

स्वाध्याय

स्वमन्थन

स्वावलम्बन

ॐ प्र० राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

(उत्तर प्रदेश सरकार द्वारा निर्मित अधिनियम संख्या 10, 1999 द्वारा स्थापित)



इन्दिरा गाँधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय



उत्तर प्रदेश राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-01
परमाणु और अणु

प्रथम खण्ड : द्रव्य की संरचना-I

द्वितीय खण्ड : द्रव्य की संरचना-II

शान्तिपुरम् (सेक्टर-एफ), फाफामऊ, इलाहाबाद - 211013



उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-01

परमाणु और अणु

खंड

1

ब्रह्म की संरचना-I

इकाई 1	
प्रारंभिक क्वांटम सिद्धांत	7
इकाई 2	
तरंग यांत्रिकी	30
इकाई 3	
संयोजकता का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत	61
इकाई 4	
संयोजकता आबंध सिद्धांत	90
इकाई 5	
अणु कक्षक सिद्धांत	109

परमाणु और अणु

विज्ञान में स्नातक उपाधि कार्यक्रम के विद्यार्थियों के लिए "परमाणु और अणु" का यह पाठ्यक्रम ऐच्छिक पाठ्यक्रमों में से एक है। रसायन विज्ञान के अन्य ऐच्छिक पाठ्यक्रमों के अध्ययन से पूर्व इस पाठ्यक्रम का अध्ययन करना आवश्यक है।

रसायन विज्ञान में द्रव्य के संघटन, लक्षण-निर्धारण तथा रूपांतरण का विवेचन किया जाता है। विज्ञान और प्रौद्योगिकी के आधार पाठ्यक्रम में, हमने रसायन विज्ञान तथा अन्य विज्ञानों के ऐतिहासिक पहलुओं पर विस्तार से चर्चा की थी। आधुनिक रसायन विज्ञान के बहुआयामी विकास की शुरुआत अठारहवीं शताब्दी के उत्तरार्द्ध में हुई थी। यह विकास अधिकांशतः मात्रात्मक प्रयोगों में लावाजिये (Lavoisier) के योगदान के कारण संभव हो पाया है। रसायन विज्ञान के तथ्यों में भारी वृद्धि के कारण ही इस विज्ञान को पाँच सुनिश्चित शाखाओं में विभाजित किया गया है। विषय के अब तक के अध्ययन से आप इसकी निम्नलिखित शाखाओं से परिचित हो गए होंगे:

- (i) **भौतिक रसायन** : द्रव्य की संरचना और उसके रासायनिक रूपांतरणों को नियमित करने वाले भौतिक सिद्धांतों का अध्ययन।
- (ii) **अकार्बनिक रसायन** : हाइड्रोकार्बनों तथा उनके व्युत्पन्नों के अलावा सभी तत्वों तथा उनके सभी यौगिकों का अध्ययन।
- (iii) **कार्बनिक रसायन** : हाइड्रोकार्बनों तथा उनके व्युत्पन्नों का अध्ययन।
- (iv) **जैव-रसायन** : जीवित निकायों अर्थात् वनस्पति तथा प्राणी दोनों क्षेत्रों में रसायन का अध्ययन।
- (v) **वैश्लेषिक रसायन** : पदार्थों के गुणात्मक तथा मात्रात्मक अभिनिर्धारण करने का अध्ययन।

इन शाखाओं की सीमाएँ सुनिश्चित नहीं हैं। आज भी रसायन विज्ञान का और भी "सूक्ष्म विभाजन" हो रहा है। रसायन विज्ञान के विविध पक्षों के अभूतपूर्व विकास के फलस्वरूप आज औषध-रसायन, कृषि-रसायन तथा वस्त्र-रसायन जैसी नई शाखाएँ बनती जा रही हैं। रसायन विज्ञान की इन विभिन्न शाखाओं में द्रव्य के असूक्ष्म (macroscopic) स्वरूप का विवेचन किया जाता है। परन्तु इस पाठ्यक्रम में द्रव्य की सूक्ष्म स्तर की विशिष्टताओं का ही वर्णन किया जाएगा। यह जानकारी आपको रसायन विज्ञान की विभिन्न शाखाओं के परस्पर संबंध को समझने में सहायता करेगी।

इस पाठ्यक्रम की प्रमुख बातों को बताने से पहले, हमारे लिए यह जानना जरूरी है कि परमाणु और अणु क्या होते हैं? तत्व के सूक्ष्मतम कण को जो रासायनिक क्रिया में भाग ले सकता है परमाणु कहलाता है। परमाणु संघटित होकर अणुओं का निर्माण करते हैं। सामान्यतः अणुओं का अस्तित्व स्वतंत्र रूप में हो सकता है, परन्तु परमाणुओं का नहीं।

इस पाठ्यक्रम के खंड 1 में हम परमाण्विक तथा आण्विक संरचनाओं की आधारभूत संकल्पनाओं की चर्चा करेंगे। हम परमाणु संबंधी ऐतिहासिक धारणाओं से प्रारम्भ करते हुए क्रमशः उनकी आधुनिक समय तक की विकास यात्रा का वर्णन करेंगे जिससे कि हम आधुनिक परमाणु सिद्धांत की मूल संकल्पनाओं को समझा सकें तथा इनके द्वारा यह भी स्पष्ट कर सकें कि किस प्रकार परमाणु मिलकर अणु का निर्माण करते हैं। खंड 2 में आप अणुओं के संरचनात्मक लक्षणों का अध्ययन द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole moment), चुम्बकीय प्रवृत्ति (Magnetic susceptibility) तथा ध्रुवण-घूर्णकता (Optical activity) जैसी भौतिक विधियों द्वारा करेंगे। हम स्पेक्ट्रम-विज्ञान की कुछ प्रमुख शाखाओं और उनके संरचना निर्धारण में उपयोग के बारे में भी चर्चा करेंगे। इस पाठ्यक्रम की आठ इकाइयों में हम परमाणुओं और अणुओं की संरचना तथा अभिलक्षणों की दृष्टि से उनमें इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (electronic arrangement) की चर्चा करेंगे। आखिरी इकाई में हम परमाणुओं के नाभिकों (atomic nuclei) की रचना तथा अभिलक्षणों का विवेचन करेंगे।

मुख्य उद्देश्य

इस पाठ्यक्रम का अध्ययन करने के बाद आप :

- रसायन विज्ञान की अन्य शाखाओं के साथ इस पाठ्यक्रम के संबंध की चर्चा कर सकेंगे,
- परमाण्विक तथा आण्विक संरचना की मूल संकल्पनाओं तथा इन संकल्पनाओं के विकास में विभिन्न वैज्ञानिकों के योगदान की व्याख्या कर सकेंगे,
- सरल अणुओं की संरचनाओं के अभिनिर्धारण में भौतिक विधियों का महत्व बना सकेंगे और
- परमाणु नाभिकों की रचना तथा उनकी रेडियोऐक्टिवता के मुख्य लक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे।

खंड 1 द्रव्य की संरचना-I

आधुनिक रसायन विज्ञान की रचना परमाणु सिद्धांत के आधार पर की गई है। अणुओं के बनने की क्रिया को समझने के लिए, हमें परमाणु की संरचना का ज्ञान होना आवश्यक है। इकाई 1 में हम बीसवीं शताब्दी के प्रारंभिक वर्षों तक परमाणु सिद्धांत में हुए विकास तथा उसके परमाणु-स्पेक्ट्रा में प्रयोग की चर्चा करेंगे। इकाई 2 में परमाणु के तरंग यांत्रिकी सिद्धांत तथा परमाणु-नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों के विन्यास की चर्चा करेंगे।

उपर्युक्त विवरण के बाद अब आप इस स्थिति में हैं कि परमाणुओं के संयोजन से अणुओं के निर्माण का अध्ययन कर सकें। इकाई 3 में हम आयनिक (ionic) और सहसंयोजक बंधकता (covalent linkage) की व्याख्या करने वाले कॉसेल तथा लूइस के सिद्धांतों पर विचार करेंगे। हम पहले VSEPR सिद्धांत की व्याख्या करेंगे, फिर अणुओं के आकारों को समझने में इसका प्रयोग करेंगे। इकाई 4 में हम अणुओं में सहसंयोजक बंधकता को समझने के लिए, संयोजकता आबंध सिद्धांत (Valence bond theory) पर विस्तार से विचार करेंगे। हम आबंध लम्बाई तथा आबंध कोण जैसे अणु के प्राचालों के आधार पर अनुनाद (Resonance) तथा संकरण (Hybridization) के मुख्य लक्षणों पर विचार करेंगे। इकाई 5 में हम सहसंयोजक बंधकता को अणु कक्षक सिद्धांत (Molecular orbital theory) द्वारा समझेंगे। अंतिम दो इकाइयों की सामग्री अकार्बनिक तथा कार्बनिक रसायन विज्ञान के पाठ्यक्रमों में व्याख्यायित संरचना तथा अभिक्रियाशीलता के पारस्परिक संबंध को समझने में विशेष रूप से उपयोगी सिद्ध होगी।

उद्देश्य

इस खंड का अध्ययन करने के बाद आप:

- परमाणु में इलेक्ट्रॉनों, प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों के विन्यास से संबंधित विभिन्न सिद्धांतों की व्याख्या कर सकेंगे,
- परमाणु कक्षकों के आकारों का पूर्वानुमान करने में श्रोडिंजर समीकरण के महत्व को समझ सकेंगे,
- पॉली अपवर्जन सिद्धांत तथा हुंड नियम के प्रयोग से तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को बता सकेंगे,
- आयनिक तथा सहसंयोजक बंधकता के प्रमुख लक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे,
- अनुनाद तथा संकरण के मुख्य लक्षणों का वर्णन कर सकेंगे, और
- अणु कक्षक सिद्धांत का प्रयोग करके, सरल अणुओं में आबंधन को समझ सकेंगे।

अध्ययन निर्देश

हमने इस पाठ्यक्रम को गुणात्मक ढंग से प्रस्तुत करने का प्रयास किया है। जहाँ तक संभव हो पाया है, हमने गणित जटिलता को कम करने की कोशिश की है। यह विषय जरा कठिन है, किन्तु रसायन विज्ञान का समुचित ज्ञान प्राप्त करने के लिए अति आवश्यक है। इस विषय के अध्ययन में हम यह मानकर चलते हैं कि स्कूल के स्तर पर आप बीजगणित, त्रिकोणमिति तथा कलन का प्रारंभिक ज्ञान प्राप्त कर चुके हैं। जब कोई व्युत्पत्ति तथा संख्यात्मक प्रश्न आपके सामने आए तो आप उनको हल करने का प्रयास कीजिए।

विभिन्न भौतिक राशियों के लिए SI मात्रकों का प्रयोग किया गया है। किसी संख्यात्मक प्रश्न को हल करने से पहले समीकरण में विभिन्न भौतिक राशियों के लिए SI मात्रकों का प्रयोग करके यह जांच कीजिए कि समीकरण के दोनों पक्ष एक से हैं या नहीं। आपकी सहायता के लिए विभिन्न भौतिक परिमाणों के SI मात्रकों की तालिका, भौतिक नियतांकों की तालिका तथा लघुगणकीय तालिका इस खंड के अंत में ग्रीक वर्णमाला के साथ शामिल की गयी है।

इस खंड का अध्ययन करने में 22 घंटे तथा सत्रीय कार्यों को करने में 2 घंटे का समय लग सकता है। औसतन, पाँचों इकाइयों में अलग-अलग 4 से 5 घंटे का समय लग सकता है। यदि आप इससे अधिक समय लेते हैं तो चिंतित होने की कोई आवश्यकता नहीं, क्योंकि यह समय-सीमा-घट-बढ़ भी सकती है और यह आपके सीखने की गति पर भी निर्भर करती है। अध्ययन को सुसाध्य बनाने के लिए इन सभी इकाइयों में कई चित्र, आरेख तथा हाशिए पर टिप्पणियाँ दी गई हैं। मूल पाठ में कई प्रश्नों और उनके हलों को शामिल किया गया है। हमारी यह सलाह है कि उनका अध्ययन, आप ध्यानपूर्वक कीजिए। हमने प्रत्येक इकाई में हर एक प्रमुख संकल्पना के बाद दोध प्रश्न दिए हैं जिनका उत्तर आपको उसी स्थान पर रिक्त छोड़ी गयी जगह पर लिखना है। कुछ प्रश्नों को

इकाई के अंत में दिया गया है। यद्यपि प्रत्येक प्रश्न के उत्तर इकाई के अंत में दिए हुए हैं, परन्तु यह अधिक बेहतर होगा कि प्रश्नों को हल करने से पहले आप उत्तरों को न देखें और स्वयं हल निकालें।

आपको बोध प्रश्नों तथा अंत में कुछ प्रश्नों को स्वयं हल करने में जो आनंद आएगा, वही इकाई को पढ़ने में की गई आपकी मेहनत का पुरस्कार होगा।

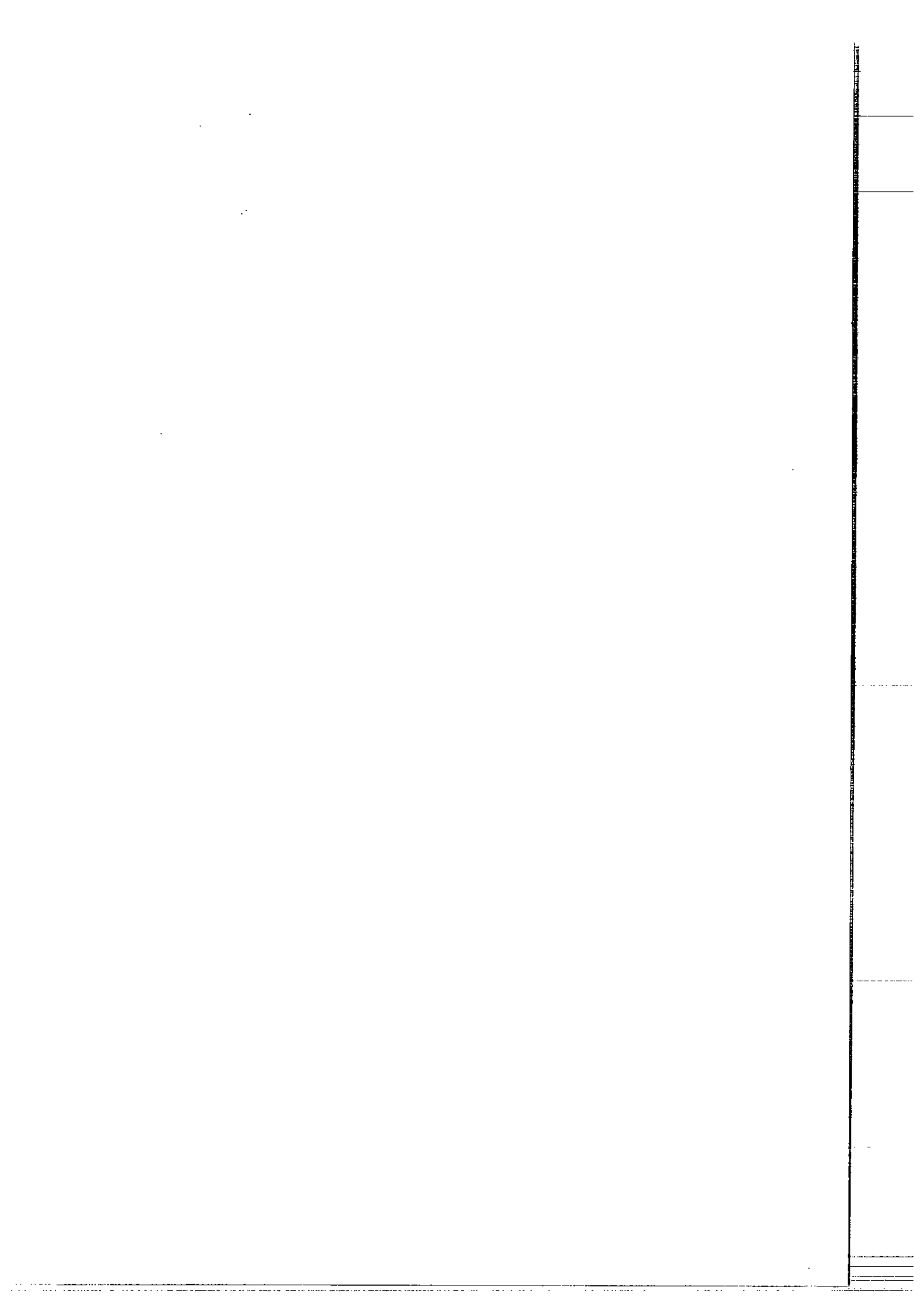
आपकी सुविधा के लिए, इस खंड में प्रयोग किये गये संकेताक्षर (abbreviations) नीचे दिए गए हैं :

चित्र X.Y — इकाई X की चित्र संख्या Y

भाग X.Y — इकाई X की भाग संख्या Y

समीकरण X.Y — इकाई X की समीकरण संख्या Y

इस विषय के कुछ और पक्षों का और गहराई से अध्ययन करने के लिए आप इस खंड के अंत में दी गई पुस्तक-सूची में उल्लिखित पुस्तकों से और अधिक जानकारी प्राप्त कर सकते हैं।



इकाई 1 प्रारंभिक क्वांटम सिद्धांत

इकाई की रूपरेखा

- 1.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 1.2 अवपरमाण्विक कणों की खोज
- 1.3 परमाणु के आरंभिक मॉडल
- 1.4 विद्युत-चुम्बकीय तरंगों के रूप में प्रकाश
- 1.5 क्लासिकी भौतिकी की असफलताएँ
कृष्णिका विकिरण
उष्मा धारिता परिवर्तन
प्रकाश-विद्युत प्रभाव
परमाणु स्पेक्ट्रा
- 1.6 प्लांक का क्वांटम सिद्धांत, कृष्णिका विकिरण और उष्मा धारिता परिवर्तन
- 1.7 आइन्स्टीन का प्रकाश-विद्युत प्रभाव सिद्धांत
- 1.8 बोर का परमाणु मॉडल
- 1.9 कक्षाओं की त्रिज्या की गणना
- 1.10 कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा
- 1.11 परमाणु स्पेक्ट्रा और बोर का सिद्धांत
- 1.12 बोर के सिद्धांत की समालोचना
- 1.13 परमाणु स्पेक्ट्रा सिद्धांत में संशोधन
- 1.14 सारांश
- 1.15 अंत में कुछ प्रश्न
- 1.16 उत्तर

1.1 प्रस्तावना

गैलीलियो, कैप्लर और न्यूटन द्वारा विकसित क्लासिकी यांत्रिकी के सिद्धांतों को परमाणु और अणु निकायों पर लागू करने पर उन्हें अपर्याप्त पाया गया। इस कारण अवपरमाण्विक निकायों के विवेचन, पारस्परिक संबंध तथा व्यवहार को अनुमान करने के लिए एक नये सिद्धांत की आवश्यकता महसूस की गई। मैक्स प्लांक द्वारा प्रस्तावित क्वांटम सिद्धांत, जिसे आइन्स्टीन तथा बोर ने पदार्थ के विभिन्न व्यवहारों की व्याख्या करने के लिए इस्तेमाल किया, परमाणु की आधुनिक धारणा को विकसित करने में उसकी महत्वपूर्ण भूमिका रही है।

इस इकाई में हम मैक्स प्लांक, आइन्स्टीन और बोर द्वारा प्रतिपादित सिद्धांतों के आधार पर कृष्णिका विकिरण, उष्मा धारिता परिवर्तन, प्रकाश-विद्युत प्रभाव और हाइड्रोजन परमाणु स्पेक्ट्रा का अध्ययन करेंगे। इनके सिद्धांत इस अभिगृहीत पर आधारित हैं कि द्रव्य और विकिरण के बीच की अनोन्यक्रियाएँ ऊर्जा के निश्चित पैकटों, जिन्हें क्वांटा कहते हैं, पर आधारित होती हैं। इन विचारों को विस्तृत रूप में प्रयोग करने से ही तरंग यांत्रिकी का विकास हुआ जोकि द्रव्य और ऊर्जा की द्वैती प्रकृति को दर्शाती है।

उद्देश्य

इस इकाई का अध्ययन करने के बाद आप:

- इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन और न्यूट्रॉन की खोज की विवेचना कर सकेंगे,
- टॉमसन और रदरफोर्ड के परमाणु मॉडलों की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्रकाश के तरंग प्राचलों की सूची बना सकेंगे,
- क्लासिकी भौतिकी की कमियाँ की विवेचना कर सकेंगे,
- प्लांक का सिद्धांत परिभाषित कर सकेंगे तथा इसे कृष्णिका विकिरण और उष्मा धारिता परिवर्तन के लिए अनुप्रयुक्त कर सकेंगे,
- प्रकाश-विद्युत प्रभाव को परिभाषित कर सकेंगे और आइन्स्टीन के सिद्धांत द्वारा इसकी विवेचना कर सकेंगे,
- बोर के अभिगृहीतों की सूची बना सकेंगे, और ऐसा समीकरण दे सकेंगे जोकि हाइड्रोजन परमाणु की त्रिज्या के परिकलन में उपयोगी हो,

द्रव्य-की संरचना-1

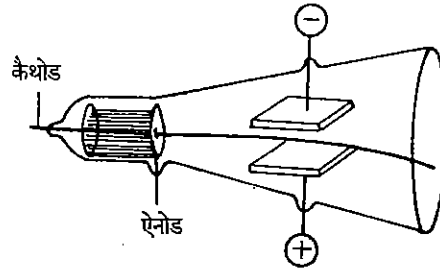
- बोर के सिद्धांत द्वारा हाइड्रोजन के परमाण्विक स्पेक्ट्रा की व्याख्या कर सकेंगे,
- बोर सिद्धांत के लाभों और दोषों का आलोचनात्मक विश्लेषण कर सकेंगे, तथा
- परमाणु स्पेक्ट्रा सिद्धांत के संशोधनों का विवरण दे सकेंगे।

1.2 अवपरमाण्विक कणों की खोज

कैथोड किरणें ऋणात्मक आवेशित कणों की धारा होती हैं जिन्हें इलेक्ट्रॉन कहते हैं।
इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान
 $= 9.109 \times 10^{-31}$ किलोग्राम।
इलेक्ट्रॉन का आवेश
 $= -1.602 \times 10^{-19}$ कूलॉम
इलेक्ट्रॉन आवेश का मात्रक कूलॉम C. होता है।

यूनान के दार्शनिकों ल्यूसीपस और डेमोक्रेटस (ईसा पूर्व 400) के अनुसार द्रव्य के लगातार प्रविभाजन से अन्ततः परमाणु प्राप्त होंगे जिनको और छोटे टुकड़ों में विभाजित करना असंभव हो जायेगा। परमाणु शब्द की उत्पत्ति यूनानी शब्द "एटमस" (Atomos) से हुई है, जिसका अर्थ है न कटने योग्य अथवा अभाज्य। सन् 1808 में डाल्टन ने डेमोक्रेटस के विचारों के आधार पर परमाणु सिद्धांत प्रस्तुत किया, जिससे रासायनिक संयोग के नियमों की व्याख्या संभव हो सकी। 19वीं सदी के अन्त में यह विचार आने आरंभ हुए कि परमाणु और भी छोटे-छोटे कणों से मिलकर बना हो सकता है। इस विचार का जन्म, विद्युत पर किये गये कुछ प्रयोगों के आधार पर हुआ।

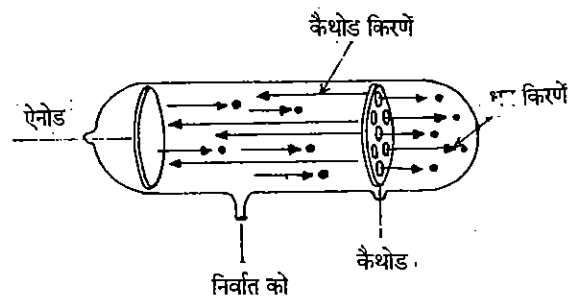
गैसों में निम्न दाब पर उच्च वोल्टता की विद्युतधारा गुजारने के प्रयासों से सन् 1859 में जूलियस प्लकर ने कैथोड किरणों की खोज की (चित्र 1.1)। कैथोड किरणों की धारा ऋणात्मक इलेक्ट्रोड (जिसे कैथोड कहते हैं) से प्रवाहित होती हैं। इन किरणों में ऋणात्मक आवेशित कण होते हैं जो सीधी रेखाओं में गमन करते हैं। जब ये किरणें जिंक सल्फाइड के लेप से युक्त पर्दे पर टकराती हैं तो प्रकाश दमक पैदा करती हैं। टेलीविजन की पिक्चर ट्यूब और कंप्यूटर मॉनीटर इसी सिद्धांत पर काम करते हैं।



चित्र 1.1 : कैथोड किरणों का स्थिर-विद्युतीय क्षेत्र में धन प्लेट की ओर विक्षेपित होना यह सिद्ध करता है कि उन पर ऋण आवेश होता है।

स्टोर्नी के सुझाव के अनुसार कैथोड किरणों में उपस्थित कणों को बाद में इलेक्ट्रॉनों की संज्ञा दी गई। टॉमसन (1897) द्वारा इलेक्ट्रॉन के आवेश और द्रव्यमान का अनुपात (e/m) ज्ञात करने पर यह निष्कर्ष निकाला कि कैथोड के लिए कोई भी धातु क्यों न प्रयोग की जाये, ये इलेक्ट्रॉन सदा ही समान रहते हैं। इसका अर्थ यह हुआ कि सभी द्रव्यों के लिए इलेक्ट्रॉन एक मौलिक कण है।

यदि किसी उदासीन परमाणु या अणु से एक या दो इलेक्ट्रॉन निकाल लिये जायें तो वह धन आवेशित हो जाता है। विद्युत विसर्जन नलिका में कैथोड किरणों के निर्मित होने की अवधि में गैस के परमाणुओं से एक या दो इलेक्ट्रॉन अलग हो जाते हैं। इसका परिणाम यह होता है कि इससे धन कण पैदा हो जाते हैं जो ऋणात्मक इलेक्ट्रोड की तरफ गतिशील होते हैं। यदि इस इलेक्ट्रोड में कुछ छेद कर दिए जाएँ तो इन छेदों के दूसरी ओर धन आयन आने लगेंगे (चित्र 1.2)।



चित्र 1.2 : धन किरणें।

प्रोटॉन के आवेश का परिमाण इलेक्ट्रॉन के बराबर होता है लेकिन चिन्ह उसके विपरीत होता है।

धन आयनों की इस धारा को धन किरण या एनोड किरणें कहते हैं। इनका आविष्कार-सर्वप्रथम गोल्डस्टीन ने सन् 1886 में किया था। धन आयनों के लिए आवेश और द्रव्यमान का अनुपात (e/m) विसर्जन नलिका में प्रयोग की जाने वाली गैस पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन और नियॉन गैसों के लिये आवेश और द्रव्यमान का अनुपात (em) अलग-अलग होगा। आप इस कथन की तुलना पहले कथन से कर सकते हैं, जिसके अनुसार इलेक्ट्रॉनों के लिए आवेश और द्रव्यमान का अनुपात विसर्जन नलिका में किसी भी गैस के लिए समान होता है।

रदरफोर्ड (1920) के सुझाव के अनुसार, विसर्जन नलिका में हाइड्रोजन गैस द्वारा पैदा हुए धन आयनों को प्रोटॉन कहा जाता है। यूनानी भाषा में प्रोटस का अर्थ प्रथम होता है। प्रोटॉन, इलेक्ट्रॉन की ही तरह सभी परमाणुओं में उपस्थित होते हैं। प्रोटॉन पर धन आवेश होता है और यह आवेश परिमाण में इलेक्ट्रॉन के ऋण आवेश के बराबर होता है। उसी वर्ष रदरफोर्ड ने यह भी सुझाव दिया कि परमाणु में न्यूट्रॉन नामक कण भी हो सकते हैं जिनका द्रव्यमान प्रोटॉन के बराबर हो सकता है मगर उनका कोई आवेश नहीं होता। चैडविक ने सन् 1932 में न्यूट्रॉनों की खोज बैरिलियम पर अल्फा कणों की बौछार के प्रयोगों के दौरान की। इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन और न्यूट्रॉन के गुणों को तालिका 1.1 में प्रदर्शित किया गया है। परमाणु संरचना की संतोषजनक व्याख्या परमाणु में इलेक्ट्रॉनों, प्रोटॉनों और न्यूट्रॉनों की संख्या द्वारा की जा सकती है, यद्यपि आज दूसरे अवपरमाण्विक कण भी खोज लिये गये हैं।

α -कण हीलियम नाभिक या परमाणु होने हैं जो अपने इलेक्ट्रॉनों को खो चुके होते हैं।

तालिका 1.1 : अवपरमाण्विक कण

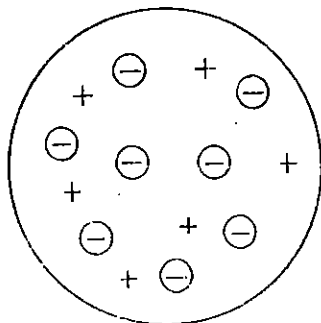
कण	द्रव्यमान/किलोग्राम	आवेश/कूलॉम
इलेक्ट्रॉन	9.109×10^{-31}	$- 1.602 \times 10^{-19}$
प्रोटॉन	1.673×10^{-27}	$+ 1.602 \times 10^{-19}$
न्यूट्रॉन	1.675×10^{-27}	—

जैसे-जैसे अवपरमाण्विक कणों के आविष्कार हुए, परमाणु संरचना की व्याख्या के लिए विभिन्न सिद्धांत प्रस्तुत किए गए।

1.3 परमाणु के आरंभिक मॉडल

जैसा कि पिछले भाग में बताया जा चुका है कि डाल्टन ने एक सिद्धांत दिया, जिसके अनुसार परमाणु अविभाज्य है। लेकिन इलेक्ट्रॉन के आविष्कार के बाद इस सिद्धांत को संशोधित करने की आवश्यकता हुई। टॉमसन ने सन् 1904 में परमाणु का एक मॉडल प्रस्तुत किया। वह मॉडल "प्लम पुडिंग" (plum pudding) के नाम से जाना जाता है। इसका चित्रीय रूप चित्र 1.3 में दर्शाया गया है। उन्होंने परमाणु को एक-समान धन आवेशित लगभग 10^{-8} सेंटीमीटर त्रिज्या के गोले के रूप में माना तथा उन्होंने कहा कि परमाणु में इलेक्ट्रॉन अंतःस्थापित अथवा समान रूप से वितरित रहते हैं, जिससे परमाणु की सबसे स्थायी स्थिर-वैद्युत (electrostatic) व्यवस्था हो सके।

टॉमसन ने परमाणु की तुलना पुडिंग से की जिसमें कि थोड़े सूखे अंगूर हों।

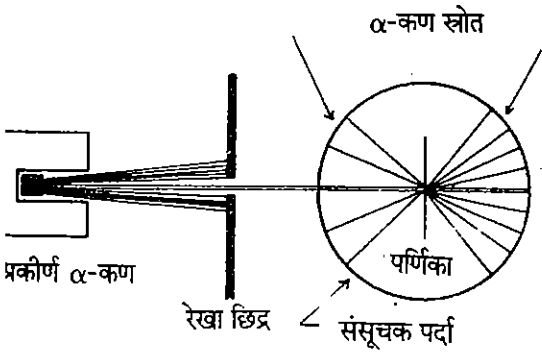


चित्र 1.3 : टॉमसन का "प्लम पुडिंग" परमाणु मॉडल।

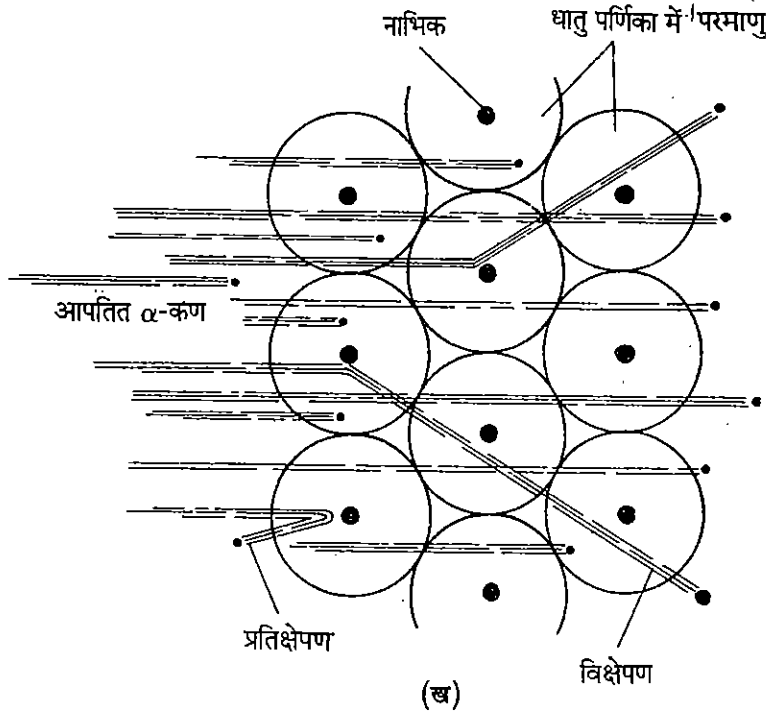
द्रव्य की संरचना-I

यदि नाभिक का आकार 10^{-14} मीटर से कम मान लिया जाये तो परमाणु का व्यास एक मील से अधिक होगा।

परमाणु के इस मॉडल के आधार पर गीगर और मार्सडन (1909) द्वारा स्वर्ण पर्णिका (gold foil) से अल्फा कणों के प्रकीर्णन (scattering) की व्याख्या नहीं की जा सकी। स्वर्ण पर्णिका से जब अल्फा कण टकराते हैं तो उनमें से कुछ स्रोत की ओर लौट आते हैं और दूसरे अन्य दिशाओं में विक्षेपित हो जाते हैं (चित्र 1.4)। एक समान धन आवेशित गोले का अर्थ होगा कि अल्फा कणों को गमन मार्ग से आहिस्ता-आहिस्ता विक्षेपित होना चाहिए, न कि इनका स्वर्ण पर्णिका से प्रकीर्णन।



(क)



(ख)

चित्र 1.4 : (क) गीगर और मार्सडन का अल्फा किरणों का प्रयोग; (ख) धातु की चादर से अल्फा कणों का विक्षेपण; लाल रेखाएं विक्षेपित अल्फा कणों का मार्ग दिखाती हैं। काली रेखाएं प्रतिक्षेप अल्फा कणों का मार्ग दिखाती हैं।



ई. रदरफोर्ड (1871-1937)

रदरफोर्ड (1911) ने स्वर्ण पर्णिका से अल्फा कणों के प्रकीर्णन के आधार पर परमाणु का एक दूसरा मॉडल सुझाया, जिसमें धन आवेश और द्रव्यमान को परमाणु के केन्द्र में अत्यंत सूक्ष्म स्थान में केन्द्रित माना गया था। यह स्थान समस्त परमाणु की तुलना में अत्यंत सूक्ष्म था। परमाणु के इस मॉडल को नाभिकीय मॉडल (nuclear model) का नाम दिया गया, जिसमें परमाणु का केन्द्रीय भाग नाभिक था और उसके चारों ओर ऋण कण इलेक्ट्रॉन थे। नाभिक, धन आवेश और द्रव्यमान की व्याख्या करता है। इस तथ्य के समर्थन में कि स्थिर वैद्युत-आकर्षण बल (electrostatic force) के फलस्वरूप इलेक्ट्रॉन नाभिक में न गिरें, रदरफोर्ड ने अपने इस मॉडल में इलेक्ट्रॉनों को नाभिक के चारों ओर घूमते हुए इस प्रकार मानना आवश्यक समझा जिस प्रकार ग्रह सूर्य के चारों ओर घूमते हैं। इस प्रकार की अवधारणा से भ्रान्ति पैदा होती है क्योंकि क्लासिकी विद्युत-चुम्बकीय सिद्धांत (electromagnetic theory) के आधार पर एक परिक्रमण करते इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का निरंतर विकिरण होना चाहिए। इस ऊर्जा क्षय के कारण इलेक्ट्रॉन नाभिक के समीप आता जायेगा और अंततः नाभिक में गिर जाना चाहिए।

नेने की पतली चादर में अल्फा कणों का छिन्न कर वापस आना रदरफोर्ड के लिए विस्मय की घटना थी। उनके अनुसार उनके जीवन काल की यह एक अविश्वसनीय घटना थी। यह ठीक गैमी घटना थी जिसे 15 इंच आकार की गोली एक गगन पर चलाई जाये और गोली गगन में टकराकर आप की तरफ से लौट आयें।

अगले दो सालों की अवधि में नील बोर ने परमाणु का एक अधिक परिष्कृत सिद्धांत प्रस्तुत किया। बोर के सिद्धांत का अध्ययन करने से पहले आइए हम प्रकाश के तरंग गुणों का विश्लेषण करें और क्लासिकी भौतिकी की असफलता के कारणों पर विचार करें। हम आगे यह भी पढ़ेंगे कि क्लासिकी भौतिकी, इलेक्ट्रॉन जैसे अवपरमाण्विक कणों की विवेचना करने में क्यों असमर्थ रही।

बोध प्रश्न 1

टॉमसन और रदरफोर्ड द्वारा प्रस्तावित परमाणु मॉडलों में क्या अंतर है?

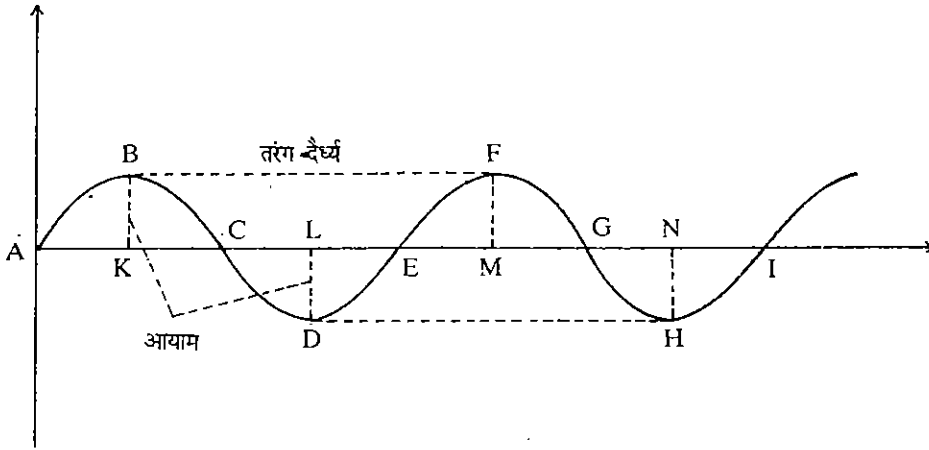
.....

.....

.....

