्फुरदीप्ति कहते है । इस प्रकार प्रकाश

विकिरण के अवशोषण व उत्सर्जन के मध्य कुछ समयान्तराल तक यह संभव होता है । जिंक सल्फाइड, क्षारीय मृदा धातुओं के सल्फाइड कुछ रंजक आदि स्फुरदीप्ति पदार्थो के उदाहरण है ।

बोध प्रश्न

1 नीचे दिये गए वाक्यों में रिक्त स्थान की पूर्ति कीजिए -

(i) प्रकाश द्वारा किसी पदार्थ का चमकायमान होने की परिघटना.......................... कहलाती है ।

(ii) किसी रसायनिक अभिक्रिया में प्रकाश के उत्सर्जन को.............. .... कहते है ।

(iii) किसी पदार्थ के द्वारा प्रकाश विकिरण का अवशोषण कर तत्काल ही प्रकाश ऊर्जा के उत्सर्जन को .... कहते है ।

(iv) प्रकाश स्त्रोत के हटने के पश्चात भी पदार्थ द्वारा प्रदीप्त रहने की घटना को.......................... कहते है |

2 निम्नलिखित कथनों के आगे दिए गए कोष्ठकों में सही (√) अथवा गलत (×) चिन्ह लगाइए

(i) प्रतिदीप्ति में प्रकाश अवशोषण तथा उत्सर्जन के मध्य समयान्तराल 10^{-8} सेकण्ड से ज्यादा नहीं होनी चाहिए । ( )

(ii) पीले फास्फोरस का P_2O_5 में ऑक्सीकरण स्फुरदीप्ति का उदाहरण है । ()

(iii) फ़्लोरोसीन प्रतिदीप्ति का उदाहरण है । ( )

(iv) स्फुरदीप्ति में प्रकाश तथा उत्सर्जन के मध्य समयान्तराल अधिक होता है ( )

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.9 में दिए गए उत्तरों से कीजिए।

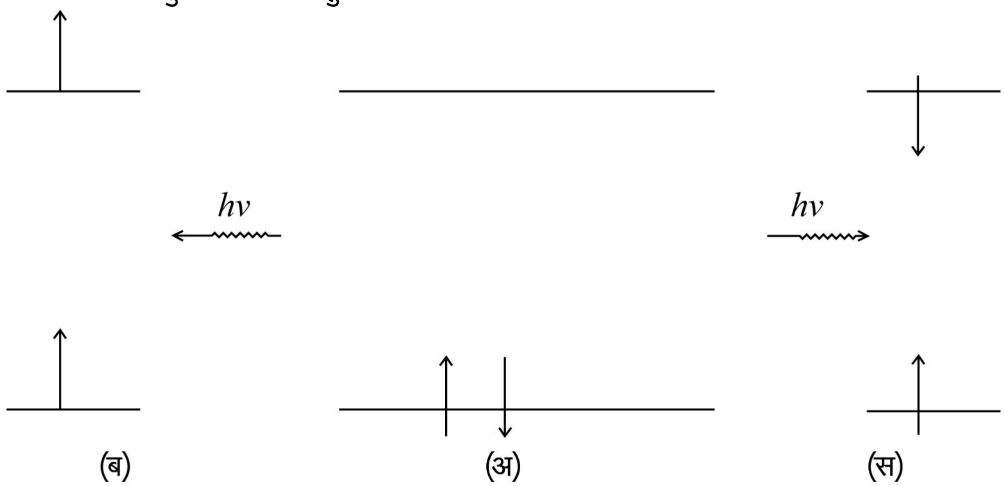
10.3 जेबोलान्सकी आरेख (Jabolonski diagram)

किसी पदार्थ के प्रकाश विकिरण अवशोषण द्वारा प्रतिदीप्ति या स्फुरदीप्ति का घटित होना, जेबोलान्सकी आरेख द्वारा भलीभांति समझाया जा सकता है । सामान्य पदार्थ के अणु में इलेक्ट्रॉन समसंख्या में उपस्थित होते हैं । इस स्थिति में ये युग्मित अवस्था में पाये जाते है । यह पदार्थ की मूल अवस्था कहलाती है । प्रकाश विकिरण का अवशोषण कर कुछ इलेक्ट्रॉन अपनी निम्नतम अवस्था से उत्तेजित अवस्था में ज्यादातर उत्तेजित अवस्था का जीवन काल बहुत कम अर्थात 10^{-6} सेकेण्ड से कम होता है । इस अन्तराल में या तो कोई 'रासायनिक परिवर्तन हो जाता है या फिर वे पुन: मूल अवस्था में लौट जाते है । इलेक्ट्रॉन का उत्तेजित अवस्था में संक्रमण के दौरान इनका चक्रण विपरीत या समान्तर हो सकता है ।

यदि इलेक्ट्रॉन की कुल चक्रण को S बार निरूपित करें तो $(2S+1)$ को चक्रण बहुलता (Spin multiplicity) कहते है। यदि इलेक्ट्रॉन युग्मित $\uparrow\downarrow$ हो जैसा कि चित्र 10.1 (अ) में दर्शाया गया है तो इसका कुल चक्रण S शून्य होगा ।

$$S = S_1 + S_2 = +\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

इस स्थिति में अणु की चक्रण बहुलता $2s + 1 = 2X0 + 1 = 1$



चित्र 10.1 फोटोन अवशोषण के पश्चात् इलेक्ट्रॉन का चक्रण विन्यास

अत: इस अवस्था में अणु एकक मूल अवस्था S_0 (Singlet ground State) में कहा जाता है । जब युग्म में से एक इलेक्ट्रॉन फोटोन के अवशोषण के पश्चात् उत्तेजित अवस्था में चला आता है तो चित्रानुसार (10.1 ब व 10.1 स) दो संभावनाएँ हो जाती है । इलेक्ट्रॉन का चक्रण समान्तर $\uparrow\downarrow$ (चित्र 10.1 ब) होने पर ही चक्रण बहुलता निम्न प्रकार ज्ञात की जा सकती है-

$$S = S_1 + S_2 = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$2S + 1 = 1 \times 1 + 1 = 3$$

अत: इस प्रकार अणु की चक्रण बहुलता 3 होने पर अणु को त्रिक उत्तेजित अवस्था (Triplet excited state) में कहा जाता है ।इसी प्रकार इलेक्ट्रॉन का चक्रण विपरीत $\uparrow\downarrow$ (चित्र 10.1 स) होने पर अणु की कुल चक्रण बहुलता 1 होगी

$$S = S_1 + S_2 = +\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$$

$$2S + 1 = 2 \times 0 + 1 = 1$$

इस स्थिति में अणु को एकक उत्तेजित अवस्था (Singlet excited State) में कहा जाता है ।

सामान्यतया अवशोषित ऊर्जा के आधार पर इलेक्ट्रॉन अलग-अलग एकक उत्तेजित अवस्थाओं S_1, S_2, S_3.................... में चले जाते हैं । इसी तरह T_1, T_2, T_3.................. त्रिक उत्तेजित अवस्थाएं होती है । क्वान्टम अवधारणा के आधार पर यह प्रमाणित किया जा चुका है कि एकक उत्तेजित अवस्था की ऊर्जा संगत त्रिक उत्तेजित अवस्था की तुलना में अधिक होती है अर्थात् $E_{S_1} > E_{T_1} E_{S_2} > E_{T_2}$ फोटोन का अवशोषण कर अणु सक्रियित हो जाता है ।

$$A_0 + hv \rightarrow A^*$$

A_0 अणु की मूल अवस्था तथा A^* उत्तेजित अवस्था को प्रदर्शित करता है । सक्रिय अणु पुन: अपनी मूल अवस्था में विभिन्न प्रक्रमों द्वारा ऊर्जा उत्सर्जित करते हुए लौट जाता है । इन सभी परिवर्तन को दर्शाने वाले आरेख को जेबोलान्सकी आरेख कहते हैं (चित्र 10.2) । वे प्रक्रम जिनके द्वारा यह ऊर्जा उत्सर्जित करता है दो प्रकार के होते हैं - अविकिरणी व विकरणी संक्रमण ।

10.3.1 अविकिरणी संक्रमण (Non radiative transitions)

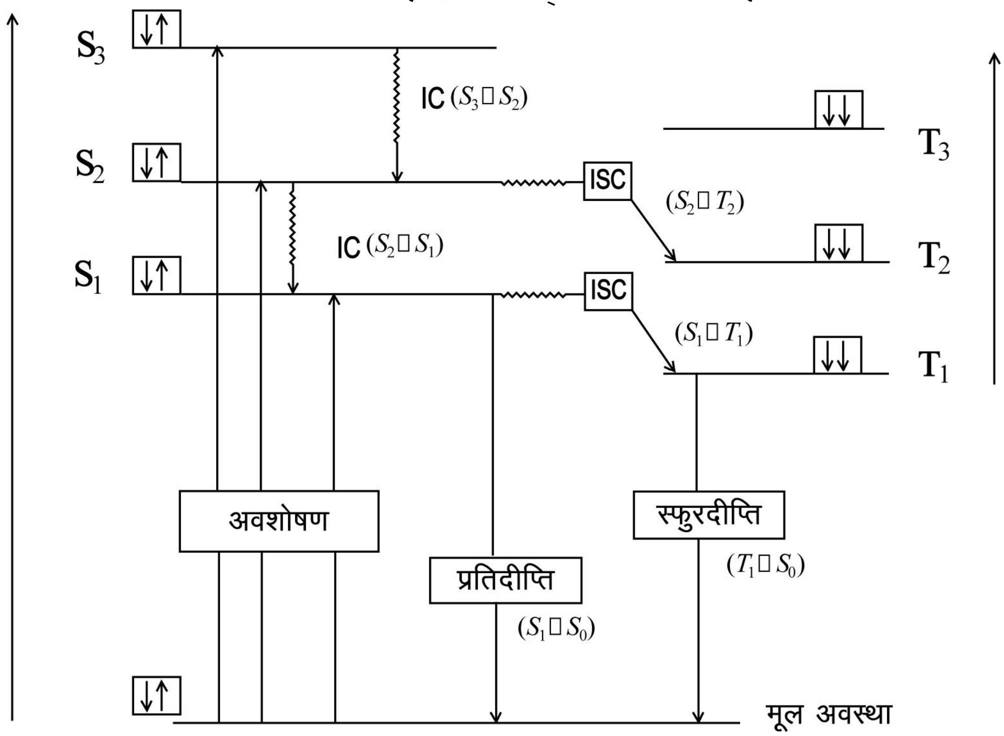
जब सक्रिय अणु उच्च उत्तेजित अवस्था S_3, S_2 या T_3, T_2 से प्रथम उत्तेजित अवस्था S_1, या T_1 में आता है इस प्रकार के संक्रमण में किसी विकिरण का उत्सर्जन नहीं होता है । अत: इन्हें अविकिरणी प्रक्रम (Non radiative Process) कहते है । यहां संक्रियत अणु की ऊर्जा आण्विक संघटन द्वारा ऊष्मा के रूप में मुक्त होती है । इस प्रकार वे संक्रमण में अणुओं की चक्रण व्यवस्था समान रहती है । इसे आन्तरिक परिवर्तन अथवा आन्तरिक रूपान्तरण IC (Internal Conversion) कहते है ।

$$S_2, S_3, \ldots\ldots \xrightarrow{IC} S_1 + \text{ऊष्मा}$$

$$T_2, T_3, \ldots\ldots \xrightarrow{IC} T_1 + \text{ऊष्मा}$$

इस प्रक्रम में 10^{-11} सेकण्ड से भी कम समय लगता है ।

अविकरणी संक्रमण को चित्र 10.2 में लहरदार रेखा द्वारा दर्शाया गया है ।



चित्र 10.2 जेबोलान्सकी आरेख

जेबोलान्सकी आरेख में होने वाले विभिन्न प्रक्रम निम्न सारणी में 10.1 में दिए गए है.

सारणी 10.1

क्र.सं	प्रक्रम	परिवर्तन
1.	उत्तेजन	$S_o + hv \rightarrow S_1$
2.	प्रतिदीप्ति	$S_1 \rightarrow S_0 + Hv$
3.	आन्तरिक परिवर्तन IC	$S_2 \rightarrow S_1$
4.	अन्त:तंत्र क्रासिंग ISC	$S_1 \rightarrow T_1$
5.	स्फुरदीप्ति	$T_1 \rightarrow S_o$

अविकिरणी संक्रमण को चित्र 10.2 में लहरदार रेखा द्वारा दर्शाया गया है ।

10.3.2 विकिरणी संक्रमण (Radiative transitions)

इस प्रकार के संक्रमण में सक्रिय अणु उत्तेजित अवस्था S_1 अथवा त्रिक उत्तेजित अवस्था T_1 अपनी मूल अवस्था S_o में लौट आता है । यह संक्रमण विकिरणों के उत्सर्जन के रूप में होता है । इन्हें विकिरणी संक्रमण कहते है । ये संक्रमण प्राय: दो प्रकार के होते हैं - प्रतिदीप्ति व स्फुरदीप्ति

जब सक्रियत अणु एकक उत्तेजित अवस्था S_1 से मूल एकक अवस्था S_o में आता है तो ऊर्जा का उत्सर्जन विकिरण के रूप में होता है । ये संक्रमण अनुमत होते हैं तथा तीव्र गति से सम्पन्न होते है । इन उत्सर्जित विकिरण को प्रतिदीप्ति (Fluorescence) कहते है ।

$$S_1 \rightarrow S_o$$

यहां चक्रण बहुलता अवस्था में कोई परिवर्तन नहीं होता है । इस उत्सर्जन में लगभग 10^{-8} सेकण्ड का समय लगता हे । प्रकाश विकिरण स्त्रोत के बन्द होते ही प्रतिदीप्ति लुप्त हो जाती है ।

जब सक्रियित अणु त्रिक उत्तेजित अवस्था T_1 मूल अवस्था S_o में आता है तो ऊर्जा का उत्सर्जन विकिरणों के माध्यम से होता है इसे स्फुरदीप्ति (Phophorescence) कहते हैं । इस प्रकार का संक्रमण प्रतिबन्धित संक्रमण होता है क्योंकि यहां चक्रण अवस्था परिवर्तित होती है । इनका जीवन काल 10^{-3} सकेण्ड या इससे भी अधिक होता है क्योंकि चक्रण के विपरीत होने में कुछ समय की आवश्यकता होती है । यह प्रक्रम धीमी गति से सम्पन्न होता है इसीलिए प्रकाश विकिरण के स्त्रोत को हटा लेने के बावजूद भी होता रहता है ।

$$T_1 \rightarrow S_o$$

इसे अन्त: तन्त्र क्रॉसिंग ISC (Inter system crossing) कहते हैं । प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति दोनों प्रकार के विकिरणों की आवृत्ति अपेक्षाकृत कम होती है क्योंकि अवशोषित प्रकाश विकिरण का कुछ भाग ऊष्मा के रूप में उत्सर्जित हो जाता है । विकिरणी संक्रमण को चित्र 10.2 में लहरदार रेखा द्वारा दर्शाया गया है ।

10.3.3 रसायनिक अभिक्रिया (Chemical reaction)

सक्रिय अणु रासायनिक अभिक्रिया द्वारा अपनी ऊर्जा का उत्सर्जन कर सकता है । चूंकि एकक उत्तेजित अवस्था से मूल अवस्था में परिवर्तन शीघ्र होता है और रासायनिक परिवर्तन सम्पन्न नहीं हो पाता है । यदि अणु त्रिक उत्तेजित अवस्था में हो तो उसे मूल अवस्था में परिवर्तित होने में पर्याप्त समय लगता है अत: वह रासायनिक किया कर लेता है ।

10.4 प्रतिदीप्ति व स्फुरदीप्ति का गुणात्मक वर्णन (Qualitative description of Fluorescence and Phosphoresence')

प्रतिदीप्ति व स्फुरदीप्ति प्रक्रम के गुणों को निम्न प्रकार से सारणीबद्ध कर अध्ययन किया जा सकता है_

सारणी 10.2

क्रम संख्या	प्रतिदीप्ति	स्फुरदीप्ति
1.	यह स्वत: प्रक्रिया होती है प्रकाश स्त्रोत की उपस्थिति में सम्पन्न होती है |	प्रकाश स्त्रोत के हटने के बाद भी प्रक्रिया चलती रहती है ।
2.	प्रकाश के दृश्य व पराबैंगनी क्षेत्र की विकिरणों के अवशोषण से सम्पन्न होती है |	प्रकाश के बैंगनी व पराबैंगनी क्षेत्र की विकिरणों के अवशोषण से सम्पन्न होता है ।
3.	गैस द्रव या ठोस किसी भी अवस्था में प्रेक्षित हो सकता है ।	ठोस पदार्थ द्वारा ही दर्शाया जाता है ।
4.	विभिन्न पदार्थो की प्रतिदीप्ति की तरंगदैर्ध्य भिन्न - भिन्न होती है । यह अवशोषित प्रकाश की तरंगदैर्ध्य से ज्यादा होती है |	विभिन्न पदार्थो की स्फुरदीप्ति की तंरगर्दध्र्य भिन्न -भिन्न होती है |
5.	प्रकाश के अवशोषण के समय 10^{-6} से 10^{-4} सेकण्ड में प्रारम्भ हो जाता है ।	प्रकाश के अवशोषण के 10^{-3} सेकण्ड या और अधिक समय तक चलता रहता है ।

बोध प्रश्न

3 निम्नलिखित प्रश्नों का उत्तर दीजिए -

(i) किसी अणु की चक्रण बहुलता का सूत्र दीजिए ।

(ii) इलेक्ट्रॉन के युग्मित होने पर अणु की चक्रण बहुलता का मान क्या होगा ।.

(iii) किसी अणु की चक्रण बहुलता का मान तीन होने पर उसे कौन सी अवस्था में कहते है?

(iv) त्रिक उत्तेजित अवस्था में इलेक्ट्रॉनों का चक्रण कैसा होता है |

(v) किसी अणु की एकक व संगत त्रिक उत्तेजित अवस्था में से किस की ऊर्जा अधिक होती है ?

(vi) अणु द्वारा ऊर्जा अवशोषित कर मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था तथा ऊर्जा उत्सर्जन कर पुन : मूल अवस्था में लौटने को दर्शाने वाले आरेख को क्या कहते है ।

(vii) ऊर्जा उत्सर्जन के दो प्रकारों के नाम दीजिए |

----

4 निम्नलिखित वाक्यों में सही शब्द का चयन दिए गए कोष्ठक में से कर रिक्त स्थान की पूर्ति कीजिए

(i) सविकिरणी संक्रमण में ऊर्जा के उत्सर्जन से यदि अणु त्रिक अवस्था उत्तेजित अवस्था मूल अवस्था में आ जाए तो वह............ कहलाता है । (स्फुरदीप्ति / प्रतिदीप्ति)

(ii) संक्रियित अणु के एकक उत्तेजित अवस्था से मूल अवस्था में लौटने पर उत्सर्जित विकिरण को................. कहते है । (स्फुरदीप्ति / प्रतिदीप्ति)

(iii) स्फुरदीप्ति में इलेक्ट्रॉन संक्रमण... होता है। (अनुमत / प्रतिबन्धित)

(iv) जिन संक्रमण में अणुओं की चक्रण व्यवस्था समान रहती है उन्हें .... कहते हैं (आन्तरिक परिवर्तन / अन्त: तन्त्र क्रासिंग)

(v) जिन सक्रमण में अणुओं की चक्रण व्यवस्था बदल जाती है वे................ कहलाते है । (आन्तरिक परिवर्तन / अन्त: तन्त्र क्रासिंग)

(vii) प्रकाश स्त्रोत के हटने के बाद भी.................................... प्रक्रम चलता रहता है । (स्फुरदीप्ति / प्रतिदीप्ति)

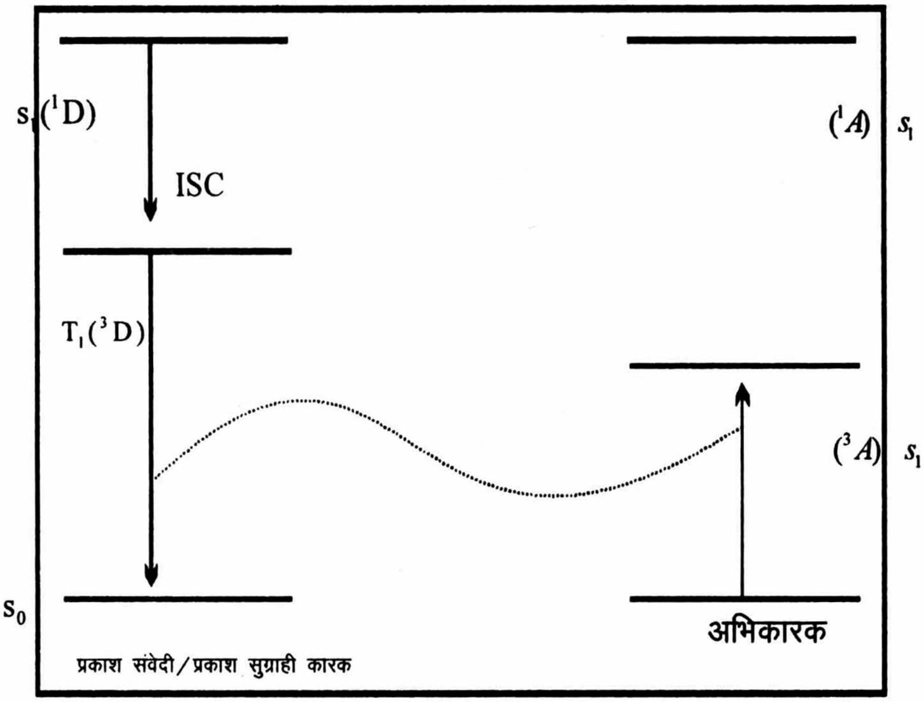
नोट अपने प्रश्नों का मिलान इकाई के भाग 10.9 में दिए गए उत्तरों से करें ।

10.5 प्रकाश-सुग्राही अभिक्रिया - ऊर्जा - स्थानांतरण प्रक्रम (Photosensitized reactions - Energy transfer process)

कुछ रासायनिक अभिक्रियाएं अभिकारक अणु के प्रकाश अवशोषण द्वारा सम्पन्न नहीं होती हैं बल्कि किसी अन्य पदार्थ की उपस्थिति में होती है जो प्रकाश ऊर्जा का अवशोषण कर क्रियाकारी पदार्थ को ऊर्जा स्थानान्तरित कर देता है । इस पदार्थ में स्वयं कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं होता है । ऐसे पदार्थ को प्रकाश सुग्राही (Photosensitizer) कहते है । इस प्रक्रम को प्रकाश सुग्राहीकरण (Photo sensitization) तथा ऐसी अभिक्रियाओं को प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाएं (Photosensitized reaction) कहते है । प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाएं तन्त्र की मुक्त ऊर्जा में वृद्धि के साथ स्वत: प्रवर्तित (Spontaneous) होती है । मरक्यूरी, कैडमियम व जिंक कुछ परमाण्विक प्रकाश सुग्राही पदार्थो के उदाहरण हैं तथा आण्विक प्रकाश सुग्राही पदार्थ के उदाहरण बेन्जोफीनोन तथा सल्फर डाई ऑक्साइड आदि है । यह ध्यान देने योग्य बात है कि प्रकाश सुग्राहीकरण उत्प्रेरक से एकदम भिन्न होता है ।

10.5.1 प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया की क्रियाविधि (Mechanism of Photosensitized reactions)

प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाओं की क्रियाविधि पर विचार करे तो चित्र 10.3 के अनुसार प्रकाश सुग्राही पदार्थ फोटोन का अवशोषण कर एकक उत्तेजित अवस्था में चला जाता है तथा फिर ISC के द्वारा त्रिक उत्तेजित अवस्था प्राप्त करता है । अभिकारक अणु की एकक उत्तेजित अवस्था व त्रिक उत्तेजित अवस्थाऐं प्रकाश सुग्राही पदार्थ की तुलना में कम ऊर्जा वाली होती हैं । यहां प्रकाश सुग्राही पदार्थ एक दाता तथा अभिकारक अणु एक ग्राही पदार्थ का कार्य करता है । प्रकाश सुग्राही पदार्थ की त्रिक उत्तेजित अवस्था, अभिकारक अणु के साथ टक्कर कर अभिकारक की त्रिक उत्तेजित अवस्था बना देती है जो अन्तत: उत्पाद में परिवर्तित हो जाती है । यदा-कदा दाता की त्रिक उत्तेजित अवस्था भी उत्पाद में परिवर्तित हो जाती है । यह प्रक्रम शमन (Quenching) कहलाता है । प्रकाशसुग्राहीकरण की सर्वप्रथम खोज सन् 1922 में फ्रांक (Franck) एवं केरियो (Cario) ने की थी ।



चित्र 10.3 प्रकाश सुग्राहीकरण की क्रियाविधि

किसी प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न पदों द्वारा दी जाती है -

(i) $D + hv \rightarrow {}^1D$

(ii) ${}^1D \xrightarrow{ISC} {}^3D$

(iii) ${}^3D + A \rightarrow D + {}^3A$

(iv) ${}^3A \rightarrow$ उत्पाद

शमन प्रक्रम को इस प्रकार दर्शा सकते है -

${}^3D \rightarrow$ उत्पाद

इस प्रकार प्रकाश सुग्राही कारक ऊर्जा वाहक की भांति कार्य करता है और इस प्रक्रम को ऊर्जा स्थानांतरण प्रक्रम कहते हैं ।

10.5.2 प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाओं के उदाहरण

प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण महत्वपूर्ण निम्न है -

(i) H_2 अणु का वियोजन (Dissociation of H_2 molecule) यदि मरक्यूरी वाष्प व हाइड्रोजन गैस के मिश्रण को 2537 A^0 अथवा 253.7 nm के प्रकाश से उद्दीप्त किया जाय तो हाइड्रोजन अणु का परमाणुओं में वियोजन हो जाता है । यहां Hg प्रकाश सुग्राही पदार्थ का कार्य करता है।

$$Hg + hv \rightarrow Hg^*$$
$$Hg^* + H_2 \rightarrow H_2 + Hg$$
$$H^*_2 \rightarrow 2H$$

(ii) यदि H_2 व O_2 को मरक्यूरी वाष्प की उपस्थिति में उद्दीप्त किया जाय तो H_2O व H_2O_2 का निर्माण होता है ।

$$Hg + hv \rightarrow Hg^*$$
$$Hg^* + H_2 \rightarrow H_2 + Hg$$
$$H^*_2 \rightarrow 2H$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$
$$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H$$
$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

(iii) एथीन का वियोजन (Dissociation of C_2H_4) -

एथीन का Hg की उपस्थिति में एथाइन व H_2 में वियोजन हो जाता है ।

$$Hg + hv \rightarrow Hg^*$$
$$Hg^* + C_2H_4 \rightarrow C_2H^*_4 + Hg$$
$$C_2H^*_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$$

(iv) अमोनिया का वियोजन (Dissociation of Ammonia)_

NH_3 व Hg की वाष्प को 2537 A^0 के प्रकाश से उद्दीप्त करने पर यह N_2 ,व H_2 ,में वियोजित हो जाता है |

$$Hg + hv \rightarrow Hg^*$$
$$NH + Hg^* \rightarrow NH^*_3 + Hg$$
$$NH^*_3 \rightarrow NH_2 + H$$
$$NH_2 + NH_2 \rightarrow N_2H_4$$
$$H + H \rightarrow H_2$$

$$N_2H_4 + NH_3 + NH_2$$
$$NH_2 + NH_2 \rightarrow N_2 + 2H_2$$

(v) डाइएंजोंमेथेन का वियोजन (Dissociation of Diazomethane)

यदि डाईएंजोंमेथेन को बेन्जोफीनोन (Bz) की उपस्थिति में 320 nm तरंगदैर्ध्य के प्रकाश से उद्दीप्त किया जाय तो यह विघटित हो जाता है ।

$$Bz + hv \rightarrow Bz^*$$
$$Bz^* + CH_2N_2 \rightarrow Bz + CH_2N_2^*$$
$$CH_2N^*_2 \rightarrow CH_2 + N_2$$

(vi) ओजोन का अपघटन (Dissociation of Ozone) -

क्लोरीन की उपस्थिति में पराबैंगनी प्रकाश से ओजोन का ऑक्सीजन में अपघटन हो जाता है ।

$$2o_3 \xrightarrow[cl_2]{hv} 3o_2$$

(vii) एथीन का बहु लीकरण (Polymerisation of ethene) -

एथीन का कैडमियम वाष्प की उपस्थिति में बहु लीकरण हो जाता है ।

$$nC_2H_4 \xrightarrow[cd]{hv} (C_2H_4)n$$

(viii) यूरेनाइल आयन द्वारा ऑक्सेलिक अश्व का विघटन (Decomposition of oxalic acid by Uranylo ion)

$$UO_2^{\ 2} + hv \rightarrow (UO_2^{\ 2+})^*$$
$$\left(UO^{2+}{}_2\right)^* + COOH \rightarrow CO_2 + CO + H_2O + UO_2^{\ 2+}$$
$$COOH$$

(ix) प्रकाश संश्लेषण (Photosynthesis)

प्रकृति में होने वाली प्रकाश संश्लेषण की महत्वपूर्ण अभिक्रिया प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया का ही उदाहरण हैं । इस अभिक्रिया में प्रकाश व क्लोरोफिल की उपस्थिति में CO_2 व H_2O के संयोग द्वारा कार्बोहाइड्रेट व ऑक्सीजन का निर्माण होता है । यहाँ क्लोरोफिल एक प्रकाश सुग्राही पदार्थ का कार्य करता है । यह दृश्य क्षेत्र (400-700 nm) की प्रकाश विकिरण का अवशोषण कर लेता है ।

[क्लोरोफिल]+ hv →[क्लोरोफिल]*

[क्लोरोफिल]* $+6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 +$ (क्लोरोफिल)

प्रकाश की अनुपस्थिति में इस अभिक्रिया की मुक्त ऊर्जा परिवर्तन $\triangle G^0 = 2878kJ$ होती है । किन्तु क्लोरोफिल द्वारा प्रकाश अवशोषण से इस अभिक्रिया की $\triangle G$ का मान ऋणात्मक हो जाता है । केल्विन के अनुसार प्रकाश संश्लेषण की अभिक्रिया दो पदों में सम्पन्न होती है । प्रथम पद प्रकाश की उपस्थिति में तथा द्वितीय पद लगभग 10^{-12} से 10^{-8} सेकण्ड में सम्पन्न हो जाता है व द्वितीय पद वेग निर्धारक पद होता है । केल्विन को इस योगदान के लिए सन् 1 961 में नोबल पुरस्कार मिला था ।

(x) 2- ब्यूटीन का समावयवीकरण (Isomerisation of 2-Butene)

cis ब्यूट-2-ईन को SO_2 , की उपस्थिति में 253.7nm प्रकाश से उद्दीप्त कराने पर यह trans ब्यूट-2-ईन में परिवर्तित हो जाता है ।

$$SO_2 + hv \rightarrow SO_2^*$$

$$SO_2 + cisBut - 2 - ene \rightarrow SO_2 + cisBut - 2 - ene^*$$

$$cisBut - 2 - ene^* \rightarrow transBut - 2 - ene$$

बोध प्रश्न

5 निम्नलिखित दिए गए स्तम्भ I का कथन स्तम्भ II से मिलान कीजिए -

स्तम्भ I	स्तम्भ II
(i) प्रकाश सुग्राही पदार्थ	(क) ग्राही
(ii) अभिकारक	(ख) प्रकाश सुग्राहीकरण
(iii) प्रकाशसुग्राही पदार्थ का उत्पाद में परिवर्तन	(ग) दाता
(iv) प्रकाश सुग्राही पदार्थ द्वारा अभिकारक का उत्पाद में परिवर्तन	(घ) शमन

6 निम्नलिखित कथनों के आगे दिए गए कोष्ठक में सत्य या असत्य लिखिए -

(i) प्रकाश सुग्राही, पदार्थ का अवशोषण कर, अभिकारक को ऊर्जा दे देते हैं । ()

(ii) प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाएं एक प्रकार की उत्प्रेरक क्रियाएं है । ( )

(iii) प्रकाश संश्लेषण अभिक्रिया, प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया का एक महत्वपूर्ण उदाहरण है । ( )

(iv) त्रिक उत्तेजित अवस्था की अपनी संगत एकक उत्तेजित अवस्था से ऊर्जा कम होती है । ( )

(v) प्रकाश सुग्राही,अभिक्रियाएँ स्वत: प्रवर्तित नहीं होती हैं । ( )

7 निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर एक शब्द में दीजिए -

(i) वह अवस्था जिसमें अणु के इलेक्ट्रॉन निम्नतम स्तर पर रहते है ।

(ii) तन्त्र की एक ऊर्जा अवस्था से अन्य ऊर्जा अवस्था में वह परिवर्तन जिसमें इलेक्ट्रॉनों का चक्रण परिवर्तित हो ।

(iii) किसी पदार्थ द्वारा प्रकाश विकिरणों के अवशोषण के पश्चात् दृश्य विकिरणों का उत्सर्जन जो स्त्रोत हटने के पश्चात् भी कुछ समय तक जारी रहता है ।

(iv) किसी पदार्थ द्वारा अवशोषित फोटोन की संख्या तथा अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं की संख्या का अनुपात होता है ।

(v) वे पदार्थ जो अभिक्रिया में सक्रिय भाग न लेकर प्रकाश विकिरण को अवशोषित कर क्रियाकारक पदार्थ को दे देते है ताकि अभिक्रिया या तो सम्पन्न अन्यथा तीव्र गति से सम्पन्न हो जाए, कहलाते है ।

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 10.9 में दिए गए उत्तरों से करें |

10.6 सारांश (Summary)

- क्रियाकारी अणु के द्वारा प्रकाश विकिरण के अवशोषण से प्रकाश भौतिकी व प्रकाश रसायनिक प्रक्रम घटित होते हैं ।
- प्रकाश विकिरण के अवशोषण पर पदार्थ द्वारा चमकायमान होना, संदीप्ति कहलाता है ।
- पदार्थ द्वारा प्रकाश विकिरण का अवशोषण कर तत्काल ही प्रकाश का उत्सर्जन करना प्रतिदीप्ति कहलाता है । यह प्रकाश स्त्रोत के हटाने पर बन्द हो जाता है ।
- यदि पदार्थ द्वारा प्रकाश का उत्सर्जन, प्रकाश का स्त्रोत हटने पर भी होता रहे तो इसे स्फुरदीप्ति कहते हैं ।
- पदार्थ द्वारा प्रकाश अवशोषण करने पर अणु में इलेक्ट्रॉन का निम्नतर स्तर से उत्तेजित अवस्था में संक्रमण व पुन: निम्नतम अवस्था में लौट आने पर घटित होने वाले प्रक्रम को जेबोलान्सकी आरेख द्वारा दर्शाया जाता है?
- संक्रमण के समय इलेक्ट्रॉन की व्यवस्था समान रहने पर वह एकक उत्तेजित व चक्रण विपरित होने पर त्रिक उत्तेजित अवस्था प्राप्त करता है । त्रिक उत्तेजित अवस्था की ऊर्जा अपने संगत एकक उत्तेजित अवस्था से ज्यादा होती है ।
- वे पदार्थ जो प्रकाश विकिरण अवशोषित कर अभिकारक अणुओं को ऊर्जा स्थानान्तरित कर
- रसायनिक अभिक्रिया को सम्पन्न करा दे, प्रकाश सुग्राही कारक कहलाते हैं । इन अभिक्रियाओं को प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाएं कहते हैं)
- प्रकाशसुग्राही कारक ऊर्जा वाहक का कार्य करते है तथा प्रकाशसुग्राही अभिक्रियाओं को ऊर्जा स्थानान्तरण प्रक्रम कहते है । प्रकाश सुग्राहीकारक का उत्पाद के परिवर्तन शमन कहलाता है ।

10.7 शब्दावली (Glossary)

संदीप्ति (Luminiscence)	प्रकाश अवशोषण द्वारा पदार्थ में चमक पैदा होना ।
युग्मित अवस्था (Paired state)	दो इलेक्ट्रॉनों का एक युग्म जो साधारण तथा विपरीत चक्रण अवस्था में हो ।
मूल अवस्था (Ground state)	जब इलेक्ट्रॉन ऊर्जा के निम्नतर स्तर पर होते हैं ।
अनुमत संक्रमण (Allowed transition)	संक्रमण जो सममिति के अनुरूप होते हैं ।
प्रतिबन्धित संक्रमण (forbridden transition)	संक्रमण जो सममिति के अनुरूप नहीं होते हैं ।
ऊर्जा स्थानान्तरण प्रक्रम (Energy transfer process)	किसी सक्रिय पदार्थ द्वारा अक्रिय पदार्थ को ऊर्जा प्रदान कर अभिक्रिया सम्पन्न करना ।
ऊर्जा वाहक (Energy carrier)	जो ऊर्जा को किसी दूसरे पदार्थ को स्थानान्तरित करे ।
शमन (Quenching)	प्रकाश सुग्राही पदार्थ का उत्पादन में परिवर्तन

10.8 संदर्भ ग्रंथ (References)

1	Physical Chemistry	–	Puri,Sharma and Pathania
2	Physical Chemistry	–	Rakshit
3	Physical Chemistry	–	Rohatgi & Mukherjee
4	Physical Chemistry	–	Glasston

10.9 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test questions)

1 (i) संदीप्ति (ii) रसायनी संदीप्ति (iii) प्रतिदीप्ति

2 (i) (√) (ii) (X) (iii) (√) (iv) (√)

3 (i) 2S+1 (ii) एक (iii) त्रिक उत्तेजित अवस्था
(iv) समानान्तर (v) एकक उत्तेजित अवस्था (vi) जेबोलान्सकी आरेख
(vii) विकिरणीय व अविकिरणीय संक्रमण

4 (i) स्फुरदीप्ति (ii) प्रतिदीप्ति (iii) प्रतिबन्धित (iv) आन्तरिक परिवर्तन
(v) अन्त: तंत्र क्रासिंग (vi) स्फुरदीप्ति

5 (i) ग (ii) क (iii) घ (iv) ख

6 (i) सत्य (ii) असत्य (iii) सत्य (iv) सत्य (v) असत्य

7 (i) मूल अवस्था (ii) अन्त:तंत्र क्रासिंग (iii) स्फुरदीप्ति
(iv) क्वाण्टम लब्धि (v) प्रकाश सुग्राही पदार्थ

10.10 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1 एकक व त्रिक उत्तेजित अवस्था से आप क्या समझते है?