1.4 विद्युत-चुम्बकीय तरंगों के रूप में प्रकाश

एक प्रकाश किरण के साथ कंपन करते हुए विद्युत और चुम्बकीय क्षेत्र निहित होते हैं। इसका व्यवहार आवृत्ति (frequency), तरंग दैर्घ्य (wave length) और तरंग संख्या (wave number) जैसे गुणों से जाना जाता है। इन सभी गुणों को हम एक दिशा में गतिशील तरंग ABCDEFGHI... (चित्र 1.5) द्वारा समझ सकते हैं।



चित्र 1.5 : तरंग संचरण।

तरंग दैर्घ्य को यूनानी भाषा के शब्द λ (लैम्डा) से दर्शाते हैं। यह किन्हीं दो लगातार श्रृंगों या गर्तों के बीच की दूरी होती है। चित्र 1.5 में BF या DH दूरी एक तरंग दैर्घ्य के बराबर है। तरंग दैर्घ्य को मीटर (m) मात्रक में मापा जाता है। एक सेकंड में होने वाली तरंगों की संख्या को आवृत्ति कहते हैं। इसे ग्रीक अक्षर ν (न्यू) से प्रदर्शित किया जाता है। इसका मात्रक हर्ट्स (Hz) है। वास्तव में, एक हर्ट्स प्रति सेकंड (s^{-1}) के बराबर होता है। तरंग दैर्घ्य और आवृत्ति का एक-दूसरे से और प्रकाश वेग (c) के साथ निम्न संबंध है :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \dots (1.1)$$

निर्वात (vacuum) में $c = 2.998 \times 10^8$ मीटर सेकंड⁻¹ है। c का यही मान हम संख्यात्मक प्रश्नों के समाधान में प्रयोग करते हैं। इस समीकरण से हम यह देखते हैं कि तरंग दैर्घ्य, आवृत्ति के व्युत्क्रमानुपाती (inversely proportional) होती है।

आवृत्ति का व्युत्क्रम (reciprocal), कंपन काल $(T = \frac{1}{\nu})$ कहलाता है। यह एक कंपन में लिए गए समय को दर्शाता है। इसी प्रकार, तरंग दैर्घ्य का व्युत्क्रम, तरंग संख्या $\bar{\nu}$ ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) कहलाती है। तरंग संख्या, आवृत्ति और तरंग दैर्घ्य से निम्न प्रकार से संबंधित है :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \dots (1.2)$$

तरंग संख्या का SI मात्रक मीटर⁻¹ है यद्यपि साहित्य में तरंग संख्या के अधिकांश मान सेंटीमीटर⁻¹ में दिए होते हैं। उर्च्चकृत ऊर्जा (KB या MF) या अल्पतम गहराई (LD या NH) तरंग का आयाम (amplitude) कहलाती है। भाग 1.6 में हम देखेंगे कि किस प्रकार प्रकाश तरंग की ऊर्जा, इसकी तरंग दैर्घ्य और आवृत्ति से संबंधित है। विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम, विद्युत-चुम्बकीय विकिरण को आवृत्ति और तरंग दैर्घ्य के मानों के परिसर (range) में विश्लेषित करते हैं। तालिका 1.2 में विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम (electromagnetic spectrum) के अभिलक्षण दिए हुए हैं।

तरंग एक प्रगामी विक्षोभ (travelling disturbance) है जिसमें ऊर्जा परिवहित होती है।

प्रकाश की विद्युत-चुम्बकीय सिद्धांत के अनुसार गतिशील प्रकाश में कंपन करते विद्युत और चुम्बकीय क्षेत्र होते हैं। ये क्षेत्र एक दूसरे से लंबवत् होते हैं और ये प्रकाश संचरण की दिशा के लंबवत् भी होते हैं।

$\bar{\nu}$ चिन्ह को न्यू बार कहते हैं।
1 मीटर⁻¹ = 10^{-2} सेंटीमीटर⁻¹

माध्यम में साम्यावस्था से अधिकतम विस्थापन को तरंग का आयाम कहते हैं।

1 मिलीमीटर = 10^{-3} मीटर
= 10^{-3} m

1 माइक्रोमीटर = 10^{-6} मीटर
= 1 μ m

1 नैनोमीटर = 10^{-9} मीटर
= 1 nm

1 पीकोमीटर = 10^{-12} मीटर
= 1 pm

तालिका 1.2 : विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के अभिलक्षण

विवरण	तरंग दैर्घ्य	तरंग संख्या	आवृत्ति	ऊर्जा
		सेंटीमीटर ⁻¹	हर्ट्स	किलोजूल मोल ⁻¹
रेडियो आवृत्ति (Radio frequency)	3 × 10 ³ मीटर	3.33 × 10 ⁶	10 ⁵	3.98 × 10 ⁻⁸
	0.30 मीटर	0.0333	10 ⁹	3.98 × 10 ⁻⁴
सूक्ष्म तरंग (Micro wave)	0.0006 मीटर (600 माइक्रोमीटर)	16.6	4.98 × 10 ¹¹	0.191
दूर अवरक्त (Far infrared)	30 माइक्रोमीटर	333	10 ¹³	3.98
पास अवरक्त (Near infrared)	0.8 माइक्रोमीटर (800 नैनोमीटर)	1.25 × 10 ⁴	3.75 × 10 ¹⁴	149.8
दृश्य (Visible)	400 नैनोमीटर	2.5 × 10 ⁴	7.5 × 10 ¹⁴	299.2
पराबैंगनी (Ultraviolet)	150 नैनोमीटर	6.66 × 10 ⁴	19.98 × 10 ¹⁴	795
निर्वात पराबैंगनी (Vacuum ultraviolet)	5 नैनोमीटर	2 × 10 ⁶	6 × 10 ¹⁶	2.39 × 10 ⁴
एक्स किरणें और गामा किरणें (X-rays and γ-rays)	10 ⁻⁴ नैनोमीटर	10 ¹¹	3 × 10 ²¹	1.19 × 10 ⁹

स्पेक्ट्रम के एक सिरे पर निम्न तरंग दैर्घ्य और उच्च आवृत्ति वाली एक्स किरणें और गामा किरणें हैं तथा दूसरे सिरे पर उच्च तरंग दैर्घ्य और निम्न आवृत्ति वाली रेडियो तरंगें तथा सूक्ष्म तरंगें हैं। तालिका 1.3 में पराबैंगनी और दृश्य प्रकाश के विभिन्न रंगों की तरंग दैर्घ्य को दिखाया गया है :

तालिका 1.3 : विस्तृत पराबैंगनी-दृश्य क्षेत्र

रंग	तरंग दैर्घ्य/नैनोमीटर
पराबैंगनी (Ultraviolet)	200
बैंगनी (Violet)	410
जामुनी (Indigo)	430
नीला (Blue)	470
हरा (Green)	520
पीला (Yellow)	570
नारंगी (Orange)	620
लाल (Red)	710

यहां पर आसानी से देखा जा सकता है कि बैंगनी प्रकाश की तरंग दैर्घ्य, लाल प्रकाश की तरंग दैर्घ्य से कम होती है।

आइए 10¹⁵ हर्ट्स आवृत्ति (ν) वाले प्रकाश की λ और c का मान निकालें। समीकरण 1.1 के अनुसार,

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$= \frac{2.998 \times 10^8 \text{ (मीटर सेकंड}^{-1}\text{)}}{10^{15} \text{ (सेकंड}^{-1}\text{)}}$$

$$= 2.998 \times 10^{-7} \text{ मीटर} = 299.8 \times 10^{-9} \text{ मीटर}$$

$$= 299.8 \text{ नैनोमीटर}$$

समीकरण 1.2 के अनुसार,

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

$$= \frac{10^{15} \text{ (सेकंड}^{-1}\text{)}}{2.998 \times 10^8 \text{ (मीटर सेकंड}^{-1}\text{)}}$$

$$= 3.336 \times 10^6 \text{ मीटर}^{-1}$$

$$= 3.336 \times 10^4 \text{ सेंटीमीटर}^{-1}$$

[∵ 1 मीटर⁻¹ = 10⁻² सेंटीमीटर⁻¹]

तालिका 1.2 में विभिन्न क्षेत्रों के लिए दिए गए λ , ν और $\bar{\nu}$ के मानों को समीकरण 1.1 और 1.2 में विस्थापित करके, इन समीकरणों की शुद्धता जात की जा सकती है।

ऊपर दिए गए विचारों का प्रयोग करके निम्नलिखित बोध प्रश्न हल करने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 2

क) $\lambda = 560$ नैनोमीटर के पीले प्रकाश की आवृत्ति की गणना कीजिए।

.....

.....

ख) दृश्य क्षेत्र में विभिन्न रंगों की आवृत्तियों में संबंध स्थापित कीजिए।

.....

.....

1.5 क्लासिकी भौतिकी की असफलताएँ

न्यूटन द्वारा प्रतिपादित नियमों को क्लासिकी यांत्रिकी का आधार-स्तम्भ माना जाता है। सन् 1900 तक यह माना जाता था कि ये क्लासिकी नियम और संकल्पनाएं ग्रह जैसे आकाशीय पिंडों और इलेक्ट्रॉन जैसे अवपरमाण्विक कणों, दोनों के लिए ही खरे उतरते हैं। क्या यह अवधारणा मानने योग्य है? "क्या यह सही होगा कि एक टुक का वजन करने वाली मशीन को एक आलपिन का वजन करने के लिए प्रयोग किया जाए?" यह कोशिश करने से पहले कि क्लासिकी यांत्रिकी को अवपरमाण्विक निकायों के लिए प्रयोग किया जा सकता है या नहीं, हमें क्लासिकी यांत्रिकी की निम्नलिखित अवधारणाओं के विषय में जानकारी प्राप्त करना अति आवश्यक है :

- ऊर्जा, संवेग (momentum) आदि जैसे गतिक चरों (dynamical variable) के मानों पर कोई प्रतिबंध नहीं हो सकता।
- गतिक चरों के मापन की यथार्थता की कोई सीमा नहीं है। यह सीमा केवल मापने वाले यंत्रों की परिशुद्धता (Precision) की हो सकती है।
- एक ही समय में यथार्थता से मापे जाने वाले गतिक चरों की संख्या पर कोई प्रतिबंध नहीं हो सकता।

क्लासिकी यांत्रिकी पर नज़र डालने से पता चलता है कि क्लासिकी यांत्रिकी के अलावा थर्मोडाइनामिक्स, विद्युत-चुम्बकीय सिद्धांत और प्रकाशिकी (optics) जैसे विषय, क्लासिकी भौतिकी के अन्य औज़ार रहे हैं। 19वीं सदी के अंतिम पचास वर्षों और 20वीं सदी के आरंभ के दो दशकों में अनेक प्रयोग किए गए, जिनके परिणाम क्लासिकी भौतिकी के पूर्वकथनों से भिन्न थे। आइए, हम यहां उन चार विशेष स्थितियों पर विचार करते हैं, जिनसे क्लासिकी भौतिकी की असफलता सिद्ध हुई।

- कृष्णिका विकिरण (black body radiation)
- ऊष्मा धारिता परिवर्तन (heat capacity variation)

iii) प्रकाश-विद्युत प्रभाव (photoelectric effect)

iv) परमाणु स्पेक्ट्रा (atomic spectra)

सबसे पहले, हम कृष्णिका विकिरण की चर्चा करेंगे।

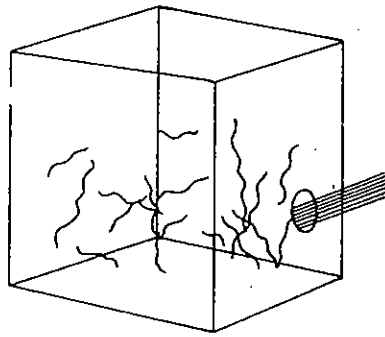
1.5.1 कृष्णिका विकिरण

किसी ठोस अपरावर्तक (nonreflecting) वस्तु से उत्सर्जित विकिरणों को कृष्णिका विकिरण कहते हैं। एक आदर्श कृष्णिका वह है, जो उसपर पड़ने वाले सभी विकिरणों को अवशोषित कर लेती है। प्रयोगात्मक रूप में एक खोखली वस्तु, जिसमें एक छोटा-सा छेद है और अंदर से उसकी सतह काली कर दी गई है, एक कृष्णिका को निर्मित करती है। कोई भी विकिरण जो छेद से छेद में से प्रवेश करती है, अंदर की दीवारों द्वारा बार-बार परावर्तित (reflect) होती रहती है, जब तक कि उसकी समस्त ऊर्जा अवशोषित नहीं हो जाती (चित्र 1.6 क)। एक कृष्णिका में एक अच्छे ऊर्जा अवशोषक (absorber) तथा विकिरक (radiator), दोनों के गुण होते हैं। सभी वस्तुओं में केवल कृष्णिका ही ऐसी होती है, जो किसी तापमान तक गर्म करने पर ऊर्जा की अधिकतम मात्रा का विकिरण करती है। यह ऊर्जा की उतनीही मात्रा का विकिरण करती है, जितनी की यह अवशोषित करती है।

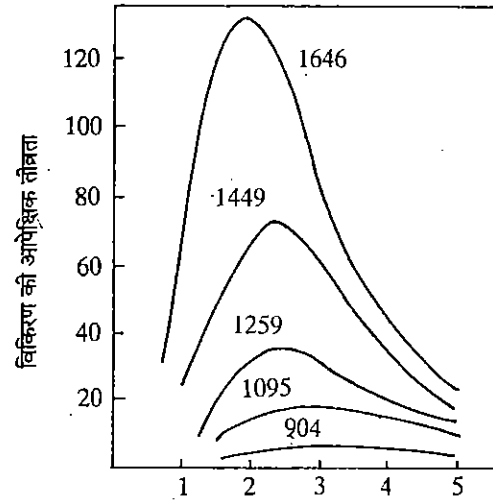
प्रयोगों के आधार पर कृष्णिका विकिरण के मुख्य पहलू निम्नलिखित हैं :

- कम तरंग दैर्घ्य क्षेत्र या उच्च आवृत्ति में विकिरण की तीव्रता (intensity) कम होती है।
- प्रत्येक तापमान पर एक ऐसी तरंग दैर्घ्य होती है, जिस पर विकिरण ऊर्जा अधिकतम होती है। इस तरंग दैर्घ्य को उस तापमान के लिए λ_{max} कहा जाता है।
- उच्च तापमान पर विकिरण की तीव्रता कम तरंग दैर्घ्य क्षेत्र की ओर बढ़ जाती है।

इन तथ्यों को चित्रात्मक रूप में चित्र 1.6 ख में प्रदर्शित किया गया है।



(क)



(ख) तरंग दैर्घ्य/10⁻⁶ मीटर

चित्र 1.6 : (क) कृष्णिका विकिरण। गुहिका में जाने वाले प्रकाश को दीवारें परावर्तित और अवशोषित करती हैं; (ख) कृष्णिका विकिरण में ऊर्जा का वितरण। हर एक वक्र पर दिए गए अंक तापमान को केल्विन में दर्शाते हैं।

एक लोहे का टुकड़ा लीजिए, जोकि 375 केल्विन पर हाथ को तो गर्म महसूस होता है लेकिन इससे कोई दृश्य विकिरण या कम तरंग दैर्घ्य के विकिरण उत्सर्जित नहीं होते हैं। जैसे-जैसे इसका तापमान बढ़ता है, वैसे-वैसे इसका रंग कम लाल, अधिक लाल, नारंगी, पीला और सफेद होता जाता है। सामान्यतः तापमान बढ़ाने पर इससे निकलने वाली विकिरणों में छोटी तरंग दैर्घ्यों का क्षेत्र बढ़ता जाता है। यह बात लोहे के टुकड़े और कृष्णिका, दोनों के लिए ही लागू होती है।

उपर्युक्त प्रयोगात्मक तथ्य के विपरीत, क्लासिकी सिद्धांत यह भविष्यवाणी करता है कि कृष्णिका से निकलने वाली विकिरणों में दृश्य क्षेत्र के साथ-साथ सभी तरह की तरंग दैर्घ्य होनी चाहिए। यहां तक कि कमरे के तापमान पर भी ये विकिरण होने चाहिए तथा जैसे-जैसे तापमान बढ़ता है, वैसे-वैसे उत्सर्जित होने वाली विकिरणों को समान रूप में तीव्र होते रहना चाहिए। दूसरे शब्दों

में, लोहे के टुकड़े को कमरे के तापमान पर भी दृश्य क्षेत्र में कुछ न कुछ विकिरण करना चाहिए। क्लासिकी सिद्धांत के परिणाम जब आखों के देखने और हाथ के स्पर्श बोध से मेल नहीं खाते तो निश्चय ही इन सिद्धांतों में सुधार करना होगा। भाग 1.6 में हम देखेंगे कि किस प्रकार क्वांटम सिद्धांत, कृष्णिका विकिरणों के प्रायोगिक तथ्यों की सफलतापूर्वक व्याख्या करता है।

1.5.2 ऊष्मा धारिता परिवर्तन

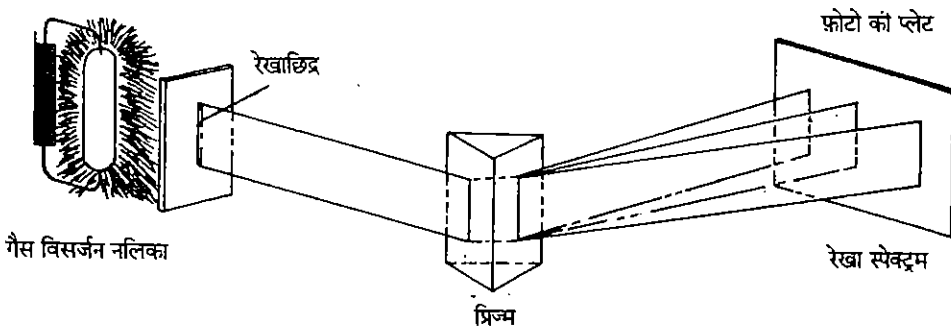
क्लासिकी भौतिकी की दूसरी कमी यह है कि यह तापमान के साथ ऊष्मा धारिता परिवर्तन की सही व्याख्या नहीं करती है। प्रयोगों के आधार पर ड्यूलॉग और पेटिट ने प्रस्तावित किया कि निश्चित आयतन पर धातुओं की मोलर ऊष्मा धारिता (molar heat capacity) $24.93 \text{ जूल मोल}^{-1} \text{ केल्विन}^{-1} (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ के बराबर होती है तथा तापमान पर निर्भर नहीं करती। एक मोल पदार्थ का तापमान एक केल्विन बढ़ाने के लिए जितनी ऊष्मा की आवश्यकता होती है, उसे उस पदार्थ की मोलर ऊष्मा धारिता कहते हैं। निम्न तापमान पर किए गए प्रयोगों में देखा गया है कि ऊष्मा धारिता के लिए ड्यूलॉग और पेटिट का नियम विचलित हो जाता है। निम्न तापमान पर सभी धातुओं की मोलर ऊष्मा धारिता का मान $24.93 \text{ जूल मोल}^{-1} \text{ केल्विन}^{-1}$ से कम पाया गया। यहाँ तक कि परम शून्य (absolute zero) तापमान पर भी यह मान शून्य के आसपास पाया गया। भाग 1.6 में हम देखेंगे कि किस प्रकार क्वांटम सिद्धांत, तापमान के सापेक्ष ऊष्मा धारिता परिवर्तन की व्याख्या करता है।

1.5.3 प्रकाश-विद्युत प्रभाव

अब हम क्लासिकी भौतिकी की तीसरी कमी पर विचार करेंगे। किसी धातु पर पराबैंगनी प्रकाश के पड़ने से इलेक्ट्रॉनों का उत्सर्जित होना प्रकाश-विद्युत प्रभाव कहलाता है। इस प्रभाव को हर्ट्स ने सन् 1887 में खोजा था। इस प्रभाव में उत्सर्जित इलेक्ट्रॉनों को फोटो-इलेक्ट्रॉन कहते हैं। इन्हें फोटो-इलेक्ट्रॉन इसलिए कहते हैं, ताकि उनकी धातु के अंदर वाले इलेक्ट्रॉनों से अलग पहचान की जा सके। प्रकाश-विद्युत प्रभाव होने के लिए जिस निम्नतम आवृत्ति (ν_0) की आवश्यकता होती है, उसे देहली आवृत्ति (threshold frequency) कहते हैं। यदि धातु पर पड़ने वाली आवृत्ति इससे कम होती है, तो कोई भी फोटो-इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित नहीं होगा। ν_0 का मान धातु की सतह पर निर्भर करता है। आवृत्ति का मान देहली आवृत्ति से अधिक करने पर फोटो-इलेक्ट्रॉनों का केवल वेग ही अर्थात् गतिज ऊर्जा ही बढ़ती है। उन्नीसवीं शताब्दी के प्रकाश तरंगिता सिद्धांत द्वारा उपर्युक्त प्रेक्षणों की व्याख्या नहीं की जा सकी। भाग 1.7 में हम देखेंगे कि किस प्रकार आइन्स्टीन के सिद्धांत ने प्रकाश-विद्युत प्रभाव से संबंधित प्रयोगात्मक प्रेक्षणों की व्याख्या की।

1.5.4 परमाणु स्पेक्ट्रा

परमाणु स्पेक्ट्रा चौथा विषय है, जिसकी व्याख्या करने में क्लासिकी भौतिकी असफल रही। इसकी विवेचना करने से पहले यह जानना जरूरी है कि परमाणु स्पेक्ट्रा क्या होता है? जब गैसों या पदार्थों की वाष्प को विद्युत आर्क या बूनसन लौ में गर्म किया जाता है तो प्रकाश उत्सर्जित होता है। इस प्रकाश की एक किरण को यदि किसी प्रिज्म में से गुजारा जाए तो रेखा स्पेक्ट्रम (line spectrum) पैदा होता है (चित्र 1.7)।



चित्र 1.7 : परमाणु स्पेक्ट्रा के लिए उपकरण।

इस प्रकार के स्पेक्ट्रम में सीमित रंगीन रेखाएं होती हैं, जिनकी विभिन्न तरंग दैर्ध्य होती हैं। प्रत्येक तत्व का अपना अद्वितीय स्पेक्ट्रम होता है। ध्यानपूर्वक किए गए परीक्षणों से यह पाया गया कि तत्वों के स्पेक्ट्रा में निम्न आवृत्तियों पर स्पेक्ट्रमी रेखाएं विविक्त (discrete) रूप में होती हैं, जबकि उच्च आवृत्तियों पर संतत स्पेक्ट्रा (continuous spectrum) या सांतत्यक प्राप्त होता है। हाइड्रोजन के एक हिस्से के स्पेक्ट्रम (चित्र 1.8 क) के परीक्षणों में देखा गया है कि इसमें अलग-अलग तीन रेखाओं के समूह होते हैं। इनमें से एक समूह दृश्य क्षेत्र में होता है, जिसका

ड्यूलॉग और पेटिट के नियम को प्रयोग में लाने के लिए तत्वों के परमाणु भारों में सुधार किया गया।

किसी पदार्थ में बहुत कम मात्रा में तत्वों का पता लगाने के लिए आण्विक अवशोषण या फोटोस्कोपी प्रयोग की जाती है।

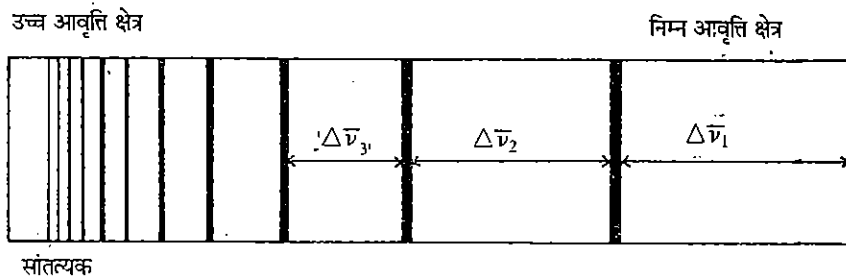
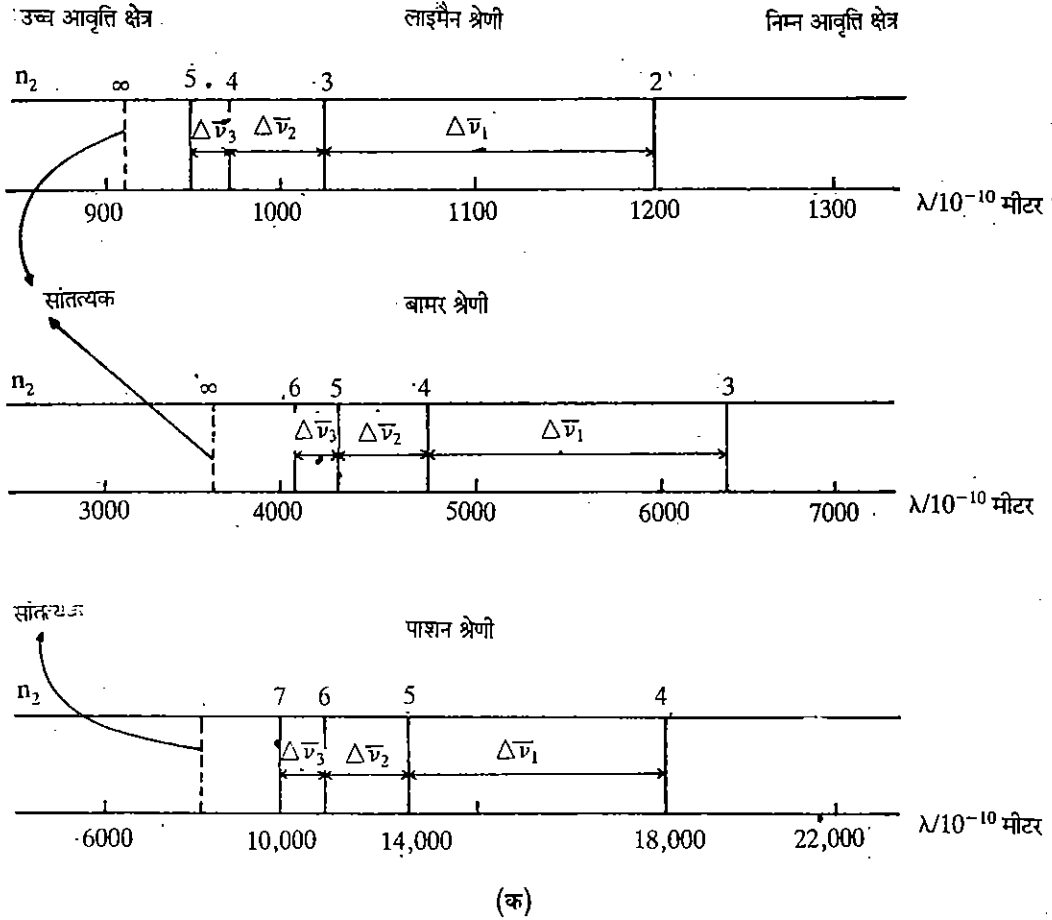
परमाणुओं में केवल इलेक्ट्रॉनों के संक्रमण होते हैं अतः स्पेक्ट्रम काफी सरल होता है, जिसमें इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमी रेखाएँ होती हैं। अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों के साथ-साथ कम्पन और घूर्णन ऊर्जा स्तरों में भी संक्रमण होते हैं और इस कारण अणुओं का स्पेक्ट्रा जटिल होते हैं। इनमें रेखाओं के समूह होते हैं और यह एक बैंड की तरह दिखता है (बैंड स्पेक्ट्रा कहलाते हैं)।

आविष्कार सन् 1885 में बामर नामक वैज्ञानिक ने किया था (चित्र 1.8 ख)। इस समूह को बामर श्रेणी (Balmer series) कहते हैं। इस समूह का गणितीय संबंध समीकरण 1.3 में दिखाया गया है।

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \dots (1.3)$$

इस समीकरण में R एक स्थिरांक है, जिसे रिडबर्ग स्थिरांक (Rydberg constant) कहते हैं। इसका मान 1.097×10^7 मीटर⁻¹ होता है। n एक पूर्णांक है, जिसका मान 3, 4 आदि हो सकता है।

आप चित्र 1.8 ख से देख सकते हैं कि बामर श्रेणी में बहुत सारी स्पेक्ट्रमी रेखाएं हैं, जिनके बीच की दूरी आवृत्ति बढ़ने के साथ-साथ कम होती जाती है। बहुत अधिक आवृत्ति पर स्पेक्ट्रमी रेखाएं अभिसारित होकर संतत स्पेक्ट्रम देती हैं। दो और श्रेणियाँ, जिन्हें लाइमैन और पाशन श्रेणियाँ कहते हैं, इसी प्रकार की रूपरेखा प्रस्तुत करती हैं और क्रमशः पराबैंगनी और अवरक्त क्षेत्रों में स्पेक्ट्रमी रेखाएं देती हैं।



चित्र 1.8 : (क) हाइड्रोजन परमाणु स्पेक्ट्रा—केवल कुछ विचिक्त रेखाओं के बाद सांतत्यक, तीन श्रेणियों में दिखाया गया है। ध्यान दीजिए कि $\Delta \bar{\nu}$ का अंतराल हर श्रेणी में, आवृत्ति बढ़ने पर कम होता जाता है अर्थात् तीन क्रमों में $\Delta \bar{\nu}_1 > \Delta \bar{\nu}_2 > \Delta \bar{\nu}_3$;

(ख) विचिक्त रेखाओं के बाद सांतत्यक, बामर श्रेणी में। वास्तविक स्पेक्ट्रम से पुनः प्रस्तुत

रिडबर्ग के आगे के कार्यों से यह स्पष्ट हुआ है कि क्षारीय धातुओं के स्पेक्ट्रा को भी विभिन्न स्पेक्ट्रम श्रेणियों में वर्गीकृत किया जा सकता है। इनमें से प्रत्येक श्रेणी को निम्न सूत्र द्वारा दर्शाया जा सकता है:

$$\bar{\nu}_\infty = \bar{\nu}_\alpha - \frac{R}{(n-d)^2} \quad \dots (1.4)$$

इस सूत्र में n एक पूर्णांक है और d एक स्थिरांक। रिडबर्ग स्थिरांक, R , का मान सभी तत्वों के लिए वही रहता है जो पहले दिया जा चुका है। यह स्थिरांक विभिन्न तत्वों के स्पेक्ट्रा के लिए कड़ी का कार्य करता है।

रिट्ज़ (1908) ने प्रयोग से यह प्रदर्शित किया है कि किसी भी स्पेक्ट्रम में एक ऐसा चार्ट बनाया जा सकता है, जिसमें सभी पदों (terms) की विमाएं (dimensions) सेंटीमीटर⁻¹ है। प्रेक्षित स्पेक्ट्रम रेखाओं की तरंग संख्याओं को इन पदों के अंतर के रूप में लिखा जा सकता है। इसे रिट्ज़ का पदसंयोग सिद्धांत (combination principle) कहते हैं। हाइड्रोजन के मामले में नई स्पेक्ट्रमी श्रेणियों की आवृत्तियाँ निम्न सूत्र से दी गई हैं:

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.5)$$

यहाँ m और n पूर्णांक हैं और किसी भी स्पेक्ट्रमी श्रेणी के लिए m का मान स्थिर रहता है। यह सिद्धांत लाइमैन और पाशन श्रेणियों के लिए भी लागू होता है।

क्लासिकी भौतिकी, विभिन्न स्पेक्ट्रमी श्रेणियों की उपस्थिति की व्याख्या करने में असफल रही, जैसे कि प्रत्येक स्पेक्ट्रमी श्रेणी में कम आवृत्तियों में विविक्त स्पेक्ट्रमी रेखाएं (discrete spectral lines) और उच्च आवृत्तियों पर संतत स्पेक्ट्रा का मिलन है। क्लासिकी भौतिकी के आधार पर संतत बैंड की कल्पना की जा सकती है। हम भाग 1.11 में देखेंगे कि किस प्रकार बोर ने इन प्रेक्षणों की व्याख्या करने में कुछ सफलता प्राप्त की।

1.6 प्लांक का क्वांटम सिद्धांत, कृष्णिका विकिरण और ऊष्मा धारिता परिवर्तन

किसी निकाय की ऊर्जा स्वेच्छा से मान ले सकती है, इस गलत धारणा के फलस्वरूप क्लासिकी भौतिकी असफल रही तथा इसी तथ्य का परिणाम मैक्स प्लांक द्वारा सन् 1900 में प्रतिपादित क्वांटम सिद्धांत है। प्लांक ने एक विस्तृत मॉडल तैयार किया, जो उन प्रक्रमों के लिए था जो गुहिका भित्ती (cavity walls) में होते हैं। उन्होंने एक कृष्णिका को आण्विक साइजों के दोलकों (oscillators of molecular dimensions) के रूप में माना। प्रत्येक दोलक की एक मूल क्वॉपन आवृत्ति मानी गई। प्रत्येक दोलक ऊर्जा की एक विशेष मात्रा उत्सर्जित कर सकता है, जिसे उन्होंने "क्वांटा" का नाम दिया, लेकिन यह लगातार ऊर्जा उत्सर्जित नहीं कर सकता है। प्लांक की धारणाएँ नीचे दी गई हैं:

- i) एक दोलक कोई भी स्वेच्छा से ऊर्जा के मान नहीं रख सकता, बल्कि ऊर्जा का मान समीकरण 1.6 द्वारा निश्चित होता है।

$$E = nh\nu = n\epsilon \quad (1.6)$$

इस समीकरण में ν उत्सर्जित होने वाली विकिरण की आवृत्ति है, h एक स्थिरांक है और n एक पूर्णांक। आजकल h को प्लांक का स्थिरांक (Planck's constant) कहा जाता है और n को क्वांटम संख्या (quantum number)। ऊर्जा का एक क्वांटम, $\epsilon = h\nu$ के गुणनफल के बराबर होता है। प्लांक ने h का मान 6.626×10^{-34} जूल सेकंड (J s) ज्ञात किया। इस प्रकार समीकरण 1.6 इस बात को स्थापित करता है कि दोलक की ऊर्जा क्वांटित होती है। रोचक तथ्य तो यह है कि h का संबंध कोणीय संवेग (angular momentum) से है, जो रैखिक संवेग (linear angular momentum = $m\nu$) और दूरी के गुणनफल के बराबर होता है।

- ii) ये दोलक सतत (लगातार) रूप से ऊर्जा विकीर्ण नहीं करते, बल्कि केवल क्वांटा के रूप में करते हैं। ऊर्जा के ये क्वांटा केवल तभी उत्सर्जित होते हैं, जब एक दोलक एक क्वांटित

ϵ . एक्सिलान, ऊर्जा का एक क्वांटम, $h\nu$, को दर्शाता है।

h मात्रक = जूल मीटर
= किलोग्राम मीटर² सेकंड⁻¹ सेकंड
= किलोग्राम मीटर² सेकंड⁻¹
= (किलोग्राम मीटर सेकंड⁻¹) मीटर
= (द्रव्यमान का मात्रक) × वेग का मात्रक
× लंबाई का मात्रक
= रेखीय संवेग मात्रक × लंबाई का मात्रक
= कोणीय संवेग का मात्रक

h को क्रियात्मक स्थिरांक (action constant) कहते हैं। दूसरी इकाई में हम देखेंगे कि किस प्रकार h

अवपरमाण्विक कणों के लिए, नरंग और कण प्रकीर्णन का संबंध स्थापित करता है।

ऊर्जा स्तर से दूसरे ऊर्जा स्तर में जाता है। इस प्रकार एक दोलक जब एक ऊर्जा स्तर $(n + 1)$ से दूसरे (n) में जाता है तो हमें समीकरण 1.6 के अनुसार उत्सर्जित ऊर्जा की मात्रा प्राप्त होती है।

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (n + 1) h\nu - nh\nu = h\nu \quad (1.7)$$

साथ ही, एक दोलक जब तक एक ही क्वांटित अवस्था में रहता है, तब तक न तो ऊर्जा उत्सर्जित करता है और न ही अवशोषित।

अब हम यह विचार करते हैं कि प्लांक का सिद्धांत किस प्रकार कृष्णिका विकिरण की गुणात्मक तरीके से व्याख्या करने में सिद्ध हुआ। उन दोलकों की संख्या, जिनमें पर्याप्त ऊर्जा ϵ है, दोलक संख्या (oscillator population) कहलाती है। दोलक संख्या, चरघातांकी पद $e^{-\epsilon/kT}$ जिसे बोल्टजमैन कारक भी कहते हैं, के समानुपाती होती है। यहां T तापमान और k बोल्टजमैन स्थिरांक है। विकिरण की तीव्रता एक विशेष ऊर्जा स्तर में दोलकों की संख्या के समानुपाती है। अतः विकिरण की तीव्रता $e^{-\epsilon/kT}$ के समानुपाती है। समीकरण 1.6 का प्रयोग करते हुए हम यह कह सकते हैं कि विकिरण की तीव्रता, $e^{-\epsilon/kT}$ मात्रा के समानुपाती है। वास्तव में $e^{-\epsilon/kT}$, $1/e^{\epsilon/kT}$ के बराबर है और इसलिए यह एक भिन्न (fraction) है। जैसे-जैसे ν का मान बढ़ता है, भिन्न $e^{-\epsilon/kT}$ का मान घटता जाता है और दोलकों की संख्या भी घटती जाती है। यह ठीक उस प्रकार है जिस प्रकार किसी परीक्षा में निम्नतम पास अंकों को बढ़ाकर सफल होने वाले छात्रों की प्रतिशत संख्या कम कर दी जाए। इसका अर्थ यह हुआ कि अधिक आवृत्ति या कम तरंग दैर्ध्य क्षेत्र में विकिरण की तीव्रता कम हो जाती है (चित्र 1.6 ख)।

तापमान के बढ़ने पर विकिरण की तीव्रता भी बढ़ती है। चूंकि तापमान चरघातांकी (exponent) के हर (denominator) में आ रहा है, अतः T के बढ़ने से $e^{-\epsilon/kT}$ घटता है। अतः तापमान के बढ़ने पर $1/e^{\epsilon/kT}$ का मान बढ़ता है और विकिरण की तीव्रता भी बढ़ती है। दूसरे शब्दों में उच्च तापमान पर और कम तरंग दैर्ध्य के विकिरण की मात्रा अधिक उत्सर्जित होगी (चित्र 1.6 ख)। प्लांक, गणित द्वारा, λ_{max} के मानों की प्रत्येक तापमान पर व्याख्या करने में सफल रहा।

कृष्णिका विकिरण की व्याख्या करने के अलावा, प्लांक का सिद्धांत आवृत्तियों के मानों से दोलकों की ऊर्जा निकालने में भी महत्वपूर्ण सिद्ध हुआ। समीकरण 1.6 के अनुसार, प्रत्येक विद्युत-चुम्बकीय विकिरण के अवयवों के ऊर्जा मान तालिका 1.2 में किलोजूल मोल⁻¹ में प्रदर्शित किए गए हैं। इनमें n का मान संख्यात्मक रूप में आवोगाद्रो की संख्या के बराबर लिया गया है। ν आवृत्ति के प्रकाश की एक किरण को हम ऐसे कणों की धारा मान सकते हैं, जिसमें प्रत्येक कण की ऊर्जा $h\nu$ के बराबर है। इन कणों को अब फोटॉन (photon) कहा जाता है। इसका अर्थ यह है कि यदि किसी किरण की किसी क्षेत्र में ऊर्जा E है तो उसमें फोटॉनों की संख्या (n) , $E/h\nu$ के बराबर होगी।

$$\text{अर्थात् } n = \frac{E}{h\nu}$$

आइन्स्टीन ने प्लांक के क्वांटम सिद्धांत को तापमान के साथ ऊष्मा धारिता परिवर्तन की व्याख्या करने के लिए प्रयोग किया। उन्होंने यह माना कि कंपन करते हुए कण ऊर्जा ग्रहण कर लेते हैं। आइन्स्टीन की कल्पना थी कि प्रत्येक परमाणु अपनी साम्यावस्थ के आसपास एक ही आवृत्ति ν से कंपन कर सकता है। इस आधार पर उन्होंने ऊष्मा धारिता के लिए एक व्यंजक (expression) व्युत्पन्न किया जिसे निम्न तापमानों पर ऊष्मा धारिता के कम होने की विवेचना के लिए सफलतापूर्वक प्रयोग किया गया। इस सफलता का भौतिकीय कारण यह है कि निम्न तापमान पर कुछ ही दोलक ऐसे होते हैं जिनकी ऊर्जा इतनी होती है कि वे दोलन कर सकें। उच्च तापमान पर सब दोलकों में इतनी ऊर्जा होती है कि वे सक्रिय हो सकें और इस स्थिति में ऊष्मा धारिता ड्यूलॉंग और पेटिट के नियम के अनुसार क्लासिकी मान प्राप्त कर लेती है।

आइन्स्टीन के सिद्धांत का निचोड़ यह है कि पदार्थ के ऊष्मा धारिता की व्याख्या करने के लिए ऊर्जा के क्वांटिकरण का प्रयोग किया जाना चाहिए। इन विचारों का प्रयोग करते हुए निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश कीजिए।

बोध प्रश्न 3

एक पीले रंग का बल्ब 2.80×10^{20} फोटॉन पैदा करता है, जिसकी तरंग दैर्घ्य 560 नैनोमीटर (560 nm) है। इस बल्ब से पैदा होने वाली ऊर्जा की गणना कीजिए।

1.7 आइन्स्टीन का प्रकाश-विद्युत प्रभाव सिद्धांत

फोटॉन विचारधारा को प्रकाश-विद्युत प्रभाव पर प्रयोग करने पर आइन्स्टीन ने यह प्रस्तावित किया कि धातु की सतह पर एक इलेक्ट्रॉन विद्युत-चुम्बकीय विकिरण के एक फोटॉन को अवशोषित करके $h\nu$ ऊर्जा प्राप्त करता है। यदि फोटॉन की आवृत्ति ν , निम्नलिखित मान ν_0 से अधिक हो तब एक फोटो-इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित होता है। यहां निम्नतम मान ν_0 देहली आवृत्ति (threshold frequency) कहलाता है; तथा प्रत्येक धातु के लिए यह अभिलक्षणिक होता है। $h\nu - h\nu_0$ का अंतर फोटो-इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा में परिवर्तित हो जाता है तथा यह $\frac{mv^2}{2}$ के बराबर होता है। ऊर्जा के संरक्षण (conservation of energy) के नियम के आधार पर आइन्स्टीन का सिद्धांत निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है:

$$h\nu - h\nu_0 = \frac{mv^2}{2} \quad \dots (1.8)$$

इस समीकरण में ν और ν_0 क्रमशः फोटॉन की आवृत्ति और देहली आवृत्ति है, जबकि m और v क्रमशः फोटो-इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान और वेग है। यदि $\nu < \nu_0$ है तब $\frac{mv^2}{2}$ का मान ऋणात्मक होगा, जोकि अर्थहीन है। अर्थात् जब ν , ν_0 से कम होता है तब फोटो-इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित नहीं होगा। समीकरण 1.8 को प्रयोग करके निम्न बोध प्रश्न हल करने का प्रयत्न कीजिए।