2 ऊर्जा स्थानान्तरण प्रक्रम से क्या तात्पर्य है?

3 विकिरणी व अविकिरणी संक्रमण से आप क्या समझते है?

4 स्फुरदीप्ति व प्रतिदीप्ति में अन्तर स्पष्ट कीजिए ।

5 प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाएं क्या होती हैं उदाहरण सहित समझाइए ।

6 प्रकाश रसायनिक अभिक्रियाओं में किसी पदार्थ के मूल अवस्था व उत्तेजित अवस्था में होने वाले प्रक्रमों को दर्शाने वाले जेबोलान्सकी आरेख खींचिए तथा इनकी व्याख्या कीजिए ।

7 आन्तरिक परिवर्तन व अन्त:तंत्र क्रासिंग में क्या अन्तर होता है? स्पष्ट कीजिए ।

8 मरक्यूरी द्वारा सम्पन्न होने वाली प्रकाश सुग्राही अभिक्रियाओं की विवेचना कीजिए ।

9 एकक व त्रिक उत्तेजित अवस्था से आप क्या समझते है? किसी अणु की इन अवस्थाओं में चक्रण बहुलता का मान ज्ञात कीजिए ।

10 किसी प्रकाश सुग्राही अभिक्रिया की क्रियाविधि की विवेचना कीजिए । शमन प्रक्रम से आप क्या समझते है?

इकाई 11

भौतिक गुण एवं आण्विक सरंचना (भाग- I)

Physical properties and molecular structure (Part-I)

इकाई की रुपरेखा

11.0 उद्देश्य

11.1 प्रस्तावना

11.2 घ्रुवण घूर्णकता

11.2.1 विशिष्ट घूर्णन

11.2.2 विशिष्ट घूर्णन कोण का प्रायोगिक निर्धारण

11.3 विधुत घ्रुवणता

11.3.1 परावैद्‌युत स्थिरांक

11.3.2 मोसोट्टी क्लॉसियस समीकरण

11.4 पदार्थो के चुम्बकीय गुण

11.4.1 चुम्बकीय पारगम्यता

11.4.2 विभिन्न प्रकार की सुग्राहिता

11.4.3 चुम्बकीय सुग्राहिता व चुम्बकीय पारगम्यता के मध्य सम्बन्ध

11.5 अनुचुम्बकीय पदार्थ

11.5.1 अनुचुम्बकत्व का सिद्धान्त

11.6 प्रतिचुम्बकत्व

11.6.1 प्रतिचुम्बकत्व का सिद्धान्त

11.7 लौह चुम्बकत्व

11.7.1 विपरीत फेरोचुम्बकत्व

11.7.2 फेरीचुम्बकत्व

11.8 सारांश

11.9 शब्दावली

11.10 संदर्भ ग्रन्थ

11.11 बोध प्रश्नों के उत्तर

11.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

11.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप यह जानने योग्य हो जाएगें कि -

- धुवण घूर्णकता क्या होती है?
- विशिष्ट घूर्णन को कैसे ज्ञात किया जाता है?

- मोसोट्टी क्लॉसियस समीकरण का क्या महत्व है ?
- चुम्बकीय सुग्राहिता व पारगम्यता किस प्रकार से एक दूसरे से सम्बन्धित है?
- अनुचुम्बकत्व व प्रतिचुम्बकत्व का क्या सिद्धान्त है ?
- लौह चुम्बकत्व से आप क्या समझते है?

11.1 प्रस्तावना (Introduction)

आप सभी जानते है कि पदार्थो के भौतिक गुण उनमें उपस्थित अणुओं के मध्य कार्यरत अन्तराअणुक बलों पर निर्भर करते है। यदि यह बल असमान हो तो पदार्थ की भौतिक अवस्था श्यानता पृष्ठ तनाव, विधुत गुण, स्पेक्ट्रम आदि प्रभावित होते है। इन गुणों का अध्ययन करने से हमें पदार्थो की आन्तरिक संरचना का अध्ययन करने में मदद मिलती है।

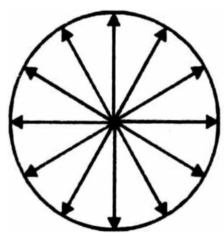
इस इकाई में आप पदार्थो के विभिन्न भौतिक गुणों का अध्ययन करेगें। पदार्थो के भौतिक गुणों को उनकी प्रकृति के आधार पर मुख्यत निम्न प्रकारों में वर्गीकृत किया जाता है-

योगात्मक भौतिक गुण (additive physical properties), रचनात्मक भौतिक गुण (constitutive physical properties)तथा योगात्मक एवं रचनात्मक गुण (additive and constitutive physical properties) इस इकाई में आप अणुओं की संरचना का अध्ययन उनके कुछ भौतिक गुणों के आधार पर करेगें। इस इकाई मे आप पदार्थो के चुम्बकीय गुणों का भी अध्ययन करेगें।

11.2 घ्रुवण घ्रुर्णकता (Optical Activity)

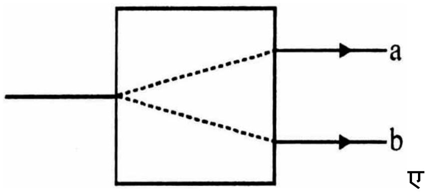
परिभाषा- जब ध्रुवित प्रकाश किरण को कुछ कार्बनिक यौगिक के विलयनों से गुजारा जाता है तो ये यौगिक ध्रुवित प्रकाश किरण को एक विशेष दिशा में निश्चित कोण से घुमा देते है। इस क्रिया को ध्रुवण घ्रुर्णकता (Optical Activity) कहते है।

चित्र 11.1 मे दिखाया गया है कि एक साधारण प्रकाश किरण हर सम्भावित दिशा में कम्पन करती है।



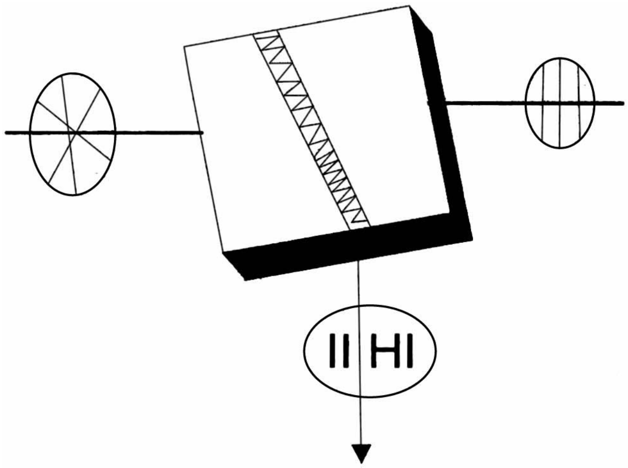
चित्र 11.1 साधारण प्रकाश किरण

एक प्रकाश किरण को किसी क्रिस्टल जैसे कैल्शियम कार्बोनेट या आइसलैडस्पार से गुजारे और फिर दो भागों में विभाजित करे तो उसे द्विअपवर्तन (double refraction) कहते है। चित्र 11.2 मे विभाजन से प्राप्त दोनों प्रकाश किरणों (a तथा b) को दिखाया गया है। इन दोनो के गमन की दिशा एक दूसरे के लम्बवत है। अत: जिस प्रकाश किरण में तरंग गति एक ही तल में होती है उसे **समतल ध्रुवित (plane polarized)** कहते है।



चित्र 11.2 कैल्शियम कार्बोनेट क्रिस्टल द्वारा द्विअपवर्तन

निकोल प्रिज्म की सहायता से एक सामान्य प्रकाश किरण को समतल ध्रुवित प्रकाश किरण में परिवर्तित किया जा सकता है। निकोल प्रिज्म को सर्वप्रथम 1828 में विलियम निकोल (William Nicol) ने बनाया था। इसमें आइसलैंड़ स्पार के दो क्रिस्टलो को विशेष प्रकार से काट कर आपस में जोड़ा जाता है।



चित्र 11.3 निकोल प्रिज्म द्वारा ध्रुवित प्रकाश किरण प्राप्त करना

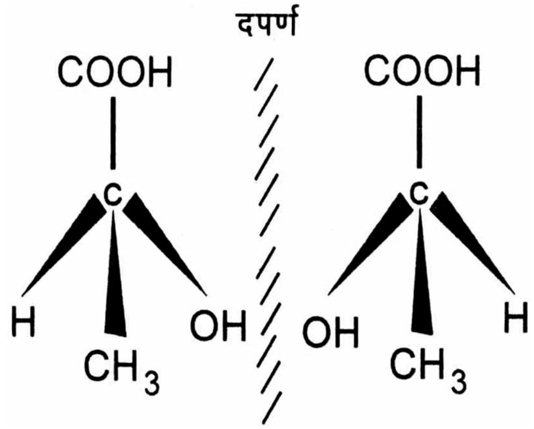
एक साधारण प्रकाश किरण बांयी ओर से क्रिस्टल में आपतित होती है जो द्विअपवर्तन से किरण a तथा b में विघटित होती है। यहाँ तरंग a दोनों ही क्रिस्टलो में प्रवेश करती है जबकि तरंग b केवल एक ही क्रिस्टल मे प्रवेश करने के बाद अपवर्तित होती है। यह दूसरे क्रिस्टल में प्रवेश नही करती। तरंग a दायी और निकलने पर समतल ध्रुवित प्रकाश किरण के रुप में प्राप्त होती है |

यदि ध्रुवित प्रकाश किरण को कुछ कार्बनिक यौगिको के विलयनों से गुजारा जाए तो यह यौगिक ध्रुवित प्रकाश किरण को एक विशेष दिशा में निश्चित कोण से घुमा देते है। जिन पदार्थो में यह गुण पाया जाता है उन्हे ध्रुवण घूर्णक (**Optically active)** पदार्थ कहते है और इस क्रिया को घ्रुवण घूर्णकता **(Optical activity)** कहते है। जैसे शर्करा ग्लूकोज, आदि।

वे पदार्थ जो ध्रुवित प्रकाश को दांयी ओर धुमा देते है। उन्हें दक्षिण घूणनयुक्त **(Dextro rotatory)** पदार्थ कहते है। इनके नाम से पूर्व d शब्द का उपयोग करते है। वह पदार्थ जो ध्रुवित प्रकाश को बायी ओर धुमा देते है उन्हें वाम पारगम्यता घ्रुमण युक्त **(Leavo rotatory)** कहते हैं उनके नाम से पूर्व L शब्द का प्रयोग करते है और उन्हें वाम घूर्णन युक्त कहते है।

जो प्रकाशिकी समावयवी आपस में एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब होते है उन्हें प्रतिबिम्ब रुप **(enantiomorph)** कहते है। वह प्रकाशिकी समावयवी जो आपस मे एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब नहीं होती है उन्हे अप्रतिबिम्बी त्रिविम समावयती **(diastereo Isomers)** कहते है। (चित्र 11.4)

इनके भौतिक और रासायनिक गुण आपस में असमान होते है तथा ये ध्रुवित प्रकाश को असमान मात्रा तक घूर्णित करते है ।



चित्र 11.4 प्रतिबिम्ब रूप

वह रुप जिनमें सममितता का तल होता है ऐसे पदार्थ ध्रुवण अपूर्णक युक्त होते है । उन रुपों को मेसो रुप (mesomeric) कहते है । वह मिश्रण जिसमें दक्षिण ध्रुवण व वाम घूर्णन दोनो प्रदर्शित होते है उन्हे रेसिमिक मिश्रण(racemic mixture) कहते है ।

किसी प्रकाशिकी समावयवी के घूर्णन कोण निम्न पदों पर निर्भर करता है-

(1) पदार्थ एवं विलायक की प्रकृति

(2) प्रयुक्त प्रकाश का तरंग दैर्ध्य

(3) प्रकाश के गुजरने वाले स्तम्भ की लम्बाई

(4) विलयन का धनत्व

(5) ताप

(6) अन्य प्रकाशिकी समावयवियों की उपस्थिति

11.2.1 विशिष्ट घूर्णन (specific rotation)

जैसा कि आप पहले पढ चुके हैं कि किसी ध्रुवण घूर्णन पदार्थ मे घूर्णन कोण का मान कई कारकों पर निर्भर करता है। इसी कारण से प्रायोगिक घूर्णन कोण के स्थान पर मानक घूर्णन कोण व्यक्त करना ज्यादा आसान होता है । इस मानक मान को ही विशिष्ट घूर्णन (specific) अथवा आणविक घूर्णन कहते है ।

हम यह भी कह सकते है कि किसी पदार्थ की ध्रुवित प्रकाश की घूर्णन की क्षमता ही विशिष्ट घूर्णन होती है । इसको (α) एल्फा द्वारा प्रदर्शित करते है ।

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{R}{\ell d} \quad \text{...(11.1)}$$

जहाँ $[\alpha]_{\lambda}^{t}$ = विशिष्ट घूर्णन

$\lambda =$ प्रयुक्त प्रकाश किरण की तंरग दैर्ध्य

$\ell =$ यौगिक के विलयन के स्तम्भ की लम्बाई

$d =$ विलयन का घनत्व

यदि $d = 1$ ग्राम / से.^{3} तथा $\ell = 1$ डेसीमीटर हो तो

$$\boxed{[\alpha]_\lambda^t = R} \quad \text{.......................(11 .2) होगा ।}$$

अत: उपरोक्त समीकरण 11.2 के अनुसार किसी विलयन का विशिष्ट घूर्णन कोण इसके धनत्व के एक डेसीमीटर विलयन द्वारा ध्रुवित प्रकाश का घूर्णन कोण है । यह किसी पदार्थ का विशिष्ट गुण होता है ।

यदि d= $\frac{c}{100 \text{सै}^3}$ हो तो

समीकरण (11.2) निम्न में परिवर्तित हो जाएगा

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{100R}{\ell C} \quad \text{..........................(11.3)}$$

जहाँ $[\alpha]_\lambda^t =$ आणविक घूर्णन कोण (molecular rotation angle)

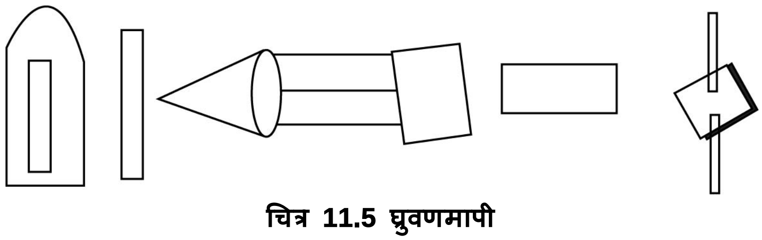
समीकरण (11.1) तथा (11.3) निम्न तरीके से सम्बन्धित है -

$$\boxed{[\alpha_m]_\lambda^t = \frac{m}{100}[\alpha_m]_\lambda^t} \quad \text{..........................(11.4)}$$

जहाँ m यौगिक का अणुभार है ।

11.2.2 विशिष्ट घूर्णन कोण का प्रायौगिक निर्धारण (Experimental determination of specific rotation)

घ्रुवण घूर्णन पदार्थो की ध्रुवण घूर्णकता ज्ञात करने के लिए घ्रुवणमापी की सहायता ली जाती है । ध्रुवणमापी में दो निकोल प्रिज्में होती है (A तथा P) । A प्रिज्म को विश्लेषक (analyser) तथा P प्रिज्म को ध्रुवक (polariser) कहते है । प्रकाश किरण ध्रुवक प्रिज्म पर आपतित है जो ध्रुवित प्रकाश किरण के रुप में निकलकर विश्लेषक प्रिज्म में प्रवेश करती है । इस प्रक्रिया के लिए दोनो प्रिज्म के अक्ष एक दूसरे के समान्तर होने चाहिए । (चित्र 11.5)



चित्र 11.5 घ्रुवणमापी

जिस पदार्थ का विशिष्ट घूर्णन कोण ज्ञात करना है उस पदार्थ की ज्ञात सान्द्रता का विलयन एक नली में भर कर दोनों प्रिज्मों के मध्य रखा जाता है । इसके कारण ध्रुवित प्रकाश किरण एक निश्चित कोण से घूमता है । इस कोण को यौगिक का ध्रुवण पूर्णांक (R) कहते हैं । इसकी सहायता से विशिष्ट पूर्णाक कोण की गणना समीकरण (11.1) के अनुसार कर सकते है । समीकरण 11.1 के अनुसार-

$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{R}{l.d}$ होता है जहां $[\alpha]_{\lambda}^{t}$ ही विशिष्ट घूर्णन कोण है ।

बोध प्रश्न

1 निम्नलिखित बोध प्रश्न में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए_

(अ) कुछ कार्बनिक यौगिक ध्रुवित प्रकाश किरण को निश्चित ....से घुमा देते है |

(ब) प्रकाश किरण को दो भागों में विभाजित होने को...............................कहते है |

(स) दक्षिण घूर्णनयूक्त पदार्थ प्रकाश को.........................ओर घुमा देते है |

(द) दर्पण प्रतिबिंब प्रकाशिकी समावयवी को.......................कहते है |

2 निम्नलिखित में सही (√) अथवा (×) गलत का चिन्ह लगाइए |

(अ) दक्षिण घ्रुवण व वाम घ्रुवण दोनों दिखाने वाले मिश्रण को प्रतिबिंब रूप कहते है | ( )

(ब) विशिष्ट घूर्णन किसी पदार्थ का विशिष्ट रूप होता है | ( )

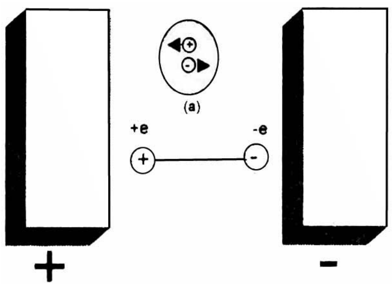
(स) ध्रुव्रणमापी में एक निकोल प्रिज्म होता है | ( )

(द) ध्रुवणमापी में दोनों प्रिज्म का अक्ष एक दूसरे के समान्तर होना चाहिए | ( )

नोट-आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 11.11 मे दिए गए उत्तरों से कर सकते है |

11.3 विद्युत ध्रुवणता (Electrical Polarization)

यदि हम धनावेशित नाभिक एवं ऋण आवेशित इलेक्ट्रॉन युक्त अणु को बाहरी विद्युत क्षेत्र में रखते है तो ऐसा देखा जाता है कि धनावेशित नाभिक ऋणात्मक प्लेट की ओर तथा इलेक्ट्रॉन धनावेशित प्लेट की ओर गमन करते है । इस प्रकार एक उदासीन प्रकृति युक्त अणु में विद्युत द्विध्रुव उत्पन्न हो जाते है । बाहरी विद्युत क्षेत्र द्वारा किसी अणु में विद्युत द्विध्रुवों का बनना अणु का विद्युत वियोजन अथवा विद्युत ध्रुवण कहलाता है । (चित्र 11.6) अणु के इस गुण को विद्युत ध्रुवणता (**electrical polarization**)कहते हैं ।



चित्र 11.6 (a) अघ्रु-वित अणु (b,) ध्रुवित अणु

बाहरी विद्युत क्षेत्र हटाने पर अणु अपनी पूर्व अवस्था (विद्युत उदासीनता युक्त) में आ जाता है । इस गुण को प्रेरित ध्रुवणता (**Induced polarisation**) कहते है । इसको μ_i से दर्शाते है । चूंकि μ_i का मान विद्युत क्षेत्र की तीव्रता (F) पर निर्भर करता है अत: हम कह सकते हैं कि -

$\mu \alpha F$ या $\mu_i = \alpha F$ .... (11 .5)

जहाँ $\alpha =$ अणु की ध्रुवणता / विकृतता (polarisability of molecule) अणु में ध्रुवणता अथवा विकृतता की मात्रा असममित अणुओं में अणु की दिशा परिवर्तित होने से होती है । किसी अणु में उत्पन्न ध्रुवणता की मात्रा इकाई सामर्थ्य के विद्युत क्षेत्र द्वारा उत्पन्न प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण से व्यक्त होती है ।

11.3.1 परावैद्युत स्थिरांक (Dielectric constant)

परावैद्युत स्थिरांक को D से प्रदर्शित करते है । यह किसी माध्यम विशेष का गुण है । इसको समीकरण (11.6) द्वारा दर्शा सकते है |

$$D = \frac{C}{C_o} \quad \text{..........} \textbf{(11.6)}$$

जहाँ C = दो प्लेटो से निर्मित संघनित्र की क्षमता

C = धातु प्लेटो को समान शर्तों पर निर्वात में रख कर बने संघनित्र की क्षमता संघनित्र कीं क्षमता का प्रायोगिक निर्धारण करने के लिए प्रत्यावर्ती धारा युक्त विद्युत क्षेत्र को प्रयुक्त करते है जिसमें 10^6 से 10^7 कम्पन्न प्रति सैकण्ड की धारा प्रवाहित होती है ।

11.3.2 मोसोट्टी क्लॉसियस समीकरण (Mosotti Clausius equation)

1850 में मोसोट्टी द्वारा तथा 1879 में क्लॉसियस द्वारा परावैधुत स्थिरांक D तथा अणु में उत्पन्न ध्रुवणता α के मध्य सम्बन्ध व्युत्पन्न किया गया जिसे मोसोट्टी क्लॉसियस समीकरण (Mosotti Clausius equation) कहते है । माना E_o दो विद्युत आवेशित प्लेटो से निर्मित एक समांगी विद्युत क्षेत्र की तीव्रता है । चूकि अणु में उत्पन्न प्रेरित द्विध्रुव लगने वाले विद्युत क्षेत्र के विपरीत दिशा में कार्यरत रहता है अत: विद्युत क्षेत्र की तीव्रता घटकर E रह जाती है । दोनो विद्युत क्षेत्र की तीव्रताएँ आपस में निम्न प्रकार से सम्बन्धित है

$$E_O = E + 4\pi I \quad \text{..........(11.7)}$$

यहाँ I प्रति इकाई आयतन प्रेरित चुम्बकीय द्विध्रुव है ।

$$E_O - E = 4\pi I$$

या $$E = \frac{(E_O - 1)}{E} = 4\pi I \quad \text{या} \quad E(D-1) = 4\pi I \quad \text{..........(11.8)}$$

जहाँ $D = \frac{E_O}{E}$ या परावैद्युत स्थिरांक? है ।

बाहरी क्षेत्रों की उपस्थिति में विद्युत तीव्रता F को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त करते हैं।

$$F = E_O + \frac{4}{3}\pi I - 4\pi I \quad \text{..........(11.9)}$$

समीकरण (11.7) को (11.9) में उपयोग में लाने से

$$F = E + 4\pi I + \frac{4}{3}\pi I - 4\pi I$$

या $F = E + \frac{4}{3}\pi I$ ....(11.10)

समीकरण (11.8) को (11.10) से रखने पर

$$F = E + \frac{E(D-1)}{3}$$

या $F = E + \frac{ED}{3} - \frac{E}{3}$

या $F = \frac{2E}{3} + \frac{ED}{3}$ . ...(11.11)

आप सभी जानते है कि

$\mu = \alpha f$ होता है अत:

$\mu = \alpha\left[\frac{E}{3}(2+D)\right]$ ....(11.12)

चूंकि $I = \mu n$ होता है अत:

$I = h\alpha\frac{E}{3}(2-D)$ ....(11.13)

समीकरण (11.13) को (11.8) में रखने से

$$E(D-1) = \frac{4\pi n\alpha E}{3}(2+D)$$

हल करने पर -

$\frac{D-1}{D+2} = \frac{4\pi n\alpha}{3}$ ....(11.14)

मान लीजिये कि दो आवेशित प्लेटों के मध्य उपस्थिति माध्यम का घनत्व d है, अणुभार m इकाई आयतन में उपस्थित अणुओं की संख्या n हो तो

$n = \frac{Nd}{m}$ होगा ....(11.15)

उपरोक्त समीकरण को (11.14) में रखने पर

$\frac{D-1}{D+2}\frac{m}{d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha$ ....(11.16)

यदि उपरोक्त समीकरण को बायीं ओर की राशि को पदार्थ का मोलर ध्रुवण (Pm) कहे तो समीकरण (11.16) निम्न होगा -

$$\boxed{P_m = \frac{D-1m}{D+1d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha}$$ .... (11.17)

इस समीकरण को ही मोसोटी क्लॉसियस (Mosotti - Clausius equation) कहते है ।

क्योकि प्रयुक्त क्षेत्र से प्रायोगिक अणु में इलेक्ट्रॉनों एवं नाभिक के विस्थापन से प्रेरित आदेश आ जाता है इसी कारण से हम मोलर ध्रुवणता (Pm) के स्थान पर विकृत ध्रुवणता (Pi)(distorted polarisation) प्रयुक्त करते है ।

$$P_m = P_i = \frac{4}{3}\pi N\alpha \quad \text{...(11.18)}$$

उपरोक्त समीकरण (11.10) में α ,π तथा N का मान स्थिरांक होता है अत: P_m का मान भी स्थिरांक होता है ।

महत्वपूर्ण बिन्दु - समीकरण (11.18) अध्रुवीय अणुओं के लिये प्रायोगिक तौर पर सिद्ध होता है परन्तु द्विध्रुव युक्त अणुओं के लिऐ (जैसे HCI, NH_3, H_2O) यह समीकरण लागू नही होता है।

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित वाक्यों में कोष्ठक मे से दिए गए सही शब्द चुन कर रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए-

(अ) बाहरी विद्युत क्षेत्र लगाने पर धनावेशित नाभिक..................प्लेट की ओर गमन करता है| (ऋणात्मक / धनात्मक)

(ब) बाहरी विद्युत क्षेत्र हटाने पर अणु का अपनी पूर्व अवस्था में आना ....कहलाता है | (प्रेरित ध्रुवणता / विद्युत ध्रुवणता)

(स) अणु में उत्पन्न प्रेरित द्विध्रुव लगाने वाले विद्युत क्षेत्र के विपरीत दिशा में कार्यरत .... है | (रहता / नहीं रहता)

(द) परावैद्युत स्थिरांक को...................से प्रदर्शित करते है | (D / E)

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग (11.11) में दिए गए उत्तरों से कर सकते है|

11.4 पदार्थो के चुम्बकीय गुण (Magnetic properties of substances)

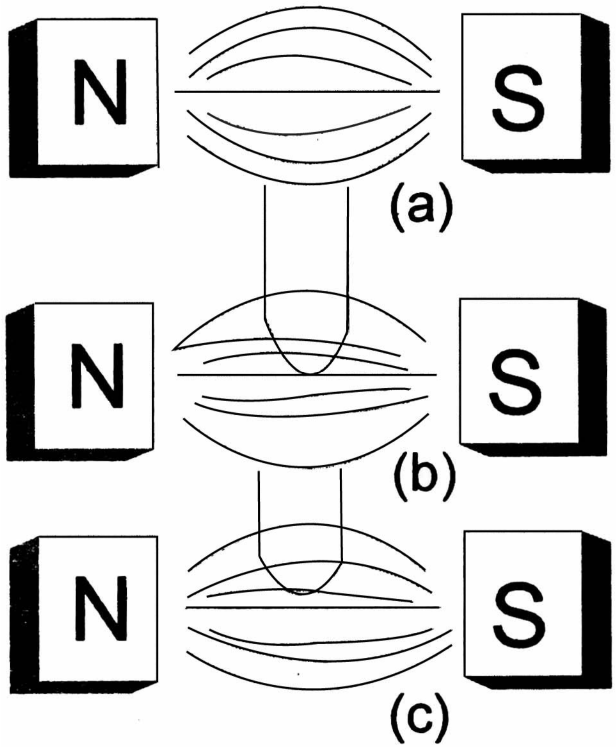
आप सभी को ज्ञात है कि पदार्थो के चुम्बकीय गुण उनके विद्युत गुणों से सम्बन्धित होते है । पदार्थो की आण्विक संरचना की जानकारी उनके चुम्बकीय गुणों से प्राप्त होती है । पदार्थो के चुम्बकीय गुणों को समझाने से पहले आपको निम्न पदों की जानकारी होनी चाहिए ।

11.4.1 चुम्बकीय पारगम्यता (magnetic permeability)

मान लीजिए कि किसी चुम्बक के दो ध्रुवों के मध्य की दूरी d है तथा ध्रुव सामर्थ्य (pole strength) m_1 तथा m_2 है । इन ध्रुवों के मध्य कार्यरत बल f को निम्न सूत्र से बता सकते है |

$$f = \frac{m_1 m_2}{\mu\alpha^2} \quad \text{...(11.19)}$$

जहाँ $\mu =$ चुम्बकीय पारगम्यता है । यह माध्यम विशेष का गुण होता है जो यह व्यक्त करता है कि निर्वात (vacuum) के सापेक्ष उस वस्तु में से चुम्बकीय बल रेखाओं के गुजरने की कितनी क्षमता रखता है । निर्वात में इस क्षमता को इकाई ($\mu = 1$) मान कर प्रायोगिक माध्यम की क्षमता की जानकारी प्राप्त की जा सकती है । यदि $\mu > 1$ होती है तो पदार्थ अनुचुम्बकीय (paramagnetic) कहलाता है और यदि $\mu < 1$ होती है तो पदार्थ प्रतिचुम्बकीय (diamagnetic) कहलाता है ।



चित्र 11.7 चुम्बकीय क्षेत्र में उपस्थित प्रतिचुम्बकीय एवं अनुचुम्बकीय पदार्थ

उपरोक्त चित्रों में देख कर हम कह सकते है कि अनुचुम्बकीय पदार्थो में निर्वात की तुलना में ज्यादा चुम्बकीय बल रेखाएँ गुजरती है । यदि यह संख्या बढ़ कर 10^3 तक हो जाएँ तो पदार्थ की उस प्रकृति को लौह चुम्बकीय (ferro magnetic) कहते है इसके विपरीत चुम्बकीय बल रेखाओं के प्रतिकर्षण के कारण प्रतिचुम्बकीय पदार्थो में से कम बल रेखाएँ गुजरती है ।

11.4.2 विभिन्न प्रकार की सुग्राहिता (different types of susptibility)

(a) चुम्बकीय सुग्राहिता (magnetic susptibility)

माना कि H तीव्रता युक्त बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र में किसी वस्तु को रखने में उसमें उत्पन्न चुम्बकत्व की तीव्रता I है तो यह पद आपस में एक दूसरे के समानुपाती होते है । अर्थात

$I \alpha H$ या I= KH ....(11.20)

K समानुपाती स्थिरांक है और इसे माध्यम की चुम्बकीय सुग्राहिता कहते है ।

(b) आयतन चुम्बकीय सुग्राहिता (volume magnetic susptibility)

यह चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता एंव चुम्बकीय क्षेत्र के बल का अनुपात होता है ।

(c) द्रव्यमान चुम्बकीय सुग्राहिता (mass magnetic susptibility)

इसे $X = \frac{K}{d_i}$ द्वारा व्यक्त करते है । यहाँ d वस्तु के धनत्व को व्यक्त करता है । k आयतन चुम्बकीय सुग्राहिता को व्यक्त करता है ।

(d) मोलर चुम्बकीय सुग्राहिता (molar magnetic susptibility)

प्रति ग्राम मोल चुम्बकीय सुग्राहिता को ही मोलर चुम्बकीय सुग्राहिता कहते हैं ।

11.4.3 चुम्बकीय सुग्राहिता एवं चुम्बकीय पारगम्यता के मध्य सम्बन्ध (Relation between magnetic susptibility and permeability)

आप चुम्बकीय सुग्राहिता व चुम्बकीय पारगम्यता के बारे में पहले पढ़ चुके है । माना किH बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र है और I चुम्बकीय क्षेत्र की तीव्रता है तथा, चुम्बकीय बल रेखाओं का धनत्व B है तो यह निम्न प्रकार से सम्बन्धित है

$B + H + 4\pi I$ ....(11.20a)

उपरोक्त समीकरण को गाउस प्रमेय भी कहते है (Gauss law) or (Gass-Theorem)

$$\frac{B}{H} = \frac{H}{H} + \frac{4\pi I}{H}$$

या $\mu = 1 + 4\pi k$ ....(11.21)

जहाँ $\mu = \frac{B}{H} =$ चुम्बकीय पारगम्यता तथा $K = \frac{I}{H}$ चुम्बकीय सुग्राहिता

चूकि हम जानते है कि $X = \frac{k}{d}$ होता है जहाँ $X =$ द्रव्यमान चुम्बकीय प्रवृत्ति कहलाती है ।

अर्थात $K = Xd$ ....(11.22)

समीकरण (11.22) को (11.21) में प्रयोग में लाने पर

$\mu = 1 + 4\pi Xd$ और $\boxed{X = \frac{\mu - 1}{4\pi d}}$ ....(11.23)

बोध प्रश्न

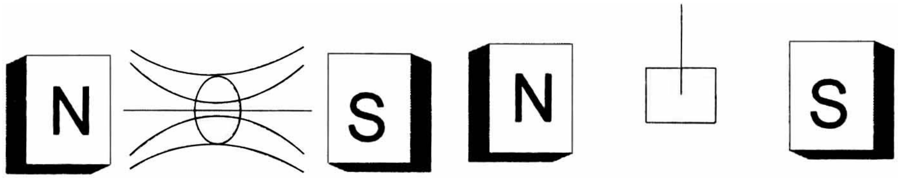
4. निम्नलिखित खण्ड A व B का सही मिलान कीजिए ।

खण्ड A	खण्ड B
(अ) $\mu > 1$	(i) चुम्बकीय सुग्राहिता
(ब) I / H	(ii) H
(स) I	(iii) अनुचुम्बकीय पदार्थ
(द) B	(iv) $H + 4\pi I$

नोट: आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 11.11 में दिए गए उत्तरों से कर सकते है।

11.5 अनुचुम्बकीय पदार्थ (Paramagnetic substance)

वह पदार्थ जो चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर चुम्बकीय बल रेखाओं को अपने में से शून्य की तुलना में अधिक गुजरने दे ($\mu > 1$) अर्थात जो चुम्बकीय बल रेखाओं को अपनी ओर आकर्षित करते हे वह अनुचुम्बकीय पदार्थ कहलाते है। पदार्थो के इस गुण को अनुचुम्बकत्व (paramagnetism)कहते है |



चित्र 11.8 अनुचुम्बकीय पदार्थ

ऐसे पदार्थो की छड मुक्त अवस्था में दो चुम्बकीय ध्रुवों के बीच लटकाने पर व्यवस्थित होने का प्रयास करती है । इन पदार्थो में निम्न विशेषताएँ पाई जाती हैं-

(1) इस पदार्थो की चुम्बकीय प्रकृति का मान धनात्मक तो होता है परन्तु वह बहुत छोटा होता है । चुम्बकीय प्रवृति का बढता मान बढ़ते चुम्बकत्व को प्रदर्शित करता है ।

(2) यदि यह पदार्थ बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर ज्यादा चुम्बकीय रेखाओं को अपनी ओर खीचते है तो अनुचुम्बकत्व उतना ही ज्यादा होता है ।

(3) इनकी चुम्बकीय प्रवृत्ति परम ताप के व्युत्क्रमानुपाती होती है जो कि क्यूरी के नियम का पालन करती है। अनुचुम्बकीय पदार्थो के उदाहरण-मैंगनीज, प्लेटिनम, एल्युमिनियम, आक्सीजन आदि।

11.5.1 अनुचुम्बकत्व का सिद्धान्त (Theory of paramagnetism)

किसी भी पदार्थ मे अनुचुम्बकत्व का गुण उसके नाभिक के चारो ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के चुम्बकीय व्यवहार के कारण पाया जाता है। इन इलेक्ट्रॉनों की कक्षीय गति एक वृत्ताकार कुण्डली में बहती धारा के समान होती है और यह कक्षीय गति कुण्डली के लम्बवत चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न करती है । इसके कारण उत्पन्न चुम्बकीय आधूर्ण (magnetic moment) निम्न होगा-

$$\mu_m = iA \qquad \text{.......} \quad (11.24)$$

जहाँ $\mu_m =$ चुम्बकीय आधूर्ण

$i =$ धारा की तीव्रता

A कुण्डली का क्षेत्रफल

यदि यह धारा m द्रव्यमान जिसका आवेश e हो और δ वेग युक्त इलेक्ट्रॉन के कारण हो तो -

$$i = \frac{-e\delta}{2\pi r} \text{ होगा} \qquad \text{.......} (11.25)$$

उपरोक्त समीकरण को (11.24) में रखने पर

$$\mu_m = iA = \frac{-e\delta}{2\pi n}.\pi r^2 = \frac{-e\delta}{2} \quad \text{......(11.26)}$$

(जहाँ $A = \pi r^2$ कुण्डली का क्षेत्रफल है)

अनुचुम्बकत्व का सिद्धान्त 1905 में लेगीविन (Langevin) ने दिया था । इनके अनुसार प्रत्येक परमाणु अथवा अणु एक छोटे छड़ चुम्बक के समान है । इसका चुम्बकीय आघूर्ण या तो इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति के कारण होता है अथवा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की चक्रण गति के कारण होता है । स्थायी चुम्बकीय आधूर्ण के कारण मोलर चुम्बकीय सुग्राहिता निम्न सूत्र से व्यक्त होती है

$$X_m{}^p = \frac{N\mu^2{}_m}{3KT} = \frac{C}{T} \quad \text{......(11.27)}$$

आप सभी जानते हैं कि हर पदार्थ में चुम्बकीय गुण पाया जाता है इसीलिए अनुचुम्बकीय गुण की थोड़ी मात्रा ही प्रतिचुम्बकीय गुण व्यक्त करने में प्रयुक्त होती है । अत: इन तंत्रों में मोलर चुम्बकीय सुग्राहिता को अधिक सुग्राही प्रकार से निम्न रूप में व्यक्त करते है -

$$X_m{}^p = \frac{N\mu^2{}_m}{3KT} + N\alpha m$$

य $X_m{}^p = N\left[\frac{\mu^2{}_m}{3KT} + \alpha m\right]$ ......(11.28)

जहाँ $\alpha_m =$ तंत्र की चुम्बकीय ध्रुवणता है ।

इलेक्ट्रॉन की चक्रण गति के कारण उनका चुम्बकीय आधूर्ण निम्न होता है -

$$\mu s = g\mu_b\left[s(s+1)\right]^{1/2} + g\mu b[s(s+1)\Big]^{1/2}$$

$$\mu_s = g\mu_b\left[s(s+1)\right]^{1/2}$$

उपरोक्त समीकरण में g एक गुणांक है । यदि किसी तंत्र में एक से ज्यादा इलेक्ट्रॉन हो तो प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के चक्रण का सदिश योग किया जाता है -

$$\mu s = g\mu_b\left[s(s+1)\right]^{1/2} + g\mu_b[s(s+1)\Big]^{1/2}$$

अतः $\mu_s = 2\mu_b\left[s(s+1)\right]1/2$ ......(11.29)

N अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के लिए $s = \frac{n}{2}$ होगा ।

s का मान समीकरण 11.29 में रखने पर

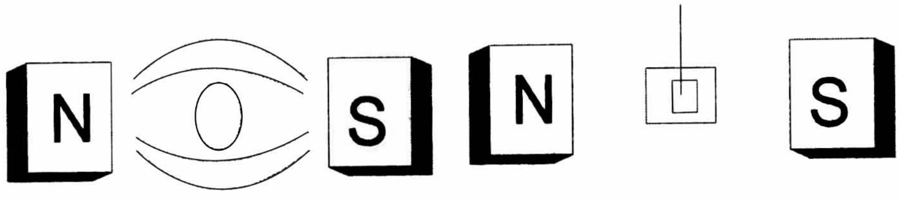
$$\mu_s = 2\mu_b\left[\frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}+1\right)\right]^{1/2}$$

या $\mu_s = \mu_b\left[n(n+1)\right]^{1/2}$ ......(11.30)

उपरोक्त समीकरण (11.30) से अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों (n) की संख्या ज्ञात कर सकते है ।

11.6 प्रतिचुम्बकत्व (Diamagnetism)

यदि पदार्थो को चुम्बकीय क्षेत्र में रखने पर उस क्षेत्र की तीव्रता निर्वात (vacuum) की तुलना में कम हो जाती है ($\mu < 1$)तो ऐसे पदार्थो को प्रति चुम्बकीय पदार्थ कहते है (diamagnetic substance) तथा इस गुण को प्रतिचुम्बकीय (diamagnetism) कहते है । जैसा कि आप चित्र (11.9) में देख सकते है कि ऐसे पदार्थ से चुम्बकीय बल रेखाएँ दूर होने लगती है ।



चित्र 11.9 प्रतिचुम्बकीय पदार्थ

यदि ऐसे पदार्थ की एक छड़ को चुम्बकीय क्षेत्र में मुक्त अवस्था में लटकाया जाए तो वह चुम्बकीय क्षेत्र में लम्बवत् दिशा में व्यवस्थित होने लगती है ।

प्रतिचुम्बकत्व गुण युग्मित इलेक्ट्रॉन का गुण होता है और यह प्रत्येक पदार्थ मे होते है अत: प्रतिचुम्बकत्व का गुण प्रत्येक पदार्थ मे पाया जाता है । परन्तु यह प्रदर्शित केवल उन्हीं पदार्थो में होता है जिसमें केवल युग्मित इलेक्ट्रॉन हो क्योकि यदि उनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन भी होगा तो उनमें अनुचुम्बकत्व भी होगा । यहां दोनो गुण प्रतिचुम्बकत्व व अनुचुम्बकत्व दो विपरीत दिशा मे कार्य करने वाले गुण हैं । अनुचुम्बकत्व की तुलना मे प्रतिचुम्बक्त्व सदैव ही बहु त दुर्बल होता है। अत: इस स्थिति में अनुचुम्बकत्व की उपस्थिति में पदार्थ में प्रतिचुम्बकत्व प्रदर्शित नही होगा । प्रतिचुम्बकत्व का गुण ताप व चुम्बकीय क्षेत्र की शक्ति पर निर्भर नही करता है । यह पदार्थ की इकाई आयतन की चुम्बकीय प्रवृत्ति पर निर्भर करता है ।

11.6.1 प्रतिचुम्बकत्व का सिद्धान्त (Theory of diamagnetism)

प्रतिचुम्बकत्व का सिद्धान्त भी लैगविन द्वारा 1905 में दिया गया था । इसको बाद में क्वांटम सिद्धान्त की सहायता से 1932 मे वेनवास्क ने समझाया था ।

इसके अनुसार किसी भी तंत्र में इलेक्ट्रॉनों की कक्षीय गति का पाया जाना प्रतिचुम्बकत्व का कारण है । इनके अनुसार जब किसी प्रतिचुम्बकीय पदार्थ पर चुम्बकीय क्षेत्र लागू किया जाता है तो इसके इलेक्ट्रॉनों की गति परिवर्तित होती है जिससे पदार्थ में चुम्बकीय क्षेत्र पैदा होता है जो बाहरी चुम्बकीय क्षेत्र के विपरीत दिशा में कार्य करता है । इस कारण इन पदार्थो की विशिष्ट एवं आण्विक चुम्बकीय प्रवृत्ति ऋणात्मक होती है इन पदार्थो में निम्न समीकरण होता है-

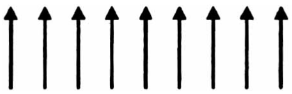
$$X_m = \frac{Ne^2}{6mc^2} \sum r^2 \quad \text{.......(11.31)}$$

उपरोक्त समीकरण में r^2 कक्षीय त्रिज्या का वर्ग माध्य है । समीकरण (11.31) प्रायोगिक तौर पर प्रमाणित हो चुका है ।

11.7 लौह चुम्बकत्व (ferro magnetism)

अनेक अनुचुम्बकीय पदार्थ कम ताप पर एक अन्य अवस्था में संक्रमण करते है जिसमें अधिकांश इलेक्ट्रॉनों के चक्रण समानान्तर हो जाते है और इसके परिणाम स्वरुप अणु में अति चुम्बकत्व उत्पन्न हो जाता है । इसी चुम्बकत्व को ही लौह चुम्बकत्व गुण (ferro magnetism) कहते हैं । पदार्थ का यह गुण अनुचुम्बकीय का ही विस्तृत रुप है । जिन पदार्थो में यह गुण पाया जाता है उन्हे (ferro magnetic) पदार्थ कहते है ।

जब किसी फेरोचुम्बकीय पदार्थ पर चुम्बकीय क्षेत्र H लगाया जाता है तो पडोसी परमाणु एक दूसरे के इलेक्ट्रॉनिक चक्रण को समानान्तरित करते जाते है । इस प्रक्रम को "विनिमय युग्मन"(Exchange coupling) कहते है । इसके बाद यदि इसके चुम्बकीय क्षेत्र H को हटा भी दिया जाए तो इसका चुम्बकीय क्षेत्र नष्ट नहीं होता है । इस प्रकार यह एक स्थायी चुम्बक बन जाता है (चित्र 11.10)



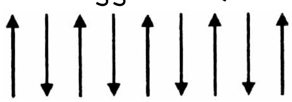
चित्र 11.10

विनिमय युग्मन द्वारा इस प्रकार के पदार्थो में समानान्तरण (parallalism) सुरक्षित हो जाता है । इन पदार्थो को गरम करने पर ताप बढने के साथ विनिमय युग्मों (exchange couples) का अयुग्मन (uncoupling) हो जाता है ओर बढते बढते एक ताप ऐसा होता है जिस पर सारे विनिमय युग्म अयुग्मित हो जाते है । इसके कारण इनका चुम्बकत्व नष्ट हो जाता है अर्थात फेरोचुम्बकीय यौगिक का व्यवहार अनुचुम्बकीय हो जाता है । इस ताप को "क्यूरी ताप" (curie temperature) कहते है।

इन सभी गुणों के अतिरिक्त निम्न प्रकार के चुम्बकीय गुण भी पाए जाते है-

11.7.1 विपरीत फेरोचुम्बकत्व (Anti ferromagnetism)

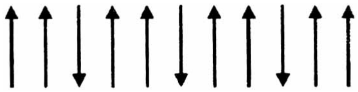
विपरीत फेरोचुम्बकत्व यौगिकों में विनिमय युग्मन (exchange coupling) के पड़ोसी परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों का चक्रण समानान्तरित होने के स्थान पर विपरीत हो जाता है । इस प्रकार के क्रिस्टल का कुल मिलाकर चुम्बकीय आघूर्ण शून्य हो जाता है । जिस ताप यह स्थिति पाई जाती है उसे नील ताप (Neal Temperature) Tn अथवा विपरीत फेरोचुम्बकीय ताप कहते है । इस ताप पर विपरीत समानान्तर विनिमय युग्मन" (anti parallel exchange coupling) एकदम लुप्त हो जाता है ओर इस ताप पर भी यौगिक अनुचुम्बकीय हो जाता है (चित्र 11.11)



चित्र 11.11

11.7.2 फेरीचुम्बकत्व (ferrimagnetism)

यह फेरोचुम्बकत्व व विपरीत फेरोचुम्बकत्व के बीच का वह प्रभाव होता है जिसमें विपरीत आधूर्ण एक दूसरे को कुछ सीमा तक तो नष्ट करते है परन्तु पूर्ण रुप से नही करते चित्र (11.12) कुल मिलाकर इनका चुम्बकीय आघूर्ण होता है।



चित्र 11.12

किसी भी पदार्थ में फेरोचुम्बकत्व होने के लिए अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के अतिरिक्त निम्न शर्तों होना चाहिए

(1) ऊर्जा पट्टियां संकरी होनी चाहिए और परमाणु परस्पर इतनी दूरी पर होने चाहिए कि उनके परमाण्वीय कक्षक परस्पर अतिव्यापन करके आंशिक रुप से सहसंयोजक बन्ध न बना सके अन्यथा इलेक्ट्रॉनों का युग्मन हो जाएगा।

(2) फेरोचुम्बकीय पदार्थो के लिए " एक्सचेन्ज एण्टीग्रल " (exchange integral) का मान धनात्मक होना चाहिए। ऐसा उस स्थिति में होता है जब इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बल इलेक्ट्रॉन नाभिक आकर्षण बल से अधिक हो जाता है । फेरोचुम्बकत्व के लिए तत्व की परमाण्वीय संख्या अधिक होनी चाहिए ।

(3) परमाणु एक दूसरे से बहुत अधिक दूर भी नही होने चाहिए अन्यथा एक्सचेन्ज एण्टीग्रल का मान बहुत कम हो जाएगा और ऊर्जा कम होने से तन्त्र को पर्याप्त स्थायित्व नही मिल पायगा ।

बोध प्रश्न

5. निम्नलिखित रिक्त स्थानों को कोष्ठक में दिए गए सही शब्दों से भरिए

(अ) अनुचुम्बकीय पदार्थो की चुम्बकीय प्रवृत्ति परम ताप के .... होती है । (समानुपाती / व्युत्क्रमानुपाती)

(ब) अनुचुम्बकत्व का सिद्धान्त .... ने दिया था । (लेगीविन / गायस)

(स) प्रति चुम्बकत्व पदार्थो मे.............................. होता है । ($\mu > 1 / \mu < 1$)

(द) प्रति चुम्बकत्व................... इलेक्ट्रॉन का गुण होता है । (युग्मित / अयुग्मित)

6. निम्नलिखित में सही अथवा गलत बताइए-

(अ) लौहचुम्बकत्व में इलेक्ट्रॉन का चक्रण समान्तर होता है । ( )

(ब) नील ताप पर प्रति-चुम्बकत्व पाया जाता है । ( )

(स) फेरोचुम्बकीय पदार्थो के लिए एक्सचेंज एण्टीग्रल का मान ऋणात्मक होता है ।()

(द) क्युरी ताप पर फेरोचुम्बकीय योगिक का व्यवहार अनुचुम्बकीय हो जाता है ।()

नोट :- आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 11.11 में दिए गए उत्तरो से कर सकते है ।

11.8 सारांश (Summary)

- ध्रुवित प्रकाश किरण को कुछ कार्बनिक यौगिको के विलयनों से गुजारने पर ये यौगिक ध्रुवित प्रकाश किरण कोण को विशेष दिशा में निश्चित कोण से धुमा देते है ।
- ध्रुवित प्रकाश किरण को दांयी ओर घूमाने वाले पदार्थ को दक्षिण घूर्णनयुक्त पदार्थ कहते है तथा बांयी ओर घुमाने वाले पदार्थ को वाम घूर्णन युक्त पदार्थ कहते है ।
- एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिम्ब वाले प्रकाशिकी समावयवी को प्रतिबिम्ब रुप कहते है ।

- किसी विलयन का विशिष्ट घूर्णन कोण उसके धनत्व के एक डेसीमीटर विलयन द्वारा ध्रुवित प्रकाश का घूर्णन कोण है ।
- बाहरी विद्युत क्षेत्र द्वारा किसी अणु में विद्युत द्विध्रुवो का बनना विद्युत ध्रुवणता कहलाता है।
- $\mu > 1$ होन पर पदार्थ अनुचुम्बकीय व $\mu < 1$ होने पर पदार्थ प्रतिचुम्बकीय कहलाता है ।
- किसी पदार्थ में अनुचुम्बकत्व का गुण उसके इलेक्ट्रॉनों के चुम्बकीय व्यवहार पर निर्भर करता है|
- प्रतिचुम्बकत्व गुण युग्मित इलेक्ट्रॉन का गुण होता है ।

11.9 शब्दावली (Glossary)

अन्तराअणुक बल (Intermolecular force)	(अणुओं के बीच पाए जाने वाला बल)
पृष्ठ तनाव (surface tension)	(द्रव के ऊपर पृष्ठ पर अन्दर की ओर लगने वाल बल)
एक्सचेंज इण्टीग्रल (Exchange integral)	(दो इलेक्ट्रॉनों के अन्तपरिवर्तन से सम्बन्ध ऊर्जा)
ध्रुवित प्रकाश (Polariged light)	(समान तरंगदैर्ध्य वाली दिशात्मक तरंगें)

11.10 संदर्भ ग्रन्थ (References)

Advanced physical chemistry – Gurdeep Raj

Elements of physical chemistry – Puri,Sharma, Pathania

Advanced physical chemistry – Glasstone

Physical chemistry – Sharma, Bhargava, Verma

भौतिक रसायन – डॉ. पी भागचन्दानी

भौतिक रसायन – डॉ. एस सी बधेल, के.सी.गुप्ता, डॉ. पृथ्वी सिहं

Physical chemistry – Dr. V.K. Goyal, R.L Pitaliya, O.P. verma,R.K. Upadhyay

Text book of physical chemistry – K.L Kapoor

11.11 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test questions)

1.	(अ) कोण	(ब) द्विअपवर्तन	(स) दायी	(द) प्रतिबिम्बरुप
2.	(अ) ×	(ब) √	(स) ×	(द) √
3.	(अ) ऋणात्मक	(ब) प्रेरित ध्रुवणता	(स) रहता	(द) D
4.	(अ) (iii)	(ब) (i)	(स) (ii)	(द) (iv)
5.	(अ) व्युत्क्रमानुपाती	(ब) लेगीविन	(स)	(द) युग्मित
6.	(अ) सही	(ब) गलत	(स) गलत	(द) सही

11.12 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise questions)

1. ध्रुवण घूर्णकता से आप क्या समझते है?
2. विशिष्ट घूर्णन को परिभाषित कीजिए और इसे ज्ञात करने की विधि का वर्णन कीजिए ।
3. संक्षिप्त में टिप्पणी कीजिए-

(a) विद्युत ध्रुवणता (b) परावैद्युत स्थिरांक

4. मोसोट्टी क्लॉसियस समीकरण को व्युत्पन्न कीजिए ।
5. चुम्बकीय पारगम्यता व सुग्राहिता में क्या संबंध है?
6. पदार्थो की चुम्बकीय प्रवृत्ति से आप क्या समझते है?
7. अनुचम्बकीय एवं प्रतिचुम्बकीय पदार्थो में अन्तर स्पष्ट कीजिए ।
8. पदार्थो के चुम्बकीय गुणों पर ताप के प्रभाव को समझाइए

इकाई 12

भौतिक गुण एवं आण्विक सरंचना (भाग-II)

Physical Properties and Molecular Structure Part - II

इकाई की रूपरेखा

12.0 उद्देश्य
12.1 प्रस्तावना
12.2 विद्युत क्षेत्र में द्विध्रुवों का अभिविन्यास
12.2.1 ड़िबाई समीकरण
12.3 द्विध्रुव आघूर्ण
12.3.1 द्विध्रुव आघूर्ण की इकाई
12.3.2 द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण
12.4 प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण
12.5 द्विध्रुव आघूर्ण व आण्विक संरचना
12.6 सारांश
12.7 शब्दावली
12.8 संदर्भ ग्रन्थ
12.9 बोध प्रश्नों के उत्तर
12.10 अभ्यासार्थ प्रश्न

12.0 उद्देश्य (Objective)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात् आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पायेंगें

- द्विध्रुव आघूर्ण व प्रेरित आघूर्ण क्या होता है?
- विद्युत क्षेत्र में द्विध्रुव आघूर्ण का अभिविन्यास किस प्रकार होता है ?
- बाहरी विद्युत क्षेत्र लगने से द्विध्रुव आघूर्ण किस प्रकार प्रभावित होता है?
- द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण किन विधियों द्वारा किया जा सकता है ?
- द्विध्रुव आघूर्ण की सहायता से किसी भी पदार्थ की आण्विक संरचना कैसे ज्ञात की जा सकती है ।

12.1 प्रस्तावना (Introduction)

पिछली इकाई में आप ध्रुवण घूर्णकता के बारे में विस्तृत रुप से अध्ययन कर चुके है । मोसोट्टी क्लौसियस समीकरण द्वारा आप परावैद्युत स्थिरांक तथा विद्युत ध्रुवणता में सम्बंध अध्ययन कर चुके है । इस इकाई में आप प्रेरित ध्रुवणता तथा अभिविन्यास ध्रुवणता के बारे में विस्तृत रुप से अध्ययन' करेंगे । डिबाई ने स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण के औसत घटक की गणना की तथा यह बताया कि यह ताप पर आश्रित होता है । इस इकाई में आप डिबाई समीकरण का अध्ययन करेंगें ।

द्विध्रुव आघूर्ण एक सदिश राशि है तथा बहु परमाण्वीय अणु का द्विध्रुव आघूर्ण उसके समस्त बन्धों के द्विध्रुवीय आपूर्णो का सदिश योग (Vector Sum) है । इस इकाई में आप द्विध्रुव आघूर्ण के निर्धारण की विभिन्न विधियो के बारे मे अध्ययन करेंगें । इस इकाई में यह भी बताया गया है कि आप द्विध्रुव आघूर्ण की सहायता से आण्विक संरचना ज्ञात कर सकते है ।

12.2 विद्युत क्षेत्र में द्विध्रुवो का अभिविन्यास (Orientation of dipoles in and electric field)

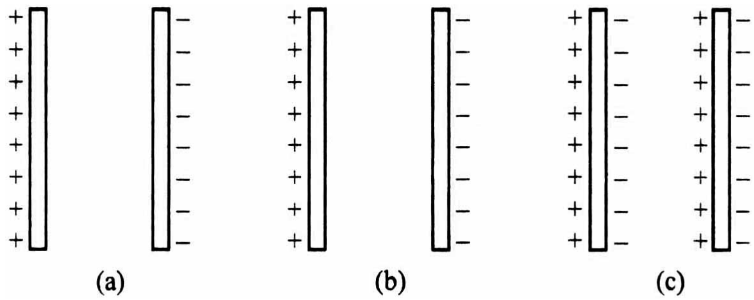
मान लीजिए कि दो चपटी आवेशित धात्विक प्लेटे एक दूसरे के समानान्तर रखी हुई है (चित्र 12.1) यह एक संधारित्र (capacitor) है । इन दोनों प्लेटों के मध्य विद्युत क्षेत्र E स्थिर है ।

मान लीजिए कि इन प्लेटों के लम्बवत् दिशा x है तो $E_X = E$ स्थिरांक होगा ।

$E_X = \frac{-\delta\phi}{\delta X}$ से दोनों प्लेटों के मध्य विभवान्तर $\triangle\phi$ निम्न समीकरण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है-

$$|\triangle\phi| = E_d \quad \text{..(12.1)}$$

d = दोनों प्लेटों के मध्य की दूरी ।



चित्र (12.1) संधारित्र

यदि इन प्लेटों के मध्य किसी अनअपघट्य को रखा जाये तो वह ध्रुवित हो जाता है । इसके कारण निम्न दो प्रभाव पड़ते है -

(1) प्लेटों का विद्युत क्षेत्र डाइइलेक्ट्रिक के स्थायी द्विध्रुवों को इस प्रकार से अभिविन्यासित करता है कि द्विध्रुवों के धनात्मक सिरे ऋणात्मक प्लेट की ओर तथा ऋणात्मक सिरे धनात्मक प्लेट की ओर हो जाऐ । उपरोक्त चित्र (12.1) (b) में अणुओं का अभिविन्यास एकदम नियमित बताया गया है, परन्तु ये अणु इतने ज्यादा व्यवस्थित नहीं होते है । ऊष्मीय अनियमित गति चलती रहने के कारण इन अणुओं का अभिविन्यास अनियमित रहता है ।

(2) चित्र (12.1) (c) में देखने से पता चलता है कि प्लेटों का विद्युत क्षेत्र उन अणुओं में प्रेरित द्विध्रुव μ_{md} उत्पन्न करता है जिसका ऋणात्मक सिरा धनात्मक प्लेट की ओर अभिविन्यासित होता है ।

जिन द्विध्रुवों के अणुओं में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है उनमें प्रथम प्रभाव अभिविन्यास ध्रुवण (Orientation polarization) अनुपस्थित होता है परन्तु द्वितीय प्रभाव प्रेरित

या विकृति ध्रुवण (Induced polarization) or (distorted polarization) हमेशा विद्यमान रहता है ।

स्थायी द्विध्रुव की उपस्थिति के कारण दो आवेशित प्लेटों के मध्य अणु की उपस्थिति से अभिविन्यास ध्रुवणता उत्पन्न होती है । इसे μ_m से व्यक्त करते है और इसकी गणना डिबाई समीकरण से करते है ।

12.2.1 डिबाई समीकरण (Debye equation)

डिबाई ने स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण के औसत घटक की गणना की जिसे ताप पर आश्रित पाया गया । माना कि μ चुम्बकीय द्विध्रुव आघूर्ण युक्त अणु है, E तीव्रता युक्त विद्युत क्षेत्र है, तथा θ कोण पर स्थितिज ऊर्जा U है तो सभी को निम्न समीकरण द्वारा बता सकते है -

$$U = -\mu E\cos\theta \quad \text{.......} \quad (12.2)$$

वोल्टजमेन के वितरण नियम के अनुसार विशेष अभिविन्यास के अणुओं की संख्या निम्न होगी _

$$dN = Ae^{-\mu/KT}.d\omega \quad \text{.......} \quad (12.3)$$

जहाँ A = समानुपाती स्थिरांक

K = वोल्टजमेन स्थिरांक

$d\omega$ = धन कोण है ।

सभी अणुओं की संख्या ज्ञात करने के लिए समीकरण (12.3) को धन कोण शून्य से 360^0 तक समाकलित करते है।

अत: कुल अणुओं की संख्या निम्न होगी -

$$\int_0^{2\pi} Ae^{-\mu/KT}.d\omega \quad \text{.......} \quad (12.4)$$

समीकरण (12.2) को (12.4) में उपयोग करने पर -

$$\int_0^{2\pi} Ae\frac{\mu F\cos\theta}{KT}.d\omega$$

कुल आघूर्ण का मान द्विध्रुव क्षेत्र की तीव्रता की दिशा में निम्न होगा -

$$\int_0^{2\pi} Ae\frac{\mu F\cos\theta}{KT}.\mu\cos\theta d\omega \quad \text{.......} (12.5)$$

उपरोक्त समीकरणों से प्रति अणु औसत द्विध्रुव आघूर्ण निम्न होगा -

$$\bar{m} = \frac{\int_0^{2\pi} Ae\frac{\mu F\cos\theta}{KT}.\mu\cos\theta d\omega}{\int_0^{2\pi} Ae\frac{\mu F\cos\theta}{KT}.d\omega} \quad \text{.......} (12.6)$$

जहाँ $\frac{\mu F}{KT}$ को X रखने तथा $\cos\theta = t$ अथवा $dw = 2\pi dt$ रखने पर -

$$\bar{m} = \frac{\mu\int te^{-Xt}dt}{\int e^{Xt}dt} \quad \text{.......} \quad (12.7)$$

या $$\bar{m} = \mu\left(\frac{e^X + e^{-X}}{e^X - e^{-X}} - \frac{1}{X}\right) = \mu\left(\cosh X - \frac{1}{X}\right)$$

$$= \mu L(X) \quad \text{.......................................(12.8)}$$

उपरोक्त समीकरण में $L(X)$ लैंगाविन (Langevin) द्वारा दिया गया पद है जो गैसीय पदार्थो के अनुचुम्बकत्व को दर्शाता है ।