बोध प्रश्न 4

सोडियम धातु की सतह से 9×10^5 मीटर सेकंड⁻¹ के वेग से फोटो-इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित करने पर विकिरण की जिस आवृत्ति की आवश्यकता होगी, उसकी गणना कीजिए। सोडियम की देहली आवृत्ति 4.61×10^{14} हर्ट्स है, और फोटो-इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान 9.109×10^{-31} किलोग्राम है।

1.8 बोर का परमाणु मॉडल

सन् 1913 में डेनमार्क के भौतिक शास्त्री नील बोर ने क्वांटम सिद्धांत का प्रयोग करके हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रम की व्याख्या की। उन्होंने एक परमाणु मॉडल समझाया जोकि भाग 1.3 में दिए गए रदरफोर्ड मॉडल का परिष्कृत रूप था। बोर का सिद्धांत निम्नलिखित अभिगृहीतों (postulates) पर आधारित था:

- i) एक इलेक्ट्रॉन किसी निश्चित कोणीय संवेग (angular momentum) और ऊर्जा वाली कक्षा में ही रह सकता है। प्रत्येक कक्षा को स्थायी अवस्था (stationary state) कहते हैं।
- ii) जब इलेक्ट्रॉन किसी अनुमत कक्षा (allowed orbit) या स्थायी अवस्था में होता है, तब इससे ऊर्जा का विकिरण नहीं होता।

iii) किसी कक्षा में इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग mvr , $\frac{h}{2\pi}$ इकाई (unit) का पूर्णांक गुणक होता है।

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad \dots (1.9)$$



नील बोर (1885-1962)

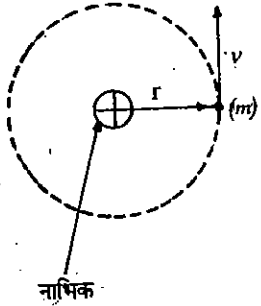
यहाँ m और v इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान और वेग हैं, r कक्षा की त्रिज्या है तथा n एक पूर्णांक है जिसे मुख्य क्वांटम संख्या (principal quantum number) कहते हैं। n के मान यानि 1, 2, 3, 4,..... के आधार पर कक्षाओं या कोशों को K, L, M, N,..... आदि द्वारा निरूपित किया जाता है। जिस समय यह विचारधारा प्रस्तावित की गई थी तब कोणीय संवेग के क्वांटीकरण का कोई कारण नहीं था। आपने भाग 1.6 में देखा कि h का मात्रक कोणीय संवेग के समान मात्रक (किलोग्राम मीटर² सेकंड⁻¹) होता है।

iv) प्रत्येक स्पेक्ट्रमी रेखा एक अकेले इलेक्ट्रॉन द्वारा पैदा होती है। जब इलेक्ट्रॉन एक कक्षा से दूसरी कक्षा में कूदता है, तब एक विशिष्ट आवृत्ति का विकिरण उत्सर्जित या अवशोषित होता है, जिससे विशिष्ट स्पेक्ट्रमी रेखा बनती है। इस स्पेक्ट्रमी रेखा की आवृत्ति, प्रारंभिक ऊर्जा और अंतिम ऊर्जा स्तर के अंतर, ΔE से निम्न समीकरण द्वारा संबंधित है:

$$\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} \quad \dots (1.10)$$

ऊपर दिए गए अभीगृहीतों का प्रयोग करके बोर, हाइड्रोजन परमाणु की विभिन्न कक्षाओं की त्रिज्या, इलेक्ट्रॉन की उनकी कक्षाओं में ऊर्जा और स्पेक्ट्रमी रेखाओं की आवृत्ति की गणना करने में सफल रहा।

1.9 कक्षाओं की त्रिज्या की गणना



चित्र 1.9 : हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल; m द्रव्यमान वाला एक इलेक्ट्रॉन नाभिक से r त्रिज्या वाली एक कक्षा में v वेग से घूमता है।

ϵ_0 को 'एप्सिलॉन जीरो (epsilon zero)' पुकारा जाता है।

बोर के परमाणु मॉडल में $-e$ आवेश और m द्रव्यमान के एक इलेक्ट्रॉन को $+Ze$ आवेश वाले नाभिक के चारों ओर v वेग से r त्रिज्या वाली स्थायी कक्षा में घूमते हुए माना गया है (चित्र 1.9)। नाभिकीय आवेश $+Ze$ इसलिए लिया गया है क्योंकि नाभिक में $+e$ आवेश वाले Z प्रोटॉन होते हैं।

यांत्रिक स्थिरता लाने के लिए, इलेक्ट्रॉन और नाभिक के बीच के विद्युत आकर्षण बल, f_a , तथा विपरीत दिशा में कार्य कर रहा अपकेन्द्र बल, f_c , आपस में बराबर होने चाहिए।

$$\text{अर्थात् } f_a = -f_c \quad \dots (1.11)$$

समीकरण 1.11 में ऋणात्मक चिन्ह यह दर्शाता है कि एक बल दूसरे बल की विपरीत दिशा में है। विद्युत आकर्षण बल, f_a , आवेशों $-e$ और $+Ze$ के गुणनफल के समानुपाती होता है तथा नाभिक और इलेक्ट्रॉन के बीच के दूरी के वर्ग, r^2 , के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

$$f_a \propto \frac{(-e)(+Ze)}{r^2}$$

$$\text{अर्थात् } f_a = \frac{-Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2} \quad \dots (1.12)$$

यहाँ $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$ SI मात्रकों में आनुपातिक स्थिरांक है। पद ϵ_0 निर्वात में विद्युतशीलता (permittivity in vacuum) प्रदर्शित करता है तथा यह 8.854×10^{-12} कूलॉम² न्यूटन⁻¹ मीटर⁻² के बराबर होता है। e और r पदों के मात्रक क्रमशः कूलॉम (C) और मीटर (m) हैं, जबकि Z का कोई मात्रक नहीं है।

अपकेन्द्र बल,

$$f_c = \frac{mv^2}{r} \quad \dots (1.13)$$

समीकरण 1.11 में समीकरण 1.12 और 1.13 को विस्थापित करने पर

$$\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{-mv^2}{r}$$

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \dots (1.14)$$

समीकरण 1.9 को पुनर्व्यवस्थित कर हम लिख सकते हैं,

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

दोनों ओर वर्ग लेने पर,

$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$f_a \text{ का मात्रक} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \text{ का मात्रक}$$

π और Z की कोई मात्रक नहीं होता।

f_c का मात्रक =

$$\frac{\text{कूलॉम}^2}{\text{कूलॉम} \cdot \text{न्यूटन}^{-1} \cdot \text{मीटर} \cdot \text{मीटर}^2} = \text{न्यूटन}$$

दोनों तरफ m से गुणा करने पर

$$mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2} \quad \dots (1.15)$$

समीकरण 1.15 में समीकरण 1.14 विस्थापित करने पर हमें निम्न समीकरण प्राप्त होती है,

$$\frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2}$$

$$r = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m Z e^2} \quad \dots (1.16)$$

विभिन्न n के मानों वाली कक्षाओं की त्रिज्या की गणना समीकरण 1.16 द्वारा की जा सकती है। उदाहरण के लिए हम हाइड्रोजन परमाणु ($n = 1, Z = 1$) के पहले बोर कोश की त्रिज्या (r_1) ज्ञात करते हैं।

$$r_1 = \frac{1^2 \times 8.854 \times 10^{-12} \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{3.142 \times 9.109 \times 10^{-31} \times 1 \times (1.602 \times 10^{-19})^2}$$

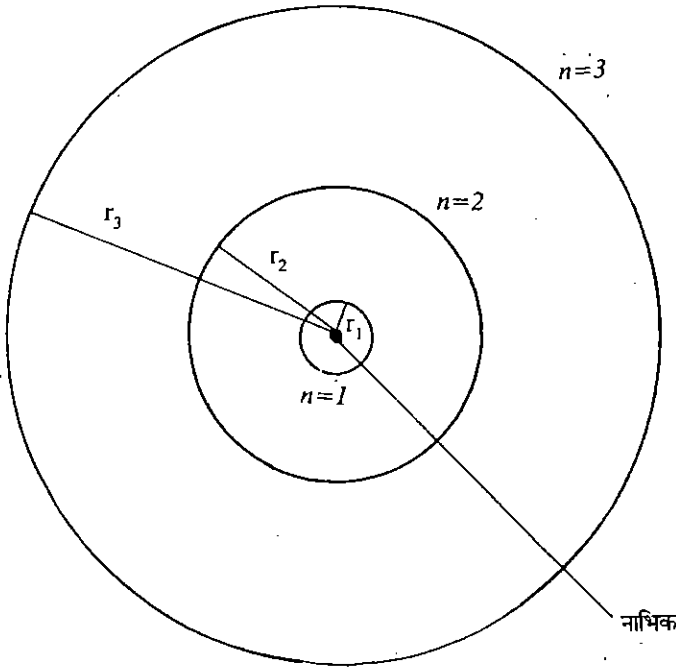
$$= 5.3 \times 10^{-11} \text{ मीटर} = 53 \text{ पीकोमीटर}$$

इस मान को समीकरण 1.16 में प्रयोग करके हाइड्रोजन परमाणु की विभिन्न कक्षाओं की त्रिज्या ज्ञात करने का सामान्य व्यंजक नीचे दिया गया है।

$$r = 53 n^2 \text{ पीकोमीटर} \quad \dots (1.17)$$

समीकरण 1.17 में आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि हाइड्रोजन परमाणु में किसी विशिष्ट कक्षा की त्रिज्या इसकी मुख्य क्वांटम संख्या के वर्ग के मान के समानुपाती होती है। इसे चित्र 1.10 में दर्शाया गया है।

हाइड्रोजन परमाणु की पहली कक्षा की त्रिज्या को बोर त्रिज्या, a_0 , कहते हैं।



चित्र 1.10 : हाइड्रोजन परमाणु में कक्षाओं की त्रिज्या n^2 के मानों के समानुपाती होती है। यहां केवल पहली तीन कक्षाओं को दिखाया गया है; $r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9$.

मात्रक पीकोमीटर (pm) द्वारा परमाणु कक्षा की त्रिज्या को आसानी से अभिव्यक्त किया जा सकता है।

बोध प्रश्न 5

हाइड्रोजन परमाणु की दूसरी कक्षा की त्रिज्या की गणना कीजिए।

.....

.....

.....

1.10 कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा

n वीं कक्षा में इलेक्ट्रॉन की कुल ऊर्जा, E_n इसकी स्थितिज ऊर्जा (potential energy or P.E.) और गतिज ऊर्जा (kinetic energy or K.E.) के योग के बराबर होती है। अर्थात्

$$E_n = \text{स्थितिज ऊर्जा (P.E.)} + \text{गतिज ऊर्जा (K.E.)} \quad \dots (1.18)$$

किसी इलेक्ट्रॉन को उसकी साम्य दूरी r से अनंत (∞) तक ले जाने में किये गये कार्य को इलेक्ट्रॉन की स्थितिज ऊर्जा कहते हैं। समीकरण 1.12 के अनुसार इलेक्ट्रॉन और नाभिक के बीच में कूलॉम बल, $f_s = \frac{-Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2}$ के बराबर होता है। अतः स्थितिज ऊर्जा की गणना निम्न प्रकार से की जा सकती है :

$$\begin{aligned} \text{P.E.} &= \int_r^\infty f_s \cdot dr = \int_r^\infty \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot dr \\ &= \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} \\ &= \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r} \right]_r^\infty \end{aligned}$$

$$\text{P.E.} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

गतिज ऊर्जा को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं।

$$\text{K.E.} = \frac{mv^2}{2}$$

समीकरण 1.18 में P.E. और K.E. का मान विस्थापित करने पर हमें निम्न समीकरण प्राप्त होता है,

$$E_n = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \dots (1.19)$$

$$\text{समीकरण 1.14 से हमें मालूम है कि } \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \dots (1.20)$$

समीकरण 1.20 को समीकरण 1.19 में विस्थापित करने पर

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \\ &= \frac{-Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \dots (1.21) \end{aligned}$$

समीकरण 1.16 से r का मान रखने पर

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{-Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\pi m Z e^2}{n^2 \epsilon_0 h^2} \\ &= \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 n^2} \quad \dots (1.22) \end{aligned}$$

यहाँ ऋणात्मक चिन्ह इस तथ्य को प्रदर्शित करता है कि नाभिक और इलेक्ट्रॉन के बीच में आकर्षण होता है। अतः इलेक्ट्रॉन को नाभिक से साम्य दूरी r से अधिक दूर ले जाने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होगी।

समीकरण 1.22 में e , m , ϵ_0 और h का मान रखने पर हाइड्रोजन परमाणु की n वीं कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा प्राप्त की जा सकती है।

$$\begin{aligned} E_n &= \frac{-1^2 \times (1.602 \times 10^{-19})^4 \times 9.109 \times 10^{-31}}{8 \times (8.854 \times 10^{-12})^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2 \times n^2} \quad \text{जूल} \\ E_n &= \frac{-2.178 \times 10^{-18}}{n^2} \quad \text{जूल} \quad \dots (1.23) \end{aligned}$$

आपको यह याद होना चाहिए कि हाइड्रोजन परमाणु के लिए Z का मान 1 होता है। पहली कक्षा ($n = 1$) में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा -2.178×10^{-18} जूल के बराबर होगी। समीकरण 1.22 से यह स्पष्ट है कि E_n और n^2 इस समीकरण द्वारा आपस में संबंधित हैं तथा n के बढ़ने के साथ-साथ ऊर्जा भी बढ़ती है। यह तालिका 1.4 में दिखाया गया है।

तालिका 1.4: n के मानों के साथ ऊर्जा परिवर्तन

n	$\frac{E_n}{\text{जूल}} = \frac{-2.178 \times 10^{-18}}{n^2}$	$\frac{E_n - E_{n-1}}{\text{जूल}}$
1	-2.178×10^{-18}	
2	-5.445×10^{-19}	1.634×10^{-18}
3	-2.42×10^{-19}	3.025×10^{-19}
4	-1.361×10^{-19}	1.059×10^{-19}
5	-8.712×10^{-20}	4.898×10^{-20}

तालिका 1.4 में ऊर्जा मानों का उत्तरोत्तर कम होना यह प्रदर्शित करता है कि किस प्रकार ऊर्जा स्तर उत्तरोत्तर पास-पास होते हैं। निम्न n मानों पर ऊर्जा स्तर विविक्त रूप से अलग होते हैं। लेकिन जैसे-जैसे n का मान बढ़ता है वैसे-वैसे ऊर्जा स्तरों में अंतर कम होता जाता है। इसे ऊर्जा स्तरों का अभिसारित होना कहते हैं। इस नियम द्वारा आपको अगले भाग में दिए हुए हाइड्रोजन के परमाणु स्पेक्ट्रा को समझने में सहायता मिलेगी। लेकिन अगले भाग को पढ़ने से पहले क्यों न आप निम्न बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें?

बोध प्रश्न 6

$n = \infty$ के लिए हाइड्रोजन की ऊर्जा का मान क्या होगा?

1.11 परमाणु स्पेक्ट्रा और बोर का सिद्धांत

बोर का सिद्धांत हाइड्रोजन के स्पेक्ट्रम में स्पेक्ट्रमी रेखाओं की आवृत्तियों की गणना करने में काफी सहायक है। मान लीजिए E_1 और E_2 क्रमशः आंतरिक और बाहरी क्वांटम संख्या के मानों, n_1 और n_2 , की ऊर्जा दर्शाते हैं। समीकरण 1.22 को प्रयोग में लाकर हम लिख सकते हैं कि

$$E_1 = \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2} \quad \dots (1.24)$$

$$E_2 = \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2} \quad \dots (1.25)$$

जब बाहरी स्तर n_2 से कोई इलेक्ट्रॉन आंतरिक स्तर n_1 में आता है तब उत्सर्जित ऊर्जा को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं,

$$E_2 - E_1 = \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

इस अंतर को ΔE से प्रदर्शित करके हम लिख सकते हैं कि,

$$\Delta E = \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots (1.26)$$

समीकरण 1.10 को समीकरण 1.26 में विस्थापित करने पर स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तरंग संख्याएँ ज्ञात की जा सकती हैं और इन्हें निम्न समीकरण से दिखा सकते हैं:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots (1.27)$$

$\frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$ पद को हाइड्रोजन परमाणु के लिए रिडबर्ग स्थिरांक कहा जाता है। इसका मान 1.097×10^7 मीटर⁻¹ के बराबर होता है तथा इसे R_H चिन्ह द्वारा दर्शाया जाता है। अतः हाइड्रोजन के लिए अब निम्न समीकरण लिखी जा सकती है :

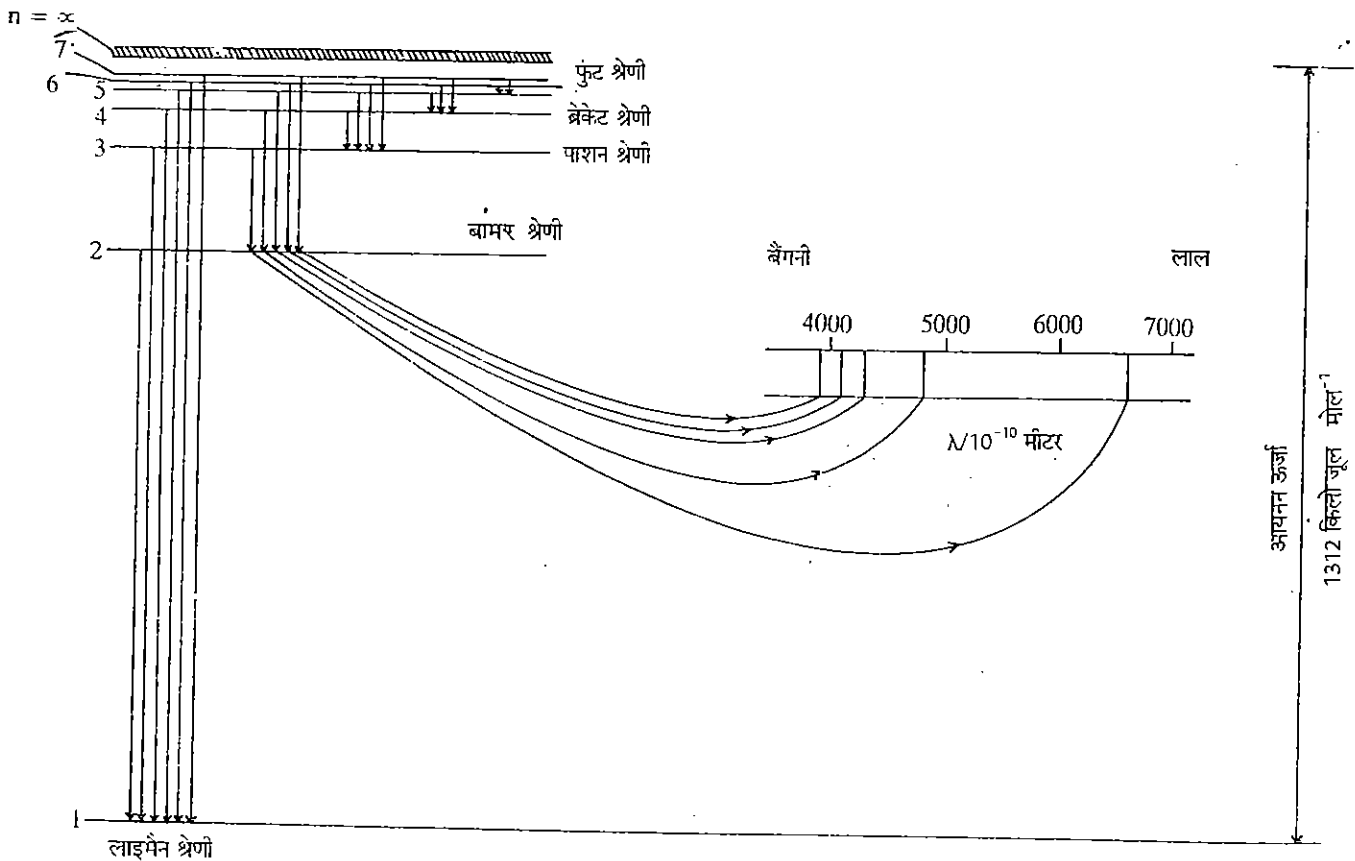
$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots (1.28)$$

आप देख सकते हैं कि समीकरण 1.28 की रूपरेखा भाग 1.5.4 में दिए गए समीकरणों 1.3, 1.4 और 1.5 के जैसी ही है। इस गणना में यह माना गया है कि नाभिक, कक्षाओं के केंद्र में स्थित है। सही शब्दों में, नाभिक और इलेक्ट्रॉन, दोनों सामान्य द्रव्यमान केंद्र के चारों ओर परिक्रमा करते हैं। समीकरण 1.28 से ही लाइमैन (Lyman), वामर (Balmer), पाशन (Paschen), ब्रेकेट (Brackett) और फुंट (Pfund) श्रेणियों की स्पेक्ट्रमी रेखाओं की आवृत्ति की गणना की जा सकती है लेकिन बोर ने जब यह सिद्धांत दिया था तब सिर्फ वामर और पाशन श्रेणियां ही ज्ञात थीं। हाइड्रोजन के परमाणु स्पेक्ट्रा की पाँचों श्रेणियों के लिए n_1 और n_2 के मान तालिका 1.5 में दिए गए हैं।

तालिका 1.5 : हाइड्रोजन परमाणु की स्पेक्ट्रमी श्रेणियाँ

श्रेणी का नाम	n_1	n_2	स्पेक्ट्रम क्षेत्र
लाइमैन	1	2, 3, 4, ...	पराबैंगनी
वामर	2	3, 4, 5, ...	दृश्य
पाशन	3	4, 5, 6, ...	अवरक्त
ब्रेकेट	4	5, 6, 7, ...	अवरक्त
फुंट	5	6, 7, 8, ...	अवरक्त

चित्र 1.11 में विभिन्न ऊर्जा स्तरों के स्पेक्ट्रमी संक्रमण (spectral-transitions) को आरेखित किया गया है।



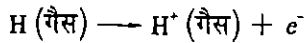
चित्र 1.11 : विभिन्न ऊर्जा स्तरों का स्पेक्ट्रमी संक्रमण; ध्यान दीजिए वामर के लिए संगत स्पेक्ट्रमी रेखाएँ दिखाई गई हैं।

यहाँ यह देखा जा सकता है कि जैसे-जैसे n का मान बढ़ता है वैसे-वैसे दो लगातार स्तरों के बीच का अन्तराल कम होता जाता है। ऊर्जा स्तरों की अभिसरण प्रकृति के बारे में भाग 1.10 में भी बताया जा चुका है। प्रयोगों द्वारा यह पता लगाया जा चुका है कि किसी विशेष श्रेणी उदाहरणतः लाइमैन श्रेणी में निम्न आवृत्तियों पर हाइड्रोजन परमाणु की स्पेक्ट्रमी रेखाएँ अलग-अलग होती हैं तथा आवृत्ति बढ़ने के साथ अभिसरित हो जाती हैं। प्रत्येक अगली रेखा पिछली रेखा के पास आती जाती है। तालिका 1.6 के आखिरी कॉलम में लाइमैन श्रेणियों की पहली चार रेखाओं के अन्तराल से यह स्पष्ट हो जाता है।

तालिका 1.6 : लाइमैन श्रेणी में तरंग संख्या के मान

स्पेक्ट्रमी रेखा की संख्या (n)	n_1	n_2	$\bar{\nu}_n = 1.097 \times 10^7 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ मीटर ⁻¹	अन्तराल ($\bar{\nu}_n - \bar{\nu}_{n-1}$) मीटर ⁻¹
1	1	2	8.228×10^6	—
2	1	3	9.751×10^6	1.523×10^6
3	1	4	1.028×10^7	5.29×10^5
4	1	5	1.053×10^7	2.5×10^5

जैसा कि समीकरण 1.26 यह बताता है कि स्पेक्ट्रमी रेखा की प्रत्येक श्रेणी एक सीमा तक अभिसरित होती है तथा उसके बाद स्पेक्ट्रम संतत हो जाता है। इस बिंदु पर स्पेक्ट्रमी रेखाओं को देने वाला इलेक्ट्रॉन इतनी उच्च ऊर्जा की कक्षा ($n_2 = \infty$) में उत्तेजित हो जाता है कि उसपर नाभिक का कोई प्रभाव नहीं रहता। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि परमाणु अपना इलेक्ट्रॉन छोड़कर धन आयन बना लेता है।



किसी परमाणु की निम्नतम अवस्था और उत्तेजित अवस्था (जो स्पेक्ट्रमी रेखाओं में अभिसरित सीमा को प्रदर्शित करती है) में ऊर्जा अंतर, परमाणु की आयनन ऊर्जा (ionisation energy) कहलाती है। यहाँ स्मरणीय यह है कि आयनन ऊर्जा इलेक्ट्रॉन को गैस अवस्था में मुक्त करने से संबंधित है। अब तक इस भाग में आपने जो कुछ पढ़ा है उसको ध्यान में रखकर निम्न बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 7

n_2 के बढ़ने के साथ-साथ स्पेक्ट्रमी आवृत्ति के बढ़ने का क्या कारण है?

1.12 बोर के सिद्धांत की समालोचना

आइए अब हम देखते हैं कि किस प्रकार बोर का सैद्धांतिक मॉडल निम्न तथ्यों की व्याख्या करता है:

- हाइड्रोजन का परमाणु स्पेक्ट्रम
- रिडबर्ग नियतांक का मान
- हाइड्रोजन की आयनन ऊर्जा
- नये तत्वों का पूर्वानुमान

बोर का सिद्धांत एक परमाण्वीय मॉडल के रूप में उस हद तक सही है जिस हद तक परिणाम हाइड्रोजन के परमाणु स्पेक्ट्रम से मिलते-जुलते हैं। स्पेक्ट्रमी आवृत्तियों के सैद्धांतिक और प्रयोगात्मक मानों के बीच में समानता इस सिद्धांत की मान्यता का प्रमाण है। बोर के सिद्धांत से रिडबर्ग नियतांक के मान की गणना भी प्रयोगात्मक मानों से मेल खाती है। जैसा कि आप जानते हैं कि किसी परमाणु की गैसीय अवस्था में उसके बाह्यतम स्तर (outermost level) से अनंत दूरी

($n_2 = \infty$) तक इलेक्ट्रॉन को निकालने में जो ऊर्जा व्यय होती है, वह आयनन ऊर्जा कहलाती है तथा उसकी गणना समीकरण 1.28 द्वारा की जा सकती है। हाइड्रोजन के लिए $n_1 = 1$ है इसलिए आयनन ऊर्जा को तरंग संख्या के रूप में निम्न तरीके से लिख सकते हैं:

$$v = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = R_H = 1.097 \times 10^7 \text{ मीटर}^{-1}$$

रासायनिक गणनाओं में हाइड्रोजन की मूल अवस्था में एक मोल परमाणुओं में से एक मोल इलेक्ट्रॉनों, अर्थात् 6.022×10^{23} इलेक्ट्रॉनों को हटाने में जो ऊर्जा व्यय होती है, वह हाइड्रोजन की आयनन ऊर्जा कहलाती है। अतः आयनन ऊर्जा को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं:

$$\begin{aligned} \text{आयनन ऊर्जा} &= 6.022 \times 10^{23} \text{ } h\nu \text{ जूल मोल}^{-1} \\ &= 6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \times 1.097 \times 10^7 \text{ जूल मोल}^{-1} \\ &= 1.312 \times 10^6 \text{ जूल मोल}^{-1} \\ &= 1312 \times 10^3 \text{ जूल मोल}^{-1} \\ &= 1312 \text{ किलोजूल मोल}^{-1} \end{aligned}$$

अतः बोर के सिद्धांत से हाइड्रोजन की आयनन ऊर्जा की गणना की जा सकती है तथा इससे दूसरे तत्वों की आयनन ऊर्जा की गणना भी की जा सकती है।

स्पेक्ट्री अध्ययनों के आधार पर बोर ने एक सैद्धांतिक आवर्त चार्ट बनाया, जो मेंडलीव चार्ट से मेल खाता है। परमाणु स्पेक्ट्रा के आधार पर ही बोर यह पूर्वानुमान करने में सफल रहा कि $Z = 72$ वाले तत्व के गुण टाइटेनियम ($Z = 22$) तथा ज़िरकोनियम ($Z = 40$) जैसे ही हैं। $Z = 72$ वाले तत्व को बाद में खोजा गया तथा इसका नाम हैफनियम रखा गया।

बोर के सिद्धांत की सीमाएँ :

बोर के सिद्धांत के अनुसार इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग कभी भी शून्य नहीं हो सकता। लेकिन बाद में तरंग यांत्रिकी (Wave mechanics) (इकाई 2) ने सिद्ध किया कि $n = 1$ अवस्था में इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग शून्य होता है।

हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रा में अतिसूक्ष्म संरचनाओं (hyperfine structure) की सही विवेचना भी बोर के सिद्धांत द्वारा नहीं की जा सकी। बहु इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के स्पेक्ट्रा की विवेचना भी यह सिद्धांत नहीं कर पाया। इस सिद्धांत द्वारा परमाणुओं से अणुओं के बनने की व्याख्या नहीं की जा सकी। इस मॉडल ने इलेक्ट्रॉन के तरंग गुणों के बारे में भी कुछ नहीं बताया। विद्युत-चुम्बकीय तरंगों की तरह इलेक्ट्रॉन के भी कणों और तरंगों वाले गुण होते हैं। निकल क्रिस्टल के क्रिस्टल अन्तराल को विवर्तन ग्रेटिंग की तरह प्रयोग करके विवर्तन नमूने प्राप्त किए जा सकते हैं जिन्हें इलेक्ट्रॉन की तरंग गति के रूप में समझा जा सकता है। लेकिन बोर का सिद्धांत ऐसी परिघटना की व्याख्या देने में असमर्थ रहा। बोर के सिद्धांत के अनुसार इलेक्ट्रॉन जिन कक्षाओं में घूमते हैं उन्हें स्थायी अवस्था कहते हैं। इस कक्षा का पथ या प्रपथ (trajectory) तभी मालूम हो सकती है जब इलेक्ट्रॉन की स्थिति और वेग का एक साथ पता हो। इसलिए इस सिद्धांत में यह माना गया कि इलेक्ट्रॉन की यथार्थ स्थिति और वेग को एक साथ ज्ञात किया जा सकता है। अगली इकाई में हम देखेंगे कि किस प्रकार इलेक्ट्रॉन की तरंग प्रकृति की हाइजेनबर्ग और श्रोडिंजर द्वारा विकसित सिद्धांतों से विवेचना की गई है।

1.13 परमाणु स्पेक्ट्रा सिद्धांत में संशोधन

सन् 1916 में सोमरफेल्ड (Sommerfeld) ने बोर के मॉडल में सुधार किए तथा दीर्घवृत्तीय (elliptical) इलेक्ट्रॉन पथ के कारण हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में उत्पन्न सूक्ष्म संरचनाओं की विवेचना करने का प्रयास किया। उन्होंने एक और क्वांटम संख्या, दिगंशी क्वांटम संख्या (azimuthal quantum number) प्रचलित की, जिसे रूपांतरणों के बाद l द्वारा प्रदर्शित किया गया तथा किसी n के लिए इसके मान 0, 1 से लेकर $(n - 1)$ तक होते हैं। यहाँ n मुख्य क्वांटम संख्या है। इस प्रकार $n = 2$ के लिए l का मान 0 और 1 होता है।

जब किसी शक्तिशाली चुम्बकीय क्षेत्र में परमाणुओं को रखा जाता है तब इनकी स्पेक्ट्री रेखाएँ विभाजित हो जाती हैं। इसे जेमान प्रभाव (Zeeman effect) कहते हैं। इस प्रभाव की आंशिक व्याख्या, चुम्बकीय क्वांटम संख्या, m_l (magnetic quantum number), द्वारा दी गई। यह क्वांटम संख्या दिक्स्थान (space) में इलेक्ट्रॉन कक्षाओं के अनुमत अभिविन्यास (allowed orientation) के

बारे में जानकारी देती है। यह देखा गया कि l के प्रत्येक मान के लिए m_l के m_l हाइजेनबर्ग $(2l + 1)$ मान होते हैं अर्थात् $+l$ से $-l$ तक। यदि $l = 1$ है तो m_l के तीन मान हो सकते हैं: 1, 0, -1. अगली इकाई में आप एक अन्य तरीके से क्वांटम संख्याओं n, l और m_l का पता लगाना सीखेंगे।

बोध प्रश्न 8

क) $n = 3$ के लिए l के संभावित मान क्या होंगे?

.....

ख) $l = 2$ के लिए m_l के क्या मान हो सकते हैं?

.....

1.14 सारांश

इस इकाई में हमने अपना ध्यान उस विकास की ओर केंद्रित किया, जिसमें बोर परमाणु मॉडल विकसित हुआ। क्लासिकी भौतिकी के सफल न होने के उदाहरण और कारण भी इस इकाई में दिए गए हैं। प्लांक, आइन्स्टीन और बोर ने क्वांटम सिद्धांत से कृष्णिका विकिरण, ऊष्मा धारिता परिवर्तन, प्रकाश-विद्युत प्रभाव और हाइड्रोजन के परमाणु स्पेक्ट्रा की विवेचना की। लेकिन ऊपर बताए गए सिद्धांतों की सफलता सीमित थी। इस बात में कोई संदेह नहीं है कि इन सभी सिद्धांतों ने परमाणु निकायों के ऐच्छिक ऊर्जा मानों की क्लासिकी विचारधारा का त्याग कर दिया है। क्लासिकी सिद्धांतों को अस्वीकार करने के साथ-साथ स्थिति और संवेग की एक साथ और बिल्कुल सही गणना करने की विधि किसी सिद्धांत द्वारा नहीं दी गई। इस तथ्य की विवेचना बाद में दे ब्राग्ली, हाइजेनबर्ग तथा श्रोडिंगर ने की। इनकी संकल्पनाओं को तरंग यांत्रिकी (Wave mechanics) कहते हैं, जिसे हम अगली इकाई में पढ़ेंगे। चूंकि तरंग यांत्रिकी नए क्वांटम अभीगृहीतों पर आधारित है इसलिए प्लांक, आइन्स्टीन और बोर द्वारा प्रतिपादित सिद्धांतों को संयुक्त रूप में प्रारंभिक क्वांटम सिद्धांत कहा जाता है।

1.15 अंत में कुछ प्रश्न

1. α -किरणों के प्रकीर्णन प्रयोग के महत्व की व्याख्या कीजिए।
2. परमाणु और सौर परिवार में अनुरूपता किस प्रकार क्लासिकी विद्युत चुम्बकीय सिद्धांत का खंडन करती है?
3. 300 नैनोमीटर तरंग दैर्ध्य वाले प्रकाश की आवृत्ति, तरंग संख्या, प्रति क्वांटम ऊर्जा तथा प्रति मोल ऊर्जा की गणना कीजिए।
4. परमाणु संरचना की व्याख्या करने वाली मुख्य सैद्धांतिक विधियों का वर्णन कीजिए।
5. निम्न कथनों में सत्य कथन के लिए स तथा असत्य कथन के लिए अ लिखिए:
 - क) कैंथोड किरणों पर धन आवेश होता है।
 - ख) न्यूट्रॉनों की खोज बेरिलियम पर α -कणों की बमबारी करने से हुई।
 - ग) एक्स-किरणों की आवृत्ति, सूक्ष्म तरंगों की आवृत्ति से कम होती है।
 - घ) तरंग संख्या का मात्रक मीटर⁻¹ है।
 - ङ) सभी धातुओं की देहली आवृत्ति एक समान होती है।
6. क्लासिकी यांत्रिकी की असफलता के दो मुख्य कारणों की व्याख्या कीजिए।
7. क) कृष्णिका विकिरण के विशेष लक्षणों का वर्णन कीजिए।
 ख) क्लासिकी सिद्धांत किस प्रकार कृष्णिका विकिरण की व्याख्या करने में असमर्थ रहा?
8. क) प्रकाश-विद्युत प्रभाव को परिभाषित कीजिए।
 ख) आइन्स्टीन के सिद्धांत, प्रकाश-विद्युत प्रभाव का गणितीय सूत्र दीजिए।

9. सीजियम धातु में से 2.0×10^{-19} जूल गतिज ऊर्जा वाले फोटो-इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए किस तरंग दैर्घ्य वाले प्रकाश की आवश्यकता होगी? इसकी गणना कीजिए जबकि सीजियम के लिए $\nu_0 = 4.55 \times 10^{14}$ हर्ट्स है।
10. रिट्ज पदसंयोग सिद्धांत का वर्णन कीजिए।
11. बोर के अभिगृहीतों में से आपको सबसे नया विचार कौन सा लगा?
12. परमाणु की त्रिज्या को इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान, आवेश और कक्षा संख्या से संबंधित करने के लिए एक समीकरण व्युत्पन्न कीजिए।
13. बोर के सिद्धांत का प्रयोग करके हाइड्रोजन परमाणु की तीसरी कक्षा की त्रिज्या की गणना कीजिए।
14. एक ऐसा व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए जो हाइड्रोजन परमाणु की n वीं कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा की गणना कर सके।
15. हाइड्रोजन परमाणु की तीसरी और चौथी कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा का क्या मान होगा?