यदि $X << 1$ है (छोटे क्षेत्रों में) तो

$$L(X) \approx \frac{X}{3} \text{ होता है} \quad \text{... (12.9)}$$

समीकरण (12.9) को (12.8) में रखने पर -

$$\bar{m} = \frac{1}{3}\mu X \quad \text{......................................(12.10)}$$

$$\bar{m} = \frac{1}{3}\mu\frac{\mu E}{KT} = \frac{\mu^2}{3KT}.E$$

$$\bar{m} = \alpha_0.E \quad \text{.. (12.11)}$$

जहाँ $\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3KT} =$ अभिविन्यास की ध्रुवणता है ।

कुल ध्रुवणता को निम्न तरीके से बता सकते है -

$$\alpha = \alpha_D + \alpha_0 = \alpha_D + \frac{\mu^2}{3KT} \quad \text{......................................(12.12)}$$

मोलर ध्रुवणता (P_m) = प्रेरित ध्रुवणता (P_i) + अभिविन्यास ध्रुवणता (P_0)

$$P_m = P_1 + P_0 = \frac{D-1}{D+2}\frac{m}{d}$$

चूंकि $P_m = \frac{D-1}{D+2}\frac{m}{d} = \frac{4\pi\alpha N}{3}$ होता है अत:

$$\boxed{P_m = \frac{D-1}{D+2}\frac{m}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3KT}\right)} \quad \text{................................... (12.13)}$$

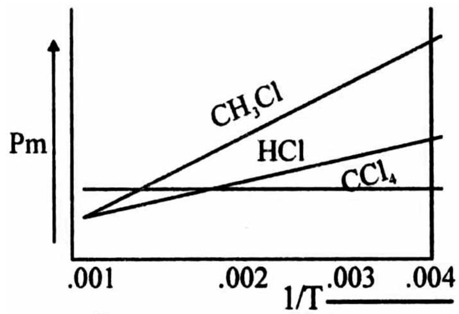
समीकरण (12.12) को उपरोक्त समीकरण में उपयोग में लाने से समीकरण (12.13) प्राप्त होता है । इस समीकरण को डिबाई समीकरण (Debye Equation) कहते है ।

चूंकि $P_m = \frac{4\pi N\alpha_D}{3} = \frac{4}{3}\pi N\left(\frac{\mu^2}{3KT}\right)$

अथवा $P_m = a + \frac{b}{T}$ ....(12.14)

जहाँ $a = \frac{4}{3}\pi N\alpha_D$ तथा $b = \frac{4}{3}\pi N\left(\frac{\mu^2}{3K}\right)$ है ।

उपरोक्त सम्बन्धों के अनुसार P_m तथा T दोनों एक दूसरे के व्युत्क्रमानुपाती होते है चित्र (12.2) ।



चित्र (12.2) P_m तथा 1/T मध्य ग्राफ

चित्र (12.2) P_m तथा 1/ T मध्य ग्राफ

विभिन्न अणुओं जैसे CH_3, CI, CCI_4, HCI में P_m तथा T के मध्य ग्राफ खीचें गऐ । उपरोक्त ग्राफ से प्राप्त सीधी रेखा यह दर्शाती है कि -

ढलान $= \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{K}$ तथा अन्तःखण्ड $= \frac{4}{3} \pi N \alpha_D$ होगा ।

इन दोनों मानों से μ तथा α_D की गणना कर सकते है ।

बोध प्रश्न

1. निम्नलिखित वाक्यों में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए -

   (अ) अणुओं का अभिविन्यास______ गति के कारण अव्यवस्थित रहता है ।

   (ब) द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होने पर______ ध्रुवण अनुपस्थित रहता है ।

   (स) डिबाई के अनुसार, स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण पर _____ आश्रित रहता है ।

   (द) डिबाई समीकरण के अनुसार P_m तथा T एक दूसरे के ______ होते है ।

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 12.9 में दिए गए उत्तरों से कर सकते है ।

12.3 द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole moment)

यदि हम किसी अणु को बाहरी विद्युत क्षेत्र में रखते है तो अणु की विद्युत संरचना प्रभावित होती है । प्रत्येक अणु में धनावेशित नाभिक तथा ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते है । यदि विद्युत ऋणता के अन्तर वाले परमाणुओं के मध्य एक सहसंयोजक बंध विद्यमान हो तो उस सहसंयोजक बंध का इलेक्ट्रॉन युग्म उस परमाणु की ओर अधिक होगा जो अधिक ऋण विद्युती होता है इससे उस परमाणु पर आशिक ऋणावेश आ जाता है और दूसरे परमाणु पर आंशिक धनावेश आ जाता है । ऐसे बंध को ध्रुवित बंध कहते है । यदि उस अणु में केवल ध्रुवित बंध होगा तो वह अणु ही ध्रुवित अणु होगा परन्तु यदि उस अणु में कुछ और भी बंध है तो उन सब बंधों का सदिश योग (Vector sum) यह निर्धारित करेगा कि अणु ध्रुवीय है या अध्रुवीय ।

सभी बंधों के बंध आघूर्ण का मान शून्य होने पर **अणु अध्रुवीय (Non-polar)** तथा उसका कुछ भी मान होने पर अणु **ध्रुवीय (Polar)** अणु कहलाता है ।

A : A अथवा A - A

अध्रुवीय अणु

$A^{+\delta} : B^{-\delta}$ अथवा $A^{+\delta} \rightarrow B^{-\delta}$ ध्रुवीय अणु

उपरोक्त परमाणुओं में जितना अधिक विद्युत ऋणता का अन्तर होता है उतना ही परमाणुओं पर उत्पन्न आवेश बढ़ जाता है । किसी ध्रुवीय अणु में ध्रुवणता के परिणाम को द्विध्रुव आघूर्ण(Dipole moment) द्वारा बताते है । इसको निम्न सूत्र से दर्शा सकते है -

$$\mu = e \times d \qquad \text{.......} \quad (12.15)$$

जहाँ $\mu =$ द्विध्रुव आघूर्ण

$e =$ इलेक्ट्रॉनिक आवेश

$e =$ दोनों ध्रुवों के मध्य की दूरी

जैसे $H - F$ अणु में $H^{+\delta}......f^{-\delta}$ होगा ।

$e = 3.338 \times 10^{-20}$ कूलॉम

$d = 10^{-10}$ m तो

$\mu = e \times d = 3.338 \times 10^{-20} \times 10^{-10} = 3.338 \times 10^{-30}$ कूलॉम मीटर

$\mu = 1D$ डिबाई (Debye) .... (12.16)

द्विध्रुव आघूर्ण एक सदिश राशि है और किसी बहुपरमाण्वीय अणु का द्विध्रुव आघूर्ण उसके समस्त बंधों के द्विध्रुव आपूर्णो का सदिश योग (Vector sum) होता है ।

12.3.1 द्विध्रुव आघूर्ण की इकाई (Unit of dipole moment)

अणु में उपस्थित परमाणुओं पर विद्युत आदेश की मात्रा $e = 4.8 \times 10^{-10} esu$ है, परमाणुओ के मध्य दूरी $= 10^{-8}$ से. मी.

$\mu = e \times d = 4.8 \times 10^{-10} esu$ से. मी.

$\mu = 4.8 \times 10^{-18}$ डिबाई $= 4.8D$

$\mu = 1.03D$ कहलाता है ।

12.3.2 द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण (Determination of dipole moment)

द्विध्रुव आघूर्ण को कई विधियों द्वारा निर्धारित किया जाता है -

(a) वाष्प ताप विधि (Vapour temperature method)

इस विधि में विभिन्न तापों पर डाइ-इलेक्ट्रिक स्थिरांक D तथा वाष्प के घनत्व e का मापन किया जाता है । यदि सामान्य दाब पर पदार्थ विघटित होने वाला हो तो प्रयोगों को कम दाब पर सम्पन्न कराया जाता है । आण्विक ध्रुवण का परिकलन क्लॉसियस मोसोट्टी समीकरण द्वारा किया जाता है । अर्थात्

$$P_m = \left(\frac{D-1}{D+2} \right) . \frac{m}{e} \qquad \text{.......} (12.17)$$

इसके पश्चात् आण्विक ध्रुवण को ताप के विरूद्ध आलेखित किया जाता है ।

समीकरण (12.17) को निम्न तरीके से भी लिखा जा सकता है -

$$P_m = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3KT}\right)$$

या $$P_m = a + \frac{b}{T} \quad ....(12.18)$$

(जहाँ $a = \frac{4\pi N\mu^2}{9KT}$ तथा $b = \frac{4\pi\alpha_D}{3}$

या $$\mu = \sqrt{\frac{9KT}{4\pi N}}\sqrt{b} \quad ....(12.19)$$

(जहाँ K = वोल्टमैन स्थिरांक; N = आवोगाद्रो स्थिरांक)

$$\mu = 0.0128\sqrt{b}\times 10^{-18} e.s.u \quad .... (12.20)$$

डिबाई समीकरण के अनुसार $\frac{1}{T}$ तथा P_m के मध्य रेखाचित्र खींचने पर सीधी रेखा प्राप्त होती है (चित्र 12.2) ।

यदि दो विभिन्न तापों T_1 तथा T_2 पर कुल मोलर ध्रुवणता का मान P_{m_1} तथा P_{m_2} हो तो इनसे निम्न सम्बन्ध प्राप्त होता है -

$$P_{m_1} - P_{m_2} = a + \frac{b}{T_1} = a - \frac{b}{T_2} = b\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = b\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2T_1}\right)$$

या $$b = \frac{\left(P_{m_1} - P_{m_2}\right)T_1T_2}{T_2 - T_1}$$

अत: अणु के द्विध्रुव आघूर्ण μ का मान समीकरण (12.19) या (12.20) की सहायता से ज्ञात कर सकते है ।

(b) अपवर्तनी विधि (Refractivity method)

यदि ध्रुवीय अणुओं पर लगाया जाने वाला विद्युत क्षेत्र दोलन (अस्थिर) करने वाला हो तो डिबाई समीकरण का कोई औचित्य नहीं रह जाता क्योंकि उच्च आवृत्ति पर अणुओं का स्थायी द्विध्रुव उतनी तेजी से अभिविन्यासित नहीं हो पाता जितनी तेजी से लगाया जाने वाला क्षेत्र दोलन करता है।

इस स्थिति में **पराविद्युत श्रान्ति (dielectric relaxation)** विधि को काम में लिया जाता है । यह आवृत्ति परिवर्तन के साथ ध्रुवण (Polarization) तथा विद्युतशीलता (Permitivity) के परिवर्तन पर आधारित है । इससे आण्विक पुन: अभिविन्यास के वेग का निर्धारण होता है । चित्र (12.3) में देखने से पता चलता है कि रेडियो आवृत्ति से लेकर सूक्ष्म तरंग (micro wave) आवृत्ति तक के क्षेत्रों में ही ध्रुवणता के योगदान का कुछ महत्व है । आवृत्ति की उच्च मान होने पर उसमें संशोधन किया जाता है क्योंकि लगाए गए क्षेत्र के परिणामस्वरूप नाभिकों के सापेक्ष अणुओं में तनन (Stretching) एवं बंकन (Bending) द्वारा विकृति उत्पन्न हो जाती है । इसी क्रम में जब विकिरणों की आवृत्ति कम्पन्न या IR आवृत्ति से अधिक हो जाती है तो ध्रुवणता का मान कम हो जाता है और अधिक आवृत्ति पर केवल इलेक्ट्रॉन ही इतने हल्के होते है कि वे लगाए गए क्षेत्र के परिवर्तन के साथ

तेजी से स्थिति बदल सकते है । अत: प्रकाशीय आवृत्ति पर केवल इलेक्ट्रॉनिक ध्रुवणता ही प्रभावी होती है ।

प्रकाशिक आवृत्ति पर आपेक्षिक विद्युतशीलता या डाइइलेक्ट्रिक स्थिरांक (Dδ) का मान आवृत्ति (δ) तथा माध्यम के अपवर्तनांक (refractive index) के मध्य सम्बन्ध को मैक्सवेल सम्बन्ध (Maxwell relationship) द्वारा दर्शा सकते है -

$$D_{(\delta)} = n^2_{(\delta)} \quad \text{.........(12.21)}$$

क्लॉसियस मोसोट्टी समीकरण में D का मान प्रतिस्थापित करने पर -

$$P_m = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\right]\frac{m}{e} = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)V_m \quad \text{.........(12.22)}$$

जहाँ $V_m = \frac{m}{e} =$ मोलर आयतन

उपरोक्त समीकरण (12.22) को लॉरेन्ज-लॉरेन्ज समीकरण (Lorentz-Lorentz equation) कहते है ।

उपरोक्त समीकरण में दाएं दिशा वाला भाग मोलर अपवर्तकता (molar refractivity) दर्शाता है । इस मोलर अपवर्तकता से मोलर ध्रुवणता P_m ज्ञात किया जा सकता है । तत्पश्चात् B तथा पदार्थ के लिए द्विध्रुव आघूर्ण μ का परिकलन निम्न समीकरण से ज्ञात किया जा सकता है-

$$P_m = P_i + \frac{4\pi N}{3}\cdot\frac{\mu^2}{3KT}$$

या $$\mu = 0.0128\sqrt{(P_m - P_i)T} \quad \text{.........(12.23)}$$

जहाँ $P_i =$ विकृत धुवणता है ।

बोध प्रश्न

2. निम्नलिखित वाक्यों में सही (√) व (×) गलत का चिन्ह लगाइए -

(अ) अणु को बाहरी विद्युत क्षेत्र में रखने से उसकी संरचना प्रभावित नहीं होती है। ( )

(ब) बंधों के बंध आघूर्ण का मान शून्य होने पर अणु अध्रुवीय होता है ।( )

(स) परमाणुओं में विद्युत ऋणता का अन्तर होने पर परमाणुओं पर उत्पन्न आवेश बढ़ जाता है । ( )

(द) द्विध्रुव आघूर्ण सदिश राशि नहीं है । ( )

3. निम्नलिखित खण्डों का सही मिलान कीजिए -

खण्ड I	खण्ड II
(अ) μ इकाई	(i) $D_{(\delta)} = n^2_{(\delta)}$
(ब) मैक्सवेल सम्बन्ध	(ii) $P_m = \left(\frac{D-1}{D+2}\right)\frac{m}{e}$
(स) क्लॉसियस मोसोट्टी समीकरण	(iii) सदिश योग

(द) द्विध्रुव आघूर्ण	(iv) डिबाई

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 12.9 में दिए गए उत्तरों से सकते है।

12.4 प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण (Induced dipole moment)

अब तक आप पढ़ चुके है कि यदि शून्य द्विध्रुव आघूर्ण वाले अध्रुवीय अणुओं को किसी बाह्य विद्युत क्षेत्र में रखा जाऐं तो उस अणु के इलेक्ट्रॉन युग्म विचलित हो जाते है और उसमें धनात्मक तथा ऋणात्मक सिरे उत्पन्न हो जाते है । इसे ध्रुवणता (Polarization) कहते है । इस प्रकार की ध्रुवणता से अणु में प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण (induced dipole moment) μ_{ind} उत्पन्न हो जाता है|

यदि किसी अणु का कुछ द्विध्रुव आघूर्ण μ हो तो उसके प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण μ_{ind} का मान उसके स्थायी आघूर्ण μ में जुड़ जाता है । अणु में होने वाला प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण μ_{ind} विद्युत क्षेत्र की तीव्रता E के समानुपाती होता है । अत:

$$\mu_{ind} \propto E$$

अथवा $$\mu_{ind} = \alpha E \quad \text{.. (12.24)}$$

जहाँ $\propto=$ आनुपातिक स्थिरांक है । इसी स्थिरांक को अणु की ध्रुवणता कहते है । α अणु की दिशा का फलन है । द्रव तथा गैसीय अवस्था में अणु बहुत तेजी से घूर्णन करते है अत α को दिशा का औसतन मानते है ।

उदासीन अणु पर लगाया जाने वाला विद्युत क्षेत्र, अणु के विद्युत द्विधुव आघूर्ण μ व अभिविन्यास द्वारा आसानी से ज्ञात किया जा सकता है । पदार्थ में असंख्य अणु होते है जो एक-दूसरे के साथ अन्तर्क्रिया करते है और इसके कारण उनमें प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण (μ_{ind}) उत्पन्न हो जाता है । यह उनके स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण μ में जुड़ जाता है । किसी भी पदार्थ का भाग ध्रुवित या अध्रुवित होगा यह इस पर निर्भर करता है कि उस थोड़े से भाग का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है या नहीं ? जैसे बहुत सारे जल के किसी थोड़े से भाग का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य हो सकता है । क्योंकि उस भाग में अणु अव्यवस्थित रूप से वितरित होते है । अतः उनका कुल द्विध्रुव आघूर्ण शून्य हो जाता है । इसके विपरीत किसी विद्युत अपघट्य के विलयन में किसी आयन के सम्पर्क में आने वाला जल ध्रुवित होता है क्योंकि उस आयन के घेरे में जल के द्विध्रुव इस प्रकार वितरित एवं व्यवस्थित हो जाते है कि उनमें प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण भी जुड़ जाता है ।

क्लॉसियस मोसोट्टी समीकरण के अनुसार __

$$\left(\frac{D-1}{D+2}\right)\frac{m}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N\alpha = P_i$$

जहाँ m = अणु का मोलर द्रव्यमान

e = घनत्व

N = आवोगाद्रो स्थिरांक

P = प्रेरित मोलर ध्रुवण

प्रयोगों से ज्ञात किया गया है कि कोई अणु जैसे O_2, N_2, CO_2 आदि का मोलर ध्रुवण अपेक्षा के अनुरूप ताप पर निर्भर नहीं करता है लेकिन $HCI, CHCI_3, C_6H_5NO_2$ आदि अणुओं का आण्विक

ध्रुवण ताप वृद्धि के साथ घटता है । इसी प्रेक्षण से डिबाई ने निष्कर्ष निकाला कि ऐसे अणुओं में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होता है ।

कुल प्रेरित मोलर ध्रुवणता निम्न योग के बराबर होता है -

$$P_i = P_O + P_e + P_\delta \quad \text{...} \quad (12.25)$$

जहाँ P_i = प्रेरित मोलर ध्रुवण

P_O = अभिविन्यास मोलर ध्रुवण

P_e = इलेक्ट्रॉनिक ध्रुवण

P_δ = कम्पन्न से उत्पन्न ध्रुवण

बोध प्रश्न

4. निम्नलिखित रिक्त स्थानों की पूर्ति कोष्ठक में दिए गए सही शब्दों से कीजिए_

(अ) बाहरी विद्युत क्षेत्र में रखने से अणु के इलेक्ट्रॉन युग्म________होते है| (विचलित / अविचलित)

(ब) प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण विद्युत क्षेत्र की तीव्रता के_______________होते है | (समानुपाती / व्युत्क्रमानुपाती)

(स) प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण का मान स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण के मान में ______ जाता है | (घट / जुड़)

(द) आनुपातिक स्थिरांक को अणु की ___________कहते है | (ध्रुवणता / चालकता)

नोट - आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 12.9 में दिए गए उत्तरों से कर सकते है |

12.5 द्विध्रुव आघूर्ण एवं आण्विक संरचना (Diploe moment and molecular)

द्विध्रुव आघूर्ण की सहायता से मुख्य रूप से अणुओं की संरचना के निर्धारण में मदद मिलती है । मुख्यत: निम्न जानकारी प्राप्त की जा सकती है -

(1) द्विपरमाण्वीय अणुओं के द्विध्रुब आघूर्ण के मान उनके मध्य के सहसंयोजक बंध के बंध आघूर्ण के मान है । बंध आघूर्ण के मान सदिश योग होने के कारण एक दूसरे की सहायता से अन्य बंधों के बंध आघूर्ण मानों को भी ज्ञात किया जा सकता है । जैसे - जल के एक कोणीय अणु में दो $O-H$ बंध होते है । अत: जल का द्विध्रुव आघूर्ण (1.85) दो $O-H$ बंधों के बंध आपूर्णो का सदिश योग है ।

अर्थात

$$\mu_{H2} obs = 2\,\overset{\rightarrow}{\mu}_{OH} = 2\mu_{OH} Cos\frac{\theta}{2}$$

$$Q = 104.5^0 \text{ है तो } = \mu_{H_2{}^0} obs = 1.85 = 2\times\mu_{OH} Cos 52.25 = 2\mu_{OH}\times 0.6129$$

$$\therefore \dot{\mu}_{OH} = \frac{1.85}{2\times 0.6129} = 1.51D$$

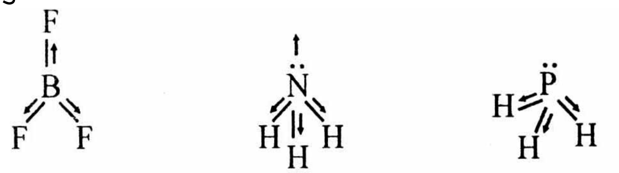
(2) आप अब तक पढ़ चुके है कि द्विपरमाणुक अणुओं में समान परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक बंध होते है । और इन बंधों का बंध आघूर्ण शून्य होता है । अत: यह सब अणु अध्रुवी अणु होते है । जैसे H_2, O_2, N_2, CI_2 आदि ।

इसके विपरीत विषम द्विपरमाणुक अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण अनके बंध आपूर्णो के बराबर होते है । अत: HF, HCI, HBr, HI के बंध आपूर्णो के मान ही इन अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण के मान है ।

(3) जो अणु त्रिविमीय स्थान में सममित रूप से व्यवस्थित होते है उनके द्विध्रुव आपूर्णो के मान शून्य होते है जैसे $BF_3, BCI_3, CCI_4, SnCI_4$ आदि । इसके अतिरिक्त अणु यदि असममित है तो वह अणु ध्रुवीय होगा और उसका कुछ द्विध्रुव आघूर्ण होगा । जैसे CH_3OH का $\mu = 1.17, CH_3CI$ का $\mu = 1.87$ है ।

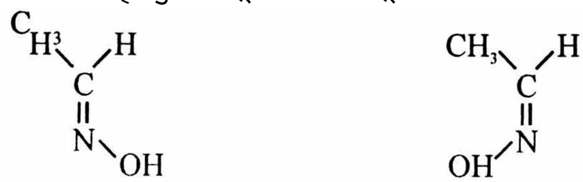
(4) द्विध्रुव आघूर्ण द्वारा हम किसी पदार्थ की आण्विक संरचना के बारे में भी पता लगा सकते है । जैसे CO_2 के द्विध्रुव आघूर्ण के शून्य मान से यह निष्कर्ष निकलता है कि एक रेखीय अणु है. $(O \overset{\leftarrow}{=} C \overset{\rightarrow}{=} O)$ जिसमें विपरीत दिशाओं के बंध आघूर्ण को नष्ट कर देते है । इसी प्रकार जल H_2O का द्विध्रुव आघूर्ण 1.84 D है। यह दर्शाता है कि ये अणु कोणीय है ।

इसी प्रकार BF_3 का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है जबकि NH_3 व PH_3 के द्विध्रुव आघूर्ण के उच्च मान है । यह दर्शाते है कि BF_3 एक त्रिकोणीय समतल अणु है जबकि NH_3 व PH_3 पिरैमिडियम अणु है ।

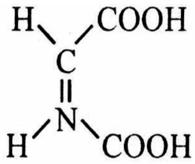


μ = 0 μ = 1.46 D μ = 0.5 D

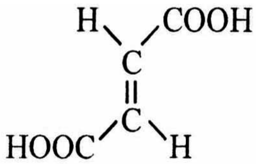
(5) सिस व ट्रान्स तथा सिन व ऐण्टी समावयवियो की पहचान भी द्विध्रुव आघूर्ण के मान द्वारा की जा सकती है । सिस या सिन समावयवियों के द्विध्रुव आपूर्णो के मान उच्च होते है क्योंकि उनमें ध्रुवीय बंध एक ही दिशा में होते है । जबकि ध्रुवीय बंध विपरीत दिशा में होने के कारण ऐण्टी या ट्रान्स समावयवियों के द्विध्रुव आघूर्ण के मान शून्य होते है।



सिन ऐसीटेलडॉक्सिम μ ≠ 0 ऐण्टी ऐसीटेलडॉक्सिम μ = 0



सिस समावयवी
मेलेइक अम्ल
$\mu \neq 0$



ट्रान्स समावयवी
फ्यूमेरिक अम्ल
$\mu = 0$

(6) पदार्थ के द्विध्रुव आघूर्ण की सहायता से अणु में प्रतिशत आयनिक लक्षण भी ज्ञात किया जा सकता है । जैसे

$$\frac{\mu \text{ प्रेक्षित}}{\mu \text{ परिकलित}} \times 100 \qquad \text{...(12.26)}$$

$$\text{या \% आयनिक लक्षण } = \frac{\mu obs}{\mu cal} \times 100$$

जहाँ $\mu cal = e \times r$ और $e =$ आवेश तथा $r =$ अन्तरनाभिकीय दूरी है ।

बोध प्रश्न

5. प्रश्न निम्नलिखित वाक्यों में सही या गलत का निर्धारण कीजिए -
   (अ) द्विपरमाण्वीय अणुओं में द्विधुव आघूर्ण का मान उनके मध्य के सहसंयोजक बंधे के बंध आघूर्ण का मान होते है । ( )
   (ब) O_2, H_2, CI_2, N_2 आदि अणु ध्रुवी अणु होते हैं । ( )
   (स) त्रिविमीय स्थान में सममित रूप से व्यवस्थित अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण का मान शून्य होता है । ( )
   (द) सिस समावयवियों में द्विध्रुव आघूर्ण के मान शून्य होते है । ( )

6. निम्नलिखित खण्डों का सही मिलान कीजिए -

खण्ड I	खण्ड II
(अ) CO_2	(i) $e \times r$
(ब) NH_3	(ii) $\mu = 0$
(स) μcal	(iii) $\mu \neq 0$
(द) इकाई	(iv) डिबाई

नोट : आप अपने उत्तरों का मिलान इकाई के भाग 12.9 में दिए गए उत्तरों से कर सकते है ।

12.6 सारांश (Summary)

- स्थायी द्विध्रुव की उपस्थिति के कारण दो आवेशित प्लेटों के मध्य अणु की उपस्थिति से अभिविन्यास ध्रुवणता हो जाती है ।
- डिबाई ने बताया कि द्विध्रुव आघूर्ण ताप पर आश्रित होता है ।
- अणु को बाहरी विद्युत क्षेत्र में रखने से उसकी विद्युत संरचना प्रभावित होती है ।

- अणु में उपस्थित सभी बंधों का सदिश योग यह निर्धारित करता है कि अणु अध्रुवीय है या ध्रुवीय।
- परमाणुओं में अधिक विद्युत ऋणता का अन्तर होने पर उन परमाणुओं पर उत्पन्न आवेश बढ़ जायेगा ।
- वाष्प तथा ताप विधि द्वारा विभिन्न तापों पर डाइ-इलेक्ट्रिक स्थिरांक D तथा वाष्प के घनत्व e को ज्ञात किया जाता है ।
- अपवर्तनी विधि में आवृत्ति परिवर्तन के साथ ध्रुवण तथा विद्युतशीलता परिवर्तन को भी ध्यान में रखा जाता है ।
- जो अणु त्रिविमीय स्थान में सममित रूप में व्यवस्थित होते है उनके द्विधुव आघूर्ण का मान शून्य होता है।
- पदार्थ में प्रतिशत आयनिक लक्षण भी द्विध्रुव आघूर्ण की सहायता से ज्ञात किया जा सकता है।

12.7 शब्दावली (Glossary)

अभिविन्यासित Orientation	(त्रिविमीय संरचना)
द्विपरमाण्वीय अणु Diatomic	(दो परमाणु वाला अणु जैसे HCl)
अनअपघट्य Nonelectrolyte	(वह जिसका विद्युत अपघटन न हो)
विद्युत ऋणता Electro negativity	(इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर खींचने की क्षमता)

12.8 संदर्भ ग्रन्थ (Reference)

1	Advanced Physical Chemistry	–	Gurdeep Raj
2	Elements of Physical Chemistry	–	Puri, Sharma, Pathania
3	Advanced Physical Chemistry	–	Glasstone
4	Physical Chemistry	–	Sharma, Bhargava, Verma, R.K. Upadhyay
5	भौतिक रसायन	–	डॉ. पी. भागचन्दानी
6	भौतिक रसायन	–	डॉ. एस. सी. बघेल, के. सी. गुप्ता, डी. पृथ्वी सिंह
7	Test book of Physical Chemistry	–	K.L. Kaooor.

12.9 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test question)

1.	(अ) ऊष्मीय अनियमित	(ब) अभिविन्यास	(स) ताप	(द) व्युत्क्रमानुपाती
2.	(अ) ×	(ब) √	(स) √	(द) ×
3.	(अ) (iv)	(ब) (i)	(स) (ii)	(द) (iii)
4.	(अ) विचलित	(ब) समानुपाती	(स) जुड़	(द) ध्रुवणता
5.	(अ) सही	(ब) गलत	(स) सही	(द) गलत
6.	(अ) (ii)	(ब) (iii)	(स) (i)	(द) (iv)

12.10 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1 डिबाई समीकरण को व्युत्पन्न कीजिए ।

2 प्रेरित विद्युत आघूर्ण क्या है? द्विध्रुव आघूर्ण से यह किस प्रकार सम्बन्धित है?

3 किसी भी अणु की संरचना के निर्धारण में द्विध्रुव आघूर्ण किस प्रकार उपयोगी है, यह समझाइए।

4 निम्न की व्याख्या कीजिए

(अ) BF_3 का चुम्बकीय आघूर्ण शून्य होता है, जबकि NH_3 का नहीं ।

(ब) CO_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है जबकि SO_2 का नहीं ।

(स) विषम समावयवियों का चुम्बकीय आघूर्ण शून्य होता है, जबकि समपक्ष समाववयवी का उच्च होता है ।

(द) NH_3 व NF_3 के द्विधुव आपूर्णो के मानों में अन्तर का कारण स्पष्ट कीजिए ।

5 वाष्प ताप विधि का विस्तृत रूप से वर्णन कीजिए ।

6 विद्युत क्षेत्रों की उपस्थिति में द्विध्रुव आघूर्ण का किस प्रकार अभिविन्यास होता है समझाइए ।

7 द्विध्रुव आघूर्ण की सहायता से किसी भी पदार्थ का प्रतिशत आयनिक लक्षण कैसे ज्ञात किया जा सकता है ।

8 अपवर्तनी विधि को समझाइए ।

इकाई 13

विलयन, तनु विलयन तथा अणुसंख्य गुण (भाग- I)

Solutions,Dilute Solutions and colligative properties (Part- I)

इकाई की रूपरेखा

13.0 उद्देश्य

13.1 प्रस्तावना

13.2 आदर्श तथा अनादर्श विलयन

13.2.1 आदर्श विलय

13.2.1 अनादर्श विलय

13.3 विलयन की सान्द्रता दर्शाने की विधियाँ

13.4 सक्रियता एवं सक्रियता गुणांक

13.5 तनु विलयन

13.6 अणुसंख्य गुण

13.7 राउल्ट का नियम

13.8 वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन

13.9 गुणभार निर्धारण

13.10 सारांश

13.11 शब्दावली

13.12 संदर्भ ग्रंथ

13.13 बोध प्रश्नों के उत्तर

13.14 अभ्यासार्थ प्रश्न

13.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप निम्न बिन्दुओं को समझ सकते है -

- आदर्श तथा अनादर्श विलयन क्या होते है व उनके बीच क्या भिन्नता है?
- विलयन की सान्द्रता को किस रूप में व्यक्त कर सकते है ?
- सक्रियता एवं सक्रियता गुणांक क्या है?
- तनु विलयन व अणुसंख्य गुणधर्म क्या होते है?
- राउल्ट का नियम क्या है ?
- वाष्पदाब का आपेक्षित अवनमन व वाष्पदाब अवनमन से मोलर द्रव्यमान का निर्धारण कैसे करते है?

13.1 प्रस्तावना (Introduction)

इस अध्याय में हम विलयन व उनके अणुसंख्य गुणधर्मो के बारे में अध्ययन करेंगें । विलयन किन्हीं दो या अधिक यौगिकों का एक समांगी मिश्रण होता है अधिक मात्रा वाले अवयव विलायक और अन्य अवयव जो कम मात्रा में होते है विलेय कहलाते है इस अध्याय में हम उन्हीं विलयनों की चर्चा करेंगें जो द्रव होते है । इसके पश्चात विलेय व विलायक की मात्रा के आधार पर विलयन की सान्द्रता को व्यक्त करने वाले मात्रक के बारे में हम अध्ययन करेंगे । विलयन में उपस्थित विलेय और विलायक की मात्रा पर निर्भर अणुसंख्य गुणधर्म जैसे वाष्पदाब, परासरण दाब, क्वथनांक उन्नयन, हिमांक अवनमन व इनके द्वारा विलेय के मोलर द्रव्यमान के बारे में पढ़ेगे इसके अन्तर्गत इन सभी अणुसंख्य गुणधर्म व राउल्ट नियम के मध्य सम्बन्ध को भी समझेंगे ।

13.2 आदर्श तथा अनादर्श विलयन (Ideal and Non Ideal Solutions)

13.2.1 आदर्श विलयन (Ideal Solutions)

विलेय पदार्थ को किसी विलायक में मिलाने पर प्राप्त पूर्णत: विलयशील समांगी विलयन आदर्श विलयन कहलाते है, जिसमें निम्नलिखित विशेषताएं पाई जाती है :-

(i) आदर्श विलयन को बनाते समय न तो ऊष्मा का उत्सर्जन होता है व न ही अवशोषण अत:

$$\Delta H_{\text{मिश्रण}} = 0$$

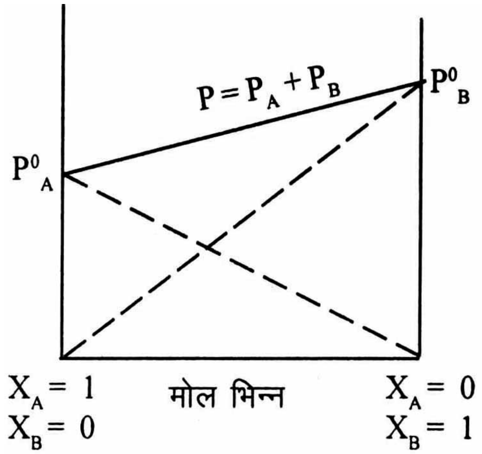
(ii) आदर्श विलयन का आयतन विलेय व विलायक के आयतन के योग के बराबर होता है अत:

$$\Delta H_{\text{मिश्रण}} = 0$$

(iii) आदर्श विलयन सान्द्रता की सभी सीमाओं पर राउल्ट के नियम का पूरी तरह से पालन करते है|

(iv) आदर्श विलयन में विलेय - विलेय, विलायक - विलायक, विलेय - विलायक के मध्य लगने वाले अन्तर आण्विक आकर्षण बल समान होते है ।

(v) आदर्श विलयन मे अणु परस्पर संरचना एवं ध्रुवता में एक दूसरे के समान होते है । अत: यह ध्यान रखने योग्य बात है कि बहुत कम विलयन ही चित्र 13.1 के अनुसार आदर्श व्यवहार दर्शाते है। हमेशा ही इनके व्यवहार में विचलन पाया जाता है । जो विलयन जितना अधिक तनु होता है वह आदर्शता के उतना ही नजदीक होता है ।



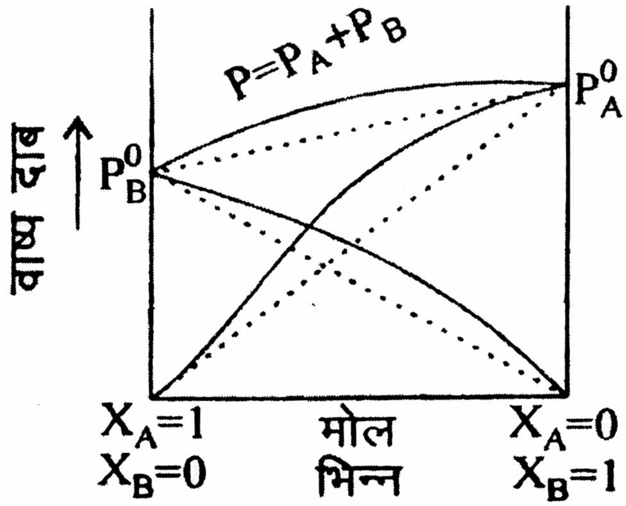
चित्र 13.1 आदर्श विलयन का व्य

13.2.2 अनादर्श विलयन (Non Ideal Solutions)

जिन विलयनों में उपरोक्त सभी गुणों का अभाव होता है उन्हे अनादर्श विलयन कहते है । कई परस्पर मिश्रणीय द्रव मिलकर अनादर्श विलयन बनाते है यदि विलेय - विलेय, विलेय - विलायक व विलायक - विलायक के अणुओं के बीच आकर्षण बल असमान है तो ऐसे विलयन में आदर्श व्यवहार से विचलन पाया जाता है । यह राउल्ट के नियम से धनात्मक या ऋणात्मक विचलन होता है अर्थात राउल्ट के नियमानुसार विलयन का वाष्पदाब विलेय व विलायक के वाष्पदाब के योग के बराबर होता है जबकि अनादर्श विलयन में असमान आकर्षण बल के कारण विलयन का वाष्पदाब विलेय व विलायक के वाष्पदाब से कम या अधिक होना, धनात्मक व ऋणात्मक व्यवहार प्रदर्शित करता है ।

(i) राउल्ट के नियम से धनात्मक विचलन -

इस तरह के विलयन में विलेय - विलायक अणुओं के बीच लगने वाला आकर्षण बल विलेय - विलेय तथा विलायक विलायक के मध्य लगने वाले बल से कम होता है जिसके फलस्वरूप विलयन में विलायक अणु वाष्पीकृत होकर वाष्पदाब को बढा देंगे व राउल्ट नियम धनात्मक विचलन (चित्र 13.2) दर्शाएगे । इन विलयनों के लिए ΔH मिश्रण का मान धनात्मक अर्थात ΔH मिश्रण > 0 तथा विलयन के आयतन में थोडी वृद्धि होती है । अर्थात ΔV मिश्रण > 0 जैसे एसीटोन + कार्बन-डाई - सल्फाइड, एसीटोन + एथेनोल ।

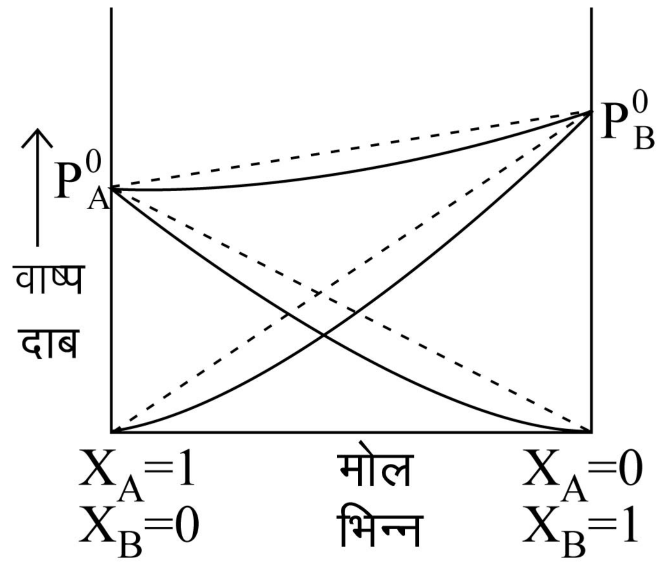


चित्र 13.2 धनात्मक विचलन दर्शाने वाला वाष्पदाब वक्र

(ii) राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन -

यदि विलयन में विलेय - विलायक के अणुओं के मध्य लगने वाला आकर्षण बल विलेय - विलेय तथा विलायक - विलायक के मध्य लगने वाले आकर्षण बल से अधिक है तो विलयन का वाष्पदाब अपेक्षा से कम हो जाता है क्योंकि अणु मजबूती से बंधें रहते है व वाष्पीकृत नहीं होते है ये विलयन राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन (चित्र 13.3) दर्शाते है । इन विलयनों में $\triangle H$ मिश्रण का मान ऋणात्मक होता है अर्थात विलयन बनाने में ऊष्मा का उत्सर्जन होता है ($\triangle H$ मिश्रण < 0) इसी के साथ विलयन के आयतन में थोडी कमी आ जाती है । ($\triangle V$ मिश्रण < 0)

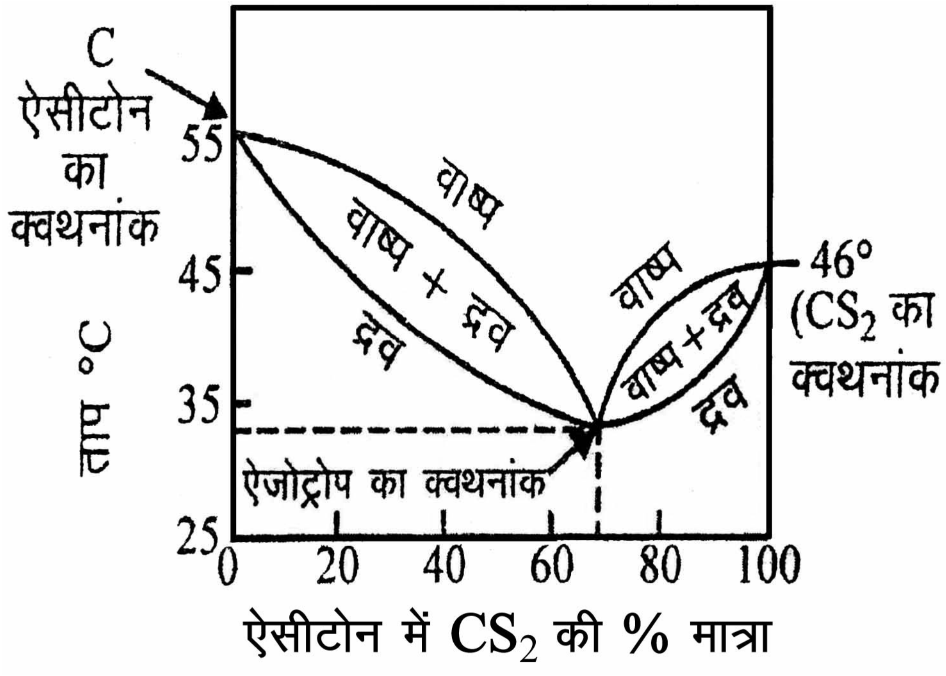
उदाहरणार्थ - एसीटिक अम्ल व पिरीडीन का विलयन



चित्र 13.3 ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाला वाष्प दाब वक्र

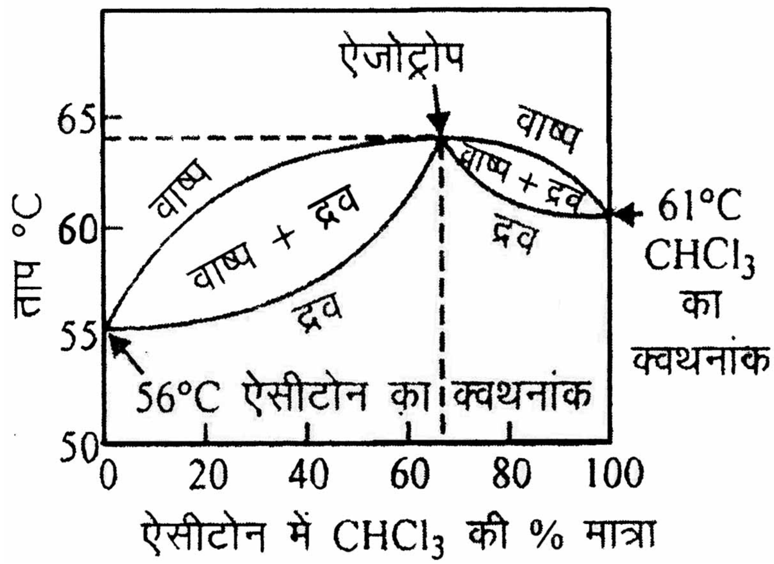
इस प्रकार के अनादर्श विलयनों में स्थिर क्वाथी मिश्रण बनाने की विशेषता पायी जाती है जो कि एक निश्चित ताप पर बिना संघटन बदले उबलते रहते है । ये स्थिर क्वाथी मिश्रण भी दो प्रकार के होते है । निम्न क्वथन एजोट्रोप, वे स्थिर क्वाथी मिश्रण होते है जो कि धनात्मक विचलन दर्शाते

है जैसा कि चित्र 13.4 में दिखाया गया है कि यदि इनमें एक अवयव की मात्रा बढा दें तो वाष्पदाब में वृद्धि होती है तथा एक निश्चित बिन्दु पर वाष्पदाब अधिकतम हो जाता है व विलयन का ताप न्यूनतम हो जाता है ।इस ताप पर विलयन बिना संघटन बदले उबलता रहता है व एजोट्रोप बनाता है, जिसके क्वथनांक का मान विलेय व विलायक के क्वथनांक से कम होता है |



चित्र 13.4 एसीटोन व कार्बन-डाई-सल्फाइड के निम्न क्वथन एजोट्रोप के लिए ताप

दूसरे प्रकार के उच्च क्वाथन एजोट्रोप मिश्रण (चित्र 13.5) वे होते है जो विलयन राउल्ट के नियम से ऋणात्मक विचलन दर्शाते है तथा अवयव की मात्रा बढाने से वाष्पदाब में कमी आती है व एक ऐसा बिन्दु प्राप्त होता है जहां वाष्पदाब न्यूनतम हो जाता है व उस ताप पर विलयन का क्वथनांक उच्चतम हो जाता है अर्थात उच्च क्वथन स्थिर क्वाथी विलयन प्राप्त होता है ।



चित्र 13.5 एसीटोन व क्लोरोफार्म के उच्च क्वथन मिश्रण के लिए ताप संघटन वक्र

13.3 विलयन की सान्द्रता दर्शाने की विधियाँ (Methods of expressing concentration of solutions)

विलयन में विलेय व विलायक की मात्रा विलयन के संघटन से प्रदर्शित होती है । विलयन में विलायक की निश्चित मात्रा में घुली विलेय की मात्रा उस विलयन की सान्द्रता को प्रकट करती है अत: विलयन की सान्द्रता निम्न प्रकार से व्यक्त की जा सकती है ।

13.3.1 भार - भार मात्रक (Weight -Weight Unit)

इसमें विलेय तथा विलायक दोनों की मात्राओं को भार के रूप में प्रदर्शित करते है । इस विधि में सान्द्रता व्यक्त करने में मुख्य लाभ यह है कि इसमें पदार्थ का भार या द्रव्यमान ताप से प्रभावित नहीं होता है अत: सान्द्रता के साथ ताप बताने की आवश्यकता नहीं होती है । विलयनों की सान्द्रता को प्रदर्शित करने वाले प्रमुख भार - भार मात्रक निम्न है-

(i) **मोललता** - किसी विलयन की मोललता विलेय पदार्थ के उन मोलों की संख्या है जो 1000 ग्राम विलायक में घुली होती है । अत: किसी विलेय के एक मोल को 1000 ग्राम विलायक मे घोलने पर बना विलयन मोलल विलयन कहलाता है अर्थात विलयन की मोललता एक है ।

यदि M मोलर द्रव्यमान वाले विलेय के a ग्राम किसी विलायक के b ग्राम में घोले जाएं तो विलयन की मोललता निम्न प्रकार ज्ञात कर सकते है -

विलेय के मोलों की संख्या = a / M

अर्थात b ग्राम विलायक में $\frac{a}{m}$ मोल विलेय घुले है ।

1000 ग्राम विलायक में $\frac{a}{m}\times\frac{1000}{b}$ मोल विलेय घुले है ।

इसलिए मोलता $=\frac{a\times 1000}{M\times b}$

(ii) प्रतिशत भार -

किसी विलयन के 100 ग्राम मे विलेय पदार्थ के जितने ग्राम उपस्थित होते है वह उस विलेय की प्रतिशत भार कहलाती है उदाहरणार्थ यदि किसी पदार्थ के 100 ग्राम विलयन में 10 ग्राम विलेय और 90 ग्राम विलायक हो तो ऐसे विलयन की सान्द्रता 10 प्रतिशत कहलाती है ।

(iii) **मोल भिन्न** - किसी पदार्थ की मोल भिन्न उस अनुपात को प्रदर्शित करती है जो उस पदार्थ के मोलों की संख्या व उस विलयन के कुल मोलों की संख्या के मध्य होता है जैसे यदि किसी विलेय के n मोल को विलायक के N मोल में घोल दिया जाए तो उस विलयन के कुल मोलों की संख्या n + N हो जाएगी और विलय की मोल भिन्न $=\frac{n}{n+N}$ तथा विलायक की मोल भिन्न $=\frac{N}{n+N}$ हो जाएगी ।

वास्तव में मोल भिन्न एक अनुपात है जो विलयन के ताप पर निर्भर नहीं करती व इसे 100 से गुणा करने पर मोल प्रतिशत प्राप्त होता है ।

गैसीय अवस्था में पदार्थो की आपेक्षिक मात्रा या सान्द्रता को उनके आंशिक दाब के रूप में व्यक्त करते है अत: गैसीय मिश्रण में किसी अवयव की मोल भिन्न का अनुपात निम्न प्रकार होगा

गैसीय अवस्था मे 'मील भिन्न = $\frac{\text{उस गैस का आंशिक दाब (p)}}{\text{गैसीय मिश्रण का कुल दाब (p)}}$

13.3.2 भार आयतन मात्रक (Weight Volume Unit)

इसमें विलेय की मात्रा को भार के रूप में व्यक्त करते हैं जबकि विलायक की मात्रा को आयतन के रूप में लिया जाता है । हम जानते है कि पदार्थ के आयतन ताप से प्रभावित होते है अत: भार आयतन मात्रक में प्रदर्शित सान्द्रता के मान ताप से प्रभावित होते हैं विलयनों की सान्द्रता को प्रदर्शित करने वाले प्रमुख भार आयतन मात्रक निम्न है

(i) **मोलरता** - किसी विलयन की मोलरता विलेय के उन मोलों की संख्या है जो विलयन के एक लीटर में उपस्थित होते है । अत: मोलर विलयन का तात्पर्य है कि एक लीटर विलयन में विलेय का यदि 1 ग्राम अणु (या एक मोल) उपस्थित हो तो ऐसे विलयन को 1 M विलयन कहते है ।

यदि $'M'$ मोलर द्रव्यमान वाले विलेय के a ग्राम इतने विलायक में घोले कि विलयन का कुल आयतन V लीटर हो जाए तब विलयन की मोलरता निम्न प्रकार ज्ञात कर सकते है :-

विलेय के मोलों की संख्या = $\frac{a}{M}$

V लीटर विलयन मे विलेय के $=\frac{a}{M\times V}$ मोल घुलते है ।

अत: मोलरता $=\frac{a}{M}\times\frac{1}{V}$

अर्थात मोलरता × मोलर द्रव्यमान $(M)=\frac{a}{V}$ ग्रा / ली. में विलेय की सान्द्रता

(ii) **फार्मलता** - किसी विलेय की फार्मलता उसे कहते हैं जिसमें विलेय के जितने ग्राम सूत्रभार एक लीटर विलयन में उपस्थित होते है इसे 'F' द्वारा व्यक्त करते हैं तथा इसका प्रयोग प्राय: ऐसे पदार्थो की सान्द्रता को दर्शाने में करते हैं जिनकों विलायक में घोलने पर विशिष्ट रचना (संगुणन या वियोजन) नहीं होती है ।

यदि I सूत्र भार वाले विलेय के a ग्राम इतने विलायक में घोले कि विलय का कुल आयतन V लीटर हो जाए अत: विलयन की फार्मलता निम्न प्रकार ज्ञात कर सकते हैं -

विलेय के ग्राम सूत्र भार मोलों की संख्या $=\frac{a}{F}$

V लीटर विलयन में विलेय के $=\frac{a}{F}$ मोल घुले है ।

1 लीटर विलयन मे विलेय के $=\frac{a}{F\times V}$ मोल घुलते है ।

अत: फार्मलता $=\frac{a}{F\times V}$

अर्थात फार्मलता × सूत्र भार $=\frac{a}{V}$ ग्रा./ ली. में विलेय की सान्द्रता

उदाहरणार्थ -

$NaCI$ का सूत्रभार 58.5 है यदि 58.5 ग्राम को घोलकर एक लीटर विलयन बनाया जाए तो वह विलयन फार्मल विलयन कहलाता है ।

(iii) **नार्मलता** - किसी विलयन की नार्मलता विलेय के उन ग्राम तुल्यांक मोलों की संख्या है जो विलयन के एक लीटर में उपस्थित होते है अत: नार्मल विलयन का तात्पर्य है एक लीटर विलयन मे विलेय का एक ग्राम तुल्यांक मोल उपस्थित हो तब ऐसे विलयन को IN विलयन कहते है ।

यदि E तुल्यांक भार वाले विलेय के a ग्राम इतने विलायक में घोलें कि विलयन का कुल आयतन V लीटर हो जाए अत: विलयन की नार्मलता निम्न प्रकार ज्ञात कर सकते है ।

विलेय के ग्राम तुल्यांक मोलों की संख्या $=a/E$

V लीटर विलयन में विलेय के $=a/E$ मोल घुले है ।

1 लीटर विलयन में विलेय के $=\frac{a}{E\times V}$ मोल घुलते है ।

अत: नार्मलता $=\frac{a}{E}\times\frac{1}{V}$

नार्मलता × तुल्यांकी भार $(E)=\frac{a}{V}$ ग्राम / ली. में विलेय की सान्द्रता

संख्यात्मक प्रश्न 13.1

सक्सीनिक अम्ल के जलीय विलयन का जिसमें 100 मिली. विलयन में 1.77 ग्राम अम्ल घुला है घनत्व 1.0077 ग्राम / मिली. है इसकी सान्द्रता (i) नार्मलता (ii) भार प्रतिशत (iii) मोलरता (iv) मोललता (v) मोल भिन्न व (vi) फार्मलता में ज्ञात कीजिए ।

उत्तर -

दिए गए है :-

सक्सीनिक अम्ल की मात्रा	=	1.77 ग्राम
विलयन का आयतन	=	100 मिली. = 0.1 ली.
विलयन का घनत्व	=	1.0077 ग्राम / मिली
सक्सीनिक अम्ल (का ग्राम अणुभार	=	118 ग्राम
विलयन की संहति	=	1.0077 × 100 = 100.77 ग्रा.
विलायक की संहति	=	100.77 −1.77 =99.0 ग्रा.

i) अम्ल की नार्मलता

अम्ल का तुल्यांक भार $=\frac{\text{अम्ल का अणुभार}}{\text{क्षारकता}}\times 100$

अम्ल की नार्मलता $=\frac{\text{अम्ल की मात्रा}}{\text{ग्राम तुल्यांकी भार}}\times\frac{1}{\text{आयतन (L)}}$

$$N = \frac{1.77}{100.77} \times \frac{1}{1} = 0.3$$

(ii) अम्ल की भार प्रतिशत $= \frac{\text{अम्ल का भार}}{\text{विलयन का भार}} \times 100$

$$= \frac{1.77}{100.77} \times 100 = 1.756\%$$

(iii) अम्ल की मोलरता $= \frac{\text{अम्ल की मात्रा}}{\text{ग्राम अणुभार}} \times \frac{1}{\text{आयतन (L)}}$

$$= \frac{1.77}{118} \times \frac{1}{.1} = 1.5$$

(iv) अम्ल की मोललता $\frac{\text{अम्ल की मात्रा}}{\text{अणुभार} \times \text{विलयन की मात्रा}} \times 100$

$$= \frac{1.77}{118 \times 99} \times 1000 = .151$$

(v) अम्ल की मोल भिन्न

अम्ल के मोलों की संख्या n $\frac{\text{अम्ल की मात्रा}}{\text{अणुभार}}$

$$= \frac{1.77}{118} = .098$$

जल के मोलों की संख्या N = $\frac{\text{अम्ल की मात्रा}}{\text{अणुभार}}$

$$= \frac{99}{18} = 5.5$$

अतः अम्ल की मोल भिन्न $x_A = \frac{n}{n+N} = \frac{.098}{.098+5.5}$

$$= \frac{.098}{5.598} = .0175$$

(vi) अम्ल की फार्मलता F $\frac{\text{अम्ल की मात्रा}}{\text{सूत्रभार}} \times \frac{1}{\text{विलयन का आयतन (L)}}$

$$= \frac{1.77}{118} \times \frac{1}{0.1}$$

$$= 0.15$$

बोध प्रश्न

1. प्रत्येक प्रश्न का एक -एक उदाहरण दीजिए?
   - (i) राउल्ट नियम से धनात्मक विचलन दर्शाने वाला विलयन-----------
   - (ii) राउल्ट नियम से ऋणात्मक विचलन दर्शाने वाला विलयन-----------
   - (iii) निम्न क्वथन स्थिर क्वाथी मिश्रण -----------
   - (iv) उच्च क्वथन स्थिर क्वाथी मिश्रण -----------
2. विलयन के प्रमुख अवयव क्या-क्या है?

(i) .... (ii) ....

3. सान्द्रता व्यक्त करने का सा मात्रक ताप से रहता है ?

....

4. यदि एक मोल अवयव A को 2 मोल अवयव B में मिलाते हैं तब विलयन का ताप 2^0C कम हो जाता है क्या यह आदर्श विलयन है? हाँ या नहीं में उत्तर दें?

....

5. विलयन के निश्चित भार या आयतन में विद्यमान विलेय की मात्रा क्या कहलाती है?

....

नोट :- आप अपने उत्तरों की जांच इस इकाई के भाग 13.13 में दिए गए उत्तरों से मिलान कर करें ।

13.4 सक्रियता एवं सक्रियता गुणांक (Activity and Activity coefficient)

यह तो हमें ज्ञात है कि विलेय व विलायक को मिलाने पर विलयन बनता. है जब ठोस विलेय को द्रव विलायक में घोला जाता हैं तब निम्न प्रकार के विलयन प्राप्त होते है -

(i) **विद्युत अनअपघट्य विलयन -** ये वे विलयन होते है जिनमें ठोस विलेय द्रव विलायक में आण्विक अवस्था में रहते है तथा विद्युत का चालन नहीं करते है क्योंकि इनमें विद्युत चालन के लिए आयन उपस्थित नहीं होते है ।

(ii) **विद्युत अपघट्य विलयन -** ये वे विलयन होते है जिसमें ठोस विलेय द्रव विलायक में वियोजित होकर आयन बनाते है जो कि विद्युत का चालन करते है अत ऐसे ठोस पदार्थ जो विद्युत का चालन करते है विद्युत अपघट्य कहलाते है तथा आयनन की मात्रा के आधार पर इन्हे प्रबल विद्युत अपघट्य व दुर्बल विद्युत अपघट्य कहते है । दुर्बल विद्युत अपघट्यों में आयनन कम होने के कारण आयनन मात्रा कम होती है जबकि प्रबल विद्युत अपघट्य पूर्णत: आयनिक अवस्था में होते है लेकिन प्रत्येक आयन पूरी तरह से विचरण के लिए स्वतंत्र नहीं होता । केवल कुछ आयन ही विद्युत धारा को ले जाने में सहायक होते है । अत: आयनों के इस अंश को हम सक्रिय आयन कहते है तथा इन सक्रिय आयनों की मात्रा को बताने वाले पद को सक्रियता कहते है । किसी आयन की सक्रियता व सान्द्रता को निम्न समीकरण (13.1) द्वारा व्यक्त करते है ।

$$a = f.c \qquad \text{.......................................(13.1)}$$

यहां c = मोलर सान्द्र

f = सक्रियता गुणांक

a = सक्रियता

धनायन व ऋणायन की सक्रियता को निम्न समीकरण (13.2) व (13.3) द्वारा व्यक्त कर सकते है।

$$a_+ = f_+ \times C_+ \qquad \text{..................................(13.2)}$$

$$a_- = f_- \times C \qquad \text{................................(13.3)}$$

अत: सक्रियता गुणांक को सक्रियता व वास्तविक सान्द्रता के अनुपात के रूप में व्यक्त करते है ।

$$f = \frac{a}{c}$$

यदि विलयन की सान्द्रता को मोललता के रूप में व्यक्त किया जाए तो सक्रियता को निम्न रूप से लिख सकते है ।

$$a = m\lambda \qquad \text{.....................................(13.4)}$$

यहाँ

a = सक्रियता

m = मोललता,

Y = सक्रियता गुणांक

धनायन व ऋणायन के लिए सक्रियता को निम्न रूप से लिख सकते हैं

$$a_+ = m_+.\lambda \qquad \text{...........................(13.5)}$$

$$a_- = m_-\lambda_- \qquad \text{...........................(13.6)}$$

अत: किसी एक संयोजी विद्युत अपघट्य के वियोजन को निम्न प्रकार लिख सकते है -

$$A \rightleftharpoons A^+ + B \qquad \text{...........................(13.7)}$$

$$K = \frac{\left(a^+{}_A\right)\left(a^-{}_B\right)}{\left(a^\pm{}_{AB}\right)}$$

$$= \frac{\left(C^+ f_A\right)\left(C_B f_B\right)}{\left(C^\pm{}_{AB} f_{AB}\right)} \qquad \text{...........................(13.8)}$$

$$K = \frac{\left(C_A{}^+ C_B{}^-\right)}{\left(C^\pm{}_{AB}\right)} + \frac{f_A f_B}{f_{AB}} \qquad \text{............................(13.9)}$$

य पद इकाई हो जाता है तथा वह आदर्श विलयन की तरह व्यवहार करता है और K सान्द्रता पर आधारित साम्य स्थिरांक हो जाता है जबकि प्रबल विद्‌युत अपघट्यों के लिए यह सक्रियता गुणांक वाला पद इकाई नहीं होता अत: प्रबल विद्‌युत अपघट्यों के लिए भिन्न - भिन्न सान्द्रताओं पर सक्रियता गुणांक का मान ज्ञात करना आवश्यक होता है ।

13.4.1 विद्‌युत अपघट्यों की माध्य सक्रियता व माध्य सक्रियता गुणांक

जैसा कि हमें विदित है कि किसी भी विलयन में केवल एक प्रकार के आयनों का होना संभव नही है अत: किसी एक आयन के सक्रियता गुणांक को ज्ञात करना भी संभव नहीं है इसके लिए विद्‌युत अपघट्य की माध्य सक्रियता का प्रयोग करते हैं जिसे $a\pm$ द्‌वारा व्यक्त किया जाता है ।

$$a\pm = \sqrt{\left(a_+\right)\left(a_-\right)} \qquad \text{....................(13.10)}$$

$$\left(a\pm\right)^2 = a_+ \times a_- \qquad \text{....................(13.11)}$$

यहां a_+ व a_- धन व ऋण आयन की सक्रियताऐं

$a\pm$ विद्युत अपघट्य की माध्य सक्रियता

एक सामान्य बहुसंयोजी विद्युत अपघट्य $A_x B_y$ के लिए सक्रियता निम्न प्रकार व्यक्त करते है ।

$$A_x B_y = xA^+ + yB^-$$

$$a = \left(a_+\right)^x \left(a_-\right)^y \qquad ....(13.12)$$

$$a = \left(a_\pm\right)^{x+y} \qquad ....(13.13)$$

माना $A_x B_y$ विलयन की मोलल सान्द्रता m है अत: उस स्थिति में a = my है ।

$$a = (XmY_+)^X \left(ymY_-\right)^y \qquad ....(13.14)$$

$$= X^x . y^y . m^{x+y} + Y_+{}^x Y^y{}_- \qquad ....(13.15)$$

$$X^x y^y \left(mY\pm\right)^{x+y} \qquad ....(13.16)$$

$Y\pm =$ औसत मोलल आयनिक सक्रियता गुणांक

$$\left(Y\pm\right)^{x+y} = \left(Y_+\right)^x \left(Y_-\right) \qquad ....(13.17)$$

यदि 'a' का मान ज्ञात कर लिया जाए तो उपरोक्त समीकरण की सहायता से $Y\pm$ का मान ज्ञात किया जा सकता है। X एवं y के मान विद्युत अपघट्य की प्रकृति पर निर्भर करते है । जैसे Na_2SO_4 के लिए $x=2$ तथा $y=1$ होगा।

$$a = \left(a\pm\right)^{2+1} = \left(a\pm\right)^3$$

$$= 1^1 \times 2^2 x (cf\pm)^3$$

$$= 4c^3 f_\pm{}^3$$

13.4.2 आयनिक सामर्थ्य (Ionic Strength)

जैसा कि हम अब तक समझ चुके है कि आयन का सक्रियता गुणांक विलयन में उपस्थित सभी विद्युत अपघट्यों द्वारा उत्पन्न किए गए सभी आयन की सान्द्रता पर निर्भर करता है । डिबाई और हु केल ने 1923 में बताया कि किसी विद्युत अपघट्य के अत्यन्त तनु जलीय विलयन में $25^0 c$ पर माध्य सक्रियता गुणांक $f\pm$ को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है ।

$$\log f_\pm = -.509 z_+ z_- \sqrt{\mu} \qquad ....(13.18)$$

यहां $\mu =$ विलयन का आयनिक सामर्थ्य

Z_+ व Z_- विलयन में उपस्थित + व – आयनों की संयोजकता

अत: आयनिक सामर्थ्य किसी विलयन में आयनों की उपस्थिति के कारण उत्पन्न वैद्युत सामर्थ्य की माप को कहते है जिसे μ द्वारा व्यक्त करते है ।

$$\mu = \frac{1}{2}\left(m_1 z_1{}^2 + m_2 z^2{}_2 + ...+\right) \text{आदि)} .... \quad (13.19)$$

यहां m_1, m_2 आदि विभिन्न आयनों की मोललता

Z_1, Z_2 आदि उन आयनों की संयोजकताओं के मान है ।

तनु जलीय विलयन में मोललता को c के रूप में भी लिख सकते है ।

$$\mu = \frac{1}{2}\left(c_1 z_1^{\,2} + c_2 z_2^{\,2} + ... + \text{ आदि}\right) \qquad ....(13.19)$$

13.2 संख्यात्मक प्रश्न -13.2

एक विलयन में 0.1 मोलल NaCl विलयन और 0.01 मोलल $CaCl_2$ विलयन का मिश्रण है इस विलयन की आयनिक सामर्थ्य का परिकलन कीजिए :-

उत्तर -

इस विलयन में तीन प्रकार के आयन है

$Na^+, Ca^{+2},$ और CI

Na^+ के लिए $m_1 = .01$ तथा $z_1 = 1$

Ca^{+2} के लिए $m_2 = .01$ तथा $z_2 = 2$

$CI -$ के लिए $m_3 = .01 + 2 \times .01 = .12$ तथा $z_3 = 1$

अत: $\mu = \frac{1}{2}\left[m_1 z_1^{\,2} + m_2 z_2^{\,2} + m_3 z_3^{\,2}\right]$

$= \frac{1}{2}\left[.1 + 1^2 + .01 \times 2^2 + .12 \times 1\right]$

$= \frac{1}{2}\left[.1 + .04 + .12\right]$

$= \frac{1}{2}\left[.26\right]$

$= .13$

13.5 तनु विलयन (Dilute Solutions)

जैसा की आप विलयन की परिभाषा के अनुसार समझ चुके है कि विलयन विलेय व विलायक से मिलकर बना है यदि विलायक की अपेक्षा विलेय की मात्रा बहुत कम हो तो ऐसा विलयन तनु विलयन कहलाता है तथा इनमें ताप व आयतन परिवर्तन हमेशा नगण्य होते है सभी तनु विलयनों में कुछ सामान्य गुण होते है जिन्हें अणुसंख्य गुण कहते हैं ।

13.6 अणुसंख्य गुण (Colligative properties)

तनु विलयनों में ऐसे गुण होते है जो विलयन में उपस्थित विलेय के कणों की संख्या पर निर्भर करते है, अर्थात विलेय की घुली हुई मात्रा पर निर्भर करते है, विलेय की प्रकृति तथा परिमाण पर नहीं करते है अणुसंख्य गुणधर्म कहलाते है इसमें व आगे के अध्यायों में हम अवाष्पशील विलेय के विलयनों के निम्न चार अणुसंख्य गुणों के बारे में अध्ययन करेंगे।

(i) वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन

(ii) परासरण

(iii) क्वथनांक में उन्नयन

(iv) हिमांक में अवनमन

उपरोक्त सभी अणुसंख्य गुणों का क्रम भी इस प्रकार होगा कि जिस विलयन में अणुओं की संख्या (विलेय की मात्रा) अधिकतम होगी उसका वाष्पदाब न्यूनतम होगा व परासरण दाब अधिकतम होगा तथा जिस विलयन में अणुओं की संख्या न्यूनतम होगी उसका हिमांक उच्चतम होगा व क्वथनांक न्यूनतम होगा ।

13.7 राउल्ट का नियम (Raoult's Law)

यह हमें ज्ञात है कि यदि किसी अवाष्पशील विलेय को द्रव में घोला जाता है तो द्रव का वाष्पदाब कम हो जाता है क्योंकि अणुओं की संख्या में वृद्धि से वाष्पदाब में कमी आ जाती है ।

राउल्ट ने विभिन्न विलयनों पर प्रयोगों द्वारा विलयन के वाष्पदाब अवनमन व उसके संघटन के मध्य एक मात्रात्मक सम्बन्ध स्थापित किया । राउल्ट के नियमानुसार किसी विलयन का वाष्पदाब P_s व शुद्ध विलायक का वाष्पदाब P हो तो, वाष्पदाब का अवनमन $P-P_s$ होगा यदि इसमें P का भाग दिया जाये तो $\frac{P-P_s}{P}$ आपेक्षिक वाष्पदाब अवनमन होगा । अत: राउन के नियम के अनुसार

वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन विलयन में विलेय की मोलभिन्न के बराबर होता है यदि विलेय व विलायक की मोल संख्या क्रमश: n व N हों तो विलेय की मोलभिन्न $=\frac{n}{n+N}$

राउल्ट के नियमानुसार

$$\frac{P-P_s}{P}=\frac{n}{n+N} \qquad \text{.........................(13.20)}$$

इस नियम को निम्नप्रकार से भी व्यक्त कर सकते है :-

$$1-\left(\frac{P-P_s}{P}\right)=1-\left(\frac{n}{n+N}\right) \qquad \text{..........................(13.21)}$$

$$\frac{P-P+P_s}{P}=\frac{n+N-n}{n+N} \qquad \textbf{..........................(13.22)}$$

$$\frac{P_s}{P}=\frac{N}{n+N} \qquad \text{........................(13.23)}$$

$$P_s=P\left(\frac{N}{n+N}\right) \qquad \text{........................(13.24)}$$

यहाँ $\frac{N}{n+N}$ विलायक की मोल भिन्न है व किसी निश्चित ताप पर किसी भी विलायक के लिए P एक स्थिरांक है अत: उपरोक्त समीकरण को निम्न प्रकार भी व्यक्त कर सकते है ।

$$P_s \alpha \frac{N}{n+N} \qquad \text{.........................(13.25)}$$

अर्थात् विलयन का वाष्पदाब उसमें उपस्थित विलायक की मोल भिन्न के समानुपाती होता है ।

बोध प्रश्न

6. निम्न रिक्त स्थानों को पूर्ण कीजिए__

(i) किसी विलयन में विद्यमान आयनों का वह अंश जो स्वतंत्र विचरण कर सकता है और विद्युत धारा को ले जाने में समर्थ हो ....कहलाता है |

(ii) वह गुण जो पदार्थ के कणों की संख्या पर निर्भर करता है ....कहते है |

(iii) आपेक्षिक वाष्पदाब अवनमन विलेय की..................के समानुपाती होता है|

(iv) चीनी के विलयन का वाष्पदाब शुद्ध पानी के वाष्प दाब से ....होता है |

(v) धनआयनों व ऋणआयनों की सक्रियता (a_+ व a_-) के गुणनफल का वर्गमूल.............कहलाता है |

7. वाष्पदाब अवनमन का राउल्ट नियम क्या है ?