1.16 उत्तर

बोध प्रश्न

प्रश्न को हल करते समय λ को मीटर मात्रक में परिवर्तित करना चाहिए।

1. टॉमसन ने कहा कि इलेक्ट्रॉन एक धनावेशित विद्युत के गोले में होते हैं, जबकि रदरफोर्ड के अनुसार इलेक्ट्रॉन, केंद्र में स्थित धनात्मक आवेशित नाभिक के चारों ओर चक्कर लगाते रहते हैं।

$$2. \text{क) } \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8}{560 \times 10^{-9}} \text{ हर्ट्स} = 5.35 \times 10^{14} \text{ हर्ट्स}$$

$$\text{ख) } \nu_{\text{मान}} < \nu_{\text{नारंगी}} < \nu_{\text{पीला}} < \nu_{\text{हरा}} < \nu_{\text{नीला}} < \nu_{\text{जामुनी}} < \nu_{\text{बैंगनी}}$$

$$3. E = nh\nu = \frac{nhc}{\lambda}$$

$$= \frac{2.8 \times 10^{-30} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{560 \times 10^{-9}} \text{ जूल} = 99.3 \text{ जूल}$$

$$4. \nu = \frac{(h\nu_0 + mv^2/2)}{h}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \times 4.61 \times 10^{14}) + [1/2 \times 9.109 \times 10^{-31} \times (9 \times 10^5)^2]}{6.626 \times 10^{-34}} \text{ हर्ट्स}$$

$$= 1.02 \times 10^{15} \text{ हर्ट्स}$$

$$5. r_2 = 53 n^2 \text{ पीकोमीटर} = 53 \times 2^2 \text{ पीकोमीटर}$$

$$= 212 \text{ पीकोमीटर}$$

$$6. E_x = 0$$

7. बाहरी कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉन का ऊर्जा मान, आंतरिक कक्षा में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की तुलना में, अधिक होता है। अर्थात् जैसे-जैसे n_2 बढ़ता है वैसे-वैसे E_2 भी बढ़ता है। चूंकि E_1 स्थिर रहता है इसलिए n_2 के बढ़ने के साथ-साथ स्पेक्ट्रमी आवृत्ति भी बढ़ती है।

$$8. \text{क) } l = 0, 1 \text{ और } 2;$$

$$\text{ख) } ml = +2, +1, 0, -1, -2$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. इस प्रयोग द्वारा रदरफोर्ड ने अपना नाभिकीय परमाणु मॉडल प्रस्तावित किया था।
2. क्लासिकी सिद्धांत के अनुसार चूंकि इलेक्ट्रॉन एक आवेशित कण है इसलिए इसके घूमने के साथ-साथ इसकी ऊर्जा कम होती जाती है तथा यह नाभिक में गिर जाना चाहिए।

3. $\nu = 9.99 \times 10^{14}$ हर्ट्स; $\bar{\nu} = 3.33 \times 10^6$ मीटर⁻¹;
 $\epsilon = 6.62 \times 10^{-19}$ जूल; $E = 399$ किलोजूल मोल⁻¹
4. क्लासिकी यांत्रिकी, प्रारंभिक-क्वांटम सिद्धांत और तरंग यांत्रिकी।
5. क) अ ख) स ग) अ घ) स ङ) अ
6. i) ऊर्जा का ऐच्छक मान हो सकता है।
 ii) स्थिति और संवेग एक साथ ज्ञात करना संभव है।
7. क) (i) छोटी तरंग दैर्घ्य वाले क्षेत्रों में विकिरण की तीव्रता कम होती है।
 (ii) जैसे-जैसे तापमान बढ़ता है वैसे-वैसे छोटी तरंग दैर्घ्य क्षेत्र वाली विकिरण की तीव्रता भी बढ़ती है।
 ख) क्लासिकी सिद्धांत के अनुसार संपूर्ण तरंग दैर्घ्य क्षेत्र में कृष्णिका का विकिरण अवश्य होना चाहिए।
8. क) धातु पर पराबैंगनी प्रकाश पड़ने पर फोटो-इलेक्ट्रॉनों का उत्सर्जित होना।
 ख) $h\nu - h\nu_0 = \frac{mv^2}{2}$
9. $\frac{hc}{\lambda} = h\nu_0 + \frac{mv^2}{2}$
 $= [(6.626 \times 10^{-34} \times 4.55 \times 10^{14}) + 2.0 \times 10^{-19}]$ जूल
 $\lambda = 396.1$ नैनोमीटर।
10. प्रत्येक स्पेक्ट्रमी रेखा की तरंग दैर्घ्य को दो पदों के अंतर के रूप में लिखा जा सकता है।
11. कोणीय संवेग का क्वांटीकरण।
12. आकर्षण बल को अपकेंद्र बल के बराबर करके समीकरण निकाला जा सकता है। अंतिम समीकरण जो प्राप्त होता है वह नीचे दिया गया है।
 $r = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{\pi m z e^2}$
13. $r_3 = 9r_1 = 477$ पीकोमीटर।
14. इलेक्ट्रॉन की कुल ऊर्जा की गणना इसकी गतिज और स्थितिज ऊर्जा पदों को जोड़कर प्राप्त की जाती है। अंतिम प्राप्त व्यंजक नीचे दिया गया है:
 $E_n = \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 n^2 h^2}$
15. -7.42×10^{-19} जूल; -1.361×10^{-19} जूल।

इकाई 2 तरंग यांत्रिकी

इकाई की रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 2.2 विकिरण और द्रव्य की प्रकृति
- 2.3 हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत
- 2.4 श्रोडिंगर समीकरण
 ψ और ψ^2 की प्रकृति तथा भौतिक सार्थकता
- 2.5 श्रोडिंगर समीकरण के अनुप्रयोग
एक विमा वाले बॉक्स में कण
त्रिविमीय बॉक्स में कण
- 2.6 हाइड्रोजन और हाइड्रोजन जैसे परमाणु
तरंग फलनों की कोणीय अधीनता और कक्षकों के आकार
हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं के ऊर्जा स्तर
- 2.7 बहुइलेक्ट्रॉन परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
- 2.8 सारांश
- 2.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 2.10 उत्तर

2.1 प्रस्तावना

इकाई 1 में आपने बोर के परमाणु मॉडल के बारे में पढ़ा। बोर का मॉडल हाइड्रोजन जैसे एक इलेक्ट्रॉन वाले परमाणु के परमाणु स्पेक्ट्रा की व्याख्या करने में सफल रहा लेकिन बहुइलेक्ट्रॉन परमाणुओं की नहीं। हीलियम जैसे सरल परमाणु के स्पेक्ट्रा की व्याख्या भी इस मॉडल द्वारा नहीं दी जा सकती। यह मॉडल हाइड्रोजन परमाणु स्पेक्ट्रा की स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता और परमाणु स्पेक्ट्रा पर चुम्बकीय क्षेत्र के प्रभाव जैसी सूक्ष्म जानकारियों की व्याख्या भी नहीं कर पाया। इस इकाई में हम पढ़ेंगे कि कैसे बोर द्वारा दिए गए सिद्धांत में दे-ब्रॉगली ने संशोधन किया। सन् 1924 में दे-ब्रॉगली ने कहा कि यदि प्रकाश जिसे अक्सर एक तरंग माना जाता है, कभी-कभी एक कण की तरह व्यवहार प्रदर्शित करता है। तब इलेक्ट्रॉन, जिन्हें कण माना जाता है, तरंगों की तरह भी व्यवहार कर सकते हैं। द्रव्य के दोहरे स्वभाव के बारे में दिए गए दे-ब्रॉगली के सुझावों के बाद ही क्वांटम यांत्रिकी का प्रयोगात्मक विकास श्रोडिंगर तथा हाइजेनबर्ग ने साथ-साथ तथा निष्पक्ष रूप से किया। सन् 1926 में श्रोडिंगर ने इलेक्ट्रॉन की गतियों को एक तरंग के रूप में मान कर तरंग यांत्रिकी का विकास किया तथा इसका सैद्धांतिक गणितीय सूत्र एक आंशिक अवकल समीकरण के रूप में दिया जिसे श्रोडिंगर समीकरण के नाम से जाना जाता है। सन् 1925 में हाइजेनबर्ग ने निष्पक्ष रूप से मैट्रिक्स के गुणों को प्रयोग करके श्रोडिंगर जैसे परिणाम प्राप्त किए। इनके सूत्रपातों को मैट्रिक्स यांत्रिकी के नाम से जाना जाता है। इस इकाई में हम मुख्य रूप से श्रोडिंगर द्वारा दिए गए सूत्र का ही अध्ययन करेंगे।

इसके साथ-साथ श्रोडिंगर समीकरण का हम हाइड्रोजन जैसे सरल निकायों पर भी अनुप्रयोग करेंगे तथा विभिन्न कक्षकों के आकारों का भी अध्ययन करेंगे। पॉली अपवर्जन सिद्धांत और हुंड नियम आदि द्वारा सरल निकायों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास यानि विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरने के विषय में भी पढ़ेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप :

- विकिरण और द्रव्य की द्वैती प्रकृति का विवरण दे सकेंगे,
- किसी निकाय की तरंग-दैर्घ्य की गणना कर सकेंगे,
- हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का विवरण दे सकेंगे,
- श्रोडिंगर समीकरण में दिए गए पदों की विवेचना कर सकेंगे,
- आइगेन फलन और आइगेन मान की परिभाषा दे सकेंगे,
- ψ और ψ^2 का अर्थ बता पायेंगे,
- एक विमा वाले बॉक्स और त्रिविमीय बॉक्स में कण के लिए श्रोडिंगर समीकरण को दुबारा लिख सकेंगे.

- श्रोडिंजर समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु पर प्रयोग कर सकेंगे और इसके विभिन्न परमाणु ऊर्जा स्तरों का विवरण दे पायेंगे,
- क्वांटम संख्याओं और कक्षकों के आकारों को संक्षेप में लिख पायेंगे, और
- विभिन्न सिद्धांतों का प्रयोग करके बहुइलेक्ट्रॉन परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बता सकेंगे।

2.2 विकिरण और द्रव्य की प्रकृति

वैज्ञानिक तथ्यों के अनुसार द्रव्य, अणुओं और परमाणुओं या सही अर्थों में इलेक्ट्रॉनों और नाभिकों से मिलकर बना हुआ है तथा दूसरी ओर यह विकिरण से भिन्न है जो कि तरंग गति के रूप में ऊर्जा का संचरण है। सन् 1887 से 1927 की अवधि में किये गये प्रयोगों से यह पता चला कि द्रव्य, जिसे कि कण की भाँति और विकिरण, जिसे कि तरंग की भाँति माना जाता था, की परिसीमा निश्चित नहीं है। इन प्रयोगों से यह स्पष्ट हो जाता है कि द्रव्य और विकिरण को कण और तरंग, दोनों ही रूपों में प्रदर्शित किया जा सकता है। कण और तरंग प्रकृति का प्रदर्शन पूरी तरह प्रयोग की प्रकृति पर निर्भर करता है। उदाहरण के लिये, विवर्तन और व्यतिकरण जैसी परिघटनाओं को विकिरण की तरंग प्रकृति द्वारा ही समझा जा सकता है। लेकिन प्रकाश-विद्युत प्रभाव केवल विकिरण की कण प्रकृति द्वारा ही समझा जा सकता है। इसलिये यह निष्कर्ष निकाला गया कि विकिरण की द्वैती प्रकृति है। सन् 1924 में दे-ब्रॉग्ली नामक वैज्ञानिक ने तर्क दिया कि यदि विकिरण की द्वैती प्रकृति है तो द्रव्य कणों की भी द्वैती प्रकृति होनी चाहिये। उनके अनुसार प्रत्येक गतिशील कण के साथ एक तरंग संबद्ध होती है, जिसकी तरंग-दैर्घ्य λ , निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त की जा सकती है :

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \dots (2.1)$$

यहाँ h प्लांक नियतांक है और p कण का संवेग है। किसी m द्रव्यमान के v वेग से चलने वाले कण के संवेग, p को निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

$$p = mv \quad \dots (2.2)$$

p का मान समीकरण 2.2 से समीकरण 2.1 में रखने पर हमें यह प्राप्त होता है :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \dots (2.3)$$

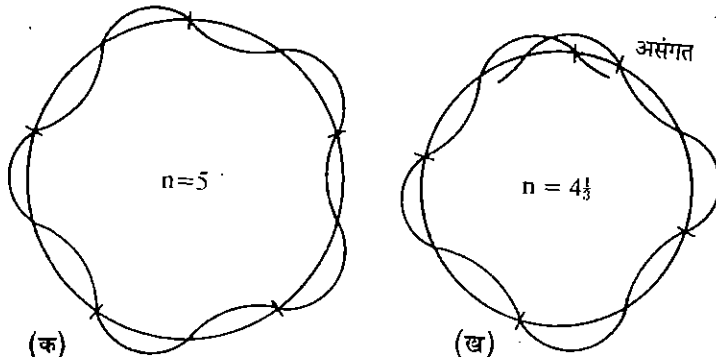
इन तरंगों को, जो द्रव्य कणों के साथ संलग्न होती हैं तथा समीकरण 2.3 का पालन करती हैं, द्रव्य तरंगे कहा जाता है। हम यह जानते हैं कि इलेक्ट्रॉन एक द्रव्य कण है। आइये, इस विचारधारा को इलेक्ट्रॉन पर लागू करके देखते हैं। जब इलेक्ट्रॉन एक वृत्ताकार कक्षा में नाभिक के चारों ओर परिक्रमा करता है तब उसकी कक्षा की परिधि $2\pi r$ होती है। इलेक्ट्रॉन के साथ निहित तरंग को यदि वृत्त के चारों ओर ऐसे विस्तृत किया जाए जैसा कि चित्र 2.1 में प्रदर्शित किया गया है, तब यह तरंग लगातार तभी समकला में होगी, जब वृत्त की परिधि तरंग-दैर्घ्य के पूर्ण गुणज के बराबर होगी, अर्थात्

$$n\lambda = 2\pi r \quad \dots (2.4)$$

यहाँ $n = 1, 2, 3, \dots$

समीकरण 2.3 से समीकरण 2.4 में λ का मान रखने पर हम यह लिख सकते हैं :

$$\frac{n \cdot h}{mv} = 2\pi r \quad \dots (2.5)$$



चित्र 2.1 : (क) समकला में तरंग; (ख) कला से बाहर तरंग



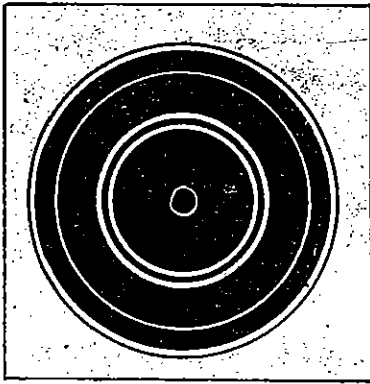
दे-ब्रॉग्ली

समीकरण 2.5 को पुनर्व्यवस्थित करने पर हम यह कह सकते हैं :

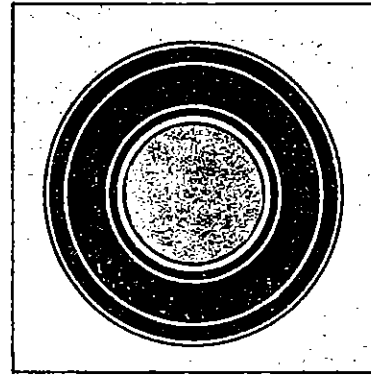
$$\frac{nh}{2\pi} = mvr \quad \dots (2.6)$$

इलेक्ट्रॉन सूक्ष्मदर्शी, इलेक्ट्रॉन विवर्तन के सिद्धांत पर कार्य करता है। इस उपकरण की सहायता से अणु के आकार के कणों को देखा जा सकता है।

चूंकि कोणीय संवेग mvr है, इसलिए यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि केवल वही वृतीय कक्षाएँ अनुमत होंगी जिनका कोणीय संवेग $\frac{h}{2\pi}$ का पूर्ण गुणज है। यही विचार बोर ने आत्मज्ञान से दिया था (इकाई 1, भाग 1.8)। दे-ब्रॉग्ली द्वारा दिए गए विचारों की सन् 1927 में डेविसन और गर्मर ने प्रयोगात्मक पुष्टि की। इन्होंने अपने प्रयोग में धातु की सतह से इलेक्ट्रॉन-किरणपुंज के परावर्तन का अध्ययन करके इलेक्ट्रॉन की तरंग प्रकृति सिद्ध की। सन् 1928 में टामसन और रीड ने धातु की पतली पन्नी में से इलेक्ट्रॉन-किरणपुंज को गुजारकर तथा उससे उत्पन्न विवर्तन वलयों का फोटोग्राफ लेकर ऊपर दिए गए कथन की पुष्टि की (चित्र 2.2)।



(क)



(ख)

चित्र 2.2 : ऐलुमिनियम पन्नी द्वारा तरंगों का विवर्तन : (क) 71 पीकोमीटर तरंग-दैर्घ्य की ऐब्स किरणों द्वारा विवर्तन तथा (ख) 50 पीकोमीटर तरंग-दैर्घ्य वाले इलेक्ट्रॉनों द्वारा विवर्तन। इन दोनों नमूनों की समानता कणों के तरंग गुणधर्म को दर्शाती है।

इन दोनों ही प्रयोगों से जो परिणाम प्राप्त हुए, वे समीकरण 2.1 के अनुकूल थे। इस तथ्य को समझ लेने के बाद कि गतिशील इलेक्ट्रॉनों के साथ तरंग संलग्न होती है, आइये, अब हम समीकरण 2.3 द्वारा एक इलेक्ट्रॉन की दे-ब्रॉग्ली तरंग-दैर्घ्य ज्ञात करें जबकि इलेक्ट्रॉन का वेग 2.19×10^6 मीटर सेकंड⁻¹ हो।

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ जूल सेकंड}}{(9.109 \times 10^{-31} \text{ किलोग्राम})(2.19 \times 10^6 \text{ मीटर सेकंड}^{-1})} \\ &= 3.32 \times 10^{-10} \text{ मीटर} \end{aligned}$$

अब हम 2.2×10^{-3} किलोग्राम द्रव्यमान वाली एक गोली की दे-ब्रॉग्ली तरंग-दैर्घ्य निकालते हैं जबकि यह गोली 30 मीटर सेकंड⁻¹ के वेग से चल रही है।

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{mv} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ जूल सेकंड}}{(2.2 \times 10^{-3} \text{ किलोग्राम})(30 \text{ मीटर सेकंड}^{-1})} \\ &= 1 \times 10^{-11} \text{ मीटर} \end{aligned}$$

इन दोनों तरंग-दैर्घ्यों की तुलना करने से यह स्पष्ट हो जाता है कि किस प्रकार द्रव्यमान किसी निष्क्रिय की दे-ब्रॉग्ली तरंग-दैर्घ्य को प्रभावित करता है।

समीकरण 2.3 से हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि किसी दिए गए वेग पर तरंग-दैर्घ्य निकाय के द्रव्यमान के व्युत्क्रमानुपाती होती है अर्थात् अधिक द्रव्यमान वाले कण की तरंग-दैर्घ्य, λ बहुत छोटी होती है, और बहुत अधिक द्रव्यमान m वाली भारी वस्तुओं की तरंग-दैर्घ्य, λ इतनी छोटी होती है कि उसको मापा नहीं जा सकता।

तरंग-दैर्घ्य, λ को विवर्तन के प्रयोगों द्वारा मापा जा सकता है।

बोध प्रश्न 1

प्रतिदिन के प्रेक्षणों में हमें द्रव्य की तरंग प्रकृति का आभास क्यों नहीं होता?

2.3 हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत

पिछले भाग में आपने इलेक्ट्रॉनों की द्वैती प्रकृति के बारे में पढ़ा। अब हम देखेंगे कि क्या हम इलेक्ट्रॉनों की अवस्थिति के बारे में भी कुछ बता सकते हैं? किसी भी असूक्ष्म आकार के कण की अवस्थिति, उसकी स्थिति और वेग द्वारा दर्शायी जाती है। जब हम प्रकाश डालकर या फोटॉनों द्वारा संतप्त करके, किसी गतिशील इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति ज्ञात करना चाहते हैं, तब इलेक्ट्रॉन और फोटॉन के टकराने से इलेक्ट्रॉन का संवेग बदल जाता है। अतः स्थिति ज्ञात करने में निश्चितता बढ़ाने से, संवेग की निश्चितता कम हो जाती है। इस बारे में हाइजेनबर्ग ने वक्तव्य दिया कि एक साथ, किसी कण की सही स्थिति और सही संवेग का निर्धारण करना असंभव है। इन दो राशियों के माप की अनिश्चिततायें व्युत्क्रमानुपाती होती है और यदि एक को बिल्कुल ठीक माप लिया जाए तो दूसरी उसी अनुरूप में कम सही होगी। इलेक्ट्रॉन की स्थिति में अनिश्चितता, Δx और संवेग में अनिश्चितता Δp_x का गुणनफल, प्लांक नियतांक, h के बराबर होता है। अतः

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = h \quad \dots (2.7)$$

इस समीकरण में ध्यान देने वाली बात यह है कि स्थिति और संवेग दोनों एक ही अक्ष पर हैं न कि अलग-अलग अक्षों पर। इसका अर्थ यह हुआ कि एक साथ संवेग p_x और स्थिति x को x -अक्ष पर मापना असंभव है। लेकिन संवेग, p_y को y -अक्ष पर और स्थिति x को x -अक्ष पर एक साथ और बिल्कुल सही मापा जा सकता है।

यह सीमा दूसरे चरों के संचयों जैसे वेग, ऊर्जा, समय, कोणीय संवेग, आदि पर भी समान रूप से लागू होती है। अतः हम कह सकते हैं कि

$$\Delta E \cdot \Delta t = h \quad \dots (2.8)$$

यहाँ ध्यान देने वाली मुख्य बात यह है कि जिन चरों के जोड़ों पर हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत लागू होता है, उन के गुणनफल की विमायें और प्लांक नियतांक की विमायें समान होती हैं।

अतः अनिश्चितता सिद्धांत के संदर्भ में बोर मॉडल की निश्चित कक्षाओं का परिवर्तन आवश्यक है क्योंकि हम शक्ति से इलेक्ट्रॉन की अवस्थिति ज्ञात नहीं कर सकते। अधिक से अधिक हम किसी निश्चित समय में और किसी दिए हुए स्थान पर इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता (probability) ज्ञात कर सकते हैं।

क्लासिकल या चिर-तरंग यांत्रिकी द्वारा कुछ तथ्यों की विवेचना न दिए जा सकने पर श्रोडिंगर ने एक नये उपगमन परमाणु संरचना को समझाया। इस नये उपगमन को तरंग-यांत्रिकी के नाम से जाना जाता है। अब हम इस उपगमन का विस्तार-पूर्वक अध्ययन करेंगे।

2.4 श्रोडिंगर समीकरण

श्रोडिंगर ने इस बात पर तर्क किया कि इलेक्ट्रॉन या कोई अन्य कण जिसमें तरंग के गुणधर्म हैं, को एक तरंग फलन (wave function) द्वारा व्यक्त किया जाना चाहिए। यह तरंग फलन यूनानी

द्रव्य की संरचना-I

समीकरण 2.9 में $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ पद, ψ के x के सापेक्ष द्वितीय कोटि के आंशिक अवकलज को दर्शाता है।



इरविन

$$p = mv$$

$$p^2 = m^2 v^2$$

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

$$= \frac{1}{2} mv^2$$

गतिज ऊर्जा

वर्ण, ψ , (साईं) द्वारा अभिव्यक्त किया जाता है। ψ , किसी दिए गए बिंदु पर तरंग का आयाम बताता है। श्रोडिंगर ने इलेक्ट्रॉन के तरंग गुणों को एक समीकरण के रूप में प्रस्तुत किया जिसे **श्रोडिंगर समीकरण** के नाम से जाना जाता है। श्रोडिंगर समीकरण तरंग यांत्रिकी का मूल समीकरण है। अब हम इस समीकरण के बारे में विस्तार से पढ़ेंगे।

x -दिशा में हम तरंग गति के समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-4\pi^2 \psi}{\lambda^2} \quad \text{या} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 \psi}{\lambda^2} = 0 \quad \dots (2.9)$$

यह समीकरण सभी कणों जैसे इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन, आदि के लिए मान्य है।

किसी भी गतिशील कण की कुल ऊर्जा, E , उसकी स्थितिज ऊर्जा, V , और गतिज ऊर्जा के जोड़ के बराबर होगी। अतः

$$\begin{aligned} E &= \text{स्थितिज ऊर्जा} + \text{गतिज ऊर्जा} \\ \text{या गतिज ऊर्जा} &= E - \text{स्थितिज ऊर्जा} \\ &= E - V \end{aligned} \quad \dots (2.10)$$

किसी m द्रव्यमान और p संवेग से चलने वाले कण की गतिज ऊर्जा को निम्न प्रकार लिखा जाता है

$$\text{गतिज ऊर्जा} = \frac{p^2}{2m} \quad \dots (2.11)$$

समीकरण 2.1 से हम p को $\frac{h}{\lambda}$ के बराबर रख सकते हैं; अतः समीकरण 2.11 को हम पुनः इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$\begin{aligned} \text{गतिज ऊर्जा} &= \frac{h^2}{\lambda^2 (2m)} = E - V \\ \text{या } \lambda^2 &= \frac{h^2}{(2m)(E - V)} \end{aligned} \quad \dots (2.12)$$

इस समीकरण से λ का मान समीकरण 2.9 में रखने पर हम पाते हैं कि

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 \cdot 2m}{h^2} (E - V) \psi &= 0 \\ \text{या } \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi &= 0 \end{aligned} \quad \dots (2.13)$$

समीकरण 2.13 को ही एक विमा में श्रोडिंगर समीकरण के नाम से जाना जाता है। इसी प्रकार, एक ऐसे कण के लिए जिसकी गति तीन अंतराकार निर्देशांकों x, y और z द्वारा निरूपित होती है, श्रोडिंगर समीकरण तीन विमाओं में निम्न प्रकार लिखा जाता है :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \dots (2.14)$$

इसको दूसरे रूप में हम इस प्रकार भी लिख सकते हैं :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad \dots (2.15)$$

जबकि $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ और इसे **लापलासियन संकारक** कहते हैं।

समीकरण 2.15 को हम सामान्य रूप में निम्न प्रकार लिखते हैं :

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right] \psi = E \psi \quad \dots (2.16)$$

हैमिल्टनी संकारक, H को निम्न प्रकार परिभाषित करने पर

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad \dots (2.17)$$

संकारक (ऑपरेटर) एक गणितीय आदेश देना है जो यह बताता है कि ऑपरेटर के बाद आने वाले पद पर क्या क्रिया करनी है। अतः $\sqrt{2}$ ऑपर्याकन में, वर्गमूल का निशान एक ऑपरेटर है जो यह बताता है कि 2 का वर्गमूल क्या लेना है।

उदाहरण $\frac{d(\sqrt{x^2 + 4x})}{dx}$ में $\frac{d}{dx}$

एक ऑपरेटर है, जो कि $(x^2 + 4x)$

को x के सापेक्ष अवकलज को दर्शाता है।

समीकरण 2.16 को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$H\psi = E\psi$$

... (2.18)

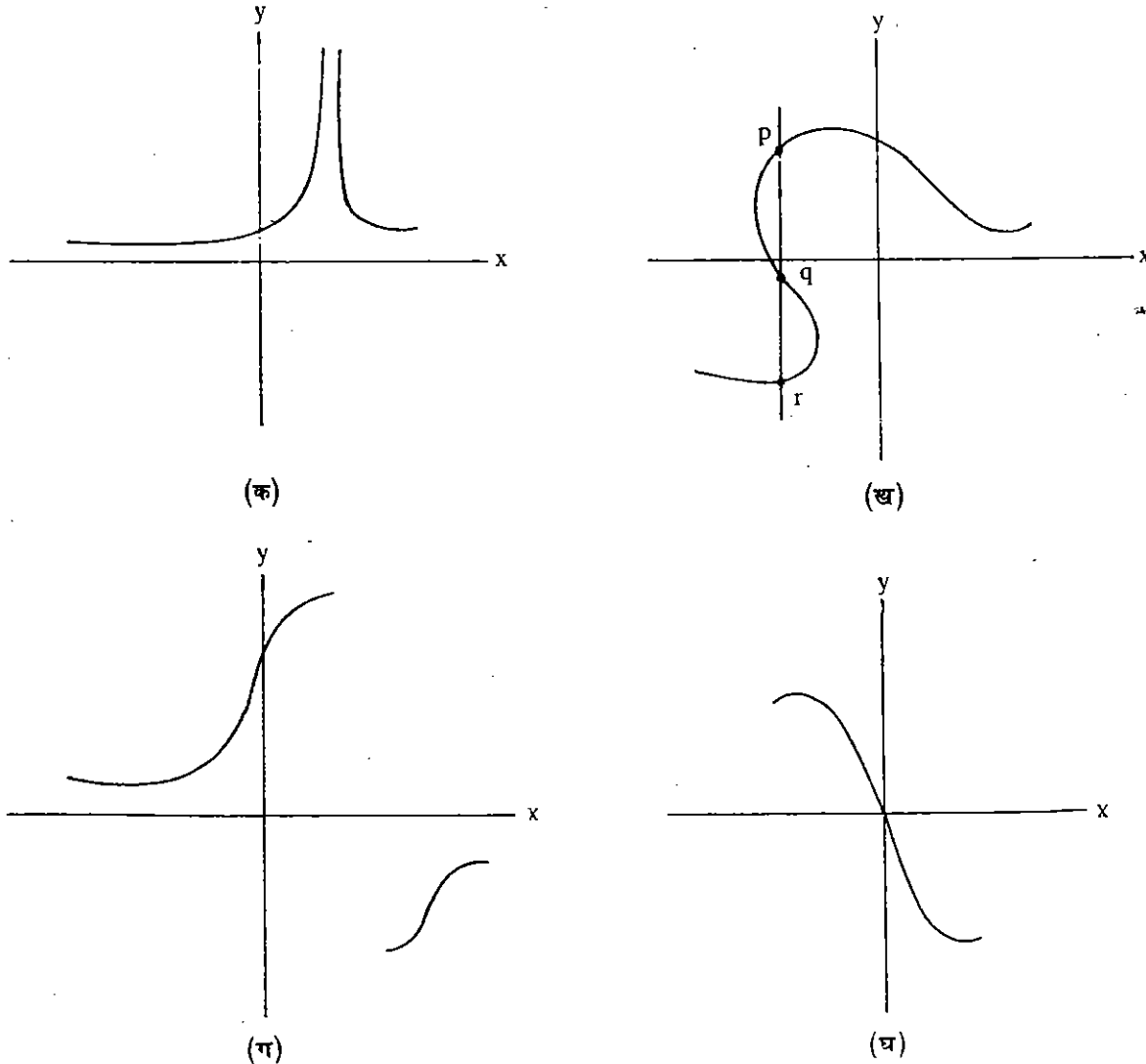
तरंग यांत्रिकी

समीकरण 2.18 श्रोडिंगर समीकरण का संक्षिप्त रूप है।

2.4.1 ψ और ψ^2 की प्रकृति तथा भौतिक सार्थकता

तरंग फलन ψ को तरंग का आयाम माना जाता है। आयाम की भाँति, तरंग फलन कुछ क्षेत्रों में धनात्मक मान ले सकता है तथा कुछ अन्य क्षेत्रों में ऋणात्मक। इकाई 5 में आप पढ़ेंगे कि किस प्रकार ψ की प्रकृति परमाणुओं के बीच बनने वाले आबंधों को प्रभावित करती है, अर्थात् एक ही कला (phase) के तरंग फलन आबंध बनाते हैं।

श्रोडिंगर समीकरण को अनेक अभिप्रायोगिक तरंग फलनों द्वारा हल किया जा सकता है। किसी भी निकाय में ψ के वह निश्चित मान, जो ऊपर दिए गए श्रोडिंगर समीकरण का संतोषजनक हल निकालते हैं, **आइगेन फलन** कहलाते हैं तथा इन मानों के अनुरूप ऊर्जा के मानों को उस निकाय के **आइगेन मान** कहा जाता है। किसी भी विशेष विचाराधीन स्थिति में, ψ , **परिमित, संतत** तथा **एक मान वाला** होना चाहिए। ऐसा होने पर ही तरंग फलन को **संतोषजनक व्यावहारिक फलन** (well behaved function) माना जाएगा। उदाहरण के लिए, चित्र 2.3 (क) में दिखाया गया तरंग फलन संतोषजनक व्यवहार वाला नहीं है क्योंकि यह परिमित नहीं है। इसी प्रकार चित्र 2.3 (ख) में दिखाया गया तरंग फलन, x के एक निश्चित मान के लिए, एक मान वाला नहीं है। x के एक मान के लिए ψ के p, q और r बिंदुओं द्वारा दिखाए गए तीन मान हैं। इसी प्रकार चित्र 2.3 (ग) में दिखाये गए तरंग फलन का भी व्यवहार संतोषजनक नहीं है क्योंकि यह संतत नहीं है।



चित्र 2.3 : तरंग फलनों का चित्र द्वारा प्रदर्शन : वक्र (क), (ख) और (ग) उन तरंग फलनों को अभिव्यक्त करते हैं जो संतोषजनक व्यवहार नहीं करते। वक्र (घ) संतोषजनक व्यावहारिक तरंग फलन को प्रदर्शित करता है, क्योंकि यह एक मान वाला, संतत और परिमित है।

अब आप ऊपर दिए गए तरंग फलनों की चित्र 2.3 (घ) में दिखाये गये फलन से तुलना कीजिए। आप देख सकते हैं कि यह एक मान वाला, संतत और परिमित है। अतः यह तरंग फलन संतोषजनक व्यवहार वाला है।

प्रकाश के तरंग सिद्धांत के अनुसार, जिस प्रकार तरंग के आयाम का वर्ग, प्रकार की तीव्रता को प्रदर्शित करता है, उसी प्रकार तरंग फलन, ψ , का वर्ग अर्थात् ψ^2 किसी दिए गए क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता के समानुपाती होता है।

जैसा कि हमने माना कि ψ^2 किसी दिए गए क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता के समानुपाती होता है न कि प्रायिकता के बराबर। इसलिए तरंग-फलन, ψ , को एक नियतांक N से गुणा करना पड़ेगा ताकि इसका वर्ग निम्न प्रकार बन जाए

$$(N\psi)^2 = N^2\psi^2 \quad \dots (2.19)$$

और तब किसी निश्चित क्षेत्र $d\tau$ में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता, समीकरण 2.19 के समाकलन (integration) द्वारा प्राप्त की जा सकती है जैसा कि अगले समीकरण में दिखाया गया है। यह समाकल राशि एक के बराबर होगी। अतः

$$\int N^2\psi^2 d\tau = N^2 \int \psi^2 d\tau = 1 \quad (2.20)$$

यह प्रायिकता किसी क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की निश्चितता प्रदर्शित करती है क्योंकि यहाँ प्रायिकता एक के बराबर है। यहाँ, N प्रसामान्यीकरण नियतांक (Normalisation constant) है और यह सुनिश्चित करता है कि इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता एक के बराबर है न कि सिर्फ इसके (ψ^2 के) समानुपाती। इसके बाद हम केवल प्रसामान्यीकृत फलनों पर ही विचार करेंगे।

ψ^* की संकल्पना

किसी भी पद का सम्मिश्र संयुग्मी, i को $-i$ द्वारा विस्थापित करके प्राप्त किया जाता है।

कभी-कभी ψ सम्मिश्र फलन होता है। चूँकि किसी क्षेत्र $d\tau$ में कण के पाये जाने की प्रायिकता वास्तविक राशि होती है इसलिए इन स्थितियों में प्रसामान्यीकरण प्रतिबंध ($N^2 \int \psi \cdot \psi \cdot d\tau = 1$) से ψ^2 के वास्तविक मान प्राप्त नहीं होते। इस परिस्थिति में प्रसामान्यीकरण प्रतिबंध $N^2 \int \psi \cdot \psi^* \cdot d\tau = 1$ द्वारा दर्शाया जाता है। यहाँ पर ψ^* , ψ का सम्मिश्र संयुग्मी है और इसे ψ में i (-1 का वर्गमूल) के स्थान पर $-i$ को रखने द्वारा प्राप्त किया जाता है। इससे यह पक्का हो जाता है कि $\psi \cdot \psi^*$ एक वास्तविक संख्या है। उदाहरण के लिए,

$$\text{अगर } \psi = e^{ix}$$

$$\text{तब, } \psi \cdot \psi = e^{ix} \cdot e^{ix} = e^{2ix} \quad \dots (2.21)$$

यह एक सम्मिश्र राशि है।

$$\text{परन्तु, } \psi \cdot \psi^* = e^{ix} \cdot e^{-ix} = e^0 = 1 \quad \dots (2.22)$$

जो कि एक वास्तविक राशि है।

बोध प्रश्न 2

ψ^2 के अर्थ की व्याख्या कीजिए।

2.5 श्रोडिंगर समीकरण के अनुप्रयोग

अब तक आप श्रोडिंगर समीकरण से भली-भाँति परिचित हो गए होंगे। अब हम श्रोडिंगर समीकरण का सरल निकायों पर अनुप्रयोग करके देखते हैं कि इसके हल से इन निकायों के बारे में क्या जानकारी प्राप्त की जा सकती है। इन सभी स्थितियों में निम्न पदों का प्रयोग होता है।

क) चूँकि किसी निकाय के लिए हैमिल्टनी संकारक, H होता है, इसलिए इसका समरूप श्रोडिंगर समीकरण, $H\psi = E\psi$ के रूप में लिख सकते हैं।

क) किसी दिए हुए निकाय के लिए श्रोडिंजर समीकरण को हल करने से तरंग फलन प्राप्त होते हैं। जैसा कि पहले बताया जा चुका है कि केवल संतोषजनक व्यवहार वाले तरंग फलन ही मान्य होते हैं अर्थात् तरंग फलन का एक मान वाला, संतत तथा परिमित होना जरूरी है। ऐसे हलों को आइगेन फलन कहते हैं तथा इनके समरूप ऊर्जा मानों को आइगेन मान कहते हैं।

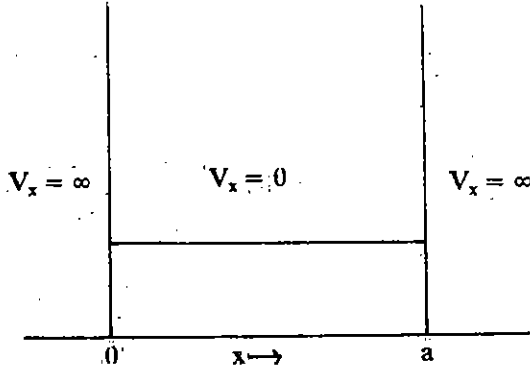
ग) क्वांटम यांत्रिकी के अनुसार, किसी भी निकाय के बारे में जानकारी, उसके तरंग फलन ψ में निहित होती है और इससे किसी कण के गतिक चरों जैसे स्थिति, संवेग, ऊर्जा, आदि का मान निकाला जा सकता है।

इस भाग में हम श्रोडिंजर समीकरण के अनुप्रयोगों का सरल निकायों, जैसे एक विमा वाले बॉक्स में कण तथा त्रिविमीय बॉक्स में कण, पर अध्ययन करेंगे।

2.5.1 एक विमा वाले बॉक्स में कण

मान लो कोई m द्रव्यमान का कण (जैसे इलेक्ट्रॉन) सिर्फ एक दिशा, x -अक्ष, में गति कर रहा है तथा इसकी गति बॉक्स की दीवारों के बीच में सीमित है अर्थात् कण $x = 0$ से $x = a$ के बीच में गति कर सकता है। यहाँ पर दूरी, a , बॉक्स की लंबाई मानी जा सकती है। कण पर लगाया गया यह प्रतिबंध तभी लागू हो सकता है जब बॉक्स के अंदर की स्थितिज ऊर्जा शून्य हो और बॉक्स के बाहर तथा दीवारों पर स्थितिज ऊर्जा अनंत हो, जैसा कि चित्र 2.4 में दिखाया गया है।

एक विमा वाले बॉक्स में कण का प्रदर्शन, कण के ऊर्जा मान पर क्वांटम प्रतिबंध लगाने का एक विशिष्ट तथा प्रतीकात्मक तरीका है।



चित्र 2.4 : एक विमा वाले बॉक्स में कण

आइए, अब हम देखते हैं कि जब कण a दूरी तय करता है तब क्या होता है? चूँकि बॉक्स के बाहर स्थितिज ऊर्जा का मान अनंत है इसलिए यह कण बॉक्स के बाहर नहीं जा सकता। अतः यह कण बॉक्स की दीवारों से टकराता है और बॉक्स के अंदर ही रहता है। यह स्थिति चित्र 2.5 के अनुसार किसी गिटार के तार के कंपन करने के समान है जिसके दोनों सिरे निश्चित बिंदुओं पर बंधे हुए हैं।

ऐसे निकाय के लिए श्रोडिंजर समीकरण 2.13 को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E \psi_x}{h^2} = 0 \quad \dots (2.23)$$

क्योंकि बॉक्स में स्थितिज ऊर्जा का मान शून्य है।

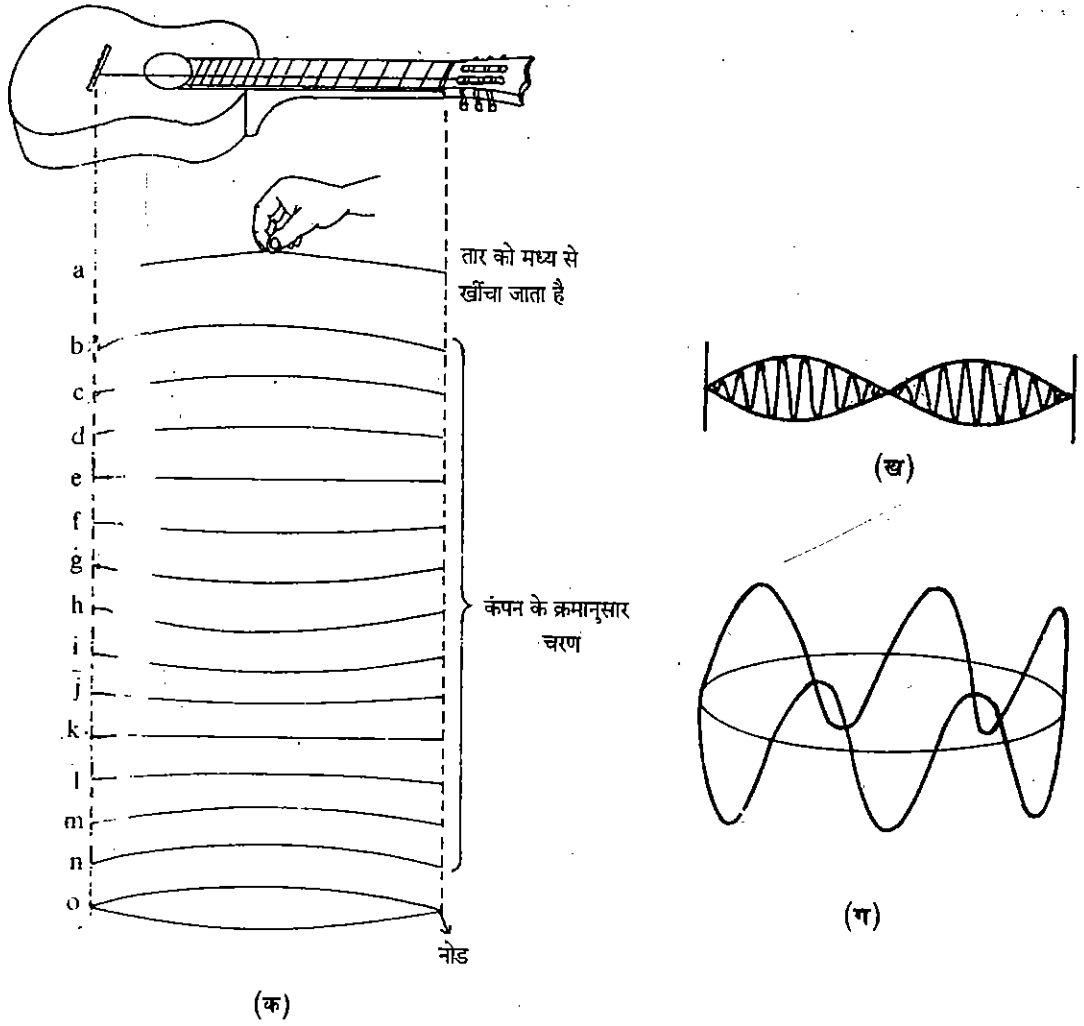
समीकरण 2.23 को सरलीकरण करने पर इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \alpha^2 \psi_x = 0 \quad \dots (2.24)$$

$$\text{यहाँ } \alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$$

समीकरण 2.24 का व्यापक हल समीकरण 2.25 में दिखाया गया है।

$$\psi_x = A \sin \alpha x + B \cos \alpha x \quad \dots (2.25)$$



चित्र 2.5 : (क) गिटार के तार की स्थाई तरंग; (ख) गिटार के तार की उत्तेजित अवस्था में पहला अधिस्वरक-नोड मध्य में है; (ग) एक बंद घेरे में गोलीय स्थाई तरंग : दस नोड प्रदर्शित करता हुआ पांचवा अधिस्वरक।