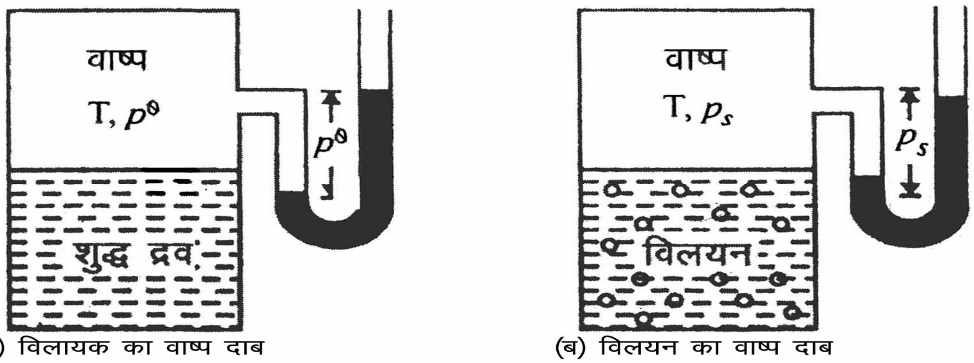
8. $.1MNaCI$ विलयन की आयनिक सामर्थ्य क्या होगी ?

नोट :- आप अपने उत्तरों की जांच इस इकाई के भाग 13.13 में दिये गए उत्तरों से मिलान कर करे |

13.8 वाष्प दाब का आपेक्षिक अवनमन (Relative lowering of Vapour pressure)

जैसा कि हम जानते है कि यदि बंद पात्र में द्रव का वाष्पीकरण किया जाए तो कुछ समय बाद वाष्प के अणुओं द्वारा उत्पन्न किया गया दाब वाष्पदाब कहलाता है ।

यदि मैनोमीटर लगे पात्र में निर्वात कर शुद्ध वाष्पशील द्रव भर निश्चित ताप पर साम्यवस्था पर मापा गया शुद्ध विलायक का वाष्पदाब P है । अब इसमें विलायक के स्थान पर इतना ही आयतन विलयन का लिया जाए जिसमें अवाष्पशील विलेय घुला है तो वाष्पदाब का मान P_s आता है जो शुद्ध विलायक के ' वाष्पदाब P से कम है अर्थात विलेय पदार्थ के आने से विलयन के वाष्पदाब में आपेक्षिक अवनमन निम्नाचित्र 13.6 (अ) और (ब) द्वारा प्रदर्शित किया गया है.। वाष्पदाब अवनमन को ज्ञात करने की दो विधियां है ।



(अ) विलायक का वाष्प दाब (ब) विलयन का वाष्प दाब

चित्र 13.6 वाष्पदाब में आपेक्षित अवनमन

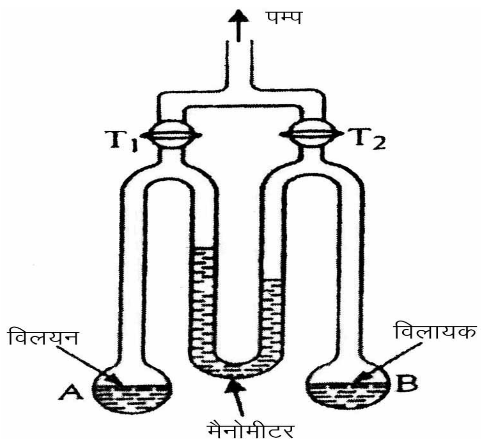
(i) स्थैतिक विधि

(ii) गतिकी विधि

यहाँ हम दोनों प्रकार की विधि में अधिक प्रयुक्त होने वाली केवल एक - एक विधि का ही वर्णन करेंगे ___

(i) स्थैतिक विधि (भेददर्शी मेनोमीटर विधि)-

इसमें प्रयुक्त उपकरण के चित्र 13.7 में दो बल्ब A व B होते हैं जो कि मैनोमीटर (M) व निर्वात पम्प से जुडे है । बल B में शुद्ध विलायक, बल A में विलयन व मेनोमीटर में एक उदासीन कम घनत्व वाला अवाष्पशील द्रव जैसे p-ब्रोमोनेफ्थेलीन लिया जाता है । उपकरण को तापस्थायी में रखा जाता है । प्रारंभ में T_1 व T_2 टेप को खोलकर अन्दर की वायु बाहर निर्वात पम्प से निकाल दी जाती है टेप T_1 व T_2 को बंद कर मेनोमीटर की दोनों भुजाओं में द्रव की स्थिर सतह को दूरदर्शक (Telescope) की सहायता से पढ लेते है जो कि विलायक व विलयन के वाष्पदाब के अन्तर को व्यक्त करती है ।

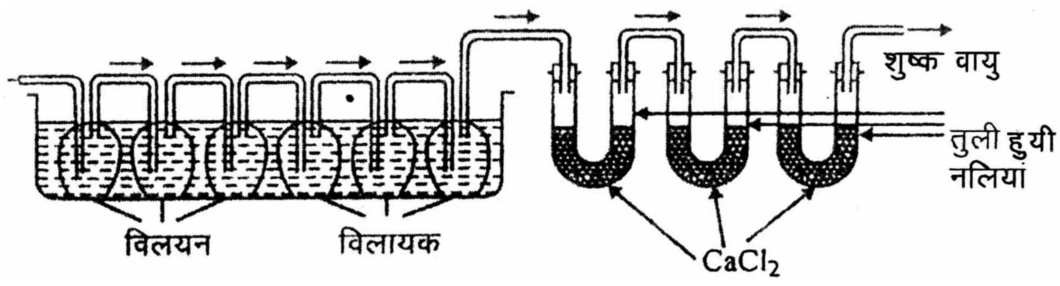


चित्र 13.7 भेददर्शी मैनोमीटर

(ii) गतिक विधि (ओस्टवाल्ड तथा वाकर विधि) -

इस विधि मे चित्र 13.8 के अनुसार सबसे पहले शुष्क वायु को पहले से तुले हु ये विलयन, विलायक व ऐसे अभिकर्मक से जो विलायक की वाष्प को अवशोषित कर सके, में से प्रवाहित किया जाता है जब वायु विलयन में से प्रवाहित होती है तो वह विलायक के वाष्प की कुछ मात्रा ग्रहण कर लेती है जो प्रयोग, के P_s के समानुपाती होती है तथा विलयन के भार में ΔW_1 कमी हो जाती है।

अत: $\Delta W_1 \alpha Ps$ ....(13.26)



चित्र 13.8 ओस्टवाल्ड तथा वाकर विधि

जब वाष्पदाब P_s की वाष्प से संतृप्त वायु को दूसरे तुले हुये विलायक के सेट से निकालते है तब वह वाष्प की अतिरिक्त मात्रा को ग्रहण कर लेती है और विलायक की यह अतिरिक्त मात्रा (P - P_s) के अन्तर के समानुपाती होती है यदि दूसरे बल के सेट में भार में कमी $\triangle W_2$ हो तो

$$\triangle W_2 \alpha P - Ps \quad ....(13.27)$$

और जब यह वाष्प अभिकर्मक से प्रवांहितं होती' हैं तो समस्त वाष्प अभिकर्मक द्वारा अवशोषित हो जाती है अत: समीकरण (13.26) व (13.27) के द्वारा

$$\left(\triangle W_1 + \triangle W_2\right)\alpha\left(P_s + P - P_s\right)\alpha P$$

अर्थात $$\frac{\text{विलायक के भार में कमी}}{\text{अभिकर्मक के भार में वृद्धि}} = \frac{P-P_s}{P} \quad ....(13.28)$$

इस प्रकार वाष्पदाब के आपेक्षिक अवनमन को ज्ञात कर सकते है ।

13.9 वाष्पदाब अवनमन से अणुभार निर्धारण (Determination of molar mass by lowering of vapour pressure)

राउल्ट के नियम द्वारा हम विलेय पदार्थ का अणुभार ज्ञात कर सकते है । यदि विलयन में m अणुभार या मोलर द्रव्यमान वाले अवाष्पशील विलेय के W ग्राम M अणुभार वाले विलायक के W ग्राम में घुले हो तो विलेय व विलायक के मोलों की संख्याएं क्रमश: निम्न होंगी

$n = \frac{w}{m}$ विलेय के मोलों की संख्या

$N = \frac{W}{M}$ विलायक के मोलों की संख्या

राउल्ट के नियम के अनुसार

$$\frac{P-P_s}{P} = \frac{n}{n+N}$$

तनु विलयनों के लिए $n + N \simeq N$ के बराबर होता है । अत:,

$$\frac{P-P_s}{P} = \frac{n}{N} \quad ....(13.29)$$

उपरोक्त समीकरण (13.29) में n व N के मान रखने पर

$$\frac{P-P_s}{P} = \frac{w/m}{W/M} \quad ....(13.30)$$

$$\frac{P-P_s}{P} = \frac{w}{m} \times \frac{M}{W}$$

यदि w, W, M, P_s व P के मान ज्ञात हो तो विलेय पदार्थ के मोलर द्रव्यमान m की गणना की आ सकती है ।

संख्यात्मक प्रश्न 13.3

30^0C पर ऐसीटोन के 80 ग्राम में किसी विलेय के 10 ग्राम घुले हैं । इस विलयन का वाष्पदाब 271 मिमी पाया गया विलेय की मोलर संहति ज्ञात करो । 30^0C पर शुद्ध एसीटोन का वाष्पदाब 283 मिमी होता

राउल्ट के नियमानुसार -

$$\frac{P-P_s}{P}=\frac{n}{N}=\frac{w}{m}x\frac{M}{W}$$

दिया गया है P = 283 मिमी

P_s = 271 मिमी

w =10 ग्राम

m = 80 ग्राम

M = 58

$$\frac{283-271}{283}=\frac{10}{m}\times\frac{58}{80}$$

$$m=\frac{10\times 58\times 283}{80\times 12}$$

$$=174$$

13.10 सारांश (Summary)

- वह विलयन जो राउल्ट नियम का पालन करते है आदर्श विलयन कहलाते हैं । आदर्श विलयन के लिए $\triangle H=0;\triangle V=0$ है ।
- अनादर्श विलयन वे होते है जिनमें AB के मध्य आकर्षण $A-A$ या $B-B$ के मध्य आकर्षण से अधिक या कम पाया जाता है ।
- विलयन के निश्चित भार या आयतन में विद्‌यमान विलेय की मात्रा विलयन की सान्द्रता कहलाती है । जिसे मोललता भार प्रतिशत, मोल भिन्न, मोलरता नार्मलता, फार्मलता में व्यक्त किया जाता है ।
- वह भौतिक गुण जो केवल कणों की संख्या पर निर्भर करता है उनकी. प्रकृति तथा परिमाण पर निर्भर नहीं करता, अणुसंख्य गुण कहलाता है ।
- किसी विलयन में विद्‌यमान आयनों का वह अंश जो स्वतंत्र विचरण कर सकता है और विद्‌युत धारा को ले जाने में समर्थ हो सक्रियता कहलाता है । जिसे सक्रियता = संक्रियता गुणांक X सान्द्रता से व्यक्त करते है ।
- धनायनों व ऋणायनों की सक्रियता (a_+ व a_-) के गुणनफल का वर्गमूल औसत आयनिक सक्रियता कहलाती है|
- वाष्पदाब का आपेक्षिक अवनमन विलयन में विलेय की मोलभिन्न के बराबर होता है ।
- किसी विलयन का वाष्पदाब उसमें उपस्थित विलायक की मोलभिन्न के समानुपाती है ।

13.11 शब्दावली (Glossary)

विलेय (Solute)	विलयन में कम मात्रा में उपस्थित अवयव
विलायक (Solvent)	विलयन में अधिक मात्रा में या प्रमुख अवयव
स्थिर क्वाथी मिश्रण (Azeotrope)	वह विलयन जो बिना संघटन बदले एक निश्चित ताप पर उबलता है ।
अणुसंख्य गुण (Colligative property)	जो गुण अणुओं की संख्या पर निर्भर करता है प्रकृति पर नही |
विद्युत अपघट्य (Electrolyte)	विद्युत धारा प्रवाहित करने पर जो आयनों में विभक्त हो जाता है |
सक्रियता गुणांक (Activity coefficient)	आयनों की सक्रियता व सान्द्रता का अनुपात सक्रियता गुणांक कहलाता है ।
बहु संयोजी (Polyvalent)	जिसमें आयनों की संयोजकता का मान एक से ज्यादा होता है ।

13.12 सन्दर्भ ग्रंथ (References)

1. भौतिक रसायन – शर्मा, भार्गव, वर्मा, आशुरानी
2. भौतिक रसायन – पुष्पा भागचन्दानी
3. भौतिक रसायन – पुरी और शर्मा
4. भौतिक रसायन – सेमुअल ग्लासटन

13.13 बोध प्रश्न के उत्तर (Answer to self test questions)

1. (i) बेन्जीन + एसीटोन (ii) क्लोरोफार्म + बेन्जीन
   (iii) ऐसीटोन + कार्बन डाई सल्फाइड (iv) ऐसीटोन + क्लोरोफार्म
2. (i) विलायक (ii) विलेय
3. मोललता
4. नहीं
5. विलयन की सान्द्रता
6. (i) सक्रियता (ii) अणुसंख्यक गुण
7. (iii) मोलभिन्न (iv) कम
8. (v) औसत आयनिक संक्रियता
9. $\frac{P-P_s}{P}=\frac{n}{n+N}$
10. Δ

13.14 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. राउल्ट नियम क्या है? इसके धनात्मक व ऋणात्मक विचलन की व्याख्या करते हुए निम्न क्वथन तथा उच्च क्वथन एजोट्रोप को समझाऐं?
2. सक्रियता एवं सक्रियता गुणांक से आप क्या समझते है? इन पदों की सार्थकता समझाइए?
3. मोललता व मोलरता के बीच क्या अन्तर है? उदाहरण देकर स्पष्ट कीजिए ?
4. आदर्श तथा अनादर्श विलयनों से आप क्या समझते हो ? उदाहरण सहित दोनों प्रकार के विलयनों कीं व्याख्या कीजिए?
5. 30^0C पर CCI_4 का वाष्पदाब 143 मिमी. है । 65 मोलर संहति वाले एक अवाष्पशील यौगिक के 0.5 ग्राम 100 मिली. CCI_4 में घुले है विलयन का वाष्पदाब क्या होगा है । (CCI_4 का घनत्व =1. 58 ग्राम / सेमी.^{3})

इकाई 14

विलयन, तनु विलयन तथा अणुसंख्य गुण (भाग - II)

(Solutions, Dilute Solutions and Colligative properties (Part- II)

इकाई की रूपरेखा

14.0 उद्देश्य

14.1 प्रस्तावना

14.2 परासरण

14.2.1 परासरण दाब

14.2.2 परासरण दाब का मापन

14.3 परासरण दाब का नियम एवं उसका निर्धारण

14.4 परासरण दाब से अणुभार निर्धारण

14.5 क्वथनांक में उन्नयन

14.6 क्वथनांक में उन्नयन तथा अणुभार के मध्य सम्बन्ध का उष्मागतिकीय व्युत्पन्न

14.7 क्वथनांक में उन्नयन, निर्धारण की प्रायोगिक विधि

14.8 सारांश

14.9 शब्दावली

14.10 संदर्भ ग्रंथ

14.11 बोध प्रश्नों के उत्तर

14.12 अभ्यासार्थ प्रश्न

14.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप निम्न बिन्दुओं को समझ सकते है -

- परासरण व परासरण दाब क्या है?
- परासरण दाब के कौन - कौनसे नियम है व परासरण दाब का मापन किन विधियों द्वारा किया जाता है ?
- परासरण दाब द्वारा विलेय के अणुभार की गणना कैसे की जा सकती है?
- परासरण दाब व आपेक्षिक दाब अवनमन में क्या सम्बन्ध है?
- क्वथनांक में उन्नयन क्या है?
- क्वथनांक उन्नयन तथा विलेय के अणुभार के मध्य उष्मागतिकीय सम्बन्ध क्या है?
- प्रयोगशाला में क्वथनांक उन्नयन का निर्धारण कैसे किया जाता है?

14.1 प्रस्तावना (Introduction)

इस अध्याय में हम विलयनों की परासरण प्रक्रिया के बारे में अध्ययन करेंगे व प्रयोगशाला में परासरण दाब किस प्रकार ज्ञात करते हैं इसके पश्चात परासरण दाब के नियम क्या है के बारे में अध्ययन करेंगे । वास्तव में तनु विलयनों में विलेय के अणु ठीक उसी प्रकार व्यवहार करते हैं जिस प्रकार किसी गैस के अणु गैस में करते हैं । विलेय के अणुओं द्वारा लगाए गए परासरण दाब से अणुभार का निर्धारित किस प्रकार किया जाता है, इसका इस अध्याय में अध्ययन के पश्चात अब तक पढ चुके दो अणुसंख्य गुणधर्म वाष्पदाब व परासरण दाब के मध्य सम्बन्ध के बारे में पढेंगे । चूंकि क्वथनांक उन्नयन भी अणुसंख्य गुण है व यह क्या है तथा लवण मिलाने पर विलयन के क्वथनांक पर प्रभाव के बारे में इस अध्याय में चर्चा करेंगे । इसके पश्चात क्वथनांक उन्नयन व विलेय के अणुओं के मध्य ऊष्मागतिकीय सम्बन्ध क्या है तथा प्रयोगशाला में क्वथनांक उन्नयन का निर्धारण किन विधियों द्वारा किया जाता है के बारे में अध्ययन करेंगे।

14.2 परासरण (Osmosis)

यदि हम दो भिन्न-भिन्न सान्द्रता वाले विलयनों को एक अर्धपारगम्य झिल्ली द्वारा पृथक करके रखें तो विलायक के अणु कम सान्द्रता वाले विलयन से अधिक सान्द्रता वाले विलयन की और स्वत: ही गमन करेंगे । अत: विलायक के अणुओं का इस प्रकार गमन करना परासरण कहलाता है । परासरण व विसरण में मुख्य अन्तर यह है कि परासरण विलयनों का गुण है जबकि विसरण गैसों का गुण है ।

जैसा कि हम अपने दैनिक जीवन में देखते है कि यदि सूखे चने या मटर के दानों को पानी में भिगोकर रखा जाए तो वे कुछ समय बाद फूलने लगेंगे क्योकि इनकी बाह्य परत या कोशिका भित्ती एक अर्धपारगम्य झिल्ली की तरह कार्य करती है तथा पानी के अणु उस झिल्ली से गुजरकर परासरण द्वारा कोशिकाओं में पहुँच जाते है जिससे इनका आकार बढ जाता है व दाने फूल जाते है।

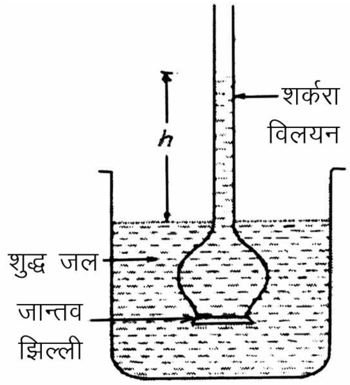
वास्तव में परासरण में प्रयुक्त अर्धपारगम्य झिल्ली वह होती है जिनमें विलायक के अणु तो सरलता से विसरित हो सके परन्तु विलेय के नहीं । इस झिल्ली के कुछ उदाहरण है जैसे अण्ड कवचों के स्तर, सेलोफेन पत्र आदि इसके अतिरिक्त प्रयोगशाला में परासरण को दर्शाने के लिए कृत्रिम अर्धपारगम्य झिल्ली भी बनायी जाती है। जैसे $CuSo_4$ के विलयन में $K_4Fe(CN)_6$ डालकर कॉपर फेरोसायनाइड की जिलेटिन अवक्षेप वाली झिल्ली तैयार की जाती है ।

14.2.1 परासरण दाब (Osmotic Pressure)

परासरण क्रिया से भिन्न परासरण दाब को हम दूसरी प्रकार समझ सकते है । परासरण की घटना का प्रेक्षण सबसे पहले 1784 में ऐबे नोले ने किया था तथा इस प्रयोग को निम्न (चित्र 14.1) के अनुसार समझा जा सकता है ।

एक थिसिल कीप के मुह पर एक जान्तव झिल्ली लगा दी जाती है जो कि अर्धपारगम्य झिल्ली की तरह कार्य करती है । इसमें शर्करा विलयन भरकर इसे शुद्ध पानी से भरे बीकर में उल्टा रख देते है । बीकर का जल झिल्ली में से शर्करा विलयन में आ जाता है और थिसिल कीप में द्रव की सतह ऊपर चढ़ने लगती है द्रव की सतह का चढ़ना उस समय रूक जाता है जब विलयन की सतह में ऊँचाई

के कारण उत्पन्न द्रव स्थैतिक दाब उस दाब के बराबर हो जाता है जो जल को झिल्ली में से थिसिल कीप में धकेलता है इस दाब को विलयन का परासरण दाब कहते है ।



चित्र 14.1 परासरण दाब का प्रदर्शन ।

परासरण दाब का निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है ।

$$\pi = h \times P \quad ....(14.1)$$

जहाँ $\pi =$ परासरण दाब

$h =$ विलयन में चढे द्रव की ऊँचाई

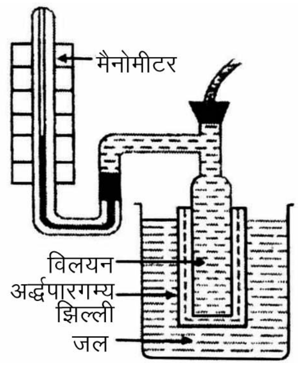
$P =$ विलयन का घनत्व

14.2.2 परासरण दाब का मापन (Measurement of ostomitic pressure)

परासरण दाब मापने के लिए सबसे प्रमुख बात यह है कि अर्धपारगम्य झिल्ली इतनी प्रबल होनी चाहिए कि परासरण के कारण उत्पन्न दाब का प्रतिरोध कर सके । निम्न में से किसी भी विधि. को परासरण मापन में प्रयुक्त कर सकते है ।

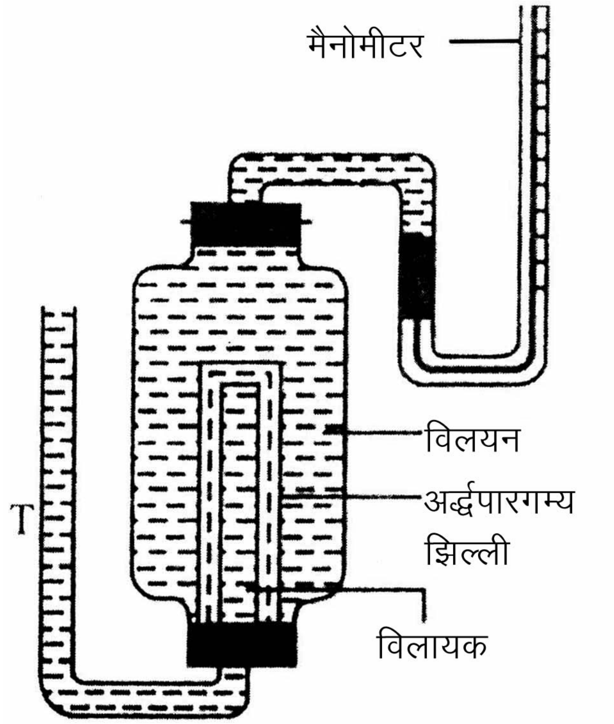
(i) फेफर विधि -

इस विधि में चित्रानुसार (चित्र 14.2) जिस विलयन का परासरण दाब निकालना हे उसे कॉपर फेरोसायनाइड के सरंध्र पात्र में लेते है तथा पार्श्व में उसके दाब मापने के लिए मेनोमीटर लगा दिया जाता है फिर इस उपकरण को शुद्ध पानी से भरे बीकर में रखते है । परासरण के कारण पानी के अणु विलयन की ओर जाने से मेनोमीटर में पारे का तल ऊपर चढता है जब यह स्थिर हो जाए तब उस दाब को नोट कर लेते है वह दाब विलयन के परासरण दाब के बराबर होता है ।



चित्र 14.2 फेफर विधि

यह फेफर विधि से विपरीत है इसमें चित्र 14.3 के अनुसार सरन्ध्र पात्र में विलायक लेकर उसे काँसे के एक सिलिण्डर में फिट कर देते है । सिलिण्डर में विलयन भरा रहता है व दूसरे सिरे पर दाब मापने के लिए मेनोमीटर लगा दिया जाता है । सरन्ध्र पात्र को नली T से जाड देते हैं जो दोनो सिरों से खुली होती है अत: विलायक का दाब एक वायुमण्डलीय है । परासरण के कारण विलायक सरन्ध्र पात्र से सिलिण्डर में आयेगा जहां विलयन का दाब बढेगा जिसे मेनोमीटर द्वारा नोट कर लिया जाता है । यह दाब विलयन के परासरण दाब के बराबर होता है ।

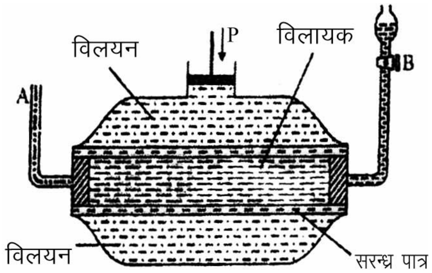


चित्र 14.3 मोर्स व फ्रेजर विधि

(ii) बर्कले व हर्टल विधि

इसमें उपरोक्त दोनो विधियों के विपरीत क्रिया होती है । इसमें विलयन में विलायक के अणुओं के गमन को रोकने के लिए विलयन पर दाब लगाया जाता है तथा यह दाब परासरण दाब के बराबर होता है । यहां इस दाब को मापा जाता है ।

चित्र (14.4) के अनुसार सरन्ध्र पात्र को विलायक जल से भरकर चारों ओर के जेकेट में वह द्रव भर दिया जाता है जिसका परासरण दाब ज्ञात करना है । सरन्ध्र पात्र के एक ओर थिसिल फनल युक्त मुडी नली लगी होती है ताकि इसमें से विलायक को डाला जा सके व दूसरी ओर की नली में विलायक की सतह को निश्चित करते है । जब नली में विलायक की सतह गिरेगी अर्थात परासरण द्वारा अणु जेकेट में उपस्थित विलयन की ओर गमन करेंगे जहां एक पिस्टन लगा हुआ है । पिस्टन की वही स्थिति बनाए रखने के लिए बाहरी दाब लगाना पडता है । यह दाब परासरण दाब के बराबर होता है।



चित्र 14.4 बर्कले व हर्टल विधि

इस विधि को सबसे ज्यादा काम में लेते है क्योंकि इसमें कम समय में ही साम्य स्थापित हो जाता है तथा इस विधि के दौरान अर्धपारगम्य झिल्ली पर दबाव कम पडता है जिससे इसके टूटने की संभावना काफी कम हो जाती है ।

14.3 परासरण दाब के नियम एवम उसका निर्धारण (law of osmotic Pressure and its measurement)

जैसा कि हम अब तक पढ चुके है कि तनु विलयन आदर्श विलयन की तरह व्यवहार करते है । वाण्ट हाफ ने तनु विलयनों के परासरण दाब पर विलयन की सान्द्रता व ताप का अध्ययन कर कुछ नियम दिए जो कि आदर्श गैसों के नियमों के अनुरूप है । व निम्न है

(i) बायल वाल्ट हॉफ नियम -

इस नियमानुसार स्थिर ताप पर किसी तनु विलयन का परासरण दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती व सान्द्रता के समानुपाती होता है ।

$$\pi = \alpha \frac{1}{V} \text{ या } \pi \alpha c \qquad ....(14.2)$$

$$\pi V = \text{ स्थिरांक} \qquad ....(14.3)$$

यह नियम आदर्श गैसों के बायल नियम के समान है अत: इसे बायल-वाण्ट हॉफ नियम कहते हैं

(ii) गैलुसेक बाण्ट हॉफ नियम -

यह नियम चार्ल्स नियम के अनुरूप है इसमें विलयन का परासरण दाब उसके परमताप के समानुपाती होता है ।

$$\pi \alpha T = \qquad ....(14.4)$$

$$\frac{\pi}{T} = \qquad ....(14.5)$$

(iii) विलयनों के लिए सामान्य समीकरण -

ऊपर वर्णित दोनों नियमों में विलयन का परासरण दाब उसके परम ताप के समानुपाती व आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है यदि लीटर V विलयन में विलेय के एक मोल घुले है ।

$$\pi \alpha = \frac{T}{v} \qquad ....(14.6)$$

$$\pi V = ST \qquad ....(14.7)$$

यदि विलयन के V लीटर में n मोल विलेय घुले है ।

$$\pi V = nST \qquad ....(14.8)$$

जहाँ S = विलयन स्थिरांक या वाण्ट हाफ स्थिरांक यह समीकरण आदर्श गैस समीकरण $PV = nRT$ के अनुरूप है जो कि विलयन की वाण्ट हाफ समीकरण कहलाती है, तथा तनु विलयनों पर लागू होती है ।

(iv) बाण्ट हॉफ आबागाद्रों नियम -

दो विलयन लेने पर यदि एक विलयन में n_1 मोल विलेय के V_1 लीटर विलयन में T_1 ताप पर घुले है तथा दूसरे विलयन में n_2 मोल विलेय के V_2 लीटर विलयन में T_2 ताप पर घुले है अत: विलयन के वाण्ट हाफ समीकरण के अनुसार

$$\pi_1 V_1 = Sn_1 T_1 \qquad ....(14.9)$$

$$\pi_2 V_2 = Sn_2 T_2 \qquad ....(14.10)$$

यहाँ π_1 व π_2 दो विलयनों के परासरण दाब है यदि दोनों विलयन समपरासरी है, यहां समपरासरी विलयन से तात्पर्य है जिसमें यदि दो भिन्न सान्द्रता के विलयन अर्धपारगम्य झिल्ली से पृथक है तो परासरण के कारण कुछ समय बाद दोनो विलयनों के परासरण दाब बराबर होते है । उच्च परासरण दाब वाला विलयन hyperttonic व निम्न परासरण दाब वाला विलयन hypotonic कहलाता है ।

अत: वाण्ट हाफ ने जो तनु विलयनों के लिए परासरण दाब के नियम दिए है उसके अनुसार तनु विलयन में विलेय के कण उसी तरह से व्यवहार करते है जैसे आदर्श गैस में गैस के अणु तथा तनु विलयन का परासरण दाब गैस के अणुओं के द्वारा लगने वाले दाब के बराबर होता है । इसीलिए आदर्श गैस समीकरण के अनुरूप ही परासरण दाब नियम की भी कुछ सीमाएं है । जहां ये नियम पूरी तरह से लागू नही होते है जैसे यदि विलेय विद्युत अपघट्य हो, विलयन सान्द्र हो, विलेय वाष्पशील हो तथा विलेय का विलयन मे संगुणन या वियोजन हो ।

संख्यात्मक प्रश्न-

5 प्रतिशत यूरिया विलयन का 20^0C पर परासरण दाब ज्ञात कीजिए ?