अब हम निकाय पर लगाये गए प्रतिबंधों के संदर्भ में समीकरण 2.24 का विश्लेषण करते हैं। जैसा कि शुरू में बताया जा चुका है कि बॉक्स के बाहर स्थितिज ऊर्जा अनंत है इसलिए बॉक्स के बाहर कण के पाये जाने की प्रायिकता शून्य है। अतः $x < 0$ और $x > a$ के लिए ψ^2 शून्य होगा। x के इन मानों के लिए इसी प्रकार ψ भी शून्य के बराबर होगा। ψ के मान में असात्तयता न हो, इसके लिए हम बॉक्स की दीवारों पर भी $\psi = 0$ लेते हैं। गणितीय रूप में हम यह कह सकते हैं कि $x \leq 0$ और $x \geq a$ के लिए $\psi = 0$ होगा। इन मानों को समीकरण 2.25 में रखने पर हम पाते हैं कि :

जब $x = 0$ होता है, तब

$$0 = A \sin \alpha 0 + B \cos \alpha 0 \quad \dots (2.26)$$

$$0 = A (0) + B (1) \text{ (क्योंकि } \cos 0 = 1)$$

$$\text{या } B = 0$$

समीकरण 2.25 में B का मान रखने पर

$$\psi_x = A \sin \alpha x \quad \dots (2.27)$$

जब $x = a$, तब हम लिख सकते हैं कि

$$0 = A \sin \alpha a \quad \dots (2.28)$$

समीकरण 2.28 का दक्षिण पक्ष तभी शून्य होगा जब या तो $A = 0$ हो या $\sin \alpha a = 0$ हो। यदि $A = 0$ हो तो बॉक्स के अंदर सभी बिंदुओं पर ψ का मान शून्य होगा। लेकिन यह असंभव है क्योंकि कण को बॉक्स में ही होना है। दूसरी संभावना यानि जब $\sin \alpha a = 0$ तभी मान्य है, जब $\alpha a, \pi$ का पूर्ण गुणज हो, अर्थात्

$$\alpha a = n\pi \quad \dots (2.29)$$

$$\text{या } \alpha = \frac{n\pi}{a} \quad \dots (2.30)$$

समीकरण 2.30 में से α का मान समीकरण 2.27 में रखने पर हम पाते हैं कि

$$\psi_r = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad \dots (2.31)$$

अचर A का मान $\sqrt{\frac{2}{a}}$ निर्धारित किया गया। (यह मान कैसे निर्धारित किया गया, इसके लिए परिगणक देखें।)

अतः समीकरण 2.31 में A का मान रखने से हमें तरंग फलन ψ_r का मान मिल जाता है।

$$\psi_r = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad \dots (2.32)$$

कण की ऊर्जा निकालने के लिए अब हम समीकरण 2.24 पर ध्यान केंद्रित करते हैं जिसमें हमने यह माना था कि :

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E$$

समीकरण 2.30 से हमें यह भी पता है कि $\alpha = \frac{n\pi}{a}$ है। α के इस मान को ऊपर के समीकरण में

रखने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \quad \dots (2.33)$$

$$\text{या } E = \frac{n^2 \pi^2 h^2}{8\pi^2 m a^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad \dots (2.34)$$

समीकरण 2.34 से हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि किसी अक्ष के दो बिंदुओं के बीच गति करते हुए कण की ऊर्जा का मान, n के मान पर निर्भर करता है जबकि पूर्णतया मुक्त-कण का कोई भी ऊर्जा मान हो सकता है। अतः एक विमा वाले बॉक्स में कण केवल विविक्त (discrete) ऊर्जा मान ले सकता है। दूसरे शब्दों में, ऊर्जा का क्वांटमीकरण होता है क्योंकि n का केवल पूर्णांक मान हो सकता है। यहाँ n का वही अर्थ है जो कि बोर सिद्धांत में मुख्य क्वांटम संख्या का था। समीकरण 2.34 में $n = 1, 2, 3, \dots$ तथा अन्य राशियों h, m और a का मान रखने पर विभिन्न ऊर्जा मान E प्राप्त किये जा सकते हैं। n के विभिन्न मानों के लिए ऊर्जा मान नीचे दिये गये हैं।

$$\text{जब } n = 1 \text{ है, तब } E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} \quad \dots (2.35)$$

$$\text{तथा जब } n = 2 \text{ है, तब } E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2} \quad \dots (2.36)$$

$$\text{और जब } n = 3 \text{ है, तब } E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2} \quad \dots (2.37)$$

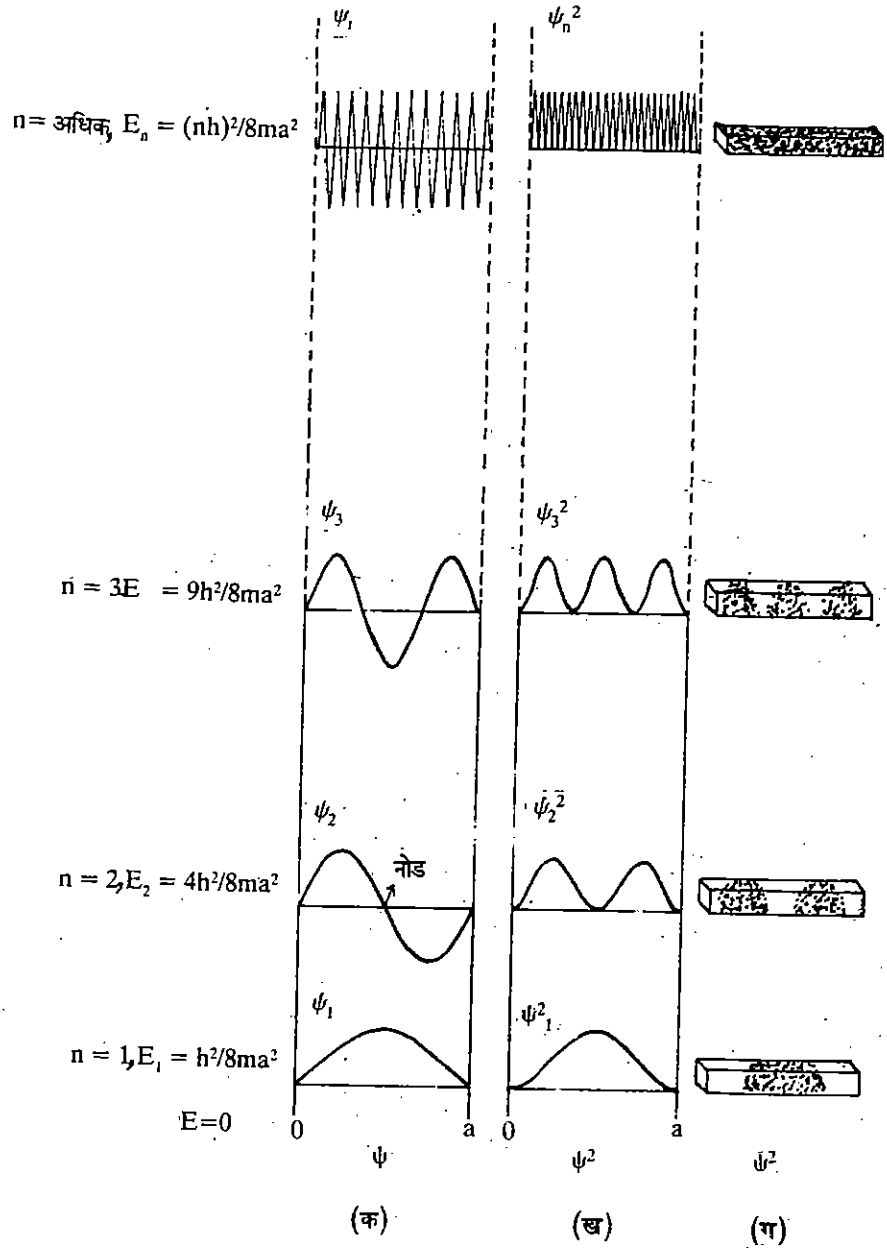
समीकरण 2.35 से यह स्पष्ट हो जाता है कि कण की ऊर्जा का मान शून्य नहीं हो सकता तथा

ऊर्जा का न्यूनतम संभावित मान $\frac{h^2}{8ma^2}$ ($n = 1$ के लिए) होता है जिसे शून्य बिंदु ऊर्जा कहते

हैं। इसकी उत्पत्ति दो तरीकों द्वारा समझी जा सकती है। पहले तरीके में, अनिश्चितता सिद्धांत के अनुसार, यदि किसी कण को किसी निश्चित क्षेत्र में सीमित रहना है तो उसमें कुछ गतिज ऊर्जा होगी। चूंकि किसी भी कण की स्थिति पूर्ण रूप से अनिश्चित तो नहीं होती, इसलिए इसका संवेग

भी शून्य के बराबर नहीं हो सकता। दूसरे तरीके में, कण की ऊर्जा का मान अभी शून्य होगा, जब समीकरण 2.35 में n का मान शून्य हो। लेकिन $n = 0$ के लिए, बॉक्स के अन्दर x के सभी मानों पर तरंग फलन ψ_x भी शून्य हो जाता है जो कि बिल्कुल असंभव है क्योंकि कण को तो बॉक्स के अंदर ही होना है।

समीकरण 2.35, 2.36 और 2.37 से प्राप्त ऊर्जा मानों, E_1, E_2 और E_3 की तुलना करने से यह स्पष्ट है कि दूसरे ऊर्जा स्तर की ऊर्जा, पहले ऊर्जा स्तर की ऊर्जा की तुलना में चार गुना अधिक है, तथा तीसरे ऊर्जा स्तर की ऊर्जा पहले ऊर्जा स्तर की ऊर्जा की तुलना में नौ गुना अधिक है। $n = 1, 2$ और 3 के लिए तरंग फलन, ψ और प्रायिकता घनत्व, ψ^2 चित्र 2.6 में दिखाये गए हैं।



चित्र 2.6 : (क) n के साथ ψ का परिवर्तन; (ख) n के साथ प्रायिकता घनत्व ψ^2 का परिवर्तन; (ग) प्रायिकता घनत्व का चित्रात्मक निरूपण।

नोड शून्य आयाम वाला बिंदु होता है। जितने अधिक नोड होंगे, तरंग दैर्घ्य उतनी ही कम होगी तथा आवृत्ति और ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी।

जिस बिंदु पर तरंग फलन का मान शून्य होता है उसे नोड कहते हैं। साधारणतया: हम यह कह सकते हैं कि किसी तरंग फलन के जितने अधिक नोड होंगे, उतनी ही अधिक उसकी ऊर्जा होगी। चित्र 2.6 के दक्षिण पक्ष के कोष्ठों में प्रायिकता घनत्व को बिंदुओं द्वारा दर्शाया गया है। जैसा कि आप चित्र में देख सकते हैं, बॉक्स में कण की प्रायिकता का वितरण एक समान नहीं है। निम्न क्वांटम संख्याओं पर कण और बॉक्स की दीवारों के बीच आभासी प्रतिकर्षण होता है जिसके कारण कण दीवार से दूर ही रहता है। $n = 1$ अवस्था के लिए ψ^2 का अधिकतम मान बॉक्स के मध्य में होता है। उच्च क्वांटम संख्याओं पर प्रायिकता सभी बिंदुओं पर एक समान हो जाती है।

यह चिरसम्मत परिणाम के अनुरूप है जो यह दर्शाता है कि दो दीवारों के बीच में गति करता कण, हर बिंदु पर औसतन समान समय बिताता है। इसका अर्थ यह है कि उच्च क्वांटम संख्याओं पर क्वांटम-यांत्रिकी द्वारा प्राप्त परिणाम चिरसम्मत यांत्रिकी के परिणामों जैसे ही होते हैं। यह कथन मोटे तौर पर सभी निकायों पर लागू होता है और इसे संगति-नियम (correspondence principle) के नाम से भी जाना जाता है।

बोध प्रश्न 3

एक 10^{-9} मीटर लंबाई के एक विमा वाले बॉक्स में प्रतिबिधित इलेक्ट्रॉन के पहले तीन ऊर्जा स्तर ज्ञात कीजिए।

.....

.....

.....

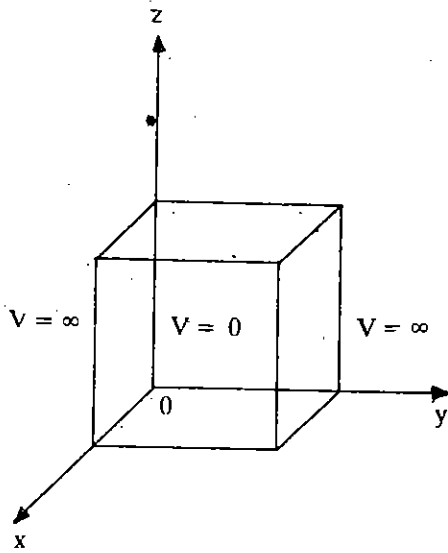
.....

.....

.....

2.5.2 त्रिविमीय बॉक्स में कण

आइए अब हम पिछले भाग में पढ़े गए तर्कों को त्रिविमीय बॉक्स में प्रतिबिधित कण पर लागू करते हैं। मान लीजिए कि कोई कण चित्र 2.7 में दिखाये गए बॉक्स में प्रतिबिधित है।



चित्र 2.7 : त्रिविमीय बॉक्स।

बॉक्स के बाहर स्थितिज ऊर्जा का मान अनंत है, लेकिन बॉक्स के अंदर स्थितिज ऊर्जा शून्य है। a , b और c इस बॉक्स की क्रमशः x , y और z दिशाओं में विमायें हैं। इस निकाय के लिए श्रोडिंगर समीकरण यह मानकर लिखा जा सकता है कि तरंग फलन, ψ , x , y और z तीनों निर्देशांकों का फलन है और यह इन तीनों घटकों में इस प्रकार अलग किया जा सकता है:

$$\psi_{xyz} = \psi_x \psi_y \psi_z \quad \dots (2.38)$$

यहाँ ψ_x तरंग फलन केवल x चर पर ही निर्भर है। इसी प्रकार हम ψ_y और ψ_z की व्याख्या कर सकते हैं। इस स्थिति में श्रोडिंगर समीकरण निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_x \psi_y \psi_z + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi_x \psi_y \psi_z = 0 \quad \dots (2.39)$$

समीकरण 2.39 को पुनर्व्यवस्थित करने पर

$$\psi_y \psi_z \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \psi_x \psi_z \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} + \psi_x \psi_y \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi_x \psi_y \psi_z = 0 \quad \dots (2.40)$$

समीकरण 2.40 को $\psi_x\psi_y\psi_z$ से विभाजित करने पर हम पाते हैं :

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} + \frac{1}{\psi_z} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = 0$$

इस समीकरण को ध्यान से देखें तो यह पता चलता है कि इसके पहले के तीन पद केवल एक ही चर के फलन हैं तथा ऊर्जा को भी हम निम्न प्रकार तीन चरों में लिख सकते हैं :

$$E = E_x + E_y + E_z \quad \dots (2.42)$$

यहाँ E_x , E_y और E_z ऊर्जा के क्रमशः x , y और z अक्षों के घटक हैं। E का मान समीकरण 2.42 में से समीकरण 2.41 में रखने पर हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} + \frac{1}{\psi_z} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_x + E_y + E_z) = 0 \quad \dots (2.43)$$

या

$$\left(\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \right) + \left(\frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_y \right) + \left(\frac{1}{\psi_z} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_z \right) = 0 \quad \dots (2.44)$$

समीकरण 2.44 का दाहिना पक्ष तभी शून्य होगा जब इसके बायीं ओर के तीनों पदों में से प्रत्येक पद शून्य के बराबर हो। अर्थात्, हम निम्न प्रकार से तीन समीकरण लिख सकते हैं, जिनमें प्रत्येक में केवल एक ही चर सम्मिलित है :

$$\frac{1}{\psi_x} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x = 0 \quad \dots (2.45 \text{ क})$$

$$\frac{1}{\psi_y} \frac{\partial^2 \psi_y}{\partial y^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_y = 0 \quad \dots (2.45 \text{ ख})$$

$$\frac{1}{\psi_z} \frac{\partial^2 \psi_z}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_z = 0 \quad \dots (2.45 \text{ ग})$$

इसमें से प्रत्येक समीकरण को समीकरण 2.24 की तरह हल किया जा सकता है जिससे समीकरण 2.32 जैसे हल प्राप्त किए जा सकते हैं। ये हल इस प्रकार हैं :

$$\psi_x = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \quad \dots (2.46 \text{ क})$$

$$\psi_y = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \quad \dots (2.46 \text{ ख})$$

$$\psi_z = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad \dots (2.46 \text{ ग})$$

समीकरण 2.46 (क-ग) से प्राप्त ψ_x , ψ_y और ψ_z के मानों को समीकरण 2.38 में प्रतिस्थापित करने पर निम्न समीकरण प्राप्त होता है :

$$\begin{aligned} \psi_{xyz} &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \cdot \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \\ &= \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \quad \dots (2.47) \end{aligned}$$

इसी प्रकार ऊर्जा घटकों का मान भी हम समीकरण 2.48 द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं।

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} \quad \dots (2.48 \text{ क})$$

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \quad \dots (2.48 \text{ ख})$$

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2}$$

... (2.48 ग)

तरंग यांत्रिकी

E_x , E_y और E_z के मानों को समीकरण 2.42 में प्रतिस्थापित करने पर हम कुल ऊर्जा E ज्ञात कर सकते हैं :

$$E = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}$$

$$= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2.49)$$

एक घन आकृति वाले बॉक्स के लिए जिसमें $a=b=c$ है, समीकरण 2.49 के अनुसार, ऊर्जा E इस प्रकार होगी :

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \dots (2.50)$$

जब $n_x = n_y = n_z = 1$ हो, तब निम्नतम ऊर्जा स्तर को 111 द्वारा दर्शाया जा सकता है। इससे अगला उच्च ऊर्जा स्तर 211, 121 या 112 होगा जो समान ऊर्जा वाले तीन स्तरों को दर्शाता है। ऐसे समान ऊर्जा स्तरों को अपभ्रष्ट स्तर कहते हैं।

2.6 हाइड्रोजन और हाइड्रोजन जैसे परमाणु

अब तक हमने तरंग यांत्रिकी के सिद्धांतों तथा कुछ निकायों पर इसके अनुप्रयोगों के विषय में पढ़ा। अब हम पढ़ेंगे कि कैसे तरंग यांत्रिकी का अनुप्रयोग हाइड्रोजन और हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं की संरचना जानने में किया गया। हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं द्वारा हमारा अर्थ किसी भी ऐसे निकाय से है जिसमें सिर्फ एक इलेक्ट्रॉन हो। उदाहरण के लिए, He^+ , Li^{2+} और Be^{3+} आदि को हम हाइड्रोजन जैसे परमाणु कह सकते हैं। इन परमाणुओं का नाभिकीय आवेश हाइड्रोजन परमाणु के नाभिकीय आवेश से भिन्न होता है। इनके नाभिकों पर समग्र आवेश क्रमशः +1, +2 और +3 है, जबकि हाइड्रोजन का परमाणु उदासीन होता है। पिछली इकाई में हम पढ़ चुके हैं कि पुराना क्वांटम सिद्धांत केवल हाइड्रोजन के परमाणु की संरचना का विवरण देने में ही सफल रहा। श्रोडिंगर समीकरण को भी पहले हाइड्रोजन परमाणु पर प्रयोग किया गया। इस समीकरण द्वारा हाइड्रोजन परमाणु की सफल विवेचना से ही तरंग यांत्रिकी के सिद्धांत को प्रभावी उत्पत्ति मिली।

हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं में, एक इलेक्ट्रॉन, नाभिक के बल क्षेत्र में भ्रमण करता है। M द्रव्यमान और Ze आवेश वाले स्थिर नाभिक तथा m द्रव्यमान और e आवेश के इलेक्ट्रॉन के बीच कूलॉम आकर्षण होता है। इस निकाय की स्थितिज ऊर्जा, V , निम्न प्रकार लिखी जा सकती है :

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \dots (2.51)$$

इस इलेक्ट्रॉन का समानीत द्रव्यमान समीकरण 2.52 द्वारा दिखाया गया है।

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \text{ or } \mu = \frac{mM}{m+M} \quad \dots (2.52)$$

हाइड्रोजन जैसे इन परमाणुओं का श्रोडिंगर समीकरण निम्न रूप में लिखा जा सकता है :

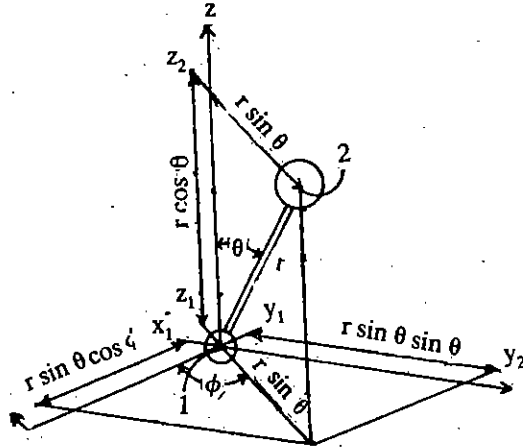
$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0 \quad \dots (2.53)$$

किसी परमाणु का नाभिक, इलेक्ट्रॉनों की तुलना में बहुत भारी होता है। जब केवल एक प्रोटॉन और एक इलेक्ट्रॉन हो, तब प्रोटॉन का द्रव्यमान, इलेक्ट्रॉन की तुलना में 1836 गुना अधिक होता है। प्रोटॉन और इलेक्ट्रॉन एक दूसरे पर बल लगाते हैं जिससे पूरे निकाय का गुरुत्व केन्द्र एक समान वेग से एक सीधी रेखा में बढ़ता है और प्रत्येक कण एक ही गुरुत्व केन्द्र के चारों ओर घूमता है। गुरुत्व केन्द्र, नाभिक और इलेक्ट्रॉन का मिलाने वाले सदिश को 1 : 1836 के अनुपात में बांटता है, अर्थात् इस प्रकार नाभिक की गति बहुत कम होती है। इसलिए, नाभिक को लगभग स्थिर मान लिया जाता है तथा इलेक्ट्रॉन को नाभिक के चारों ओर भ्रमण करता हुआ माना जाता है। यदि इलेक्ट्रॉन को उसके सही द्रव्यमान से अलग कोई द्रव्यमान, जिसे समानीत द्रव्यमान μ कहते हैं, दे दिया जाये तो यह इलेक्ट्रॉनिक घूर्णन की समस्याओं को हल करने का सही तरीका बन जाता है।

इलेक्ट्रॉन की स्थिति को ध्रुवीय निर्देशांकों में अभिव्यक्त करके ही इस समीकरण को सही प्रकार हल किया जा सकता है। गोलीय ध्रुवीय निर्देशांक r, θ और ϕ , आयतीय कार्तीय निर्देशांकों x, y और z से निम्न समीकरण द्वारा संबंधित है :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad \dots (2.54)$$

ऐसा चित्र 2.8 में भी दिखाया गया है।

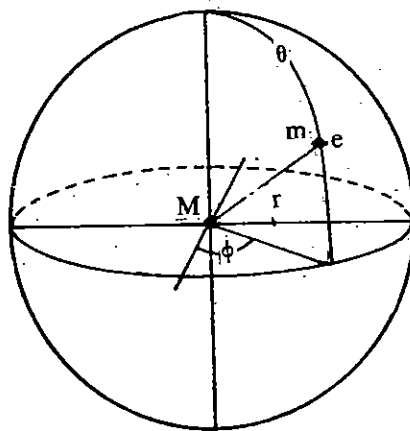


चित्र 2.8 : कार्तीय निर्देशांकों का गोलीय ध्रुवीय निर्देशांकों में रूपांतरण।

श्रोडिंजर समीकरण 2.53 को गोलीय ध्रुवीय निर्देशांकों r, θ और ϕ में इस प्रकार अभिव्यक्त किया जा सकता है :

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \cdot \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) = 0 \end{aligned} \quad \dots (2.55)$$

इसी प्रकार इलेक्ट्रॉन की स्थिति को गोलीय ध्रुवीय निर्देशांकों में चित्र 2.9 के अनुसार दिखाया जा सकता है।



चित्र 2.9 : इलेक्ट्रॉन के स्थिति निर्देशांक

समीकरण 2.55 के लिए हम तरंग फलन को निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

$$\psi_{(r, \theta, \phi)} = R(r) \theta(\theta) \phi(\phi) \quad \dots (2.56)$$

यहाँ $R(r)$ केवल r का ही फलन है, $\theta(\theta)$ केवल θ का ही फलन है तथा $\phi(\phi)$ केवल ϕ का ही फलन है। समीकरण 2.55 को तीन अलग-अलग अवकल समीकरणों में इसके चरों r, θ और ϕ को अलग करके लिखा जा सकता है। इन अवकल समीकरणों को हल करने में तीन क्वांटम संख्याओं n, l और m_l का प्रयोग होता है। जैसा कि आप जानते हैं कि संतोषजनक व्यावहारिक फलन के

लिए फलन का संतत, परिमित और एक मान वाला होना आवश्यक है। यह प्रतिबंध तभी लागू होंगे जब n , l और m_l पूर्ण संख्यायें हों। l का मान शून्य या n से कम धनात्मक पूर्णांक हो सकता है तथा m_l का मान शून्य सहित $-l$ और $+l$ के बीच हो सकता है। n , l और m_l के विभिन्न मानों को हम निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$$

$$m_l = +l, \dots +2, +1, 0, -1, -2, \dots -l$$

यहाँ से यह स्पष्ट है कि n , l और m_l क्रमशः पिछली इकाई में बताई गई मुख्य, दिगंशी और चुम्बकीय क्वांटम संख्याओं के समान हैं। अतः क्वांटम संख्याओं n , l और m_l का मान प्रतिस्थापित करके किसी भी इलेक्ट्रॉन का तरंग फलन ψ_{nlm_l} लिखा जा सकता है। अतः जब $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ हो, तब ψ_{nlm_l} को ψ_{100} लिखा जाता है।

l के मानों की संख्या, n के मान के बराबर होती है।

तालिका 2.1 में $n = 1, 2, 3, 4$ के लिए l और m_l के विभिन्न मान दिखाये गए हैं।

तालिका 2.1 : l और m_l के संभावित मान

n	l	m_l	कक्षक
1	0 एक मान	0	1s
2	0	0	2s
	1 दो मान	+1, 0, -1	2p
3	0	0	3s
	1	+1, 0, -1	3p
	2 तीन मान	+2, +1, 0, -1, -2	3d
4	0	0	4s
	1	+1, 0, -1	4p
	2	+2, +1, 0, -1, -2	4d
	3 चार मान	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	4f

l के विभिन्न मानों को s, p, d, f, g अक्षरों द्वारा अभिहित किया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

l	0	1	2	3	4
अक्षर	s	p	d	f	g

s, p, d, f अक्षर शाप (sharp), प्रिंसिपल (principal), डिफ्यूज (diffuse) और फंडामेंटल (fundamental) शब्दों के पहले वर्ण को दर्शाते हैं। इन शब्दों के प्रारंभ में स्पेक्ट्रमी रेखाओं का वर्णन करने के लिए प्रयोग किया गया था। f के बाद अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार g, h, i, \dots का प्रयोग किया जाता है।

अतः संक्षेप में विभिन्न ऊर्जा स्तरों और उनके संकेतों को निम्न लिखा जा सकता है :

n का मान	1	2	3	4
l का मान	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
संकेत (nl)	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f

अंतिम रेखा के संकेत n और l के संयोजन को अभिहित करते हैं। विभिन्न क्वांटम संख्याओं को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

1. मुख्य क्वांटम संख्या, n , मुख्य ऊर्जा स्तर को अभिव्यक्त करती है।
2. दिगंशी क्वांटम संख्या, l , कोणीय संवेग और कक्षकों के आकार के बारे में जानकारी देती है। इसको मुख्य स्तर, n , का उपस्तर भी माना जाता है। जब l का मान शून्य होता है, तब कक्षक, s कक्षक कहलाता है तथा गोलीय आकार का होता है। $l = 1$ कक्षक, p कक्षक को प्रदर्शित करता है। इसी प्रकार $l = 2$ और $l = 3$ मान वाले कक्षक क्रमशः d और f द्वारा दर्शाये जाते हैं।

- चुम्बकीय क्वांटम संख्या, m_l से दिक्काल में कोणीय संवेग तथा कक्षक के संभावित क्वांटिट अभिविन्यास का पता लगता है।
- चौथी क्वांटम संख्या को प्रचक्रण या स्पिन क्वांटम संख्या, m_s कहते हैं। स्पेक्ट्रमी तथ्यों के अनुसार, नाभिक के चारों ओर घूमता इलेक्ट्रॉन अपने अक्ष पर भी घूर्णन करता है। यह क्वांटम संख्या इसी को दर्शाती है। अपने अक्ष पर घूर्णन करने के कारण इलेक्ट्रॉन एक छोटे चुम्बक की भाँति बर्ताव करता है। इलेक्ट्रॉन की स्पिन इसके कोणीय संवेग को प्रभावित करती है जिससे इसकी ऊर्जा भी प्रभावित होती है। स्पिन या तो दक्षिणावर्त दिशा में या वामावर्त दिशा में हो सकती है जिसके कारण m_s के दो मान हो सकते हैं अर्थात् स्पिन की दिशा के अनुसार m_s का मान $+\frac{1}{2}$ या $-\frac{1}{2}$ हो सकता है।

हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं में कुल तरंग फलन, त्रिज्य तरंग फलन, $R(r)$ तथा दोनों कोणीय तरंग फलनों $\theta(\theta)$ और $\phi(\phi)$ के गुणनफल के बराबर होता है। $n = 1$ से $n = 3$ तक के मानों के लिए तरंग फलन के त्रिज्य और कोणीय घटक तालिका 2.2 में दिए गए हैं।

तालिका 2.2 : हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं के तरंग फलन

कक्षक	n	l	m_l	$R\phi$	$\theta \phi$
1s	1	0	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-q}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2s	2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-q)e^{-q/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2p _z	2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} qe^{-q/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
2p _x	2	1	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} qe^{-q/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
2p _y	2	1	-1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} qe^{-q/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
3s	3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27-18q+2q^2)e^{-q/3}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
3p _z	3	1	0	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-q)qe^{-q/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$
3p _x	3	1	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-q)qe^{-q/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$
3p _y	3	1	-1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-q)qe^{-q/3}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$
3d _{z²}	3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3d _{xz}	3	2	1	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
3d _{yz}	3	2	-1	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
3d _{x²-y²}	3	2	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$
3d _{xy}	3	2	-2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} q^2e^{-q/3}$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$

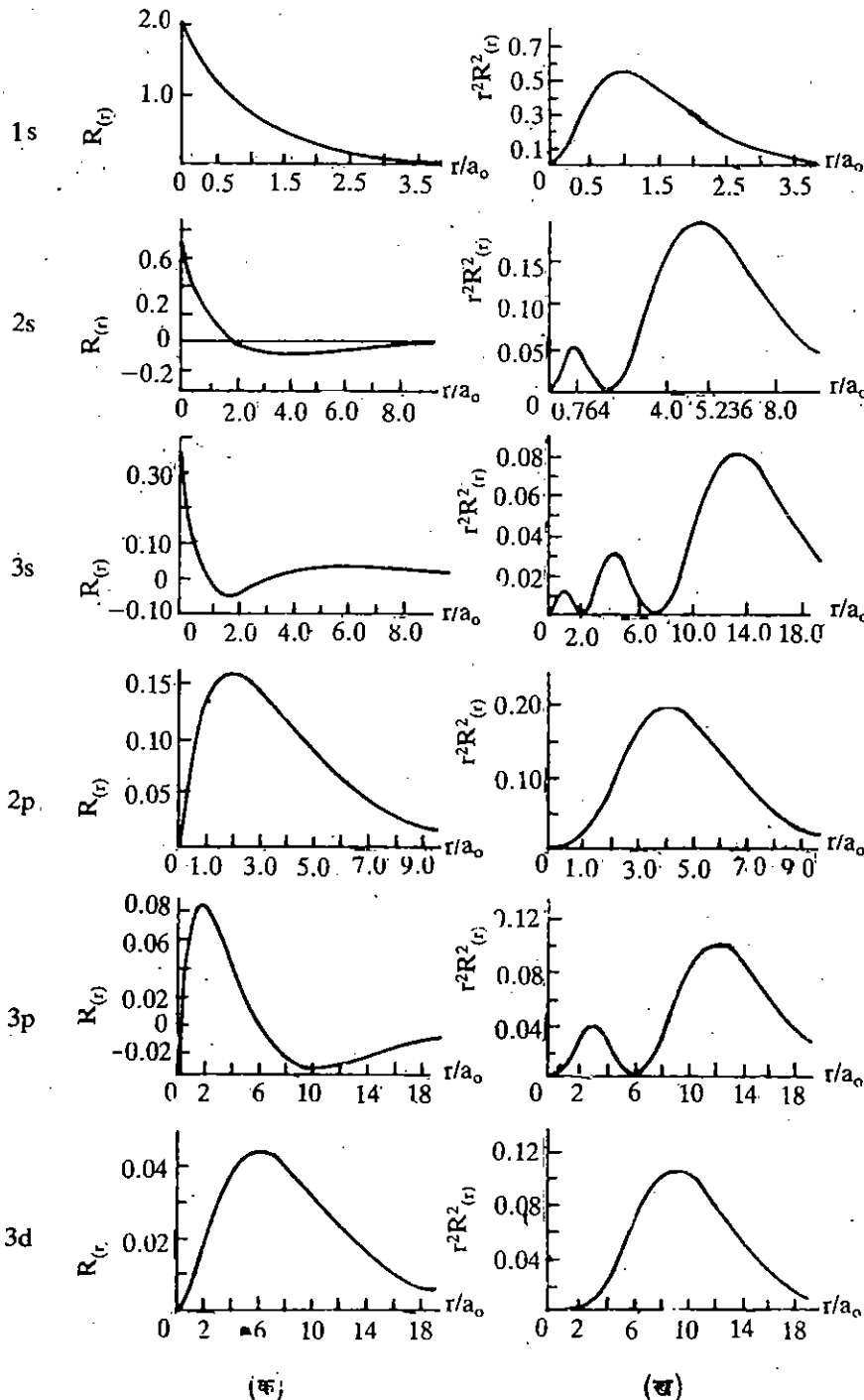
यहाँ Z नाभिकीय आवेश है तथा $q = \frac{Zr}{a_0}$ में a_0 चोर त्रिज्या और r इलेक्ट्रॉन की नाभिक से दूरी है।

बोर त्रिज्या, $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} = 53$ पीकोमीटर है। यह इकाई 1 के समीकरण 1.16 की तरह ही है, अंतर केवल इतना है कि यहाँ m की जगह μ का प्रयोग किया गया है और हाइड्रोजन के लिए $Z=1$ है। इकाई 1 के भाग 1.9 में a_0 को बोर त्रिज्या माना गया था।

त्रिज्य तरंग फलन $R_{(r)}$ को n, l और m_l के विभिन्न संयोगों के लिए चित्र 2.10 (क) में आलेखित किया गया है। त्रिज्य वितरण फलन $D_{(r)}$, इलेक्ट्रॉन का वितरण या किसी dr त्रिज्य के गोलीय खोल में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता दर्शाता है, जबकि गोलीय खोल नाभिक से r दूरी पर स्थित हो। यदि r इलेक्ट्रॉन की नाभिक से दूरी है तो इस खोल का आयतन $4\pi r^2 dr$ होगा तथा इस आयतन में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता को निम्न समीकरण के रूप में लिखा जा सकता है।

$$D_{(r)} dr = 4\pi r^2 \psi^2 dr \quad \dots(2.57)$$

त्रिज्य प्रायिकता घनत्व, प्रायिकता को $4\pi dr$ से भाग देने पर प्राप्त होता है।



चित्र 2.10 : हाइड्रोजन परमाणु के लिये (क) इलेक्ट्रॉनिक त्रिज्य तरंग फलन, $R_{(r)}$ (ख) r और $r + dr$ दूरी के बीच इलेक्ट्रॉन के पाये जाने का त्रिज्य प्रायिकता घनत्व।

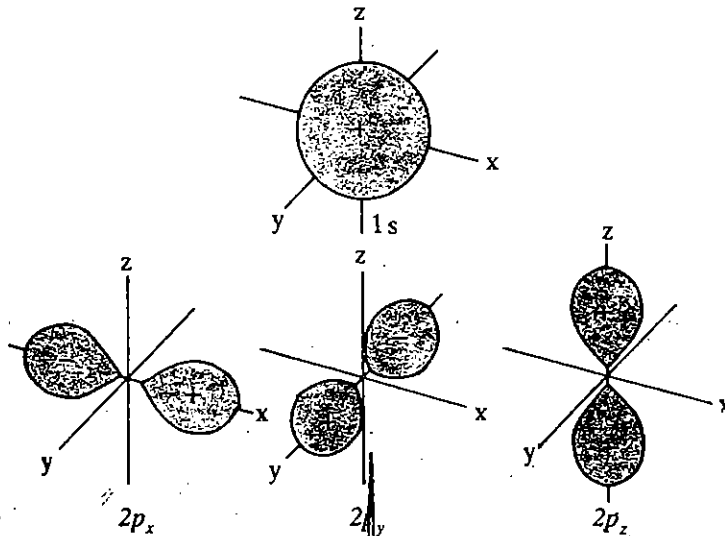
n और l के विभिन्न मानों के लिए इलेक्ट्रॉन का प्रायिकता घनत्व चित्र 2.10 (ख) में दिखाया गया है। $1s$ अवस्था में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की अधिकतम प्रायिकता a_0 त्रिज्या वाले गोलीय खोल में है। यह बोर द्वारा प्रस्तावित पहली कक्षा जैसा ही है। इसकी तुलना आप $2s$ कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन के प्रायिकता घनत्व से कर सकते हैं। चित्र में आप देख सकते हैं कि $2s$ के लिए अधिकतम, $1s$ के मुकाबले नाभिक से दूर है अर्थात् $2s$ कक्षक में पाये जाने वाले इलेक्ट्रॉन की स्थिति की प्रायिकता $1s$ कक्षक के इलेक्ट्रॉन की तुलना में नाभिक से कुछ अधिक दूरी पर होगी। चित्र 2.10 (ख) में छोटा वक्र यह दर्शाता है कि नाभिक के पास भी $2s$ इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की कुछ प्रायिकता है।

बोध प्रश्न 4

इलेक्ट्रॉन का समानित द्रव्यमान ज्ञात कीजिए जबकि प्रोटॉन का द्रव्यमान, $M = 1.673 \times 10^{-27}$ ग्राम है और इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान, $m = 9.109 \times 10^{-31}$ किलोग्राम है।

2.6.1 तरंग फलनों की कोणीय अधीनता और कक्षकों के आकार

एक इलेक्ट्रॉन के लिए पिछले भाग में प्राप्त हुए तरंग फलनों को परमाणु कक्षक कहा जाता है। इन कक्षकों का आकार, θ और ϕ कोणों पर निर्भर करता है। दूसरे शब्दों में ये कोण कक्षकों की ज्यामिति या त्रिविम वितरण निर्धारित करते हैं। यह कोणीय अधीनता गोलीय ध्रुवीय निर्देशांकों, θ और ϕ द्वारा दर्शायी जाती है तथा तालिका 2.2 के अंतिम कॉलम में यह $\theta\phi$ पद के रूप में दी गई है। आप यह देख सकते हैं कि $1s$ कक्षक के लिए $\theta\phi$ पद का मान सिर्फ $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ है जिसका अर्थ यह है कि s कक्षक का आकार θ और ϕ कोणों से स्वतंत्र है और इन कोणों पर निर्भर नहीं करता। इसलिए θ और ϕ के किसी भी मान के लिए तरंग फलन का कोणीय भाग एक समान रहता है। अतः यह गोलतः समाहित रहता है, देखें चित्र 2.11.