उत्तर :

यूरिया का मोलर द्रव्यमान = 60 ग्राम मोल$^{-1}$

अत: यूरिया के 5 प्रतिशत विलयन के लिए यूरिया की ग्राम में मात्रा = 5 ग्राम

V = 100 मिली या 1 ली. या $.X10^{-3}$ मी^{3}

$T = 273 + 20 = 293K$

$R = 8.314$ जूल K^{-1} मोल$^{-1}$

हम जानते हैं कि

$$IIV = nsT$$

$$IIV = \frac{w}{m} ST$$

$$II = \frac{w}{m \times V} ST$$

$$= \frac{5 \times 8.314 \times 293}{60 \times 1 \times 10^{-3}}$$

$= 203 Kpa$

14.4 परासरण दाब से अणुभार निर्धारण (Determination of molecular weight from osmotic pressure)

जैसा कि हमे विदित है तनु विलयनों के बाण्ट हाफ सिद्धान्त के अनुसार :-

$$\pi V = nRT \quad ....(14.11)$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad ....(14.12)$$

$$\pi = CRT \quad ....(14.13)$$

यहां C = विलयन की मोलर सान्द्रता

अत: विलयन का परासरण दाब विलयन की मोलर सान्द्रता के समानुपाती होता हैं । मोलर सान्द्रता के बारे में भाग - I में हमने पढा है कि यह विलेय की ग्राम में मात्रा (w) व इसकी मोलर संहति (m) का अनुपात होता है ।

$$\pi = \frac{w}{m} \frac{RT}{V} \quad ....(14.14)$$

$$m = \frac{w}{\pi v} . RT \quad ....(14.15)$$

उपरोक्त समीकरण की सहायता से विलेय की मोलर संहति का मान ज्ञात कर सकते हैं । चूंकि परासरण दाब व वाष्पदाब अवनमन दोनो ही अणुसंख्य गुण है अत: परासरण दाब व वाष्पदाब अवनमन में सम्बन्ध को निम्न रूप से समझ सकते है ।

(i) परासरण दाब व अवनमन दाब में सम्बन्ध -

एक थिसिल कीप में विलयन भर कर उसके मुंह पर अर्धपारगम्य झिल्ली लगा कर उसे शुद्ध विलायक युक्त बीकर में उलटा रखा जाता है । पूरे उपकरण को बेलजार से ढककर निर्वातित कर दिया जाता है परासरण के कारण थिसिल कीप में विलयन h सेमी. ऊँचाई तक चढता है । अत: परासरण दाब π को निम्न प्रकार व्यक्त कर सकते है ।

$$\pi = h \times d \times g \quad ....(14.16)$$

यहाँ d = विलयन का घनत्व जो कि तनु विलयन के कारण विलायक के घनत्व के बराबर है ।

$g =$ गुरूत्वीयत्वरण

यदि शुद्ध विलायक का वाष्पदाब P व विलयन का P_s है तब h सेमी की ऊंचाई पर विलायक का वाष्पदाब भी I होगा क्योंकि एक ही सतह पर दाब हमेशा बराबर रहता है । अत: ऊंचाई में h सेमी. के अन्तर के कारण वाष्पदाब में यह अन्तर h सेमी. वाष्प के कारण होता हैं ।

$$P - P_s = h \times P \times g \quad ....(14.17)$$

$P =$ वाष्प का घनत्व

अत: समीकरण (14.17) में समीकरण (14.16) का भाग देने पर :-.

$$\frac{P-P_s}{\pi}=\frac{P}{d} \quad ....(14.18)$$

अत: निश्चित ताप पर विलायक के लिए P व d स्थिर हैं ।

इसलिए

$$(P-P_s)\alpha\pi \quad ....(14.19)$$

अर्थात वाष्पदाब अवनमन परासरण दाब के समानुपाती होता है वाष्प का घनत्व निकालने के लिए विलायक का मोलर द्रव्यमान M ग्राम / मोल है तब एक मोल वाष्प का P दाब और ताप पर आयतन V निम्न प्रकार दिया जा सकता है।

$$V=\frac{RT}{P} \quad ....(14.20)$$

$$P=\frac{M}{V} \quad ....(14.21)$$

V का मान समीकरण (14.20) से समीकरण (14.21) में रखने पर :-

$$P=\frac{MP}{RT} \quad ....(14.22)$$

समीकरण (14.22) का मान समीकरण (14.18) में रखने पर

$$\frac{P-P_s}{\pi}=\frac{MP}{RT}.\frac{1}{d} \quad ....(14.23)$$

$$\frac{P-P_s}{P}=\frac{\pi}{d}.\frac{M}{RT} \quad ....(14.24)$$

उपरोक्त समीकरण (14.24) वाष्पदाब के आपेक्षिक अवनमन व परासरण दाब के मध्य सम्बन्ध दर्शाता है |

बोध प्रश्न -

1. निम्न में सही व गलत पर निशान लगाए :-

(i) विलेय के अणु अर्धपारगम्य झिल्ली से गुजर सकते है । (सही / गलत)

(ii) किसी विलायक का तनु विलयन से अधिक सान्द्र विलयन की ओर स्वत: प्रवाह जब अर्धपरागम्य झिल्ली द्वारा पृथक हो परासरण कहलाता है | (सही / गलत)

(iii) वाष्पदाब में अवनमन परासरण दाब के व्युत्क्रमानुपाती होता है । (सही / गलत)

(iv) विलयन पर लगाया जाने वाला वह दाब जो विलायक अणुओं को अर्धपारगम्य झिल्ली से विलयन में न आने दे वाष्पदाब कहलाता है । (सही / गलत)

(v) ऐसे विलयन जिनके परासरण दाब के मान समान हो समपरासरी विलयन कहलाते है (सही / गलत)

2 निम्न सूत्र को पूरा कीजिए

$$\frac{P-P_s}{P}=\frac{w\times..........}{.........\times w}$$

3. किसी तनु विलयन के परासरण दाब व उसके परमताप में क्या सम्बन्ध होता है ?

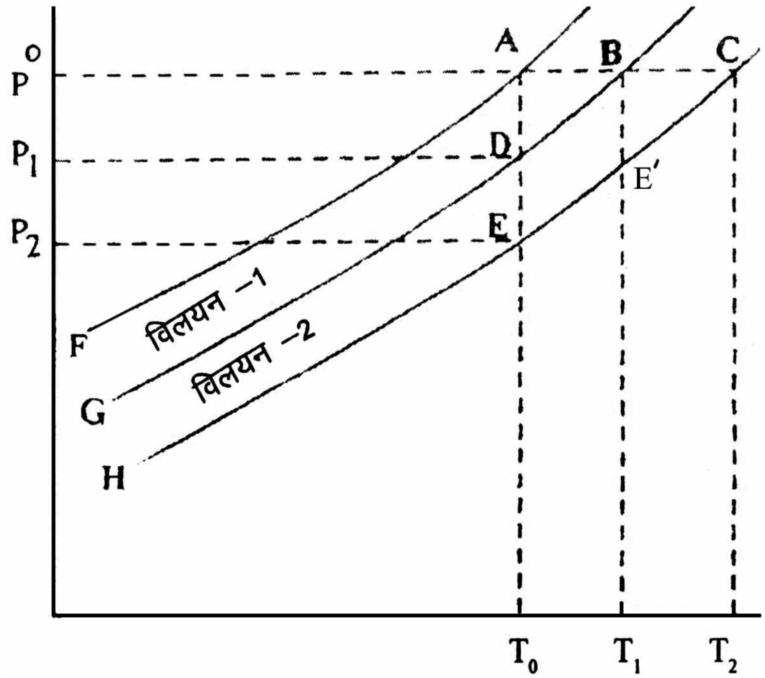
4. मनु विलयनों के लिए बायल वाण्ट हॉफ नियम क्या है?

5. तनु विलयनों का वाण्ट हाफ समीकरण क्या है?

नोट - आप अपने उत्तरों की जांच इस इकाई के भाग 14.1 में दिए गये उत्तरों से मिलान करे ।

14.5 क्वथनांक में उन्नयन (Elevation in boiling point)

जैसा कि हम जानते है कि किसी द्रव का क्वथनांक वह बिन्दु कहलाता है जिस पर उसका वाष्पदाब उसके वायुमण्डलीय, दाब के बराबर होता है अर्थात् क्वथनांक बिन्दु पर द्रव तथा वाष्प साम्य में रहते है । हम पढ चुके है कि किसी भी विलयन का वाष्पदाब विलायक से कम होता है यही कारण है कि किसी भी विलयन का क्वथनांक विलायक से हमेशा ज्यादा होता है इसे क्वथनांक उन्नयन कहते है यदि वाष्पदाब व ताप के मध्य आलेख खींचा जाए तो निम्न वक्र प्राप्त होते है ।



चित्र 14.5 क्वथनांक में उन्नयन

उपरोक्त ग्राफ (चित्र 14.5) में FA, GB व HC तक विलायक, विलयन - 1 व विलयन -2 के वाष्पदाब व ताप में सम्बन्ध को दर्शाते है विलयन के वक्र विलायक के वक्र से नीचे रहने का तात्पर्य है कि विलयन का वाष्पदाब कम होता है । समान वायुमण्डल दाब पर शुद्ध विलायक, विलयन 1 व विलयन 2 के क्वथनांक T_0, T_1 व T_2 तथा इनके वाष्पदाब क्रमश: P_0, P_1 व P_2 है अत: चित्र के अनुसार

प्रथम विलयन में क्वथनांक में उन्नयन $\triangle Tb_1 = T_1 - T_0 = AB$

द्वितीय विलयन में क्वथनांक में उन्नयन $\triangle Tb_2 = T_2 - T_0 = AC$

बिन्दु $ADET_0$ ताप पर विलायक, विलयन 1 व विलयन 2 के वाष्पदाब को प्रदर्शित करते है अतः-

प्रथम विलयन में वाष्पदाब अवनमन $\triangle P_1 = P^0 - P_1 = AD$

द्वितीय विलयन में वाष्पदाब अवनमन $\triangle P_2 = P^0 - P_2 = AE$

चूंकि विलयन तनु है अत: इन विलयनों की वक्र विलायक की वक्र के समानान्तर ही है अत: त्रिभुज

ACE व ABD को समरूप मान सकते है व ज्यामिती के नियमानुसार -

$$\frac{AC}{AB} = \frac{AE}{AD}$$ ....(14.24)

समीकरण (14.25) में प्रथम व द्वितीय विलयन के क्वथनांक में उन्नयन व वाष्पदाब में अवनमन दर्शाने

पर $$\frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{P^0 - P_2}{P^0 - P_1}$$ ....(14.25)

$$\frac{\triangle T_{b_2}}{\triangle T_{b_1}} = \frac{\triangle P_2}{\triangle P_1}$$ ....(14.27)

$$\triangle T_b \alpha \triangle P$$ ....(14.28)

अर्थात् क्वथनांक में उन्नयन वाष्पदाब अवनमन के समानुपाती होता है लेकिन तनु विलयनों के लिए राउल्ट नियम के अनुसार

$$\triangle T_b \alpha \frac{n}{N} \alpha \frac{w}{m} x \frac{1}{w}$$ ....(14.29)

$$\triangle T_b = \frac{Kw}{mW}$$ ....(14.30)

$K =$ विलायक का क्वथनांक स्थिरांक यदि $w/m = 1$ और $W = 1$

तब $\triangle T_b = K$

अत: एक मोल विलेय के एक ग्राम विलायक घोलने पर विलयन का क्वथनांक स्थिरांक उसके क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक के बराबर होगा लेकिन तनु विलयन 1000 ग्राम विलायन में एक मोल विलेय को घोलकर बनाया जाए तब समीकरण निम्न प्रकार का होगा ।

$$\triangle T_b = \frac{K_b x w}{m x W} x 1000$$ ....(14.31)

$K_b =$ मोलरता उन्नयन स्थिरांक

निम्न समीकरण की सहायता से विलेय के अणुभार का भी निर्धारण किया जा सकता है ।

$$m = \frac{K_b x w}{T_6 x W} x 1000$$ ....(14.32)

14.5 क्वथनांक में उन्नयन तथा अणुभार के मध्य सम्बन्ध का ऊष्मागतिकीय व्युत्पन्न (Thermodynamic derivation of relation between molecular weight and elevation In boiling point

यदि ऊपर वर्णित वाष्पदाब व ताप के मध्य आलेख का पुनरावलोकन किया जाए तब उनमें सम्बन्ध को ऊष्मागतिकी की क्लासियस क्लेपरान समीकरण द्वारा निम्न प्रकार व्यक्त कर सकते है

$$In\frac{P}{P_1}=\frac{\triangle Hv}{M}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right] \qquad \text{..........................(14.33)}$$

$$In\frac{P}{P_1}=\frac{\triangle Hv}{R}\left[\frac{T_1-T}{TT_1}\right] \qquad \text{.........................(14.34)}$$

चूंकि $T_{1-}T$ क्वथनांक में उन्नयन जिसे $\triangle T_b$ से व्यक्त करते है, दर्शाता है ।

$$In\frac{P}{P_1}=\frac{\triangle Hv\triangle T_b}{RTT_1}$$

तनु विलयन के लिए T_1 व T में ज्यादा अन्तर नहीं होता अत: T_1 व T के स्थान पर T^2 का प्रयोग कर सकते है व $\triangle Hv$ वाष्पीकरण ऊष्मा कहलाती है ।

$$In\frac{P}{P_1}=\frac{\triangle Hv\triangle T_b}{RT^2}$$

लेकिन हम जानते है :_

$$In\frac{P}{P_1}=-In\left[1-\frac{P-P_1}{P}\right]$$

$$=-\left[1-\frac{P-P_1}{P}\right]$$

$$\therefore In1-X=-X$$

$$In\frac{P}{P_1}=\frac{P-P_1}{P} \qquad \text{.............(14.35)}$$

राउल्ट के नियमानुसार

$$\frac{P-P_1}{P}=\frac{n}{N}$$

अतः $$In\frac{P}{P_1}=\frac{P-P_1}{P}=\frac{n}{N}=\frac{\triangle H_V\triangle T_b}{RT^2} \qquad \text{.............(14.36)}$$

$$\frac{n}{N}=\frac{\triangle H_V\triangle T_b}{RT^2}$$

$$\triangle T_b = \frac{RT^2}{\triangle H_v} \cdot \frac{n}{N}$$ ....(14.37)

$$\triangle T_b = \frac{RT^2}{\triangle H_v} \cdot \frac{w/m}{W/M}$$ ....(14.38)

$$\triangle T_b = \frac{RT^2 w/m}{\triangle H_v mW}$$ ....(14.39)

$\frac{\triangle v}{M} = L_v$ जिसे विलायक की प्रति ग्राम वाष्पीकरण ऊष्मा कहते है ।

अत: $\triangle T_b = \frac{RT^2 w}{L_v mW}$ ....(14.40)

यदि एक मोल विलेय 1000 ग्राम विलायक में घुला ले तब उपरोक्त समीकरण निम्न प्रकार होगा -

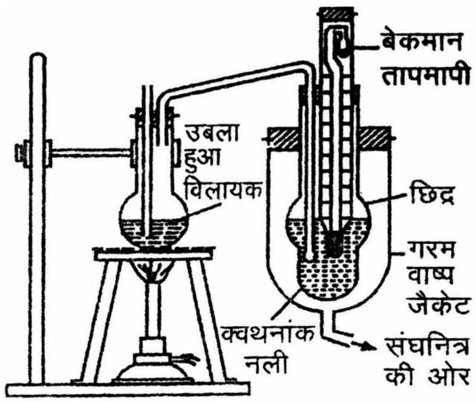
14.7 क्वथनांक में उन्नयन निर्धारण की प्रायोगिक विधि (Experimental methods for Determination of elevation in boiling point)

इसके लिए विधियां है जिसमें से प्रमुख निम्न है ।

(i) लेण्डसबर्गर विधि (Landsberger's method)

चित्र (14.6) में दिखाए अनुसार उपकरण के निम्न भाग होते है क्वथनांक फ्लास्क, जिसमें विलायक को उबाला जाता है तथा इसके भीतर क्वथन नली होती है जिसमें बेकमान थर्मामीटर लगा होता है व साथ ही मुडी हुई कांच की नली होती है जिसका निचला सिरा गोल होता है । इस मथन नली को घेरे हुए एक बाह्य गरम वाष्प जेकेट होती है ।

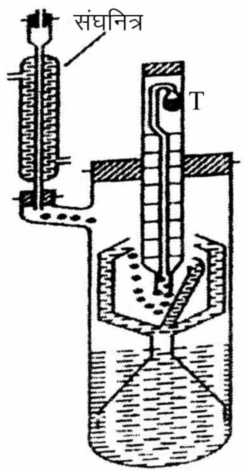
सबसे पहले हम भीतरी क्वथन नली में 5.7 मिली शुद्ध विलायक लेकर उसमें विलायक की वाष्प प्रवाहित करते है नली के गोल सिरे के कारण वाष्प का द्रव सभी ओर समांग वितरण हो जाता है । जब द्रव उबलने लगे व तापमान स्थिर हो जाए तो थर्मामीटर का पाठ्य नोट कर लेते है वह शुद्ध विलायक के क्वथनांक T के बराबर होता है अब वाष्प प्रवाह को बंद कर द्रव को ठण्डा करने के बाद विलेय की तुली मात्रा w ग्राम क्वथन नली के छिद्र से प्रवेश कराते हैं । पुन: वाष्प प्रवाहित का विलयन का क्वथनांक T_1 ज्ञात कर लेते हैं दोनो का अन्तर $\triangle T_b$ के बराबर होता है । क्वथन नली के विलयन का सही आयतन ज्ञात कर उसका घनत्व ज्ञात कर लेते है व गणना कर विलेय के मोलर द्रव्यमान का मान ज्ञात कर सकते है । कई बार इस विधि में द्रवों के अतितापन होने का खतरा भी रहता है जिससे विलयन के सही संघटन को ज्ञात करने में थोडी कठिनाई होती है ।



चित्र 14.6 लेण्डसबर्गर विधि

(ii) कॉट्रेल विधि (Cattrel's method)

इस विधि में अतितापन व वाष्पीकरण से विलायक की कमी को दूर करने लिए (चित्र 14.7) के अनुसार इसके पार्श्व में एक संघनित्र लगा रहता है, जिससे सारी वाष्प संघनित होकर वापस नली में आ जाती है तथा वाष्प व द्रव को उल्टी लगी हुई कीप व पार्श्व नली की सहायता से फ्व्वारों के रूप में बेकमान थर्मामीटर पर गिराया जाता है ।



चित्र 14.7 कॉट्रेल उपकरण.

इसमें भी सबसे पहले विलायक की तुली हुई मात्रा W ग्राम को नली में लेकर उसका क्वथनांक T ज्ञात करते है । फिर विलेय की तुली मात्रा w ग्राम डालकर विलयन का क्वथनांक T_1 ज्ञात करते है व दोनों के अन्तर से ΔT_b का मान ज्ञात कर लेते है ।

(iii) हिटलर विधि (Hitler's method)

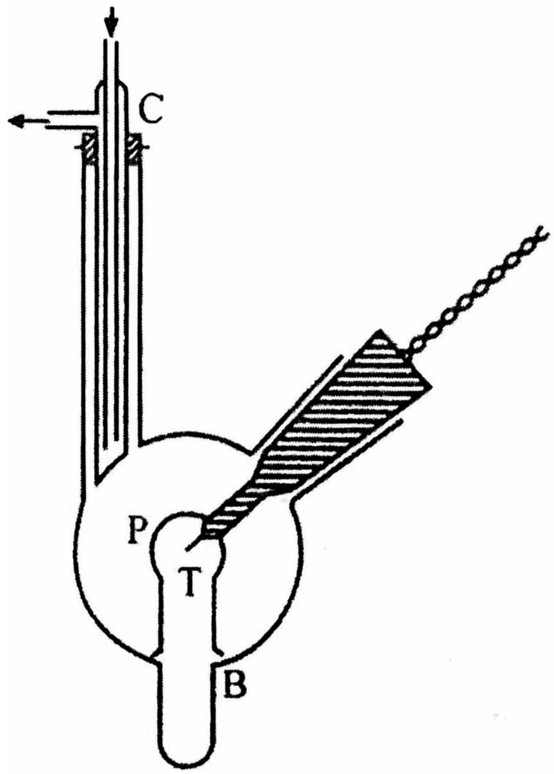
इसमें तापमान के स्थान पर प्रतिरोध मापन के लिए अर्धसूक्ष्म एव्यूलियोमीटर लिया जाता है तापमान की वृद्धि प्रतिरोध में कमी के समानुपाती होती है ।

अर्थात $\Delta R \alpha = \Delta T_b$ ....(14.41)

$\Delta R = a \Delta T_b$ ....(14.42)

$$\Delta T_b = \frac{\Delta R}{a}$$ ....(14.43)

जहां a एक स्थिरांक है



चित्र 14.8 हिटलर का अर्धसूक्ष्म

इसमें चित्रानुसार (चित्र 14.8) एक गोलीय क्वथन पात्र B होता है जिस पर एक नली लगी है जो एक संघनित्र C को घेरे रहती है तथा एक अन्य नली P इस क्वथन नली में सील की हुई रहती है । जो कि एक संवेदनशील अवयव से जुडी रहती है ।

इसमें विलायक की तुली मात्रा क्वथन नली मे लेकर क्वथन बिन्दु पर एक व्हीट स्टोन ब्रिज की सहायता से प्रतिरोध R ज्ञात कर लेते है फिर विलेय की तुली मात्रा लेकर उसका प्रतिरोध ज्ञात कर लेते है दोनो का अन्तर $\triangle R$ के बराबर होता है जिससे $\triangle T_b$ ज्ञात कर सकते है ।

इस प्रकार किसी भी विधि से मोलल उन्नयन ज्ञात करके उसकी सहायता से हम किसी भी विलेय की आण्विक संहति का परिकलन कर सकते है ।

संख्यात्मक प्रश्न 14.2

एक ऐसे विलयन का क्वथनांक ज्ञात कीजिए जिसमें 31.4 ग्रा. एसीटोन में (क्वथनांक 58. 3^0) 0.5546 ग्राम कपूर (मोलर द्रव्यमान 152 ग्रा / मोल) घुला हो यदि ऐसीटोन का मोलल उन्नयन स्थिरांक 1.72^0C है ।

हल :-

दिया हुआ है

$$w = .5546 gm.$$

$$W = 31.4 gm.$$

$$m = 152 gm/mol$$

$K_b = 1.72^0 C$

$\vartriangle T_b = ?$

$m = \frac{K_b \times w \times 1000}{\vartriangle T_b \times W}$

$\vartriangle T_b = \frac{1.72 \times .5546 \times 1000}{31.4 \times 152}$

0.20

अत: विलयन का क्वथनांक $= 0.20 + 56.30$

$= 56.50^0 C$

बोध प्रश्न

6. लवणों की उपस्थिति में विलायक के क्वथनांक पर क्या प्रभाव पडता है?

----

7. किसी विलायक का वह बिन्दु जिस पर द्रव तथा वाष्प साम्य में रहते है और द्रव की सतह पर वाष्पदाब रहता है वह वायुमण्डलीय दाब के बराबर हो जाता है क्या कहलाता है?

----

8. क्वथनांक उन्नयन मापन में किस थर्मामीटर का प्रयोग होता है?

----

9. जब $NaCI$ को पानी में घोला जाता है पानी के क्वथनांक पर क्या प्रभाव पडता है?

----

10. निम्न सूत्र को पूरा कीजिए ?

$\vartriangle T_b = K_b \times \frac{\cdots}{m} \times \frac{1}{W} \times ....$

नोट - आप अपने उत्तरों की जांच इस इकाई के अन्त में दिए गए उत्तरों से मिलान करें ।

14.8 सारांश (Summary)

- एक अर्धपारगम्य झिल्ली द्‌वारा शुद्ध विलायक या तनु विलयन से विलायक अणुओं का सान्द्र विलयन की ओर गमन करना परासरण कहलाता है ।
- ऐसी झिल्ली जो विलायक अणुओं को गुजरने दे व विलेय को नहीं अर्धपारगम्य झिल्ली कहलाती है ।
- विलयन पर लगाया जाने वाला वह दाब जो विलायक अणुओं को अर्धपारगम्य झिल्ली से विलयन मे न आने दे परासरण दाब कहलाता है ।
- $IIV = nRT$ तनु विलयन का वाण्ट हॉफ समीकरण कहलाता है ।
- ऐसे विलयन जिनका परासरण दाब समान हो समपरासरी कहलाते है ।
- क्वथनांक में उन्नयन वाष्पदाब के समानुपाती होता है ।

- लवण की उपस्थिति से विलायक के क्वथनांक में वृद्धि क्वथनांक में उन्नयन कहलाता है ।

14.9 शब्दावली (Glossary)

समयपरासरी विलयन (Isotonic solution)	ऐसे विलयन जिनका परासरण दाब समान हो ।
हिमीकरण (Freezing)	द्रव अवस्था का ठोस अवस्था मे परिवर्तन ।
अर्धपारगम्य झिल्ली (Semipermeable membrane)	जो विलायक अणुओं को गुजरने दे व विलेय अणुओं को नहीं।
क्वथनांक उन्नयन (Elevation in boiling)	लवणों की उपस्थिति में विलायकों के क्वथनांक में वृद्धि ।
क्वथनांक उन्नयन स्थिरांक (Boiling Point elevation constant)	यदि एक ग्राम विलायक मे एक मोल विलेय घोला जाए तो विलयन के क्वथनांक का उन्नयन उसके क्वथनांक उन्नयन के बराबर होगा ।

14.10 संदर्भ ग्रंथ (References)

1. भौतिक रसायन – पुरी और शर्मा
2. भौतिक रसायन – कपिल ओर कटियाल
3. भौतिक रसायन – शर्मा, भार्गव, वर्मा, आशुरानी
4. भौतिक रसायन – गोयल, पीतलिया वर्मा, उपाध्याय

14.11 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test questions)

1. **(i)** गलत **(ii)** सही **(iii)** गलत **(iv)** गलत
   (v) सही **(vi)** **(vii)** **(viii)**
2. $\frac{P-P_s}{P} = \frac{w \times M}{m \times W}$
3. $\pi \alpha T$ या $\frac{\pi}{T} =$ स्थिरांक
4. $\pi V =$ स्थिरांक
5. $\pi v = nrt$
6. वृद्धि
7. क्वथनांक
8. बेकमान
9. वृद्धि

14.12 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. परासरण, परासरण दाब, समपरासरी विलयन व अर्धपारगम्य झिल्ली से क्या समझते है स्पष्ट करे ।
2. किसी विलयन के परासरण दाब व वाष्पदाब अवनमन मे क्या सम्बन्ध है दर्शाइए ?

3. परासरण दाब नियमों की व्याख्या कीजिए ?

4. मोलल उन्नयन स्थिरांक को परिभाषित कीजिए । प्रयोगों द्‌वारा इसे किस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है ।

5. = 342 की सान्द्रता क्या होगी जिसका 27^0C पर परासरण दाब 2 वायुमण्डलीय है ?

इकाई 15

विलयन, तनु विलयन तथा अणुसंख्य गुण -(भाग-III)

Solutions, Dilute Solutions and Colligative properties (Part-III)

इकाई की रूपरेखा

15.0 उद्देश्य
15.1 प्रस्तावना
15.2 हिमांक अवनमन
15.3 हिमांक अवनमन और अणुभार के मध्य सम्बन्ध का ऊष्मागतिकी व्युत्पन्न
15.4 हिमांक अवनमन निर्धारण की प्रायोगिक विधियां
15.4.1 बेकमान विधि
15.4.2 रास्ट की कपूर विधि
15.5 असामान्य आणविक द्रव्यमान
15.6 विलेय का वियोजन तथा संगुणन का अंश
15.6.1 वान्ट हाफ गुणांक
15.6.2 विलेय का वियोजन
15.6.3 संगुणन का अंश
15.7 सारांश
15.8 शब्दावली
15.9 संदर्भ ग्रन्थ
15.10 बोध प्रश्नों के उत्तर
15.11 अभ्यासार्थ प्रश्न

15.0 उद्देश्य (Objectives)

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप निम्नलिखित बिन्दुओं को समझ पाएंगें -

- पदार्थो में होने वाले हिमांक अवनमन के कारण ।
- हिमांक अवनमन और अणुभार के मध्य सम्बन्ध ।
- पदार्थ के हिमांक अवनमन निर्धारण की प्रायोगिक विधियां ।
- पदार्थ द्वारा असामान्य अणुसंख्य गुण दर्शाने का कारण ।
- विलेय के वियोजन एवं संगुणन की मात्रा ।

15.1 प्रस्तावना (Introduction)

अणुसंख्य गुणधर्म (Colligative properties) विलयनों के वे गुण हैं, जो उनके इकाई आयतन उपस्थित कणों (आयनों अणुओं या परमाणु समूहों) की संख्या पर ही निर्भर करते हैं, वे अणुसंख्य गुणधर्म कहलाते हैं । ये गुण विलेय की प्रकृति अर्थात् रासायनिक संरचना पर निर्भर नहीं करते है । वास्तव मे ये गुण विलायक की प्रकृति पर निर्भर करते हैं तथा इन गुणों को विलायक के गुण के रूप में मानकर विचार करना अधिक उपयुक्त होता है । विभिन्न विचारणीय गुणधर्म निम्नानुसार हैं एवं इनमें विलेय का अवाष्पशील (Non-volatile) होना आवश्यक है ।

(i) परासरण दाब (Osmotic Pressure)

(ii) वाष्प दाब का अवनमन (Lowering of Vapour Pressure)

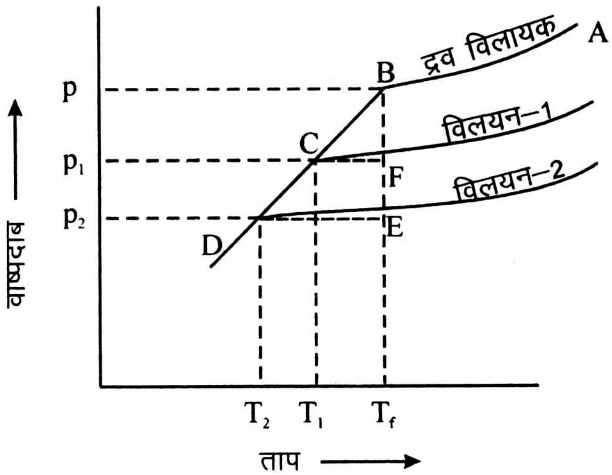
(iii) क्वथनांक उन्नयन (Elevation of Boiling Point)

(iv) हिमांक अवनमन (Depression of Freezing Point)

अणुसंख्य गुणों के निर्धारण मे सामान्यत: यह माना जाता है कि विलयन में विलेय के अणुओं की आण्विक अवस्था अपरिवर्तित रहती है, जिसके कारण अणुसंख्य गुणधर्म के सैद्धान्तिक एवं प्रायोगिक मान समान होने चाहिए, परन्तु वास्तव में इनमें अन्तर पाया गया है, क्योंकि विलयन में विलेय अपनी प्रकृति के अनुसार संयोजित (Associate) या वियोजित (Dissociate) होता है । जिससे विलयन में कुल कणों की संख्या में परिवर्तन हो जाता है । ऐसे विलयन के अणुसंख्य गुणधर्म असामान्य व्यवहार प्रदर्शित करते हैं एवं उनके सैद्धान्तिक मान, प्रायोगिक मान से मेल नहीं खाते है ।

15.2 हिमांक अवनमन (Freezing point depression or Cryoscopy)

किसी पदार्थ (द्रव) का हिमांक वह ताप है, जिस पर उसकी ठोस एवं द्रव प्रावस्थाओं के वाष्प दाब समान होते हैं, अर्थात ताप घटाने पर जब किसी द्रव का वाष्प दाब घटकर उसकी ठोस अवस्था के वाष्प दाब के बराबर हो जाता है तो उस ताप पर वह द्रव अपनी ठोस अवस्था में परिवर्तित हो जाता है; इस ताप को ही द्रव का हिमांक कहते है । चित्र (15.1) में हिमांक के आसपास के तापमानों पर निर्धारित, शुद्ध विलायक तथा उसके विलयनों के वाष्प दाब वक्रों को दर्शाया गया है ।



चित्र (15.1) में हिमांक अवनमन

यह ज्ञात है कि किसी अवाष्पशील विलेय को मिलाने पर विलायक के वाष्प दाब मे कमी होती है, अत: विलयन का वाष्प दाब वक्र शुद्ध विलायक के वाष्प दाब वक्र से सदैव नीचे रहता है । यही कारण है कि विलेय मिलाने पर विलायक के हिमांक में अ15.1न होता है, क्योंकि शुद्ध विलायक की अपेक्षा कम ताप पर ही विलयन ठोस अवस्था में परिवर्तित हो जाता है ।

चित्र (15.1) में T_f, T_1 एवं T_2 क्रमश: शुद्ध विलायक, विलयन- 1 तथा विलयन-2 के हिमांकों एवं p, P_1 तथा p_2 क्रमश: इन हिमांकों पर उनके वाष्प दाबों को दर्शाते हैं । विलयन-2 में विलयन- 1 की अपेक्षा विलेय की मात्रा अधिक है, इसलिए उसके वाष्प मे अधिक कमी होती है और हिमांक में अवनमन भी अधिक होता है । वक्र BCD ठोस विलायक के वाष्प दाब को दर्शाता है ।

अत्यन्त तनु विलयनों के लिए वक्र CF एवं DE लगभग समानान्तर सीधी रेखाऐं मानी जा सकती है, अत: त्रिकोण BCF एवं BDF समरुप हैं ।

$$\therefore \frac{DE}{CF} = \frac{BE}{BF}$$

या $$\frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} = \frac{P - P_2}{P - P_1}$$

या $$\frac{\triangle T_2}{\triangle T_1} = \frac{\triangle p_2}{\triangle p_1} \quad \text{-(15.1)}$$

यहां $\triangle T$ और $\triangle p$ शुद्ध विलायक की तुलना में हिमांक मे अवनमन को प्रदर्शित करते हैं । समीकरण (15.1) से स्पष्ट है कि_

$$\triangle T_f \alpha \triangle p \quad \text{-(15.2)}$$

अर्थात हिमांक अवनमन, वाष्पदाब अवनमन के समानुपाती होता है । तनु विलयनों के लिए राउल्ट नियम के अनुसार-

$$\frac{P - P_s}{P} = \frac{\triangle p}{p} = \frac{wM}{mW}$$

या $$\triangle p = \frac{wMp}{mW}$$

किसी ज्ञात विलायक के लिए अणुभार M तथा उसके हिमांक पर वाष्प दाब p दोनों ही स्थिर है,

अत:

$$\triangle p \alpha \frac{w}{mW} \quad \text{-(15.3)}$$

समीकरण (15.2) एवं (15.3) से -

$$\triangle T_f \alpha \frac{w}{mW}$$

या $$\triangle T_f = k_f \frac{w}{mW} \quad \text{-(15.4)}$$

यहां k_f विलायक का हिमांक अवनमन स्थिरांक (Freezing point depression constant) कहलाता है ।

यदि $\frac{w}{m} = n = 1$ मोल तथा $W = 1$ ग्राम हो तो समी. (15.4) से-

$$\triangle T_f = k_f \qquad (15.5).$$

"हिमांक अवनमन स्थिरांक, उस हिमांक अवनमन के बराबर होता है जो 1 ग्राम मोल अवाष्पशील विलेय को 1 ग्राम विलायक मे घोलने पर उत्पन्न होगा ।

यदि $\frac{w}{m} = 1$ और $W = 1000$ ग्राम (या 1 किग्रा.) हो तो समीकरण (15.4) से-

$$\triangle T_f = k_f / 1000 = k_f \text{ या } K_f = 1000 K_f$$

$$\therefore \triangle T_f = 1000 K_f \frac{w}{mW}$$

या $$m = \frac{1000 K_f w}{W \triangle T_f} \qquad -(15.6)$$

यहां K_f विलायक का मोलल अवनमन स्थिरांक (Moral depression constant or cryoscopic constant) कहलाता है तथा यह उस हिमांक अवनमन के बराबर होता है जो 1 ग्राम मोल अवाष्पशील विलेय को 1000 ग्राम विलायक मे घोलने पर उत्पन्न होता है ।

समीकरण (15.6) मे विलायक के भार W, विलेय के भार w, हिमांक अवनमन $\triangle T_f$ एवं मोलल अवनमन स्थिरांक K_f के मान रखकर किसी अवाष्पशील विलेय का अणुभार M ज्ञात किया जा सकता है ।

वाण्ट हॉफ ने ऊष्मागतिकीय परिकल्पना से ज्ञात किया कि -

$$K_f = \frac{RT_f^2}{1000 \ell_f} = \frac{MRT_f^2}{1000 \triangle H_f} \qquad -(15.7)$$

यहाँ T_f परम ताप में विलायक हिमांक, l_f विलायक की गलन की गुप्त ऊष्मा (Latent heat of fusion), $\triangle H_f$ गलन की मोलर गुप्त ऊष्मा (Molar heat of fusion) तथा M विलायक का अणुभार है ।

बोध प्रश्न

1. शुद्ध विलायक में विलेय मिलाने पर हिमांक के मान में क्या परिवर्तन होता है?.
   ----
2. हिमांक अवनमन स्थिरांक किसे कहते हैं?