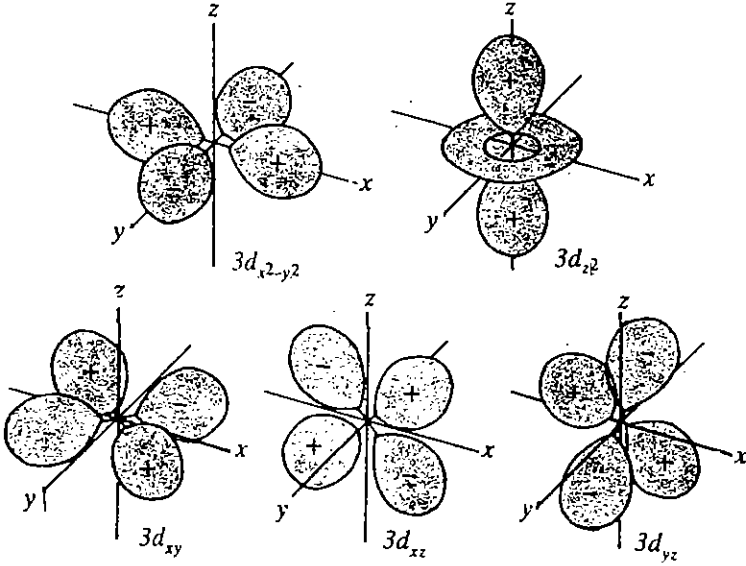


चित्र 2.11: s और p कक्षक

p कक्षकों का अभिविन्यास तालिका 2.2 में दिये गये त्रिकोणमितिय फलनों के चिन्हों और परिमाणों को ध्यान में रखकर ज्ञात किया जा सकता है। तालिका 2.2 के अनुसार, $2p_z$ कक्षक के लिए $\theta\phi$ पद में $\cos \theta$ है जो समीकरण 2.54 में दिए गए संबंधों के अनुसार बताता है कि कक्षक का अभिविन्यास z दिशा की ओर है। इसी प्रकार, समीकरण 2.54 के अनुसार, p_x कक्षक के तरंग फलन में $\sin \theta \sin \phi$ पद है। अतः यह उस कक्षक को प्रदर्शित करता है जिसका अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व y दिशा में है। p_y कक्षक के तरंग फलन में $\sin \theta \cos \phi$ पद है जो यह दर्शाता है कि यह कक्षक x दिशा में अभिविन्यस्त है। इसी प्रकार हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि $2s$ और $3s$ कक्षक गोलतः समाहित हैं क्योंकि इनके कोणीय फलनों में θ और ϕ पद नहीं हैं। इसी तरह $3p$ और $3d$ कक्षकों के दिशात्मक अभिलक्षणों की भी विवेचना की जा सकती है। किसी

विद्युत या चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में, तीनों p कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा समान होगी क्योंकि यह n के मान पर निर्भर करती है। इसलिए, तीनों p कक्षकों को त्रि-अपभ्रष्ट कहा जाता है। लेकिन जब किसी एक दिशा में चुम्बकीय क्षेत्र लगाया जाता है, तब उस दिशा वाले p कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन, दूसरे दोनों कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की अपेक्षा चुम्बकीय क्षेत्र से अधिक प्रभावित होता है जिससे इस इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा भिन्न हो जाती है। इन तीनों इलेक्ट्रॉनों के इन भिन्न ऊर्जा मानों को दर्शाने के लिए चुम्बकीय क्वांटम संख्या, m_l , का प्रयोग किया जाता है।

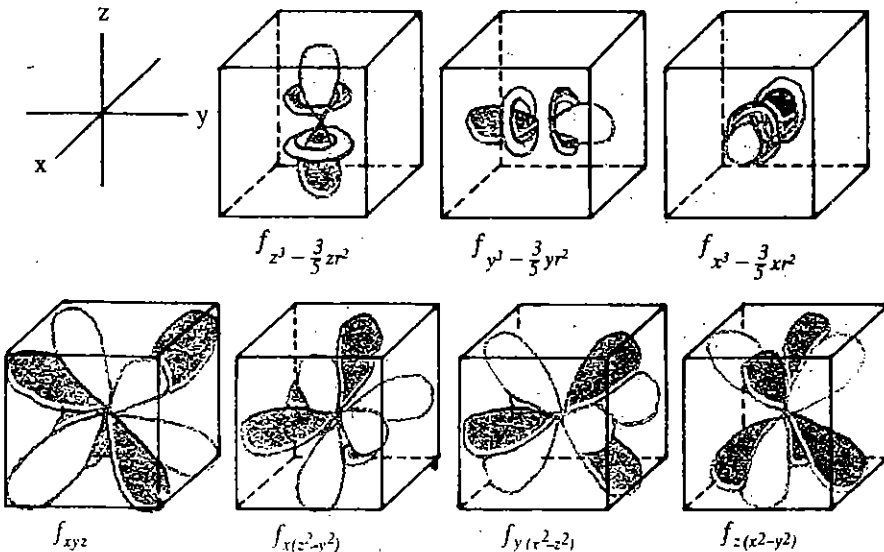
इसी प्रकार d कक्षकों की कोणीय अधीनता के बारे में देखा जा सकता है। पाँच d कक्षकों को चित्र 2.12 में दिखाया गया है।



चित्र 2.12 : पाँच d कक्षक। यहाँ जिन चिन्हों को दर्शाया गया है वे तरंग फलनों के हैं। बाद में जब आप अणु कक्षकों के विषय में पढ़ेंगे, तब आप इन चिन्हों का महत्व अच्छी प्रकार पायेंगे। जैसा कि आप जानते हैं प्रायिकता घनत्व सदैव ही धनात्मक होता है।

+ और - के चिन्ह तरंग फलनों की सममिति से संबंध रखते हैं न कि विद्युत आवेशों के साथ। इन चिन्हों की उपयोगिता आप इकाई 5 के भाग 5.2 में, अणुओं के बनने के अणु कक्षक सिद्धांत के बारे में पढ़ने पर अच्छी प्रकार समझ पायेंगे।

इसी तरह सात f कक्षकों को चित्र 2.13 में दिखाया गया है।



चित्र 2.13 : सात f कक्षकों के आकार

यदि किसी तरंग के शीर्ष या धनात्मक आयाम लिया जाये तो इसके गर्त पर ऋणात्मक आयाम लिया जाता है। ψ के धनात्मक या ऋणात्मक मान इसके हल में निहित होने हैं, क्योंकि इसमें त्रिकोणमिति फलन जैसे $\sin\theta$, $\sin\phi$, $\cos\theta$ और $\cos\phi$ आदि पद सम्मिलित होते हैं।

ऊपर दिए गए व्याख्यान के संदर्भ में निम्न प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

चारों क्वांटम संख्याओं और उनकी सार्थकता के विषय के बारे में बताइये।

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

बोध प्रश्न 6

अपभ्रष्ट कक्षकों की परिभाषा दीजिए।

.....

.....

.....

2.6.2 हाइड्रोजन जैसे परमाणुओं के ऊर्जा स्तर

हाइड्रोजन परमाणु के लिए श्रोडिंगर समीकरण 2.53 के हल से प्राप्त ऊर्जा E को हम निम्न प्रकार से व्यक्त कर सकते हैं :

$$E = \frac{-Z^2 e^4 \mu}{8\epsilon_0 h^2 n^2} \quad \dots (2.58)$$

यहाँ $n = 1, 2, 3, \dots$

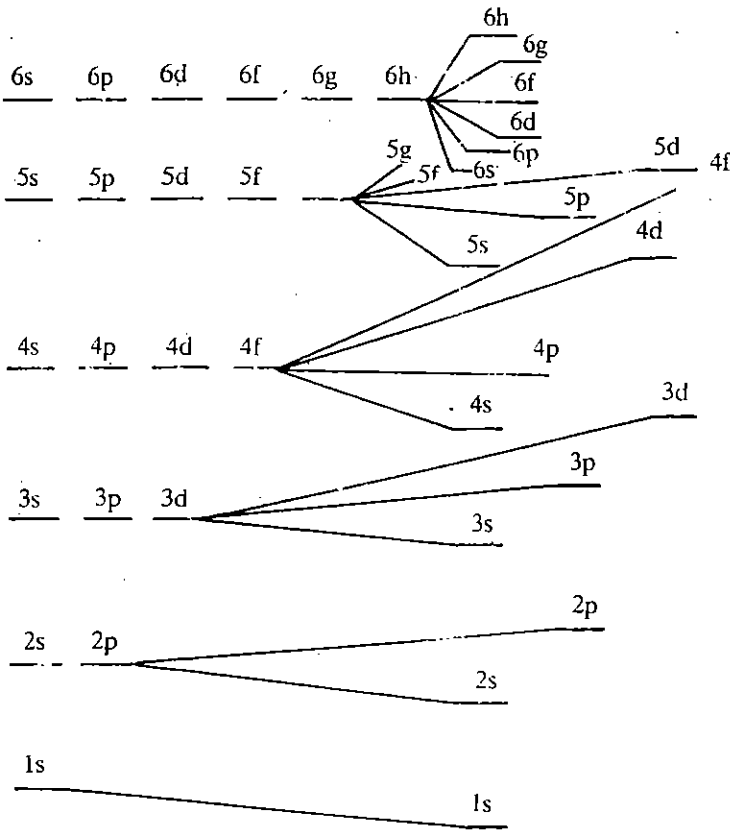
चूँकि नाभिक का द्रव्यमान, M , इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान, m_e की तुलना में बहुत अधिक होता है, इसलिए समीकरण 2.58 में μ के स्थान पर m लिखा जा सकता है। अतः ऊर्जा को समीकरण 2.59 द्वारा अभिव्यक्त किया जा सकता है।

$$E = \frac{-Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0 h^2 n^2} \quad \dots (2.59)$$

समीकरण 2.59, बोर सिद्धांत से प्राप्त ऊर्जा के समीकरण 1.22 जैसा ही है। चूँकि इसमें l और m_l पद नहीं हैं, इसलिए n के किसी दिए गए एक मान के लिए प्राप्त ऊर्जा स्तर अपभ्रष्ट है। n^2 का मान n वें ऊर्जा स्तर की अपभ्रष्टता के बारे में बताता है। उदाहरण के लिए, जब $n = 1$ है, तब केवल एक ही ऊर्जा स्तर होता है जो कि $1s$ स्तर कहलाता है। जब $n = 2$ है, तब अपभ्रष्टता $n^2 = 2^2 = 4$ होती है। अतः $2s$ और तीनों $2p$ कक्षक अपभ्रष्ट होते हैं। इसी तरह $n = 3$ पर n^2 का मान 9 होता है। यह नौ अपभ्रष्ट स्तरों को प्रदर्शित करता है जिनको $3s$, तीन $3p$ और पाँच $3d$ कक्षकों द्वारा वर्णित किया जाता है।

2.7 बहुइलेक्ट्रॉन परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

बहुइलेक्ट्रॉन निकायों को हाइड्रोजन परमाणु की विस्तृति माना जा सकता है। लेकिन इन निकायों का श्रोडिंगर समीकरण हल करना आसान नहीं है। अतः बहुत से सन्निकटन (approximations) लगाने पड़ते हैं तथा प्राप्त ऊर्जा के मान भी पूरी तरह सही नहीं होते। इन निकायों के ऊर्जा मानों को चित्र 2.14 के अनुसार दिखाया जा सकता है।



चित्र 2.14 : बहुइलेक्ट्रॉन परमाणुओं में कक्षकों की अपभ्रष्टता का भंग होना

आप देख सकते हैं कि हाइड्रोजन परमाणु के लिए, n के किसी भी एक मान के लिए ऊर्जा स्तर के उपस्तर अपभ्रष्ट हैं। लेकिन, बहुइलेक्ट्रॉन परमाणुओं में ऐसी अपभ्रष्टता नहीं होती।

अतः इस प्रकार प्राप्त ऊर्जा स्तरों को बढ़ती ऊर्जा के क्रम में निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d$$

यह क्रम बोर-बरी नियम के आधार पर लिखा गया है। इस नियम के अनुसार, किसी कक्षक की ऊर्जा $n + l$ से ज्ञात की जा सकती है। विभिन्न कक्षकों को बढ़ते $n + l$ मान के अनुसार रखा गया है। जब कक्षकों के लिए $n + l$ का मान एक जैसा होता है, तब उस स्थिति में निम्न n मान वाले कक्षक की ऊर्जा निम्न होगी। इसको आप $3p$ और $4s$ कक्षकों का प्रयोग करके अच्छी तरह से समझ सकते हैं। इन दोनों कक्षकों के लिए $n + l$ का मान 4 है। $3p$ कक्षक के लिए $n = 3$ तथा $l = 1$ है और $4s$ कक्षक के लिए $n = 4$ तथा $l = 0$ है। अतः $3p$ कक्षक की ऊर्जा ऊपर दिए गए नियम के अनुसार $4s$ कक्षक से कम होगी क्योंकि $3p$ कक्षक के लिए n का मान $4s$ कक्षक से कम है।

विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरने के लिए कुछ नियमों का पालन करना पड़ता है। आइए पहले हम इन नियमों का अध्ययन करें। उसके बाद इन नियमों के आधार पर हम विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरने पर विचार करेंगे।

1. ऑफबाऊ नियम : जर्मन भाषा में ऑफबाऊ का अर्थ है 'क्रमिक रचना' या निर्माण करना (building up)। इस नियम के अनुसार, कक्षक बढ़ती हुई ऊर्जा के अनुसार ही भरे जायेंगे अर्थात् पहले इलेक्ट्रॉन निम्न ऊर्जा कक्षक में जायेंगे और फिर उच्च ऊर्जा कक्षक में।

2. हुंड नियम (Hund's rule) : इस नियम के अनुसार, किसी दिए गए ऊर्जा स्तर में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या अधिकतम होती है अर्थात् पहले एक-एक इलेक्ट्रॉन प्रत्येक कक्षक में जाता है तथा उसके बाद युग्म बनते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि एक ही कक्षक में जाने वाले इलेक्ट्रॉनों के बीच प्रतिकर्षण होता है। इसलिए समान ऊर्जा वाले कक्षकों में पहले एक इलेक्ट्रॉन जाता है। यदि दो इलेक्ट्रॉन एक कक्षक में जाते हैं, जैसे $1s$ कक्षक में, तब दोनों इलेक्ट्रॉनों की स्पिन का प्रतिसमांतर होना आवश्यक है।

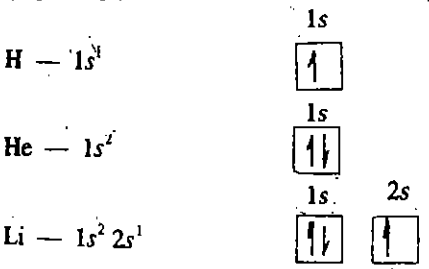
3. पॉली अपवर्जन सिद्धांत (Pauli's exclusion principle) : आप यह पहले पढ़ चुके हैं कि प्रत्येक इलेक्ट्रॉन को चार क्वांटम संख्याओं n, l, m_l और m_s के समूह द्वारा व्यक्त किया जाता है। पॉली के अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार 'किसी परमाणु के दो इलेक्ट्रॉनों के लिए चारों क्वांटम संख्याएँ एक समान नहीं हो सकती'। चूँकि किसी कक्षक के लिए n, l और m_l का मान तो एक जैसा हो सकता है लेकिन m_s का मान अलग-अलग होगा। इसलिए उस कक्षक के दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ एक जैसी नहीं होंगी। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि यदि दो इलेक्ट्रॉनों को एक ही कक्षक में जाना है तो उनकी स्पिन सदैव विपरीत दिशा में होगी। इस प्रकार पॉली अपवर्जन सिद्धांत द्वारा विभिन्न कक्षकों में जाने वाले इलेक्ट्रॉनों की अधिकतम संख्या की गणना की जा सकती है।

	l	m_l	m_s	इलेक्ट्रॉनों की संख्या	कक्षक	किसी n स्तर में कुल इलेक्ट्रॉन
$n=1$	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	1s	2
$n=2$	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2s	
	1	+1	$\pm \frac{1}{2}$	2		2p
		0	$\pm \frac{1}{2}$	2		
		-1	$\pm \frac{1}{2}$	2		
$n=3$	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	3s	18
	1	+1	$\pm \frac{1}{2}$	2	3p	
		0	$\pm \frac{1}{2}$	2		
		-1	$\pm \frac{1}{2}$	2		
	2	+2	$\pm \frac{1}{2}$	2	3d	
		+1	$\pm \frac{1}{2}$	2		
		0	$\pm \frac{1}{2}$	2		
		-1	$\pm \frac{1}{2}$	2		
-2		$\pm \frac{1}{2}$	2			
$n=4$	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	4s	10
	1	+1	$\pm \frac{1}{2}$	2	4p	
		0	$\pm \frac{1}{2}$	2		
		-1	$\pm \frac{1}{2}$	2		

l	m_l	m_s	इलेक्ट्रॉनों की संख्या	कक्षक	किसी n स्तर में कुल इलेक्ट्रॉन	तरंग फलन			
2	+2	$\pm \frac{1}{2}$	2	4d	32				
	+1	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	0	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	-1	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	-2	$\pm \frac{1}{2}$	2						
3	+3	$\pm \frac{1}{2}$	2				4f		
	+2	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	+1	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	0	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	-1	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	-2	$\pm \frac{1}{2}$	2						
	-3	$\pm \frac{1}{2}$	2						

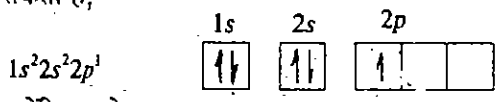
अतः एक s कक्षक में अधिकतम 2 इलेक्ट्रॉन आ सकते हैं। p कक्षक में 6, d कक्षक में 10 तथा f कक्षक में अधिकतम 14 इलेक्ट्रॉन तक आ सकते हैं।

आइये, अब कुछ उदाहरणों द्वारा परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन विन्यास का अध्ययन करें। यहाँ मूधांक (superscript) कक्षक में पाये जाने वाले इलेक्ट्रॉनों की संख्या को प्रदर्शित करता है।



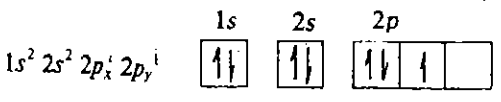
$1s$ सबसे निम्नतम ऊर्जा वाला कक्षक है। अतः हाइड्रोजन परमाणु का विन्यास $1s^1$ है। हीलियम परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन है और इसका विन्यास $1s^2$ है। ऐसा इसलिए है क्योंकि s कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन तक आ सकते हैं बशर्ते कि उनकी स्पिन विपरीत दिशा में हो। Li में तीसरा इलेक्ट्रॉन अगले उच्च स्तर यानि $2s$ कक्षक में जाता है। इसी प्रकार Be का चौथा इलेक्ट्रॉन भी $2s$ कक्षक में जाता है।

इससे अगला तत्व, बोरॉन है जिसमें पाँच इलेक्ट्रॉन है और इसका विन्यास निम्न प्रकार लिखा जा सकता है,

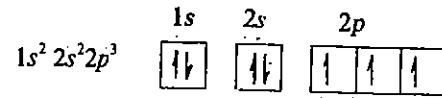


क्योंकि $2s$ के बाद अगला उच्च स्तर $2p$ है।

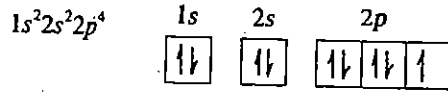
इससे अगले तत्व, कार्बन के पास 6: इलेक्ट्रॉन हैं। हुंड नियम के अनुसार, अधिकतम अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने चाहिए। अतः कार्बन का विन्यास इस प्रकार है :



इसमें $2p$ कक्षकों में दोनों इलेक्ट्रॉन अलग-अलग p कक्षक में जाते हैं और अयुग्मित रहते हैं। इस प्रकार सात इलेक्ट्रॉन वाले नाइट्रोजन के विन्यास में तीनों $2p$ इलेक्ट्रॉन अयुग्मित रहते हैं।

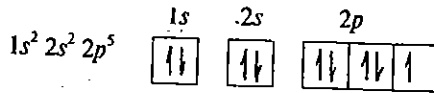


आठ इलेक्ट्रॉन वाले अगले तत्व, ऑक्सीजन का विन्यास इस प्रकार है :

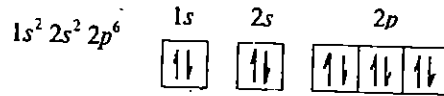


चूँकि $2p$ कक्षक में चार इलेक्ट्रॉन हैं, इसलिए इनको $2p_x$, $2p_y$ और $2p_z$ की तरह भरा जा सकता है।

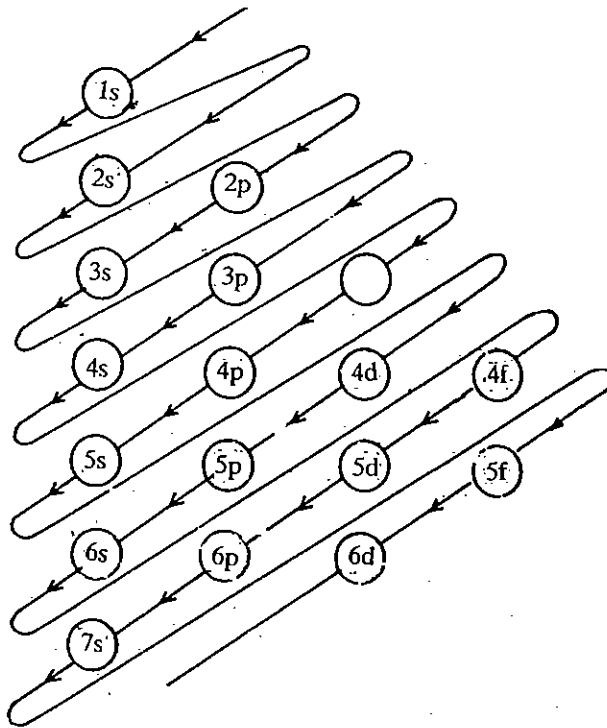
इसी प्रकार नौ इलेक्ट्रॉन वाले फ्लूओरीन का विन्यास इस प्रकार लिखा जा सकता है :



इसी प्रकार, दस इलेक्ट्रॉन वाले निऑन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है :



इस तत्व के विन्यास में सभी कक्षक पूरी तरह भर जाते हैं। अकार्बनिक रसायन के पाठ्यक्रम में आप पढ़ेंगे कि पूरी तरह से या ठीक आधे भरे कक्षकों वाले तत्वों का विन्यास, अंशतः भरे कक्षकों के विन्यास की तुलना में अधिक स्थायी होता है। चित्र 2.15 में दिए गए आरेख की सहायता से आप ऊर्जा स्तरों को भरने का क्रम याद रख सकते हैं।



चित्र 2.15 : विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरने का क्रम

ऊपर दिए गए विभिन्न कक्षकों को भरने के क्रम द्वारा किसी भी ज्ञात परमाणु संख्या वाले तत्व का इलेक्ट्रॉन विन्यास लिखा जा सकता है।

तालिका 2.3 में सभी तत्वों का इलेक्ट्रॉन विन्यास दिया गया है। कुछ तत्वों पर जो कि असंगत व्यवहार प्रदर्शित करते हैं, तारक के चिन्ह (*) लगाये गए हैं और उनकी व्याख्या तालिका के नीचे दी गई है। इन तत्वों के इलेक्ट्रॉन विन्यास और विन्यास के विभिन्न आवर्त गुणों से संबंध के विषय में आप और अधिक अकार्बनिक रसायन के पाठ्यक्रम में पढ़ेंगे।

तालिका 2.3 विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण

तरंग फलित्व

कोश	K	L	M	N	O	P	Q
कक्षक	1s	2s, 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d 6f	7s 7p
तत्व	परमाणु संख्या						
H	1	1					
He	2	2					
Li	3	2	1				
Be	4	2	2				
B	5	2	2	1			
C	6	2	2	2			
N	7	2	2	3			
O	8	2	2	4			
F	9	2	2	5			
Ne	10	2	2	6			
Na	11	2	2	6	1		
Mg	12	2	2	6	2		
Al	13	2	2	6	2	1	
Si	14	2	2	6	2	2	
P	15	2	2	6	2	3	
S	16	2	2	6	2	4	
Cl	17	2	2	6	2	5	
Ar	18	2	2	6	2	6	
K	19	2	2	6	2	6	1
Ca	20	2	2	6	2	6	2
Sc	21	2	2	6	2	6	1
Ti	22	2	2	6	2	6	2
V	23	2	2	6	2	6	3
*Cr	24	2	2	6	2	6	5
Mn	25	2	2	6	2	6	5
Fe	26	2	2	6	2	6	6
Co	27	2	2	6	2	6	7
Ni	28	2	2	6	2	6	8
*Cu	29	2	2	6	2	6	10
Zn	30	2	2	6	2	6	10
Ga	31	2	2	6	2	6	10
Ge	32	2	2	6	2	6	10
As	33	2	2	6	2	6	10
Se	34	2	2	6	2	6	10
Br	35	2	2	6	2	6	10
Kr	36	2	2	6	2	6	10
Rb	37	2	2	6	2	6	10
Sr	38	2	2	6	2	6	10
Y	39	2	2	6	2	6	10
Zr	40	2	2	6	2	6	10
**Nb	41	2	2	6	2	6	10
*Mo	42	2	2	6	2	6	10
Tc	43	2	2	6	2	6	10
**Ru	44	2	2	6	2	6	10
**Rh	45	2	2	6	2	6	10
*Pd	46	2	2	6	2	6	10
*Ag	47	2	2	6	2	6	10
Cd	48	2	2	6	2	6	10
In	49	2	2	6	2	6	10
S	50	2	2	6	2	6	10
Sb	51	2	2	6	2	6	10
Te	52	2	2	6	2	6	10
I	53	2	2	6	2	6	10
Xe	54	2	2	6	2	6	10
Cs	55	2	2	6	2	6	10
Ba	56	2	2	6	2	6	10
La	57	2	2	6	2	6	10
Ce	58	2	2	6	2	6	10
Pr	59	2	2	6	2	6	10

कोश	K		L			M			N				O				P		Q		
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p	
तत्व	परमाणु संख्या																				
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	2						
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	2						
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	2						
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	2						
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2						
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	2						
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	2						
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	2						
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	2						
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	2						
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1	2						
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2						
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2						
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2						
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2						
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2						
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2						
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2						
**Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1						
*Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1						
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2						
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1					
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2					
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	3					
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	4					
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	5					
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6					
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6				1	
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6				2	
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1			2	
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	1	2	2	
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	1	2	2	
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	2	
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	2	
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	2	
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2	2	
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	2	
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2	2	
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	1	2	2	
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	1	2	2	
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	1	2	2	
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	1	2	2	
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	1	2	2	
Lr	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2	2	

* आंतरिक इलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण के कारण बहुत कम ऊर्जा अंतर वाले इलेक्ट्रॉन, इस प्रकार उन कक्षकों को वरीयतापूर्वक भरते हैं, जिससे कक्षक या तो पूरे भर जाए या बिल्कुल आधे। ऐसा इलेक्ट्रॉन विन्यास Cr, Cu, Mo, Ag, Pd और Au आदि में होता है।

** Nb, Ru, Rh और Pt के असंगत विन्यास की व्याख्या नाभिक-इलेक्ट्रॉन तथा इलेक्ट्रॉन-इलेक्ट्रॉन बलों के आधार पर की जा सकती है।

विभिन्न तत्वों को उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर एक आवर्त सारणी के रूप में व्यवस्थित किया जा सकता है। तालिका 2.4 में ऐसी एक आवर्त सारणी दिखाई गई है।

इस सारणी में, इन तत्वों को विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरने के आधार पर, विभिन्न वर्गों में विभाजित किया गया है। उदाहरण के लिए, जब s कक्षक भरा जाता है, तब इन तत्वों को s ब्लॉक का सदस्य कहा जाता है। इसी प्रकार, p, d और f ब्लॉक के तत्वों की भी विवेचना दी जा सकती है। विभिन्न समूहों को पुरानी और नई प्रणाली, दोनों द्वारा अंकित किया गया है। हाल ही में IUPAC द्वारा नई प्रणाली में, समूहों को 1 से 18 तक अंकित किया गया है जैसा कि तालिका 2.4 में दिखाया गया है।

Table 2.4 Periodic trends in electron configuration, showing the outermost or differentiating electrons for each element

Group =	IA (1)	IIA (2)	IIIB (3)	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VIIIB (7)	VIIIB (8)	VIIIB (9)	IB (10)	IIB (11)	IIIA (13)	IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	VIIIA (18)	Closed Shell	
Period = 1	1 H $1s^1$																2 He $1s^2$	K	
2	3 Li $2s^2$	4 Be $2s^2$											5 B $2p^1$	6 C $2p^2$	7 N $2p^3$	8 O $2p^4$	9 F $2p^5$	10 Ne $2p^6$	L
3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$											13 Al $3p^1$	14 Si $3p^2$	15 P $3p^3$	16 S $3p^4$	17 Cl $3p^5$	18 Ar $3p^6$	M
4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^2 3d^1$	22 Ti $4s^2 3d^2$	23 V $4s^2 3d^3$	24 Cr $4s^1 3d^5$	25 Mn $4s^2 3d^5$	26 Fe $4s^2 3d^6$	27 Co $4s^2 3d^7$	28 Ni $4s^2 3d^8$	29 Cu $4s^1 3d^{10}$	30 Zn $4s^2 3d^{10}$	31 Ga $4p^1$	32 Ge $4p^2$	33 As $4p^3$	34 Se $4p^4$	35 Br $4p^5$	36 Kr $4p^6$	N
5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $5s^2 4d^1$	40 Zr $5s^2 4d^2$	41 Nb $5s^1 4d^4$	42 Mo $5s^1 4d^5$	43 Tc $5s^2 4d^5$	44 Ru $5s^1 4d^7$	45 Rh $5s^1 4d^8$	46 Pd $5s^0 4d^{10}$	47 Ag $5s^1 4d^{10}$	48 Cd $5s^2 4d^{10}$	49 In $5p^1$	50 Sn $5p^2$	51 Sb $5p^3$	52 Te $5p^4$	53 I $5p^5$	54 Xe $5p^6$	O
6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $6s^2 5d^1$	72 Hf $6s^2 5d^2$	73 Ta $6s^2 5d^3$	74 W $6s^2 5d^4$	75 Re $6s^2 5d^5$	76 Os $6s^2 5d^6$	77 Ir $6s^2 5d^7$	78 Pt $6s^1 5d^9$	79 Au $6s^1 5d^{10}$	80 Hg $6s^2 5d^{10}$	81 Tl $6p^1$	82 Pb $6p^2$	83 Bi $6p^3$	84 Po $6p^4$	85 At $6p^5$	86 Rn $6p^6$	P
7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $7s^2 6d^1$	104	105	106	107	108	109										
				58 Ce $6s^2 5d^0 4f^2$	59 Pr $6s^2 5d^0 4f^3$	60 Nd $6s^2 5d^0 4f^4$	61 Pm $6s^2 5d^0 4f^5$	62 Sm $6s^2 5d^0 4f^6$	63 Eu $6s^2 5d^0 4f^7$	64 Gd $6s^2 5d^0 4f^7$	65 Tb $6s^2 5d^0 4f^9$	66 Dy $6s^2 5d^0 4f^{10}$	67 Ho $6s^2 5d^0 4f^{11}$	68 Er $6s^2 5d^0 4f^{12}$	69 Tm $6s^2 5d^0 4f^{13}$	70 Yb $6s^2 5d^0 4f^{14}$	71 Lu $6s^2 5d^0 4f^{14}$		
				90 Th $7s^2 6d^2 5f^0$	91 Pa $7s^2 6d^1 5f^1$	92 U $7s^2 6d^1 5f^3$	93 Np $7s^2 6d^1 5f^4$	94 Pu $7s^2 6d^0 5f^6$	95 Am $7s^2 6d^0 5f^7$	96 Cm $7s^2 6d^1 5f^7$	97 Bk $7s^2 6d^0 5f^9$	98 Cf $7s^2 6d^0 5f^{10}$	99 Es $7s^2 6d^0 5f^{11}$	100 Fm $7s^2 6d^0 5f^{12}$	101 Md $7s^2 6d^0 5f^{13}$	102 No $7s^2 6d^0 5f^{14}$	103 Lr $7s^2 6d^0 5f^{14}$		

s-Block Elements, p-Block Elements, d-Block Elements, f-Block Elements

बोध प्रश्न 7

फॉस्फोरस और कैल्सियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए तथा बताइये कि वो आवर्त सारणी के किस ब्लॉक में संबंधित है?

2.8 सारांश

इस इकाई में हमने दे-ब्रॉग्ली के विचारों के संदर्भ में इलेक्ट्रॉनों की तरंग प्रकृति के बारे में पढ़ा। उसके बाद हमने हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता सिद्धांत पढ़ा तथा यह जाना कि ये दोनों धारणाएँ केवल अवपरमाणुक कणों पर ही लागू होती हैं। इसके बाद हमने श्रोडिंगर समीकरण तथा सरल निकायों पर इसके अनुप्रयोगों, जैसे एक विमा वाले बॉक्स में कण, त्रिविमीय बॉक्स में कण और हाइड्रोजन परमाणु, का अध्ययन किया। हाइड्रोजन परमाणु के लिए कार्तीय तथा ध्रुवीय निर्देशांकों के पदों में हमने श्रोडिंगर समीकरण का विस्तारपूर्वक अध्ययन किया। इसके बाद इन विचारों को विभिन्न कक्षकों के आकार बताने के लिए प्रयोग किया गया। अंत में हमने विभिन्न सिद्धांतों जैसे ऑफबाऊ सिद्धांत, हुंड नियम और पॉली अपवर्जन सिद्धांत के संदर्भ में विभिन्न कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों के भरे जाने के विषय में अध्ययन किया।

त्राण का परमाणु मॉडल हाइड्रोजन परमाणु की ऊर्जा को स्थिर वैद्युत परिकल्पना के आधार पर ज्ञान करता है। जबकि श्रोडिंगर ने यही ऊर्जा, तरंग गति में आयाम के बदलने तथा दे-ब्रॉग्ली संबंध के आधार पर की।

2.9 अंत में कुछ प्रश्न

1. एक किलोग्राम वाले एक पिंड की दे-ब्रॉग्ली तरंग-दैर्घ्य ज्ञात कीजिए जबकि यह 1500 मीटर सेकंड⁻¹ के वेग से गति कर रहा हो।
2. एक इलेक्ट्रॉन की गति 300 मीटर सेकंड⁻¹ है तथा इसको 0.01% की परिशुद्धता के साथ मापा जा सकता है। इसकी स्थिति आप कितनी अधिकतम परिशुद्धता के साथ ज्ञात कर सकते हैं? ($m = 9.109 \times 10^{-31}$ किलोग्राम)
3. हाइड्रोजन परमाणु के पहले तीन ऊर्जा स्तरों की अपभ्रष्टता ज्ञात कीजिए।
4. निम्न क्वांटम संख्याओं के कौन से संयुग्म मान्य हैं?

	n	l	m_l	m_s
क)	3	2	1	0
ख)	2	0	0	$-\frac{1}{2}$
ग)	7	2	-2	1
घ)	3	-3	-2	$-\frac{1}{2}$

5. निम्न तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिए।
Si, S, Cl, Ar
6. निम्न आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्या है?
 H^-, Li^+, O^{2-}, Na^+ और Mg^{2+}

2.10 उत्तर

बोध प्रश्न

1. चूंकि प्रतिदिन के जीवन में हम अमूर्ध्म वस्तुओं के सम्पर्क में आते हैं जिनका द्रव्यमान बहुत ज्यादा होता है। अतः उनके साथ निहिन तरंग-दैर्घ्य इतनी छोटी होती है कि उसके मापा नहीं जा सकता। इसलिए प्रतिदिन के प्रेक्षणों में हमें दे-ब्रॉग्ली तरंगों का आभास नहीं होता।

2. ψ^2 किसी निश्चित क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता बताता है और जब ψ^2 का मान एक के बराबर होता है तब उस निश्चित क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता, निश्चितता में बदल जाती है।

$$3. E_1 = \frac{h^2 h^2}{8ma^2} = \frac{1^2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \times (10^{-9})^2} = 6.024 \times 10^{-20} \text{ जूल}$$

$$E_2 = \frac{4h^2}{8ma^2} = 24.1 \times 10^{-20} \text{ जूल}$$

$$E_3 = \frac{9h^2}{8ma^2} = 54.2 \times 10^{-20} \text{ जूल}$$

4. 9.10510×10^{-31} किलोग्राम

5. चार क्वांटम संख्याएं इस प्रकार हैं :

क) मुख्य या प्रिंसिपल क्वांटम संख्या, n , मुख्य ऊर्जा स्तर को अभिव्यक्त करती है।

ख) दिगंशी क्वांटम संख्या, l , कक्षकों का कोणीय संवेग तथा आकार बताती है।

ग) चुम्बकीय क्वांटम संख्या, m_l , दिक्काल में कोणीय संवेग का अभिविन्यास बताती है।

घ) स्पिन क्वांटम संख्या, m_s , इलेक्ट्रॉन की स्पिन के बारे में जानकारी देती है।

6. समान ऊर्जा मान वाले कक्षकों को अपभ्रष्ट कक्षक कहा जाता है।

7. फास्फोरस (परमाणु संख्या 15) तथा कैल्सियम (परमाणु संख्या 20) का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार है :

$$P = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \quad p \text{ ब्लॉक}$$

$$Ca = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \quad s \text{ ब्लॉक}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. $\lambda = \frac{h}{mv}$ को इस्तेमाल करने पर

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ जूल सेकंड}}{1 \text{ किलोग्राम} \times 1500 \text{ मीटर सेकंड}^{-1}} = 4.417 \times 10^{-37} \text{ मीटर}$$

2. $\Delta p \cdot \Delta x = h$ का इस्तेमाल कीजिए।

परंतु $\Delta p = m \cdot \Delta v$; इसके लिए पहले Δv को ज्ञात कीजिए।

$$\text{अतः } \Delta x = \frac{h}{h\Delta v} = 2.427 \times 10^{-2} \text{ मीटर}$$

3. पहले स्तर के लिए $n^2 = 1$

दूसरे स्तर के लिए $n^2 = 2^2 = 4$

तीसरे स्तर के लिए $n^2 = 3^2 = 9$

इसलिए अपभ्रष्टता क्रमशः 1, 4, और 9 है।

4. क) मान्य नहीं है, क्योंकि m_s का मान शून्य नहीं हो सकता।

ख) मान्य

ग) मान्य

घ) मान्य नहीं है, क्योंकि l ऋणात्मक मान नहीं ले सकता।

5. Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

6. $H^- 1s^2$
 $Li^+ 1s^2$
 $O^{2-} 1s^2 2s^2 2p^6$
 $Na^+ 1s^2 2s^2 2p^6$ और
 $Mg^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6$