15.3 हिमांक अवनमन और अणुभार के मध्य सम्बन्ध का ऊष्मागतिकीय व्युत्पन्न (Thermodynamic derivation of the relation between freezing point Depression and molecular weight)

द्रव के हिमांक पर, ठोस एवं द्रव के बीच साम्यावस्था होती है, अत: ठोस प्रावस्था एवं द्रव प्रावस्था के वाष्प दाब समान होते हैं एवं उनके रासायनिक विभव तथा पलायन प्रवृत्तियां भी बराबर होती है । जब शुद्ध द्रव में अवाष्पशील विलेय मिलाया जाता है तो विलायक अणुओं के द्रव से ठोस प्रावस्था में जाने की पलायन प्रवृत्ति कम हो जाती है, परन्तु ठोस से द्रव में जाने की विपरीत पलायन प्रवृत्ति अप्रभावित रहती है । अत: विलायक क्रिस्टल घुलना शुरु हो जाते हैं । इसको रोकने के लिए एवं पुन: साम्यावस्था स्थापित करने के लिए ठोस प्रावस्था को बढाना होगा । इसे ताप को कम करके किया जाता है, अत: एक निश्चित निम्न ताप पर, दोनों पलायन प्रवृत्तियां पुन: बराबर हो जाती है एवं साम्य स्थापित हो जाता है ।

ठोस विलायक (घटक 1) का रासायनिक विभव नई सान्द्रता पर द्रव के रासायनिक विभव के बराबर होना चाहिए, अर्थात्

$$\mu^s{}_1 = \mu^\ell{}_1 = \left(\mu^0{}_1\right)^\ell + RT\,\ell n X_1{}^\ell$$

यहाँ $\left(\mu^0{}_1\right)^\ell$ शुद्र द्रव का रासायनिक विभव तथा $X_1{}^\ell$ उसका विलयन में मोल भिन्न है । विलेय को मिलाने पर $X_1{}^\ell$ और अन्तत: $InX_1{}^\ell$ घटता है ।

अत: ताप एवं संघटन मे सूक्ष्म परिवर्तन पर, साम्यावस्था पर -

$$d\mu_1{}^s = d\mu_1{}^\ell \qquad - (15.9)$$

चूंकि $\mu_1{}^s = f(T,P)$ एवं $\mu_1{}^\ell = f(T,P,X_1)$

अत: $$d\mu_1{}^s = \left(\frac{\partial \mu_1{}^s}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1{}^s}{\partial P}\right)_T dp \qquad -(15.10)$$

स्थिर दाब P पर $dP = 0$

$$\therefore d\mu_1{}^s = \left(\frac{\partial \mu_1{}^s}{\partial T}\right)_P dT = -\bar{S}_1{}^s\, dT \qquad -(15.11)$$

इसी तरह $$d\mu_1{}^\ell = \left(\frac{\partial \mu_1{}^\ell}{\partial T}\right)_{P,X_1} dT + \left(\frac{\partial \mu_1{}^\ell}{\partial P}\right)_{T,X_1} dP + \left(\frac{\partial \mu_1{}^\ell}{\partial X_1}\right)_{T,P} dX_1 \qquad -(15.12)$$

स्थिर दाब P पर $dP = 0$

$$d\mu_1{}^\ell = \left(\frac{\partial \mu_1{}^\ell}{\partial T}\right)_{P,X_1} dT + \left(\frac{\partial \mu_1{}^\ell}{\partial X_1}\right)_{T,P} dX_1$$

$$= \bar{S}_1{}^s\, dT + \left(\frac{\partial \mu_1{}^\ell}{\partial x_1}\right) T_j P dx_1 \qquad -(15.13)$$

अन्नन्त तनुता वाले द्विअंगी विलयन के लिए $s_1 = s$ अत: समीकरण (15.13) को पुन : लिखने पर

$$d\mu_1^{\ell} = -S_1^{\ell} dT + \left(\frac{\partial \mu_1^{\ell}}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1 \quad \text{(स्थिर दाब पर)} \qquad -(15.14)$$

आदर्श विलयन के लिए

$$d\mu_1^{\ell} = -S_1^{\ell} dT + RTd\ell nX^{\ell}{}_1 \qquad -(15.15)$$

साम्यावस्था पर $\mu_1^{\ell} = \mu_1^{s}$

अत: $d\mu_1^{\ell} = d\mu_1^{s}$

समीकरण (15.11) एवं (15.12) से -

$$-S_1^{s} dT = -S_1^{\ell} dT + RTdInX_1^{\ell}$$

या $\left(S_1^{R} - S_1^{s}\right) dT = RTdInX_1^{\ell}$

या $\triangle S_f dT = RTdInX_1^{\ell}$ -(15.16)

यहां $\triangle S_f = \left(S_1^{\ell} - S_1^{s}\right)$, गलन की मोलर एन्ट्रॉपी में परिवर्तन है ।

चूंकि $\triangle S_f = \frac{\triangle H_f}{T}$; अत: समीकरण (15.16) से -

$$dIX_1^{\ell} = \left(\frac{\triangle H_f}{RT^2}\right) dt \qquad -(15.17)$$

यहां $\triangle H_f$ मोलर गलन एन्थैल्पी है । यह मानते हुए कि मोलर गलन एन्थैल्पी स्थिर रहती है (दिये हुए ताप परिसर मे), समीकरण (15.17) का $X_1 = 1, T = T_f$ एवं $X_1 = X_1, T = T_0$ के बीच समाकलन करने पर,

$$\int^{X_1} d\ell nX_1^{\ell} = \frac{\triangle H_f}{R} \int_{Tf}^{To} \frac{dT}{T^2}$$

या $\ell nX_1^{\ell} = \frac{\triangle H_f}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_f}^{T_0} = \frac{\triangle H_f}{R}\left[-\frac{1}{T_0} + \frac{1}{T_f}\right]$

$$= -\frac{\triangle H_f}{R}\left[\frac{\triangle T_f}{T_f T_0}\right] \qquad -(15.18)$$

यहां T_f, T_0 एवं $\triangle T_f = \left(T_f - T_0\right)$ क्रमश: शुद्ध विलायक का हिमांक, विलयन का हिमांक तथा विलयन के हिमांक में अवनमन है । तनु विलयन के लिए $T_0 = T_f$ एवं $\ell nX_1 = \ell n(1 - X_2) \approx -X_2$ जहाँ

X_2 छोटा है । इन सन्निकटनों का उपयोग कर समीकरण (15.18) से

$$X_2 = \frac{\triangle H_f}{R}\left[\frac{\triangle T_f}{T^2{}_f}\right] \qquad (15.19)$$

समीकरण (15.19) विलेय की मात्रा (मोल भिन्न) एवं विलयन के हिमांक में अवनमन के बीच सम्बन्ध दर्शाता है ।

तनु विलयन के लिए मोल भिन्न - $X_2 = \frac{n}{n+N} = \frac{n}{N} = \frac{w}{m} \times \frac{M}{W}$

यदि विलेय के m मोल 1 किग्रा. विलायक में घुले हुए हो, तो

$X_2 = mM /$ 1किग्रा

जहां m विलयन की मोललता है । अत: समीकरण (15.19) से,

$$\triangle T_f = \frac{RT_f^2 mM}{\triangle H_f} \qquad \text{-(15.20)}$$

किसी दिये हुए विलायक के लिए $RT^2{}_f mM / \triangle H_f$ स्थिरांक होता है । इसे K_f से दर्शाते हैं तथा यह विलायक का मोलल अवनमन स्थिरांक कहलाता है । अत:

$$K_f = \frac{RT_f^2 M}{\triangle H_f} \qquad (15.21)$$

अत: समीकरण (15.20) से

$$\triangle T_f = K_f m$$

यदि मोललता $m = 1$ (अर्थात 1 मोल विलेय, 1 किग्रा. विलायक में घुला हुआ हो तो,

$$\triangle T_f = \frac{RT_f{}^2 M}{\triangle H_f} = K_f \qquad (15.22)$$

उदाहरण के लिए 1 वायुमण्डल दाब पर जल का हिमांक 273.0 K तथा मोलल अवनमन स्थिरांक K_f =1.86 (K किग्रा. मोल) होता है ।

बोध प्रश्न

3. विलायक का मोलल अवनमन स्थिरांक किसके बराबर होता है |

----

4. किस स्थिति में $\triangle T_f$ एवं K_f बराबर हो जाते हैं ?

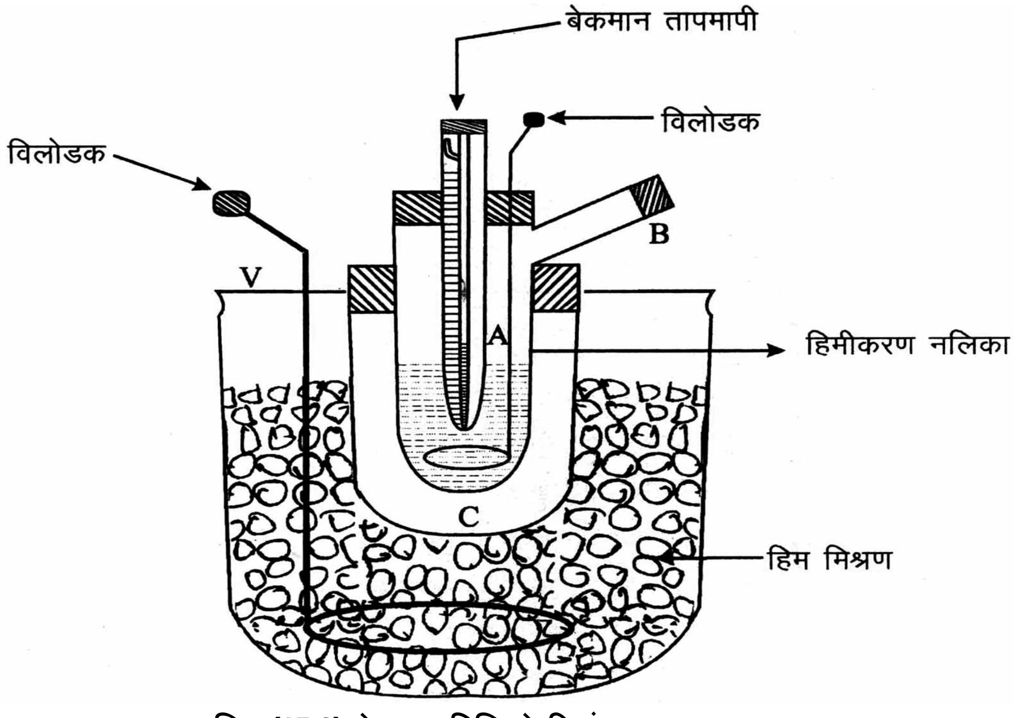
15.4 हिमांक अवनमन निर्धारण की प्रायोगिक विधियाँ (Practical method for the determination of freezing point depression)

हिमांक अवनमन निर्धारण की सामान्यत: प्रयुक्त की जाने वाली प्रायोगिक विधियां निम्नानुसार वर्णित है.

15.4.1 (i) बेकमान विधि (Backmann's Methods)

इस विधि मे प्रयुक्त किए जाने वाले उपकरण को चित्र (15.2) मे दर्शाया गया है, जिसमें एक हिमीकरण नलिका A है, जिसमें एक पार्श्व नलिका B लगी होती है जिसकी सहायता से विलेय की मात्रा को A में डाला जाता है । हिमीकरण नलिका A में बेकमान तापमापी एवं विलोडक डालकर इसे कॉर्क से बन्द कर देते हैं । नलिका A में रखे द्रव को तीव्र गति से ठण्डा न होने देने के लिए इसे एक बडी नलिका C में रख देते हैं । नलिका A तथा C के बीच खाली जगह में वायु होती है । इसे पूरे उपकरण को पात्र V में रख दिया जाता है, जिसमें एक ऐसा हिम मिश्रण भरा होता है, जिसका तापमान शुद्ध विलायक के हिमांक से लगभग 5^0C कम होता है ।

नलिका A में शुद्ध विलायक की ज्ञात, मात्रा लेकर उसे धीरे-धीरे विलोडन करते हुए ठण्डा करते हैं । अतिशीतलन के फलस्वरूप विलायक का तापमान उसके हिमांक से लगभग 0.5^0C नीचे चला जाता है । अब विलयन को तीव्रता से विलोडित किया जाता है, जिससे ठोस विलायक के कुछ क्रिस्टल बन जाते हैं तथा विलायक का तापमान तेजी से बढ़कर एक निश्चित ताप पर रूक जाता है । इसे नोट कर लिया जाता है । यह विलायक का हिमांक होता है । अब नलिका Aको बाहर निकाल कर, उसे गर्म करके, उसमें उपस्थित ठोस विलायक को द्रवित करके उसमें विलेय की एक ज्ञात मात्रा मिला देते हैं । जब विलेय पूर्ण रूप से विलायक में घुल जाता है तो नलिका A को पुन: पात्र V में रखकर पहले की तरह ही इस विलयन का हिमांक ज्ञात कर लेते हैं । इन दोनों मानों का अन्तर, विलयन का हिमांक में अवनमन होता है ।



चित्र (15.2) बेकमान विधि से हिमांक अवनमन मापन

15.4.2 (ii) रास्ट की कपूर विधि (Rast's camphor method)

कपूर में घुलनशील विलेयों का अणुभार ज्ञात करने के लिए रास्ट ने एक सरल विधि का विकास किया, जो व्यावहारिक रूप में सुविधाजनक है । यह विधि इस तथ्य पर आधारित है कि कपूर का मोलल अवनमन स्थिरांक $\left(K_f = 37.3\right)$ बहुत अधिक है । यदि 1000 ग्राम कपूर में विलेय का 1 ग्राम घोला जाए तो विलयन के हिमांक अवनमन का मान 37.3 होता है जबकि जल में इसका मान केवल 1.86 ही होता है । कपूर में यह हिमांक अवनमन इतना अधिक होता है कि इसे सामान्य तापमापी की सहायता से नापा जा सकता है (इस विधि में बेकमान तापमापी की आवश्यकता नही होती है) ।

सर्वप्रथम केशनली विधि द्वारा कपूर (विलायक) का गलनांक ज्ञात कर लेते हैं । अब विलेय की एक ज्ञात मात्रा लेकर उसे 10 से 15 गुना कपूर की मात्रा में मिला कर पिघला लेते हैं । फिर इस मिश्रण को ठण्डा कर, उसे भली-भाँति बारीक पीसकर केशनली विधि द्वारा इसका गलनांक ज्ञात कर लेते हैं । यह विलयन का हिमांक होता है । उपरोक्त दोनों मानों में अन्तर, विलयन का हिमांक में अवनमन होता है । इस विधि का दूसरा लाभ यह है कि इसमें पदार्थ की सूक्ष्म मात्रा की ही आवश्यकता होती है ।

कपूर के अतिरिक्त विलायक के रूप में उच्च मोलल अवनमन स्थिरांक वाले अन्य पदार्थो जैसे केम्फर क्विनोन $\left(K_f = 45.7\right)$, हेक्साक्लोरोएथेन $\left(K_f = 47.7\right)$, टेट्राब्रोमोएथेन $\left(K_f = 86.7\right)$ आदि का उपयोग भी किया जा सकता है, लेकिन इस बात का ध्यान रखना चाहिए कि विलेय उसमें पूर्णत: घुलनशील हो तथा विलायक का समाकृतिक (Isomorphous) न हो ।

बोध प्रश्न

5. रास्ट की कपूर विधि अधिक सुविधाजनक क्यों है ?

   ----

6. कपूर का मोलल अवनमन स्थिरांक कितना होता है ?

15.5 असामान्य आणविक द्रव्यमान (Abnormal molecular weight)

अणुसंख्य गुणधर्मों के निर्धारण में यह माना गया है कि विलयन में विलेय अणुओं की आण्विक अवस्था अपरिवर्तित रहती है तथा तनु विलयन आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करते हैं । ऐसे विलयनों के अणुसंख्य गुणों के सैद्धान्तिक (या सामान्य) मान उनके प्रायोगिक (प्रेक्षित) मानों से मेल खाते हैं । परन्तु यदि विलेय विलयन मे वियोजित (dissociated) या संगुणित (associated) अवस्था मे रहते हों तो उस विलयन में कुल कणों की संख्या में परिवर्तन हो जाएगा । ऐसे विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्मो के मान असामान्य हो जाते हैं, अर्थात् इनके सामान्य मान, प्रेषित मानों से भिन्न होते हैं ।

यदि विलेय का विलयन में संगुणन होता है तो विलयन मे कुल कणों की संख्या कम हो जाती है । इस कारण अणुसंख्य गुणधर्मो के मान भी कम हो जाते हैं और प्रेक्षित अणुभार, सामान्य अणुभार से ज्यादा होगा । उदाहरणार्थ फिनॉल, बेंजीन में संगुणित होकर द्विक अणु बनाता है जिसके कारण विलयन में अणुओं की संख्या लगभग आधी रह जाती है और इसका अणुभार सामान्य से लगभग दुगुना प्राप्त होता है ।

दूसरी तरफ यदि किसी विलेय का विलयन में वियोजन होता है तो विलयन में कुल कणों की संख्या बढ़ जाती है। इस कारण अणुसंख्य गुणधर्मो के मान भी बढ़ जाते है और प्रेक्षित अणुभार, सामान्य अणुभार से कम होगा । उदाहरणार्थ $NaCI, CuSO_4, NaNO_3$ तथा अन्य विद्‌युत अपघट्‌य जलीय विलयन में पूर्णरूप से आयनित होते हैं और इस प्रकार विलेय के कणों की संख्या बढ़ने से अणुसंख्य गुणधर्मो के मान भी बढ जाते हैं ।

बोध प्रश्न

7. विलय का विलयन में संगुणन होने से विलयन के अणुसंख्य गुणधर्म एवं प्रेक्षित अणुभार पर क्या प्रभाव होगा ?

15.6 विलेय का वियोजन तथा संगुणन का अंश

15.6.1 वॉन्ट हॉफ गुणांक (Van't Hoff factor)

विलयनों के अणुसंख्य गुणधर्मो के असामान्य मानों की व्याख्या करने के लिए वॉन्ट हॉफ ने एक पद का प्रयोग किया, जिसे वॉन्ट हॉफ गुणांक कहते हैं । तनु विलयनों के लिए वॉन्ट हॉफ समीकरण निम्नानुसार है _

$$\pi_{\text{सामान्य}} V = nRT \qquad (15.23)$$

जहाँ $\pi_{\text{सामान्य}}$ सैद्धांतिक परासरण दाब है (जब विलेय की आण्विक अवस्था में कोई परिवर्तन न हो) । वॉन्ट हॉफ ने असामान्य व्यवहार को समझाने के लिए उपरोक्त समीकरण मे एक गुणांक i को समाविष्ट किया, अतः समीकरण (15.23) से,

$$\pi_{csf\{K_r} V = inRT \qquad (15.24)$$

जहां $\pi_{\text{प्रेक्षित}}$ प्रयोगिक या प्रेक्षित परासरण दाब है ।

$$\therefore i = \frac{\pi_{csf\{K_r}}{\pi_{IKeKU;}} = \frac{\text{परासरण दाब का प्रायोगिक मान}}{\text{रासरण दाब का सामान्य या सैद्धान्तिक मान}}$$

चूंकि परासरण दाब, वाष्प दाब अवनमन, क्वथनांक उन्नयन एवं हिमांक अवनमन के समानुपाती होता है अतः

$$i = \frac{\pi_{csf\{K_r}}{\pi_{IKeKU;}} = \frac{(\triangle p)_{csf\{K_r}}{(\triangle p)_{IKeKU;}} = \frac{(\triangle T_b)_{csf\{K_r}}{(\triangle T_b)_{IKeKU;}} = \frac{(\triangle T_f)_{csf\{K_r}}{(\triangle T_f)_{IKeKU;}} \qquad (15.25)$$

इस प्रकार वॉन्ट हॉफ गुणांक (i) किसी विलयन के अणुसंख्य गुणधर्मो के प्रायोगिक (प्रेक्षित) एव सैद्धान्तिक i (सामान्य) मानों का अनुपात होता है, अर्थात्

$$i = \frac{\text{किसी अणु संख्य गुणधर्म का प्रायोगिक मान}}{\text{उस अणु संख्य गुणधर्म का सैद्धान्तिक मान}} \qquad (15.26)$$

(यदि विलयन को आदर्श विलयन माना जाए)

चूंकि अणुसंख्य गुणधर्म विलेय के कणों पर आश्रित होते हैं, इसलिए-

$$i = \frac{\text{विलेय कणों की प्रेक्षित संख्या}}{\text{विलेय कणों की सामान्य सख्या}} \quad \text{-(15.27)}$$

पुन: चूंकि अणुसंख्य गुणधर्म विलेय पदार्थो के अणुभारों के व्युत्क्रमानुपाती होते है, अत:

$$i = \frac{\text{विलेय कणों का सामान्य अणुभार}}{\text{विलेय कणों का प्रेक्षित अणुभार}} \quad -(15.28)$$

विलायक में विलेय वियोजित एवं संगुणित दो अवस्थाओं में रह सकता है ।

15.6.2 विलेय का वियोजन (Dissociation of solute)

किसी विलेय के वियोजन की मात्रा (Degree of dissociation) उसके पूर्ण अणुओं की संख्या का वह अंश है, जो आयनों में वियोजित हो रहा है । एक विद्युत अपघट्य $A_x B_y$ विलयन की कल्पना कीजिए जो विलयन में अपने आयनों में वियोजित हो रहा है, जिसे निम्न समीकरण से दर्शाया जा सकता है-

$$A_x B_y \rightleftharpoons XA^{y+} + yB^{X+}$$

यदि विद्युत अपघट्य के वियोजन की मात्रा α हो तो

अवियोजित अणुओं की संख्या $=(1-\alpha)$ मोल

वियोजित आयनों की संख्या $=(x\alpha + y\alpha)$ मोल

प्रभावी कणों की कुल संख्या $=\left[1+\alpha(x+y-1)\right]$ मोल

चूंकि $i = \frac{\text{विलेय कणों की प्रेक्षित संख्या}}{\text{विलेय कणों की सामान्य संख्या}}$

या $i = \frac{1+\alpha(x+y-2)}{1}$

या $i = 1+\alpha(v-1)$

जहां $v = x+y$ (आयनों की कुल संख्या है)

या $\alpha = i-1/v-1$ ....(15.29)

समीकरण (15.29) सभी अणुसंख्य गुणधर्मो के लिए लागू होता है तथा किसी विद्युत अपघट्य विलेय की वियोजन की मात्रा ज्ञात करने में बहुत महत्वपूर्ण है । वॉन्ट हॉफ गुणांक (i) को समीकरण (15.28) की सहायता से आसानी से ज्ञात किया जा सकता है ।

15.6.3 संगुणन का अंश / मात्रा (Order / Degree of association)

माना कि किसी विलयन मे विलेय A का 1 मोल घुला हुआ है तथा विलेय के n अणु संगुणित होकर दीर्घ अणु $(A)_n$ बनाते हैं, अर्थात् n संगुणन की कोटि (Order of association) है । किसी विलेय की संगुणन की मात्रा (Degree of association) विलेय के पूर्ण अणुओं की संख्या का वह अंश है, जो संगुणित होकर दीर्घ अणु बनाती है । यदि α संगुणन की मात्रा हो तो,

$$nA \rightleftharpoons (A)_n$$

असंगुणित अणुओं की संख्या $=(1-\alpha)$ मोल

संगुणित अणुओं की संख्या $=\alpha / n$ मोल

∴ प्रभावी अणुओं की कुल संख्या $=(1-\alpha+\alpha/n)$ मोल

चूंकि $i = \frac{\text{विलेय कणों की प्रेक्षित संख्या}}{\text{विलेय कणों की सामान्य संख्या}}$

$$\frac{1-\alpha+\frac{\alpha}{n}\text{मोल}}{1\ \text{मोल}} = 1-\alpha+\frac{\alpha}{n}$$

या $\alpha = \frac{n(1-i)}{(n-1)}$ ....(15.30)

समीकरण (15.30) में वॉन्ट हॉफ घटक (i) तथा संगुणन की कोटि (n) के मान रखकर संगुणन की मात्रा α का मान ज्ञात किया जा सकता है ।

बोध प्रश्न

8. वॉन्ट हॉफ गुणांक किसे कहते हैं ?

----

9. विलेय के वियोजन की मात्रा किसे कहते हैं ?

15.7 सारांश (Summary)

- किसी पदार्थ का हिमांक वह ताप है, जिस पर उसकी ठोस एवं द्रव प्रावस्थाओं के वाष्प दाब समान होते हैं ।
- विलेय को विलायक में मिलाने पर उसके हिमांक में अवनमन होता है, क्योंकि शुद्ध विलायक की अपेक्षा कम ताप पर ही विलयन ठोस अवस्था मे परिवर्तित हो जाता है ।
- किसी विलयन में मिलाए गए विलेय का अणुभार निम्न सूत्र से ज्ञात किया जा सकता है-
  $$m = \frac{1000K_f w}{W \triangle T_f}$$
- बेकमान विधि एवं रास्ट की कपूर विधि द्वारा विलयन के हिमांक में अवनमन का प्रायोगिक निर्धारण किया जाता है ।
- विलेय के अणु विलयन मे संयोजित एवं वियोजित होने की प्रवृत्ति दर्शाते हैं, जिसके कारण विलयन के अणुसंख्य गुणधर्म एवं अणुभार के मानों का असामान्य व्यवहार देखने को मिलता है ।
- विलेय का विलयन में संगुणन होता है तो विलयन के अणुसंख्य गुणधर्मो के मान कम हो जाते हैं, और प्रेक्षित अणुभार, सामान्य अणुभार से ज्यादा होगा
- विलेय का विलयन में वियोजन होता है तो विलयन के अणुसंख्य गुणधर्मों के मान बढ़ जाते हैं और प्रेक्षित अणुभार, सामान्य अणुभार से कम होगा ।

15.8 शब्दावली (Glossary)

अणुसंख्य गुणधर्म	Colligative Properties
हिमांक में अवनमन	Depression of Freezing Point
मोलल अवनमन स्थिरांक	Molal Depression Constant / Cryoscopic Constant

वियोजन	Dissociation
संयोजन	Association

15.9 संदर्भ ग्रन्थ (Reference Books)

1. Physical Chemistry – S. Glasstone
2. Physical Chemistry – P.C. Rakshit
3. Physical Chemistry – Puri,Sharma and Pathania
4. Physical Chemistry – Tuli and Madan
5. भौतिक रसायन – आमेटा एवं अन्य

15.10 बोध प्रश्नों के उत्तर (Answer to self test questions)

1. हिमांक अवनमन होता है ।
2. 1 ग्राम मोल अवाष्पशील विलेय को 1 ग्राम विलायक में घोलने पर उत्पन्न हिमांक अवनमन ही हिमांक अवनमन स्थिरांक कहलाता है ।
3. मोलल अवनमन स्थिरांक $K_f = \frac{RT_f^2 M}{\triangle H_f}$
4. विलयन की मोललता (m) इकाई होने पर $\triangle T_f$ एवं K_f बराबर होंगे ।
5. कपूर का मोलल अवनमन स्थिरांक बहुत अधिक होने से हिमांक अवनमन अधिक होता है, जिसे सामान्य तापमापी से भी मापा जाता है ।
6. कपूर का मोलल अवनमन स्थिरांक $K_f = 37.3$ है ।
7. विलेय का विलयन में संगुणन होने से अणुसंख्य गुणधर्म के मान मे कमी होगी और प्रेक्षित अणुभार सामान्य अणुभार से ज्यादा होगा ।
8. वॉन्ट हॉफ गुणांक (i) किसी विलयन के अणुसंख्य गुणधर्मों के प्रायोगिक व सैद्धान्तिक मानों का अनुपात होता है ।
9. विलेय के वियोजन की मात्रा उसके पूर्ण अणुओं की संख्या का वह अंश है, जो आयनों में वियोजित हो रहा हे।

15.11 अभ्यासार्थ प्रश्न (Exercise Questions)

1. मोलल अवनमन स्थिरांक की परिभाषा लिखिए । अवाष्पशील विलेय द्वारा विलायक के वाष्पदाब अवनमन एवं हिमांक अवनमन में सम्बन्ध निर्गमित कीजिए ।
2. वॉन्ट हॉफ गुणांक की व्याख्या कीजिए । यह दर्शाइये कि किस प्रकार वॉन्ट हॉफ गुणांक द्वारा विलेय के वियोजन की मात्रा का निर्धारण किया जा सकता है ?
3. अणुसंख्य गुणधर्मों एवं असामान्य अणुभारों से वॉन्ट हॉफ गुणांक का क्या सम्बन्ध होता है ? संगुणन की मात्रा से इसके सम्बन्ध को स्थापित कीजिए ।
4. हिमांक अवनमन और अणुभार के मध्य सम्बन्ध की ऊष्मागतिकीय व्युत्पत्ति दीजिए ।

5. हिमांक अवनमन निर्धारण की बेकमान विधि का वर्णन कीजिए ।
6. रास्ट की कपूर विधि, हिमांक अवनमन निर्धारण की सुविधाजनक विधि है । इसे विस्तृत रूप में समझाइए ।

ISBN-13/978-81-8496-199-7