परिशिष्ट

एक विमा वाले बॉक्स में "A" का मान

आइए अब हम समीकरण 2.31 में प्रयोग किये नियतांक A का मान ज्ञात करते हैं। इसके मान को ज्ञात करने से पहले हम यह मान लेते हैं कि कण की बॉक्स में पाये जाने की प्रायिकता एक के बराबर है। ऐसा $\psi^2 dx$ को $x = 0$ और $x = a$ की सीमा में समाकलित करने पर निश्चित हो जाता है। अतः

$$\int_0^a \psi^2 dx = 1$$

समीकरण 2.31 से ψ का मान रखने पर

$$\int_0^a A^2 \sin^2 \frac{n\pi}{a} \cdot x dx = 1 \quad \dots (A.1)$$

त्रिकोणमिति के मूल नियमों से हम लिख सकते हैं कि

$$\cos 2\theta = 1 - 2 \sin^2 \theta$$

$$\text{या } \sin^2 \theta = \frac{1}{2} (1 - \cos 2\theta)$$

अतः समीकरण A.1 को हम निम्न प्रकार लिख सकते हैं :

$$\int_0^a A^2 \cdot \frac{1}{2} (1 - \cos 2 \frac{n\pi}{a} \cdot x) dx = 1$$

$$\text{या } A^2 \left[\int_0^a \frac{1}{2} dx - \int_0^a \frac{1}{2} \cos \frac{2n\pi}{a} \cdot x \cdot dx \right] = 1$$

$$\text{या } A^2 \left[\int_0^a \frac{dx}{2} - \frac{1}{2} \int_0^a \cos \frac{2n\pi}{a} \cdot x \cdot dx \right] = 1$$

$$\text{लेकिन } \int \cos ax dx = \frac{\sin ax}{a}$$

$$\text{इसलिए } A^2 \left\{ \frac{a}{2} - \frac{1}{2} \left[\frac{\sin \frac{2n\pi x}{a}}{\frac{2n\pi}{a}} \right]_0^a \right\} = 1$$

$$\text{अर्थात् } A^2 \left\{ \frac{a}{2} - \frac{a}{4n\pi} \left[\sin \frac{2n\pi a}{a} - 0 \right] \right\} = 1$$

$$\text{या } A^2 \left\{ \frac{a}{2} - \frac{a}{4n\pi} [0 - 0] \right\} = 1 \quad (\text{क्योंकि, } \sin 2n\pi = 0)$$

$$\text{या } A^2 \left(\frac{a}{2} \right) = 1$$

$$\therefore A^2 = \frac{2}{a} \text{ और } A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

इकाई 3 संयोजकता का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत

इकाई की रूपरेखा

- 3.1 प्रस्तावना
 - उद्देश्य
- 3.2 मूल संकल्पनाएँ
 - प्रभावी नाभिकीय आवेश
 - आयनन ऊर्जा
 - इलेक्ट्रॉन बंधुता
 - विद्युत ऋणात्मकता
- 3.3 वैद्युत संयोजी या आयनी आबंध
 - आयनी यौगिकों के गुण
 - आयनिक त्रिज्या
 - जालक ऊर्जा
- 3.4 सहसंयोजी आबंध
 - सहसंयोजक अणुओं के गुण
 - आबंध पूर्ण ऊष्मा
 - आबंध दूरी और सहसंयोजक त्रिज्याएँ
- 3.5 आबंध ध्रुवणा
- 3.6 संयोजक कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत
- 3.7 अणुओं और आयनों की आकृतियों का पूर्वानुमान
- 3.8 सारांश
- 3.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 3.10 उत्तर

3.1 प्रस्तावना

इकाई 1 और 2 में परमाणु संरचना के बारे में विस्तार से चर्चा की गई थी। स्वाभाविक रूप से ये विचार आपको इस दिशा की ओर सोचने का संकेत देते हैं कि केवल कुछ ही तत्त्वों के परमाणु आपस में या दूसरों तत्त्वों के परमाणुओं के साथ मिलकर क्यों एक स्थायी संरचना-अणु बनाते हैं। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन गैस में हाइड्रोजन के अणु होते हैं और प्रत्येक अणु हाइड्रोजन के दो परमाणुओं से मिलकर बना होता है। इसके विपरीत, हीलियम अणु, He_2 , हीलियम के दो परमाणुओं से मिलकर नहीं बनता है। आप आकर्षण बल की प्रकृति जानना चाहेंगे, जिसे रासायनिक आबंध कहते हैं और जो एक स्थायी संरचना के लिए जिम्मेदार होता है। इस तरह के विश्लेषण अणुओं के भौतिक एवं रासायनिक गुणों का, उनमें उपस्थित आबंध से सह-संबंध स्थापित करने में सहायता कर सकते हैं।

अतीत में स्थायी अणुओं की संरचना की व्याख्या करने के बहुत प्रयास किए गए हैं। बर्ज़ीलियस (Berzelius) ने सन् 1812 में विद्युत-अपघटन के प्रयोगों के आधार पर यह निष्कर्ष निकाला कि कुछ तत्त्वों में धन आवेश और कुछ में ऋण आवेश होता है और इन विपरीत आवेशों के बीच का आकर्षण तत्त्वों को आपस में बांध रखता है। यह द्वैत सिद्धांत (dualistic theory) इलेक्ट्रॉन और प्रोटॉन की खोज से पहले प्रस्तुत किया गया था। परन्तु सन् 1860 में केनिज़ारो (Cannizzaro) ने यह बताया कि कुछ तत्त्व द्वि-परमाणुक होते हैं जैसे ऑक्सीजन, हाइड्रोजन आदि। यह बात बर्ज़ीलियस के द्वैत सिद्धांत द्वारा समझाई नहीं जा सकी। सन् 1852 में फ्रैंकलैंड (Frankland) ने एक सिद्धांत प्रस्तुत किया, जिसके अनुसार तत्त्वों में आपस में संयोग करने की एक सीमित क्षमता होती है। इसे ही बाद में संयोजकता का नाम दिया गया। सन् 1916 में कॉसेल (Kossel) और लुइस (Lewis) ने क्रमशः वैद्युत संयोजी और सहसंयोजक यौगिकों का सिद्धांत प्रस्तुत किया।

इस इकाई में हम कॉसेल एवं लुइस के सिद्धांतों के बारे में पढ़ेंगे। आयनिक यौगिकों के गुण, क्रिस्टल ज्यामिति में आयनिक त्रिज्याओं का महत्व और जालक ऊर्जा की सार्थकता के बारे में भी चर्चा की जाएगी। हम सहसंयोजक अणुओं से संबंधित कुछ गुणों जैसे आबंध पूर्ण ऊष्मा और सहसंयोजक त्रिज्या के बारे में भी बताएंगे। अन्त में, आप केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर के इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या और अणु की आकृति के परस्पर संबंध के बारे में पढ़ेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप:

- प्रभावी नाभिकीय आवेश, आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता, विद्युत ऋणात्मकता का वर्णन कर सकेंगे और इनके आधार पर आबंध के लक्षणों का पूर्वानुमान लगा सकेंगे
- आयनी आबंध और आयनी यौगिकों के गुणों का वर्णन कर सकेंगे,
- क्रिस्टल ज्यामिति का पता करने में आयनी त्रिज्या का महत्व जान सकेंगे,
- जालक ऊर्जा की गणना और क्रिस्टल की रससमीकरणमिति (स्ट्रॉइकियोमीट्री), स्थायित्व और विलेयता में इसके महत्व को समझ सकेंगे,
- सहसंयोजी आबंध का वर्णन और सहसंयोजक यौगिकों की आयनी यौगिकों से तुलना कर सकेंगे,
- आबंध पूर्ण ऊष्मा और आबंध स्थायित्व का सह-संबंध समझ सकेंगे,
- आबंध लम्बाई पता लगाने में सहसंयोजक त्रिज्या का महत्व बता सकेंगे; और
- VSEPR सिद्धांत पर आधारित अणुओं और आयनों की आकृतियों की व्याख्या कर सकेंगे।

3.2 मूल संकल्पनाएँ

परमाणु एक-दूसरे के साथ विभिन्न तरीकों से संयोग कर सकते हैं और अलग-अलग तरह के अणु बनाते हैं। सच पछा जाए तो किसी अणु में परमाणुओं के मध्य के रासायनिक आबंध का वर्णन उसके परमाणुओं के नाभिकों के चारों ओर फैले इलेक्ट्रॉनों का वर्णन ही है। अणुओं में मुख्य रूप से तीन प्रकार के आबंध हो सकते हैं। इनमें पहला है आयनी आबंध (ionic bond)। इसमें एक या एक से अधिक संयोजक इलेक्ट्रॉन एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरित हो जाते हैं और धनात्मक एवं ऋणात्मक आयन बनाते हैं।

दूसरे प्रकार का आबंध, जो एक अणु के परमाणुओं को आपस में बांध कर रखता है, वह सहसंयोजी आबंध (covalent bond) है। यह आबंध उसी तत्त्व या विभिन्न तत्त्वों के परमाणुओं बीच इलेक्ट्रॉन के सहभाजन (sharing) से बनता है। हाइड्रोजन अणु (H_2) का बनना सहसंयोजी आबंध का उदाहरण है। तीसरे प्रकार के आबंध को उपसहसंयोजकता आबंध (coordinate bond) कहते हैं। इसमें सहभाजन के दोनों इलेक्ट्रॉन एक ही परमाणु द्वारा दिए जाते हैं और इस परमाणु को दाता (donor) कहते हैं। उपसहसंयोजक आबंध, सहसंयोजी आबंध से केवल बनने के तरीके में ही भिन्न है। यदि एक बार उपसहसंयोजकता आबंध बन जाए तो उसे किसी भी प्रकार से सहसंयोजी आबंध से अलग नहीं किया जा सकता। तीनों तरह के आबंधों के मुख्य गुण तालिका 3.1 में दिखाए गए हैं।

तालिका 3.1 : अणुओं में आबंधन

आबंध प्रकार	पारस्परिक इलेक्ट्रॉनिक क्रिया के प्रकार	उदाहरण
वैद्युत संयोजक आबंध या आयनी आबंध	एक परमाणु से दूसरे परमाणु को इलेक्ट्रॉन/इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण	Na^+Cl^- , K^+Cl^- , Cs^+Cl^-
सहसंयोजी आबंध	दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों का बराबर का योगदान और सहभाजन	H_2 , F_2 , CH_4
उपसहसंयोजकता आबंध	एक परमाणु द्वारा ही इलेक्ट्रॉनों का योगदान, परन्तु दोनों परमाणुओं द्वारा इन इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन	$(CH_3)_3NO$, NH_4^+

आप जानना चाहेंगे कि वह क्या कारण है जिसकी वजह से परमाणुओं में एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों के स्थानांतरण या सहभाजन की प्रवृत्ति होती है। इसके बहुत से कारण हैं जैसे प्रभावी

नाभिकीय आवेश, आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता और विद्युत ऋणात्मकता, जो परमाणु को उपर्युक्त प्रवृत्ति को बताती है। हम रासायनिक आबंधन के बारे में बताने से पहले इन कारणों के बारे में चर्चा करेंगे।

3.2.1 प्रभावी नाभिकीय आवेश

किसी विशेष स्तर के एक इलेक्ट्रॉन पर नाभिक का खिंचाव उसी स्तर या उसके निचले स्तर के दूसरे इलेक्ट्रॉनों द्वारा कम हो जाता है। परमाणु संख्या (Z) वाले एक परमाणु के विभिन्न कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों पर नाभिकीय आवेश का प्रभाव एक-समान नहीं होता है। एक विशेष इलेक्ट्रॉन पर नाभिकीय आवेश दूसरे इलेक्ट्रॉनों द्वारा कितना कम होता है, यह आवरणों (screening constant), S, द्वारा दर्शाया जाता है। अतः प्रभावी नाभिकीय आवेश (effective nuclear charge), Z^* , निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिखाया जा सकता है:

$$Z^* = Z - S \quad \dots (3.1)$$

Z और S के मान से Z^* की गणना की जा सकती है। यह देखा गया है कि एक आवर्त के तत्त्वों में Z^* का मान बाएँ से दाएँ क्रमशः बढ़ता जाता है। कुछ तत्त्वों के संयोजकता इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी नाभिकीय आवेश का मान तालिका 3.2 में दिया गया है।

तालिका 3.2 : संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी नाभिकीय आवेश

H							He
1							1.7
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2.2	2.85	3.5	4.15	4.80	5.45	6.10	6.75

एक इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी नाभिकीय आवेश का उच्च मान इस बात की ओर संकेत करता है कि नाभिक उस इलेक्ट्रॉन को अधिक आकर्षित करता है और इसलिए ऐसे इलेक्ट्रॉन को परमाणु से निकालने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। तालिका 3.2 में प्रभावी नाभिकीय आवेश के मानों से आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि Na की अपेक्षा, Ar के संयोजकता कोश से इलेक्ट्रॉन का निकलना अधिक मुश्किल होता है; अर्थात् Na^+ का बनना, Ar^+ की अपेक्षा, आसान है। फिर भी, केवल Z^* का मान ही धनायन या धनात्मक आवेशित आयन की संरचना के सामान्यीकरण (generalisation) के लिए पर्याप्त नहीं होता है। आप धनायन बनाने के दूसरे कारणों के बारे में भाग 3.2.2 में पढ़ेंगे। इससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश कीजिए।

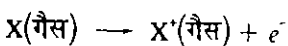
बोध प्रश्न 1

Li^+ आयन का बनना, Ne^+ आयन के बनने से, अधिक आसान है। इस तथ्य की पुष्टि कीजिए।

3.2.2 आयनन ऊर्जा

आयनन ऊर्जा की हम इस तरह से व्याख्या कर सकते हैं: पृथक परमाणु से उसकी गैस अवस्था में अत्यधिक शिथिलबद्ध इलेक्ट्रॉन को हटाने के लिए जिस ऊर्जा की आवश्यकता होती है, उसे आयनन ऊर्जा (ionisation energy) कहते हैं। आयनन ऊर्जा का मात्रक किलोजूल मोल⁻¹ ($kJ\ mol^{-1}$) है और इसे प्रदर्शित करने के लिए हम चिन्ह I का प्रयोग करते हैं।

किसी तत्व X को एक धन आवेशित आयन में परिवर्तित करने को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिखाया जा सकता है:



उपर्युक्त प्रक्रिया में जितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है, उसे X की प्रथम आयनन ऊर्जा $I(X)$ कहते हैं।

संयोजकता का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत

किसी परमाणु के बाह्यतम इलेक्ट्रॉन कोश को संयोजकता कोश तथा इस कोश के इलेक्ट्रॉनों को संयोजकता इलेक्ट्रॉन कहते हैं।

किसी विशेष इलेक्ट्रॉन के आवरणों से पता लगता है कि उस स्तर के और निचले स्तरों के इलेक्ट्रॉन, उस परमाणु के Z प्रोटॉनों द्वारा लगाए नाभिक आवेश को कितना कम करते हैं।

आयनन ऊर्जा को इलेक्ट्रॉन वोल्ट (eV) में आयनन विभव कहते हैं।
1 eV = 96.5 किलोजूल मोल⁻¹

द्रव्य की संरचना-I

सैमीय अवस्था में द्वि-धन आयन बनाने के लिए जितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है, वह प्रथम व द्वितीय आयनन ऊर्जाओं के योग के बराबर होती है।

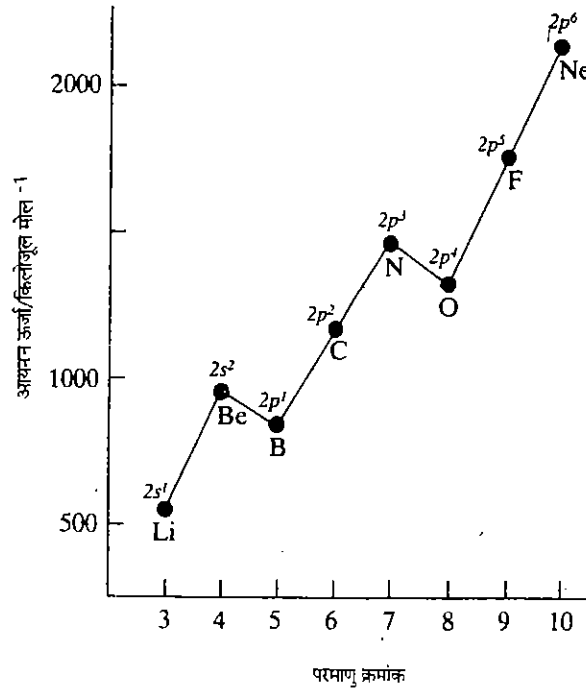
बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन हटाए जा सकते हैं अर्थात् इनमें द्वितीय, तृतीय और उच्चतर आयनन ऊर्जा संभव है।

यह भी देखा गया है कि द्वितीय आयनन ऊर्जा का मान प्रथम आयनन ऊर्जा से अधिक होता है क्योंकि दूसरे आयनन में इलेक्ट्रॉन को धन आवेशित आयन से आकर्षण बल के विपरीत हटाया जाता है। साधारणतः अंकित आयनन ऊर्जा का अर्थ प्रथम आयनन ऊर्जा ही होता है। तालिका 3.3 में कुछ तत्त्वों की आयनन ऊर्जा के मान दिए हैं। जिन मानों में * चिन्ह है, वे द्वितीय आयनन ऊर्जाएँ हैं।

तालिका 3.3 : आयनन ऊर्जा के मान किलोजूल मोल⁻¹ में

H							He
1312							2372
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
520	900 1757*	800	1086	1403	1314	1681	2081
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
495	738 1450*	577	787	1060	1000	1255	1520
K						Br	Kr
418						1142	1350
Rb						I	Xe
403						1007	1170
Cs							Rn
374							1037

पिछले भाग में तालिका 3.2 में हमने पढ़ा कि एक आवर्त के तत्त्वों में प्रभावी नाभिकीय आवेश का मान बाएँ से दाएँ बढ़ता है। हम अनुमान लगा सकते हैं कि इसके अनुसार आयनन ऊर्जा का मान भी बढ़ेगा। परन्तु दूसरे आवर्त के तत्त्वों की प्रथम आयनन ऊर्जाओं की छान-बीन से यह पता लगता है कि ये मान लीथियम से बेरिलियम तक बढ़ते हैं, बोरॉन के लिए मान कम होते हैं, नाइट्रोजन तक फिर बढ़ते हैं, फिर ऑक्सीजन में कम होकर अंत में निऑन तक बढ़ते हैं (चित्र 3.1)। प्रारंभ में यह समझना मुश्किल लगेगा परन्तु आप आयनन ऊर्जा की इलेक्ट्रॉन विन्यास पर निर्भरता का सहसंबंध स्थापित कर सकते हैं, जैसा कि आगे वर्णन करेंगे।



चित्र 3.1 : दूसरे आवर्त के तत्त्वों की आयनन ऊर्जा।

- इलेक्ट्रॉन np कक्षक में ns की अपेक्षा अधिक ऊर्जा स्थिति में रहते हैं। इसलिए np कक्षक के इलेक्ट्रॉन को हटाना ns कक्षक के इलेक्ट्रॉन को हटाने से अधिक आसान होगा। यही कारण है कि बोरॉन की आयनन ऊर्जा बेरिलियम से कम है।

- ii) आधे भरे या पूरे भरे कक्षक, आंशिक भरे हुए कक्षकों की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं। इसीलिए नाइट्रोजन, जिसका कक्षक आधा भरा होता है और ऑक्सीजन से, जिसके कक्षक आंशिक रूप से भरे हैं, अधिक स्थायी हैं।

इसीलिए, ऑक्सीजन के अपेक्षा नाइट्रोजन की आयनन ऊर्जा अधिक है। इसी कारण निऑन की, जिसके कक्षक पूर्ण भरे हैं, आयनन ऊर्जा फ्लूओरीन से, जिसके कक्षक आंशिक रूप से भरे हैं, अधिक हैं।

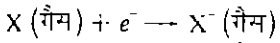
एक वर्ग (group) में जैसे-जैसे परमाणु संख्या बढ़ती जाती है, वैसे-वैसे आयनन ऊर्जा कम होती जाती है। इसका कारण यह है कि जैसे-जैसे ऊर्जा का स्तर बढ़ता है और इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर होने जाते हैं, इलेक्ट्रॉन और नाभिक के मध्य परस्पर आकर्षण कम होता जाता है। इस आधार पर आपको वर्ग-1 के तत्त्वों की आयनन ऊर्जा का, हाइड्रोजन से सीजियम तक, कम होना समझ में आ जाएगा, जैसा कि तालिका 3.3 में दिखाया गया है।

उत्कृष्ट गैसों की आयनन ऊर्जा का अधिक मान, $ns^2 np^6$ विन्यास की अधिकतम स्थिरता की ओर संकेत करता है। हीलियम को छोड़कर जिसमें केवल $1s^2$ विन्यास है, इस विन्यास को उत्कृष्ट गैस विन्यास कहते हैं। आप शीघ्र ही देखेंगे कि आवंध बनाने में उत्कृष्ट गैस विन्यास की प्राप्ति का कितना योगदान है। जब वर्ग-1 के तत्व (हाइड्रोजन को छोड़कर) अपने एकाकी ns^1 संयोजक इलेक्ट्रॉन का त्याग करते हैं तो उनका विन्यास उनके निचले स्तर (पहले) वाली उत्कृष्ट गैस के विन्यास के समान हो जाता है। इसीलिए क्षारीय धातुओं की आयनन ऊर्जा कम है और वह धनायन आसानी से बनाती हैं।

प्रयोगों द्वारा आयनन ऊर्जा को मापा जा सकता है। इकाई 1 के भाग 1.12 में आपने पढ़ा है कि हाइड्रोजन के परमाणु स्पेक्ट्रा से उसकी आयनन ऊर्जा कैसे निकालते हैं।

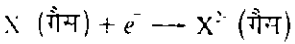
3.2.3 इलेक्ट्रॉन बंधुता

पिछले भाग में हमने आयनन ऊर्जा के बारे में पढ़ा था, जो तत्वों की धनायन बनाने की प्रवृत्ति को बताता है। अब हम अपना ध्यान तत्वों की इलेक्ट्रॉन बंधुता पर करेंगे, जिससे तत्वों के ऋण आवेशित आयन, जिन्हें ऋणायन कहते हैं, बनाने की क्षमता का पता लगता है। एक गैसीय उदासीन परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने में जितनी ऊर्जा का परिवर्तन होता है, उसे उस तत्व की इलेक्ट्रॉन बंधुता कहा जाता है। इसे किलोजूल मोल $^{-1}$ (kJ mol $^{-1}$) के मात्रक में और संकेत E_A द्वारा प्रदर्शित करते हैं। किसी तत्व X के लिए X^- का बनाना निम्नलिखित तरीके से दिखाया जा सकता है:



$$\text{ऊर्जा परिवर्तन} = X \text{ की प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता} = E_A (X)$$

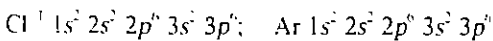
ऊपर बताई गई इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान असल में उस तत्व की प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता है। द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता वह ऊर्जा परिवर्तन है जो X^- आयन से X^{2-} आयन बनाने में होती है।



$$\text{ऊर्जा परिवर्तन} = X^- \text{ की इलेक्ट्रॉन बंधुता} = X \text{ की द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता} = E_A (X^-)$$

हैलोजनों की इलेक्ट्रॉन बंधुता के मान उच्च और ऋणात्मक हैं—यह इस बात का संकेत करता है कि हैलोजन से हैलाइड आयन बनाने में बहुत अधिक ऊर्जा निकलती है। उदाहरण के लिए, क्लोरीन और ब्रोमीन की इलेक्ट्रॉन बंधुता क्रमशः - 348 और - 325 किलोजूल मोल $^{-1}$ है। इसके निम्नलिखित कारण हैं:

- i) हैलोजन परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने से स्थायी उत्कृष्ट गैस विन्यास बनता है। उदाहरण के लिए, क्लोराइड आयन और आर्गन के इलेक्ट्रॉन विन्यास की तुलना कीजिए



- ii) हैलोजन परमाणु के प्रभावी नाभिकीय आवेश का मान उच्च है (तालिका 3.2) इसलिए हैलोजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनों के लिए अधिक आकर्षण होता है। हैलाइड आयनों, खासकर क्लोराइड के सुरक्षितता से बन जाने के कारण ही ये अयस्कों में प्रचुर मात्रा में उपस्थित रहते हैं।

ऑक्साइड और सल्फाइड आयनों का बनना रोचक है क्योंकि उनकी ऊर्जा, प्रथम इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर, उत्पन्न होती है यानि कि प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता ऋणात्मक है। लेकिन, द्वितीय

	2s	2p		
N	<u>1↓</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
O	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
F	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	<u>1</u>
Ne	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>	<u>1↓</u>

एक तत्व की कम आयनन ऊर्जा इस बात का संकेत है कि वह धनायन आसानी से बना सकता है।

तत्वों की आयनन ऊर्जा के मान उनके इलेक्ट्रॉन विन्यास निश्चित करने में सहायक होते हैं।

अभिक्रियाएं जिनमें ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है, वे ऊष्माशोषी अभिक्रियाएं तथा जिनमें ऊर्जा निकलती है, वे ऊष्माक्षेपी अभिक्रियाएं कहलाती हैं। चूंकि इलेक्ट्रॉनों को परमाणु में से निकालने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अतः I हमेशा धनात्मक होता है। परन्तु परमाणु में इलेक्ट्रॉन का योग ऊर्जाक्षी अथवा ऊर्जामुक्तक, दोनों हो सकता है। अतः E_A धनात्मक या ऋणात्मक, दोनों हो सकता है।

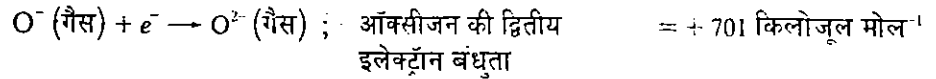
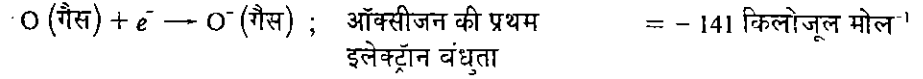
द्वय की संरचना-I

इलेक्ट्रॉन बंधुता मान से किसी तत्व की ऋणायन बनाने की क्षमता का पता लगता है। तत्त्वों की इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान बॉर्न-हावर चक्र द्वारा पता किया जाता है।

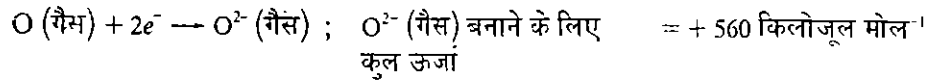
इलेक्ट्रॉन बंधुता धनात्मक है अर्थात् द्वितीय इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करने के लिए ऊर्जा का अवशोषण होता है। यह इस बात से स्पष्ट है कि जब O^- (गैस) या S^- (गैस) में इलेक्ट्रॉन जोड़ा जाता है तो समान आवेशों के प्रतिकर्षण बलों को पराभूत (overcome) करने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होगी।

	O	S
प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता/किलोजूल मोल ⁻¹	- 141	- 200
द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता/किलोजूल मोल ⁻¹	+ 701	+ 565

ऑक्सीजन परमाणु से O^{2-} (गैस) आयन बनने के लिए कितनी ऊर्जा चाहिए, यह निम्नलिखित गणना द्वारा पता लगाया जा सकता है:



दोनों का योग,



इसी तरह $S \text{ (गैस)} + 2e^- \rightarrow S^{2-} \text{ (गैस)}$ के लिए कुल ऊर्जा $(- 200 + 565) = + 365$ किलोजूल मोल⁻¹ की आवश्यकता होती है। इन मानों से पता चलता है कि अभिक्रिया $O \text{ (गैस)} + 2e^- \rightarrow O^{2-} \text{ (गैस)}$ या $S \text{ (गैस)} + 2e^- \rightarrow S^{2-} \text{ (गैस)}$ ऊर्जा की दृष्टि से प्रतिकूल है। फिर भी, बहुत से धातु ऑक्साइड और सल्फाइड के रूप में प्रकृत में पाए जाते हैं। हम इनकी व्याख्या भाग 3.3.3 में करेंगे।

बोध प्रश्न 2

कार्बन को इलेक्ट्रॉन बंधुता $- 122$ किलोजूल मोल⁻¹ है, जबकि नाइट्रोजन की $+ 9$ किलोजूल मोल⁻¹ है। समझाइए।

3.2.4 विद्युत ऋणात्मकता

आयनन ऊर्जा और इलेक्ट्रॉन बंधुता के आधार पर किसी परमाणु की इलेक्ट्रॉन त्यागने या ग्रहण करने की प्रवृत्ति को व्यक्त करना व्यावहारिक तौर पर मुश्किल होता है। इस कठिनाई को दूर करने के लिए लाइनस पॉलिंग (Linus Pauling) और रॉबर्ट मल्लिकेन (Robert Mulliken) ने आबंधित परमाणुओं में आबंधक इलेक्ट्रॉनों के आकर्षण के लिए विद्युत ऋणात्मकता की धारणा के आधार पर आनुभाषिक व्यंजकों (empirical expression) का विकास किया।

एक रासायनिक आबंध में आबंधक इलेक्ट्रॉनों के लिए किसी परमाणु के आकर्षण को उसकी विद्युत ऋणात्मकता कहते हैं। यह एक परमाणु की उस प्रवृत्ति की माप है, जिसके कारण वह परमाणु उन इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है, जो उसे दूसरे परमाणु से बांधे हैं। दो परमाणु वाले एक अणु में यदि एक परमाणु दूसरे परमाणु की अपेक्षा सहभाजी इलेक्ट्रॉनों को अधिक आकर्षित करता है तो उसे अधिक ऋण विद्युती कहेंगे। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन फ्लूओराइड के अणु में हाइड्रोजन की अपेक्षा फ्लूओरीन अधिक ऋण विद्युती है इसलिए सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्म फ्लूओरीन की ओर अधिक आकर्षित रहेगा। समान परमाणुओं से बने अणुओं जैसे H_2 , F_2 , आदि में दोनों परमाणु सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्मों को समान रूप से आकर्षित करेंगे क्योंकि दोनों परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता में कोई अंतर नहीं है।

विद्युत ऋणात्मकता के लिए कई मापक्रम हैं, जैसे पॉलिंग मापक्रम (Pauling Scale) आल्लैड और रोचो (Allred and Rochow) मापक्रम आदि। कुछ तत्त्वों की विद्युत ऋणात्मकता के मान तालिका 3.4 में पॉलिंग मापक्रम के अनुसार दिए गए हैं। इसे चिन्ह x (काई) द्वारा दर्शाते हैं और केवल अंक में व्यक्त करते हैं।

विद्युत ऋणात्मकता सीधी न मापी जाने वाली राशि है, लेकिन यह एक धारणा है जिसे रासायनशास्त्री बहुतया अंतर्जातमक आधार पर प्रयोग में लाते हैं।

तालिका 3.4 : पॉलिंग मापक्रम पर तत्त्वों की विद्युत ऋणात्मकता

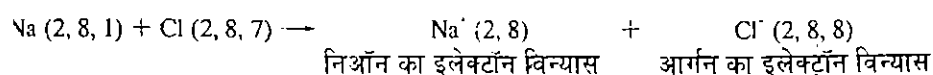
H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.8
Rb	Sr					I
0.8	1.0					2.5
Cs	Ba					
0.7	0.9					

तालिका 3.4 से आपको पता लगेगा कि विद्युत ऋणात्मकता आवर्त सारणी में किसी आवर्त में बाएं से दाएं बढ़ती है और किसी वर्ग में ऊपर से नीचे कम होती है। आपको यह भी पता लगेगा कि क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं (alkali and alkaline earth metals) की अपेक्षा ऑक्सीजन समूह के तत्त्वों और हैलोजनों की विद्युत ऋणात्मकता अधिक होती है। सीजियम न्यूनतम ऋण विद्युती तत्त्व है और फ्लूओरीन अधिकतम ऋण विद्युती है।

अणुओं के कुछ गुण जैसे आबंधों के आयनिक गुण, द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment), आबंध वियोजन ऊर्जा (bond dissociation energy), सहसंयोजक त्रिज्या इत्यादि के आकलन के लिए विद्युत ऋणात्मकता अत्यन्त सहायक है। अब हम परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता के मानों के आधार पर वैद्युत संयोजी और सहसंयोजी आबंधों के बारे में बताएंगे।

3.3 वैद्युत संयोजी या आयनी आबंध

अब हम आपको आयनी आबंध बनने की मूल धारणाओं के बारे में बताएंगे। कॉसेल ने सर्वप्रथम बताया कि इलेक्ट्रॉन के ग्रहण करने या त्याग करने से आयन बनते हैं और यह तभी स्थायी होंगे, यदि उत्कृष्ट गैस का विन्यास $ns^2 np^6$ प्राप्त कर लेंगे। सोडियम और क्लोरीन के बीच अभिक्रिया में सोडियम आयन और क्लोराइड आयन बनते हैं, जो परस्पर स्थिर-वैद्युत (electrostatic) आकर्षण द्वारा जुड़े रहते हैं। इस क्रिया में एक मोल इलेक्ट्रॉन, एक मोल सोडियम परमाणु से, एक मोल क्लोरीन परमाणु पर स्थानांतरित होते हैं। इसके फलस्वरूप जो Na^+ और Cl^- आयन बनते हैं, उनमें स्थायी उत्कृष्ट गैस विन्यास होता है:



गैटेशियम क्लोराइड, मैग्नीशियम ऑक्साइड, कैल्सियम फ्लूओराइड और सीजियम क्लोराइड आदि यौगिक भी इसी तरह बनते हैं। इन सबमें ऋण और धन आयन एक-दूसरे से स्थिर-वैद्युत आकर्षण द्वारा बंधे रहते हैं, जिसे आयनी आबंध कहते हैं।

भाग 3.2.2 और 3.2.3 को पढ़ने से आपको पता लगा होगा कि क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं, जिनकी आयनन ऊर्जा के मान कम होते हैं, हैलोजनों से संयोग कर सकते हैं जिनकी इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है। यहाँ तक कि धातुओं के सल्फाइडों और ऑक्साइडों में भी आयनी गुण होता है, जबकि सल्फर और ऑक्सीजन की द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान धनात्मक है। ऑक्साइड और सल्फाइड की जालक ऊर्जा (lattice energy) के अधिक मान, इनके आयनी यौगिक बनाने में सहायक होते हैं। आप इसके बारे में भाग 3.3.3 में पढ़ेंगे।

वैद्युत ऋणात्मकता के मानों के आधार पर यह देखा गया है कि यदि दो तत्त्वों की विद्युत ऋणात्मकता के मान में 1.7 से अधिक अंतर होगा ($\Delta x > 1.7$) तो वह दोनों तत्व मिलकर अधिकतर आयनिक गुण वाले यौगिक बनाएंगे। यदि $\Delta x < 1.7$ हो तो अणु में अधिकतर सहसंयोजक गुण होंगे। कुछ आयनी यौगिकों के लिए विद्युत ऋणात्मकता के मानों का अंतर नीचे दिया गया है:

$$\chi (NaCl) = \chi (Cl) - \chi (Na) = 3.0 - 0.9 = 2.1$$

धातु की निम्न आयनन ऊर्जा तथा अधातु की ऋण इलेक्ट्रॉन बंधुता, आयनी आबंध बनाने में सहायता करते हैं।

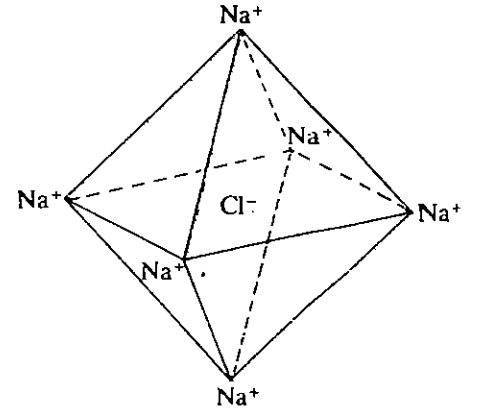
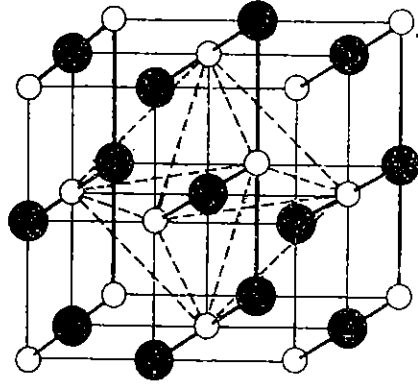
आयनी आबंधन में एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों का पूर्ण तरह से स्थानांतरण होता है।

$$\Delta (\text{CsCl}) = \chi (\text{Cl}) - \chi (\text{Cs}) = 3.0 - 0.7 = 2.3$$

$$\Delta (\text{KBr}) = \chi (\text{Br}) - \chi (\text{K}) = 2.8 - 0.8 = 2.0$$

आयनी पदार्थ ठोस या द्रव्य अवस्था में आवेशित कणों के रूप में होते हैं। ये आवेशित कण एक त्रिविम क्रिस्टल जालक (three dimensional crystal lattice) बनाते हैं, जैसा कि सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल, चित्र 3.2क में दिखाया गया है। एकस-किरण विश्लेषण में सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल में Na^+ और Cl^- आयनों की उपस्थिति साबित हो चुकी है। एक आयनी क्रिस्टल जालक में एक आयन बहुत सारे विपरीत आवेशित आयनों द्वारा आकर्षित होता है, परन्तु कोई भी आयन किसी दूसरे विशिष्ट आयन के साथ युग्म नहीं बनाता है। सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल में प्रत्येक Cl^- आयन अष्टफलकीय रूप में Na^+ आयनों द्वारा घिरा हुआ रहता है और इसी तरह Na^+ आयन Cl^- आयनों द्वारा घिरा रहता है (देखिए चित्र 3.2ख)। यहाँ यह बताना आवश्यक है कि सोडियम क्लोराइड का अणु NaCl के रूप में नहीं होता है। एक आयनी पदार्थ का सूत्र उसके विभिन्न आयनों का न्यूनतम अनुपात है और यह परस्पर संवर्धित आयनों के आवेशों में निष्कला जा सकता है। इसलिए सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल में विद्युतीय उदासीनता नहीं होगी जब Na^+ और Cl^- 1 : 1 के अनुपात में उपस्थित हों।

अष्टफलकीय आकृति में 8 फलक और 6 कोने होते हैं। प्रत्येक फलक समबाहु त्रिभुज है।



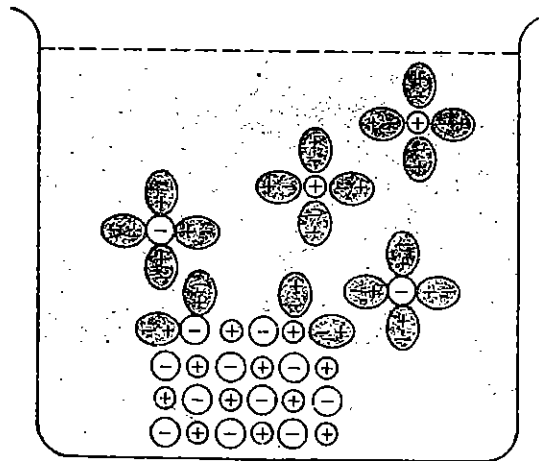
छह Na^+ आयन एक Cl^- आयन के चारों ओर या छह Cl^- आयन एक Na^+ आयन के चारों ओर हों तो यह एक अष्टफलकीय आकृति बनाते हैं क्योंकि इसमें समान आवेशों के मध्य न्यूनतम प्रतिकर्षण होता है।

चित्र 3.2 : (क) सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल में Na^+ (O) और Cl^- (●) के आयनों की व्यवस्था। ध्यान दीजिए कि केंद्रीय Cl^- आयन छह Na^+ आयनों द्वारा घिरा है, जैसा कि लाल रेखाओं द्वारा अंकित किया गया है; (ख) अष्टफलकीय आकृति में छह Na^+ आयनों ने एक Cl^- आयन को घेरे है।

अब हम आगे आयनी यौगिकों के कुछ गुणों के बारे में बताएंगे।

3.3.1 आयनी यौगिकों के गुण

आयनी यौगिक गलित अवस्था में या विलयन के रूप में विद्युत के चालक होते हैं, परन्तु ठोस अवस्था में अधिकतर कचालक होते हैं क्योंकि इस अवस्था में आयनों की चालकता बहुत कम होती है। आयनों का इलेक्ट्रोड की ओर प्रवाहित होना ही इनकी विद्युत चालक क्षमता को समझता है। आयनी यौगिक जल जैसे विलायक में विलेय है।



चित्र 3.3 : एक आयनी क्रिस्टल की जल में घुलने की प्रक्रिया; ⊕ और ⊖ क्रिस्टल के आयनों तथा + - जल को संकेत करते हैं। घिरा हुआ क्षेत्र अविलेय ठोस को दर्शाता है।

चित्र 3.3 में हम देखते हैं कि एक आयनी यौगिक के धन और ऋण आयन जल के अणुओं द्वारा इस प्रकार घिरे हैं कि जल अणुओं का ऋण सिरा ऑक्सीजन, धनायन की ओर और धन सिरा हाइड्रोजन, ऋणायन की ओर रहता है। इस तरह के विलायक और विलेय के मध्य पारस्परिक क्रिया, आयन-द्विध्रुव पारस्परिक क्रिया कहलाती है और यह ऋणायन और धनायन के मध्य के आकर्षण बल को कम करती है। जल जैसे विलायकों को ध्रुवी विलायक कहते हैं।

चित्र 3.2 क में आपने देखा कि प्रत्येक आयन विपरीत आवेश वाले आयनों से घिरा रहता है। आयनी यौगिकों में आयनों के मध्य प्रबल स्थिर-वैद्युत बल पाए जाते हैं, इसीलिए इन बलों को तोड़ने के लिए काफी ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है। अतः इन यौगिकों के गलनांक और स्वथनांक का मान अधिक होता है। आयनी क्रिस्टल जालक में जो स्थायित्व होता है वह स्थिर-वैद्युत बल के कारण होता है, जिसे हम अधिकतर जालक ऊर्जा के रूप में व्यक्त करते हैं। इस बारे में, आयनी यौगिकों की त्रिज्या को पढ़ने के बाद, भाग 3.3.3 में पढ़ेंगे।

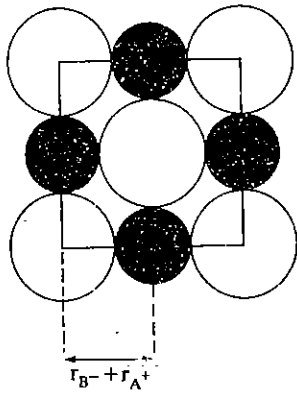
आइए देखें, क्या आप नीचे लिखे बोध प्रश्न हल कर सकते हैं?

बोध प्रश्न 3

सोडियम क्लोराइड बेन्ज़ीन में अधिक विलेय नहीं है। इससे आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं?

3.3.2 आयनिक त्रिज्या

एक क्रिस्टल जालक में आयनों की ज्यामिति व्यवस्था मुख्यतः ऋणायन और धनायन के आकारों पर निर्भर करती है। आयनों के आकारों को सैद्धांतिक रूप में आयनिक त्रिज्या से व्यक्त किया जाता है। क्वांटम यांत्रिकी के नियमों के अनुसार, आयन या परमाणु को एक नियत आकार नहीं देया जा सकता है। फिर भी, क्रिस्टल की बनावट समझाने के लिए ऋणायनों और धनायनों को गोलाकार, असंपीड्य (incompressible) और निश्चित सतह का मान लिया जाता है। इसलिए आयन की त्रिज्या इस तरह के गोलाकार आवेश की त्रिज्या ही होती है (चित्र 3.4)।



चित्र 3.4 : ठोस गोलाकार रचना, धनायन और ऋणायन की त्रिज्याएँ।

एक्स-किरण विवर्तन (X-ray diffraction) द्वारा बहुत से आयनिक क्रिस्टलों की जांच की गई और उनकी अंतराआयनी दूरी मापी गई। एक AB आयनिक यौगिक के लिए अंतराआयनी दूरी, d_{AB} , उनके आयनिक त्रिज्याओं के योग ($r_{A^+} + r_{B^-}$) के बराबर होती है।

$$d_{AB} = r_{A^+} + r_{B^-} \quad \dots (3.2)$$

मान इलेक्ट्रॉन विन्यास वाले आयनों के युग्म को समइलेक्ट्रॉनिक युग्म कहते हैं जैसे NaF, KCl। योगों द्वारा यह पता लगता है कि इन समइलेक्ट्रॉनिक आयनों की बाह्यतम ऊर्जा स्तर में पाए जाने वाले इलेक्ट्रॉनों पर प्रभावी नाभिकीय आवेशों और त्रिज्याओं में उल्टा संबंध होता है।

मान लीजिए यदि आयन A^+ और B^- समइलेक्ट्रॉनिक हैं तो

$$\frac{r_{B^-}}{r_{A^+}} = \frac{Z_{A^+}^*}{Z_{B^-}^*} \quad \dots (3.3)$$

यहाँ Z_+^* और Z_-^* प्रभावी नाभिकीय आवेशों के मान हैं, जो धनायन और ऋणायन के बाह्यतम ऊर्जा स्तर में पाए जाने वाले इलेक्ट्रॉन द्वारा अनुभव किए जाते हैं और r_{A^+} और r_{B^-} धनायन तथा ऋणायन की त्रिज्याओं के मान हैं।

उपर्युक्त समीकरण पॉलिंग द्वारा विभिन्न आयनों की त्रिज्या नापने के लिए प्रयोग में लायी गयी थी। कुछ आयनिक त्रिज्याओं के मानों को तालिका 3.5 में दिया गया है। आपकी सुविधा के लिए समइलेक्ट्रॉनिक आयन एक जगह लिखे हुए हैं।

तालिका 3.5 : आयनिक त्रिज्याओं के मान

आयन में इलेक्ट्रॉनों की संख्या	ऋणायनिक त्रिज्याएँ (पीकोमीटर)	धनायनिक त्रिज्याएँ (पीकोमीटर)
2	H 208	Li ⁺ 60 Be ²⁺ 31
10	F ⁻ 136 O ²⁻ 140	Na ⁺ 95 Mg ²⁺ 65 Al ³⁺ 50
18	Cl ⁻ 181 S ²⁻ 184	K ⁺ 133 Ca ²⁺ 99
36	Br 195	Rb ⁺ 148
54	I 216	Cs ⁺ 169

समइलेक्ट्रॉनिक आयनों में अधिकतम आवेश वाले ऋणायन की त्रिज्या सबसे अधिक है, परन्तु अधिकतम आवेश वाले धनायन की त्रिज्या न्यूनतम है। इस तरह $r_{O^{2-}} > r_{F^-} > r_{Na^+} > r_{Mg^{2+}} > r_{Al^{3+}}$ समइलेक्ट्रॉनिक आयनों में इस प्रवृत्ति के दो कारण हैं:

- 1) संयोजकता इलेक्ट्रॉनों पर प्रभावी नाभिकीय आवेश ऋणायन की अपेक्षा, धनायन पर अधिक होता है। इस कारण धनायन, ऋणायन से आकार में छोटा होता है।
- 2) एक अत्यधिक आवेश-युक्त ऋणायन में उसके बड़े आकार के कारण अंतराइलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण कम हो जाता है।

ऋणात्मक और धनात्मक त्रिज्याओं के अनुपात का पता लगाना क्रिस्टल की ज्यामिति के लिए आवश्यक है। ज्यामिति के नियमों और एक्स-किरण विवर्तन के प्रयोगों के आधार पर त्रिज्याओं के अनुपात, उपसहसंयोजी संख्या और क्रिस्टल आकृति के संबंधों को तालिका 3.6 में दिया गया है। r_{A^+} और r_{B^-} क्रमशः धनायन और ऋणायन त्रिज्या को संबोधित करते हैं।

एक विशेष आयन को विपरीत आवेश वाले अधिक से अधिक जितने आयन घेरे रहते हैं, उनकी संख्या को उपसहसंयोजी संख्या कहते हैं। चित्र 3.2 में आप देख सकते हैं कि प्रत्येक Cl⁻ आयन छह Na⁺ आयनों द्वारा और प्रत्येक Na⁺ आयन छह Cl⁻ आयनों द्वारा अष्टफलकीय रूप में घिरा हुआ है। इसका अर्थ है कि इसकी उपसहसंयोजी संख्या छह है।

तालिका 3.6 : त्रिज्या अनुपात और क्रिस्टल ज्यामिति

उपसहसंयोजी संख्या	आकृति	त्रिज्या अनुपात के सीमांत मान (r_{A^+}/r_{B^-})	उदाहरण
3	त्रिकोणीय	0.155 – 0.225	BN
4	चतुष्फलकीय	0.225 – 0.414	ZnS
6	अष्टफलकीय	0.414 – 0.732	NaCl
8	घनीय	0.732 – 1.000	CsCl

त्रिकोणीय आकृति को त्रिभुजीय आकृति भी कहते हैं।

NaCl और CsCl की ज्यामिति में अंतर Na⁺ की अपेक्षा Cs⁺ का बड़ा आकार की वजह से है।

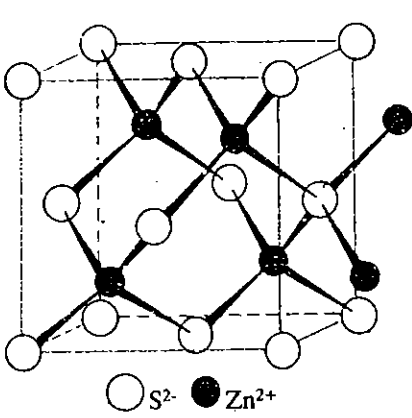
आइए, अब देखें कि क्या तालिका 3.5 और 3.6 का इस्तेमाल करने पर भी एक जैसे निष्कर्ष प्राप्त होते हैं।

$$r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ पीकोमीटर}; r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ पीकोमीटर}$$

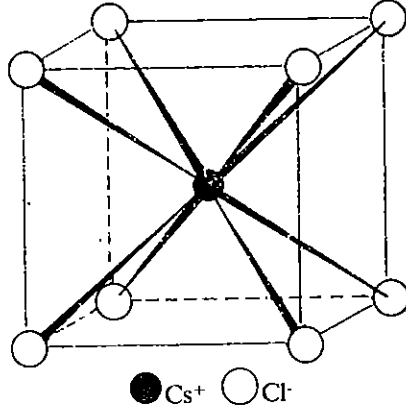
$$r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 95/181 = 0.525.$$

इसलिए NaCl क्रिस्टल में प्रत्येक आयन छह विपरीत आवेश के आयनों द्वारा एक अष्टफलकीय रूप में घिरा रहता है; जैसा कि तालिका 3.6 में दिखाया गया है।

चतुष्फलकीय और घनीय बनावट स्पष्ट करने के लिए ZnS और CsCl की क्रिस्टल संरचना क्रमशः चित्र 3.5 और 3.6 में दिखाई गई है।



चित्र 3.5 : चतुष्फलकीय संरचना; जिंक सल्फाइड (जिंक ब्लेंड)



चित्र 3.6 : घनीय संरचना; सीज़ियम क्लोराइड

केवल त्रिज्या अनुपात को ही क्रिस्टल की आकृति का पता करने के लिए अधिक प्रधानता नहीं दी जाती क्योंकि दूसरे प्रभाव जैसे जालक ऊर्जा और दबाव, भी आकृति निर्धारण में काफी सहायक होते हैं।

3.3.3 जालक ऊर्जा

पिछले भाग में आपने देखा कि एक आयनिक क्रिस्टल में किस तरह से ज्यामितीय आकृति, त्रिज्या अनुपात पर निर्भर होती है। अब हम, इस भाग में, अपना ध्यान जालक ऊर्जा की ओर केंद्रित करेंगे जो जालक के निर्माण और उसकी स्थिरता के लिए एक आवश्यक कारण है।

तालिका 3.3 में मैग्नीशियम की पहली और दूसरी आयतन ऊर्जा क्रमशः 738 और 1450 किलोजूल मोल⁻¹ दी गई है। इन दो मानों का योग 2188 किलोजूल मोल⁻¹ है, जोकि Mg²⁺ आयन बनने के लिए आवश्यक है। भाग 3.2.3 में गणना की गई है कि O²⁻ आयन के बनने में 560 किलोजूल मोल⁻¹ ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसलिए Mg²⁺ आयन और O²⁻ आयन, दोनों के बनने में ऊर्जा की आवश्यकता होती है। फिर भी, ठोस MgO बनता है। इसमें सबसे मुख्य बात यह है कि MgO की जालक संरचना बनने से जो ऊर्जा निकलती है (जिसे जालक ऊर्जा कहते हैं) वह उस ऊर्जा से अधिक होती है जो Mg²⁺ आयन और O²⁻ आयन बनने के लिए चाहिए। एक त्रिविम जालक में धन और ऋण आयन एक के बाद एक व्यवस्थित रहते हैं, जिससे प्रबल स्थिर-वैद्युत आकर्षण बना रहता है, यही जालक की स्थायी संरचना का कारण होता है।

क्रिस्टल की जालक ऊर्जा को परिभाषित करने से पहले किसी अभिक्रिया में पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन के महत्व को जानना अति आवश्यक है। किसी अभिक्रिया में स्थिर दबाव पर ऊष्मा परिवर्तन को पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन (enthalpy change) कहते हैं और इसे ΔH चिन्ह द्वारा अंकित करते हैं। इसका मात्रक किलोजूल मोल⁻¹ है। जैसा कि आप जानते हैं, ऊष्माक्षेपी (exothermic) अभिक्रियाओं में ऊष्मा निकलती है और ΔH ऋणात्मक होता है। ऊष्माशोषी (endothermic) अभिक्रियाओं में ऊष्मा शोषित होती है और ΔH धनात्मक होता है। आपको याद होगा कि एक अभिक्रिया तभी संभव होती है जब मुक्त ऊष्मा (free energy) परिवर्तन, ΔG , का मान ऋणात्मक हो। पूर्ण ऊष्मा

संयोजकता का आबंध सिद्धांत

एक चतुष्फलकीय संरचना के चार फलक और चार कोने होते हैं। प्रत्येक फलक एक समभुजीय त्रिभुज है।

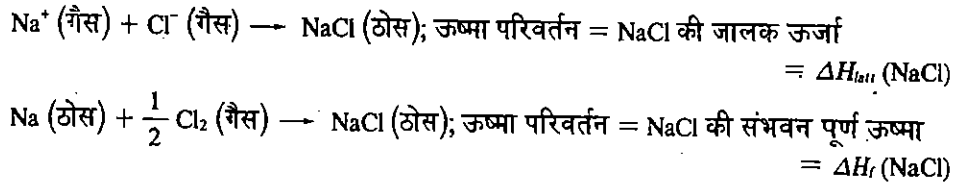
एक आयनिक क्रिस्टल के बनने के लिए उसकी जालक ऊर्जा और संभव पूर्ण ऊष्मा का मान ऋणात्मक होना चाहिए।

परिवर्तन, ΔH , और एन्ट्रॉपी परिवर्तन, ΔS , के मानों से निम्नलिखित समीकरण द्वारा ΔG का मान निकाला जा सकता है:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

इस व्यंजक में T तापमान है। जिन अभिक्रियाओं की इस इकाई में चर्चा की जा रही है, उसमें यह माना गया है कि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया संभव है क्योंकि इन अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी परिवर्तन नहीं के बराबर होता है।

एक मोल गैसीय आयनों से एक मोल आयनिक यौगिक ठोस अवस्था में बनने में जो ऊर्जा निकलती है, उसे जालक ऊर्जा (ΔH_{lat}) कहते हैं। याद रखिए कि जालक ऊर्जा, संभवन पूर्ण ऊष्मा (enthalpy of formation; ΔH_f) से भिन्न है क्योंकि ΔH_f उस ऊर्जा को संकेत करता है, जो ठोस अवस्था में आयनी यौगिक के अपने तत्वों से बनने पर निकलती है। NaCl की संभवन पूर्ण ऊष्मा और जालक ऊर्जा उन अभिक्रियाओं के साथ-साथ होने वाला ऊष्मा परिवर्तन है, जिसे निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं:



स्थायी क्रिस्टल जैसे NaCl, CsCl आदि में ΔH_f और ΔH_{lat} के मान ऋणात्मक होते हैं। अब हम जालक ऊर्जा की गणना के तरीकों के बारे में पढ़ेंगे।

जालक ऊर्जा की गणना

किसी क्रिस्टल की जालक ऊर्जा के मान को गणना करने के दो मुख्य तरीके हैं: स्थिर-वैद्युत मॉडल (electrostatic model) और बॉर्न-हाबर चक्र (Born-Haber cycle)। स्थिर-वैद्युत मॉडल एक सैद्धांतिक तरीका है और यह इस मान्यता पर आधारित है कि क्रिस्टल में आबंध पूरी तरह आयनी होते हैं। स्थिर-वैद्युत मॉडल के आधार पर समीकरण 3.4 प्राप्त किया जा सकता है।

$$\text{जालक ऊर्जा} = \frac{-1.389 \times 10^{-4} AZ^+Z^-}{a} \left(\frac{n-1}{n} \right) \text{ किलोजूल मोल}^{-1} \quad \dots (3.4)$$

इस समीकरण में A और n को क्रमशः मैडेलुंग स्थिरांक (Madelung constant) और बॉर्न स्थिरांक (Born constant) कहते हैं और प्रत्येक क्रिस्टल आकृति के लिए इनके मान उपलब्ध हैं। इसमें a , Z^+ , Z^- किसी यौगिक के अभिलक्षणिक गुण हैं, a = अंतरानाभिक दूरी है जो आयनिक त्रिज्याओं के योग के बराबर है। Z^+ और Z^- धनात्मक पूर्णांक हैं, जो आयन पर धन और ऋण आवेश बताते हैं। उदाहरण के लिए NaCl क्रिस्टल में $Z^+ = Z^- = 1$ और CaF_2 क्रिस्टल में $Z^+ = 2$ और $Z^- = 1$ है। अब हम NaCl क्रिस्टल की जालक ऊर्जा के मान की गणना समीकरण 3.4 के द्वारा करेंगे। NaCl के क्रिस्टल में A , a और n के मान नीचे दिए गए हैं:

$$a = 276 \text{ पीकोमीटर}; A = 1.748; n = 9.1$$

$$\begin{aligned} \text{NaCl की जालक ऊर्जा} &= \frac{-1.389 \times 10^{-4} \times 1.748 \times 1^2 \times 8.1}{276 \times 10^{-12} \times 9.1} \\ &= -783 \text{ किलोजूल मोल}^{-1} \end{aligned}$$

दूसरा तरीका बॉर्न-हाबर चक्र है, जोकि ऊष्मरासायनिक तरीका है और यह हैस (Hess) के ऊष्मा सकलन नियम पर आधारित है। इसके अनुसार किसी भी रासायनिक परिवर्तन में चाहे वह एक पद में हो या अनेक पदों में, ऊष्मा परिवर्तन समान होता है। तालिका 3.7 में NaCl क्रिस्टल का बनना दो तरीकों से बताया गया है। पहले में 5 पदों द्वारा (i) से (v) और दूसरा ठोस सोडियम और गैसीय क्लोरीन के मध्य, पद (vi) द्वारा। हैस के नियम के अनुसार, ऊष्मा परिवर्तन दोनों में एक ही होना चाहिए यानि कि (i) से (v) पदों के बीच कुल ऊष्मा परिवर्तन पद (vi) के ऊष्मा परिवर्तन के बराबर होगा। अब हम NaCl की जालक ऊर्जा की, तालिका 3.7 के मानों का उपयोग करते हुए, गणना करेंगे।

अभिक्रिया का नाम	अभिक्रिया	ऊष्मा परिवर्तन		
		नाम	संकेत	$\frac{\Delta H}{\text{किलोजूल मोल}^{-1}}$
i) ठोस सोडियम का ऊर्ध्वपातन (sublimation)	$\text{Na (ठोस)} \rightarrow \text{Na (गैस)}$	उर्ध्वपातन ऊष्मा (Heat of sublimation)	ΔH_s	+ 108
ii) गैस अवस्था से सोडियम आयन का बनना	$\text{Na (गैस)} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{गैस}) + e^-$	सोडियम की आयनन ऊर्जा	$I (\text{Na})$	+ 495
iii) क्लोरीन का वियोजन (dissociation)	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{गैस}) \rightarrow \text{Cl (गैस)}$	वियोजन ऊष्मा (Heat of dissociation)	$\frac{1}{2} \Delta H_d$ (क्लोरीन के आधे मोल अणुओं से एक मोल परमाणु बनते हैं)	$(\frac{1}{2} \times 242) = + 121$
iv) गैस अवस्था में क्लोराइड आयन का बनना	$\text{Cl (गैस)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^- (\text{गैस})$	क्लोरीन की इलेक्ट्रॉन बंधुता	$E_A (\text{Cl})$	- 348
v) गैस आयनों से ठोस सोडियम क्लोराइड का बनना	$\text{Na}^+ (\text{गैस}) + \text{Cl}^- (\text{गैस}) \rightarrow \text{NaCl (ठोस)}$	सोडियम क्लोराइड की जालक ऊर्जा	ΔH_{latt}	गणना करनी है
vi) तत्त्वों से ठोस सोडियम क्लोराइड का बनना (i) + (ii) + (iii) + (iv) + (v)	$\text{Na (ठोस)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{गैस}) \rightarrow \text{NaCl (ठोस)}$	सोडियम क्लोराइड की संभवतः पूर्ण ऊष्मा	ΔH_f	- 411

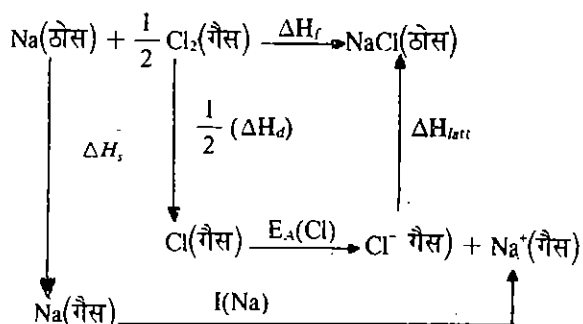
$$\Delta H_f = \Delta H_s + I (\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_d + E_A (\text{Cl}) + \Delta H_{latt}$$

$$\Delta H_{latt} = \Delta H_f - [\Delta H_s + I (\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_d + E_A (\text{Cl})]$$

$$= - 411 - (108 + 495 + 121 - 348) \text{ किलोजूल मोल}^{-1}$$

$$= - 787 \text{ किलोजूल मोल}^{-1}$$

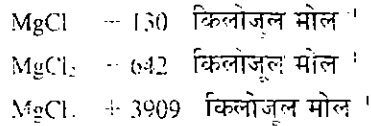
ऊपर की तालिका को अधिकतर निम्नलिखित चक्र रूप में लिखते हैं:



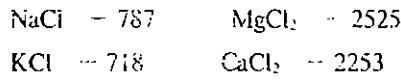
चित्र 3.7 : सोडियम क्लोराइड के लिए बॉर्न-हाबर चक्र।

आपने देखा कि दोनों ही तरीकों से जालक ऊर्जा के मान की गणना करीब-करीब समान आती है। यदि स्थिर-वैद्युत मॉडल में कुछ सुधार किया जाए तो यह मान और भी समान हो सकता है। दोनों तरीकों से निकाले गए मानों में कुछ अंतर आने का कारण यह है कि क्रिस्टल में आबंध पूर्णतः आयनी नहीं होते हैं, वरन् इसमें कुछ सहसंयोजी गुण भी विद्यमान हैं। इसलिए स्थिर-वैद्युत मॉडल से गणना करने पर क्यूपरस ब्रोमाइड का मान $- 882$ किलोजूल मोल⁻¹ आता है, जबकि बॉर्न-हाबर चक्र में $- 956$ किलोजूल मोल⁻¹ आता है। इन मानों में अंतर इसके कम आयनिक गुण की ओर संकेत करता है।

जालक ऊर्जा की गणना से यौगिकों के स्थायित्व और रसमयीकरणमिति या स्टॉइकियोमीट्री (stoichiometry) का पता लगता है। कल्पना कीजिए कि हमें मैग्नीशियम क्लोराइड का स्टॉइकियोमीट्रीक सूत्र पता करना है। इसके लिए तीन सूत्र लिखे जा सकते हैं: $MgCl$, $MgCl_2$ और $MgCl_3$ । उसके प्रत्येक सूत्र की जालक ऊर्जा की गणना समीकरण 3.4 द्वारा की जाती है। हम प्रत्येक सूत्र के लिए जालक ऊर्जा के मानों का बॉर्न-हाबर चक्र में अलग-अलग प्रयोग करने हैं और मैग्नीशियम क्लोराइड की संभवतः पूर्ण ऊष्मा की गणना करते हैं। जिस सूत्र की संभवतः पूर्ण ऊष्मा मान अधिकतम ऋणात्मक होता है, उस सूत्र को तीनों स्टॉइकियोमीट्रीक सूत्रों में से चुन लिया जाता है। इस तरह, मैग्नीशियम क्लोराइड के विभिन्न सूत्रों में $MgCl_2$ को लिया जाएगा, क्योंकि इसकी संभवतः पूर्ण ऊष्मा का मान सबसे अधिक ऋणात्मक है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



आयनी ठोसों की विलेयता को तय करने में जालक ऊर्जा के मानों की प्रमुख भूमिका रहती है। अधिक जालक ऊर्जा के मानों का अर्थ है, क्रिस्टल जालक को तोड़ने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता। इसलिए क्षारीय धातुओं के क्लोराइडों, क्षारीय मृदा धातुओं के क्लोराइडों की अपेक्षा अधिक विलेय हैं क्योंकि क्षारीय मृदा धातु क्लोराइडों की जालक ऊर्जा का मान (किलोजूल मोल⁻¹ मात्रक में) अधिक है।



बोध प्रश्न 4

BaCl₂ बनाने के लिए बॉर्न-हाबर चक्र लिखिए।

3.4 सहसंयोजी आबंध

पहले भाग में हमने आयनी आबंध के बारे में पढ़ा, जो एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर इलेक्ट्रॉनों के पूर्ण रूप से स्थानांतरित होने से बनता है। लूइस ने दूसरे प्रकार के आबंध, जिसे सहसंयोजी आबंध कहते हैं, के बारे में सुझाया। इस आबंध में भाग लेने वाले परमाणुओं के बीच एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होता है। साथ ही यह भी आवश्यक है कि परमाणुओं द्वारा आबंधक युग्म/युग्मों के इलेक्ट्रॉनों का योगदान समान रूप से होना चाहिए। वे तत्त्व, जिनकी विद्युत ऋणात्मकता में अंतर 1.7 से कम है, उनमें सहसंयोजक प्रवृत्ति अधिक प्रबल होती है।

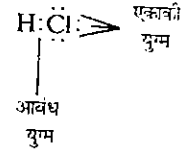
एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन के युग्मों के सहभाजन से अधातुओं के परमाणु (H_2 के अतिरिक्त), इलेक्ट्रॉनों का अष्टक बना लेती है और उत्कृष्ट गैसों के स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को प्राप्त कर लेते हैं। इसको प्रायः अष्टक नियम (octet rule) कहते हैं। जितने इलेक्ट्रॉन युग्म आबंध में भाग लेंगे, उतने ही आबंध अणु में बनेंगे। एक, दो या तीन आबंधों वाले अणुओं के

एक सहसंयोजी आबंध में यह माना जाता है कि आबंध युग्म के इलेक्ट्रॉन में समस्त रूप में अंशदान और साझेदारी होती है।

उदाहरण तालिका 3.8 में दिए गए हैं। एक आवंधक इलेक्ट्रॉन युग्म से एकल-आबंध बनता है। इसी तरह, दो आवंधक इलेक्ट्रॉन युग्मों से द्वि-आबंध और तीन युग्मों से त्रि-आबंध बनते हैं।

ऐसे इलेक्ट्रॉनों के युग्म, जो केवल एक ही परमाणु से संबंधित हैं, को एकाकी युग्म (lone pair) या अमहभाजी (unshared) या बंधहीन युग्म (nonbonding pair) कहते हैं। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन क्लोराइड, जैसा कि तालिका 3.8 में दिखाया गया है, में एक आवंध युग्म और तीन एकाकी युग्म हैं। एकाकी युग्म आवंध नहीं बनाते, परन्तु अणुओं के आकार निर्धारण में इनका बहुत महत्व है। इस बारे में हम भाग 3.6 में पढ़ेंगे।

संयोजकता का आवंध सिद्धांत



तालिका 3.8 : सहसंयोजी यौगिकों के उदाहरण

यौगिक का नाम	लुइस का इलेक्ट्रॉन बिन्दु सूत्र	संरचना	आबंध प्रकार
1) हाइड्रोजन	H:H	H-H	एकल-आबंध
2) हाइड्रोजन क्लोराइड	H:Cl:	H-Cl:	एकल-आबंध
3) अमोनिया	H:N:H H	H-N-H H	एकल-आबंध
4) कार्बन डाइऑक्साइड	:O::C::O:	:O=C=O:	द्वि-आबंध
5) एथीलीन	H H C:C H H	H H C=C H H	द्वि-आबंध और एकल-आबंध
6) नाइट्रोजन	N::N	N≡N	त्रि-आबंध
7) एसीटीलीन	H:C::C:H	H-C≡C-H	त्रि-आबंध और एकल-आबंध

एक विशेष प्रकार का सहसंयोजी आवंध, जिसको उपसहसंयोजकता (coordinate) या दाता (dative) आवंध कहते हैं, में दो परमाणु परस्पर एक इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा बंधे रहते हैं, परन्तु यह इलेक्ट्रॉन युग्म केवल एक परमाणु द्वारा ही दिया जाता है। यदि एक अणु AB में केवल परमाणु A अपने इलेक्ट्रॉन आवंध बनने के लिए देता है, तो अणु को A → B के रूप में लिखते हैं। A और B पर फॉर्मल आवेश के साथ इसको सहसंयोजी आवंध की तरह भी लिख सकते हैं: A⁺ - B⁻। इस आवंध में इलेक्ट्रॉन केवल A द्वारा दिए गए हैं। अतः A पर फॉर्मल धन आवेश और B पर फॉर्मल ऋण आवेश होगा। निम्नलिखित समीकरण द्वारा एक परमाणु पर फॉर्मल आवेश की गणना की जा सकती है।

उप-सहसंयोजकता आवंध में आवंध के दोनों इलेक्ट्रॉन केवल एक परमाणु द्वारा ही दिए जाते हैं।

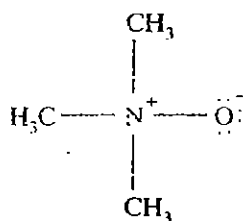
$$\text{फॉर्मल आवेश} = (\text{संयोजक इलेक्ट्रॉनों की संख्या}) - (\text{आबंधों की संख्या}) - (\text{एकाकी युग्म के रूप में इलेक्ट्रॉनों की संख्या}) \quad \dots (3.5)$$

उदाहरण के लिए ट्राइमिथाइल अमोन ऑक्साइड में नाइट्रोजन और ऑक्सीजन के मध्य के सहसंयोजी युग्म नाइट्रोजन द्वारा दिए जाते हैं। इसलिए नाइट्रोजन और ऑक्सीजन के लिए समीकरण 3.5 से फॉर्मल आवेश की गणना की जा सकती है। याद रखिए कि नाइट्रोजन और ऑक्सीजन में क्रमशः 5 और 6 संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं।

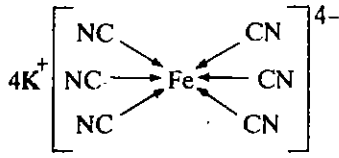
$$\text{नाइट्रोजन पर फॉर्मल आवेश} = 5 - 4 - 0 = +1$$

$$\text{ऑक्सीजन पर फॉर्मल आवेश} = 6 - 1 - 6 = -1$$

इसलिए फॉर्मल आवेश के साथ निम्नलिखित संरचना होगी:



द्रव्य की संरचना-1



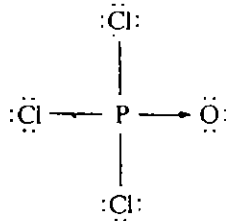
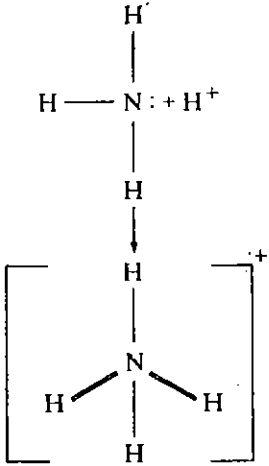
पोटैशियम फेरोसाइनाइड

दो परमाणुओं या आयनों के मध्य उपसहसंयोजकता आबंध का बनना तभी संभव है, यदि उनमें से एक परमाणु या आयन के संयोजी कोश में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म हों और दूसरे परमाणु या आयन को अपना स्थायी इलेक्ट्रॉन विन्यास बनाने के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म की आवश्यकता हो। एक विशेष श्रेणी के यौगिकों, जिनको उपसहसंयोजी संकर (coordination complex) कहते हैं, में केंद्रीय धातु आयन ऐसे अणु या वर्गों (groups) से जुड़े रहते हैं, जिनमें एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है और जिसको लिगन्ड (ligand) या संलग्नी कहते हैं। इसका प्रतीकात्मक उदाहरण पोटैशियम फेरोसाइनाइड है। इसमें साइनाइड लिगन्ड है। इन साइनाइडों के प्रत्येक इलेक्ट्रॉन युग्म, Fe^{2+} आयन के खाली d कक्षकों से जुड़ जाते हैं।

उपसहसंयोजकता और सहसंयोजी आबंधों में अंतर केवल उनके बनने के तरीके में होता है यानि कि इलेक्ट्रॉन एक ही परमाणु द्वारा दिए जाएं या एक-एक इलेक्ट्रॉन दोनों परमाणुओं द्वारा दिया जाए। यदि एक बार आबंध बन जाए तो इन दोनों को पहचानना कठिन हो जाता है, क्योंकि इलेक्ट्रॉन चाहे किसी भी परमाणु द्वारा दिए जाएं, वह एक समान होते हैं। उदाहरण के लिए, अमोनिया अणु नाइट्रोजन के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का प्रयोग करके हाइड्रोजन आयन से मिलकर अमोनियम आयन बनाता है। अर्थात् हाइड्रोजन आयन और नाइट्रोजन के मध्य उपसहसंयोजकता आबंध बनता है। परन्तु यदि एक बार अमोनियम आयन बन जाए तो चारों N-H आबंध समान होंगे।

बोध प्रश्न 5

फॉस्फोरस ऑक्सीक्लोराइड की निम्न संरचना की कल्पना करते हुए फॉस्फोरस और ऑक्सीजन पर फॉर्मल आवेश की गणना कीजिए:



वान्डर वाल्स बल सहसंयोजक अणुओं की ठोस या द्रव्य अवस्थाओं के लिए उत्तरदायी होते हैं। जैसे शुष्क बर्फ (solid CO_2) या आयोडीन।

सहसंयोजक आबंध की दिशा होती है। इसलिए सहसंयोजक अणुओं की आकृति होती है।

3.4.1 सहसंयोजक अणुओं के गुण

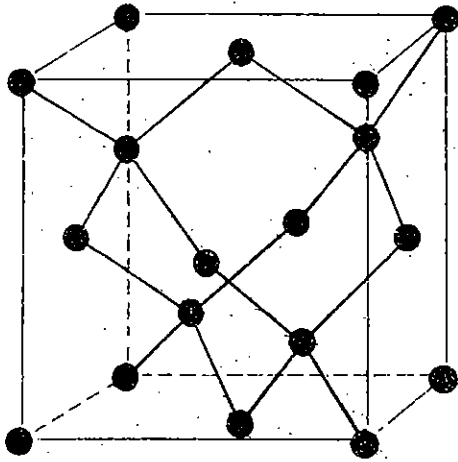
सहसंयोजक अणुओं के गुण प्रायः आयनी पदार्थों के गुणों के विपरीत होते हैं। अतः अनेक कार्बनिक यौगिक, जो अधिकतर सहसंयोजक होते हैं उनके क्वथनांकों और गलनांकों के मान कम होते हैं। इसका कारण यह है कि सहसंयोजक अणुओं के मध्य, जो आकर्षक बल होता है और जिसे वान्डर वाल्स बल (van der Waals force) कहते हैं, वह आयनिक पदार्थों के स्थिर-वैद्युत बलों से कहीं कम होता है। सहसंयोजक यौगिकों में इलेक्ट्रॉन अभ्र (electron cloud) तेजी से घटता-बढ़ता है, जिसके कारण वान्डर वाल्स बल उत्पन्न होता है।

दूसरी बात, सहसंयोजक यौगिक अधुवीय विलायकों में विलेय है जैसे बेन्जीन, कार्बन टेट्राक्लोराइड इत्यादि। परन्तु पानी जैसे ध्रुवीय विलायकों में सहसंयोजक यौगिक अविलेय है। अधुवी विलायकों में आवेश लगभग पूरे अणु में समान रूप से बंटता रहता है इसलिए सहसंयोजक विलायक अणुओं और सहसंयोजक विलय अणुओं के मध्य कोई खास क्रम नहीं होता। उदाहरण के लिए टॉलूईन एक सहसंयोजक यौगिक है और बेन्जीन में किसी भी अनुपात में विलेय है, परन्तु इसकी जल में विलेयता नहीं है। इसका कारण यह है कि बेन्जीन और टॉलूईन, दोनों में ही सहसंयोजी आबंध है। परन्तु, जैसा कि आपने पहले भी देखा है कि यद्यपि जल में सहसंयोजक है, परन्तु ऑक्सीजन और हाइड्रोजन की विद्युत ऋणात्मकता में अन्तर होने के कारण उसके अणु में कुछ ध्रुवीय गुण होता है। अतः विलेयता तभी अधिक होगी, यदि विलेय और विलायक में एक ही प्रकार के आबंध हों। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि "समान, समान में विलेय है"।

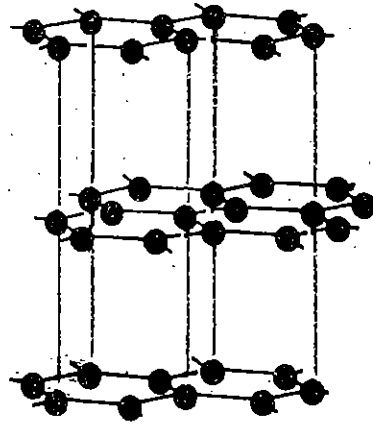
तीसरी बात, सहसंयोजक यौगिक विद्युत के कुचालक होते हैं। यह गुण सहसंयोजक यौगिकों का सामान्य गुण है। किंतु सहसंयोजक रूप से आर्बोधित पदार्थों के व्यवहार के सामान्यीकरण में

सावधानी बरतनी चाहिए। यदि हम ग्रेफाइट और हीरे की तुलना करें तो निश्चित रूप से इन के गुणों में भिन्नता मिलेगी (चित्र 3.8 और 3.9)।

संयोजकता का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत



चित्र 3.8 : हीरा

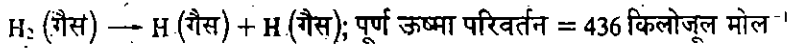


चित्र 3.9 : ग्रेफाइट

हीरा विद्युत का कुचालक है क्योंकि इसमें कार्बन के चारों संयोजक इलेक्ट्रॉन चार विभिन्न कार्बन परमाणुओं से आबंध द्वारा दृढ़ता से जुड़े हैं। परन्तु ग्रेफाइट में कार्बन के तीन संयोजक इलेक्ट्रॉन ही तीन विभिन्न परमाणुओं से आबंध द्वारा जुड़े हैं। प्रत्येक कार्बन का चौथा इलेक्ट्रॉन, जिसे π इलेक्ट्रॉन कहते हैं, π आबंध का तंत्र बनाता है। π इलेक्ट्रॉन अपेक्षाकृत परिवर्तनशील हैं इसलिए ग्रेफाइट में विद्युत का प्रवाह संभव है।

3.4.2 आबंध पूर्ण ऊष्मा

आबंध वियोजन पूर्ण ऊष्मा और सहसंयोजक त्रिज्या किसी भी अणु के वे गुण हैं, जो सहसंयोजी आबंध के कारण होते हैं। एक आबंध को तोड़ने के लिए जितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है, उसे आबंध वियोजन पूर्ण ऊष्मा कहते हैं। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन अणु में आबंध वियोजन पूर्ण ऊष्मा, निम्न अभिक्रिया के लिए पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन ही है।



इससे यह पता चलता है कि एक मोल हाइड्रोजन के वियोजन में 436 किलोजूल मोल⁻¹ ऊर्जा लगती है।

परिपाटी के अनुसार, औसत आबंध वियोजन पूर्ण ऊष्मा या आबंध पूर्ण ऊष्मा E की गणना के लिए किसी एक विशेष आबंध की एक श्रृंखला के विभिन्न यौगिकों को लेते हैं और इनके वियोजन में जितनी ऊर्जा लगती है उसके औसत का मान ही E की गणना है। अतः $\text{O}-\text{H}$ आबंध में पूर्ण ऊष्मा का मान जल या इसी तरह के यौगिकों के अणुओं जैसे मेथेनॉल या एथेनॉल आदि से 436 किलोजूल मोल⁻¹ पाया गया है। इसी तरह, कुछ आबंधों की आबंध पूर्ण ऊष्मा की गणना की गई है और इनका मान तालिका 3.9 में दिया गया है।

तालिका 3.9 : आबंध पूर्ण ऊष्मा (E) मान किलोजूल मोल⁻¹ में

आबंध	E	आबंध	E	आबंध	E
H-H	436	C-F	484	C=C	813
O-H	463	C-Cl	338	N-N	163
C-H	412	C-Br	276	N=N	409
F-F	155	C-I	238	N≡N	945
Cl-Cl	242	C-C	348	O-O	146
Br-Br	193	C=C	612	O=O	497
I-I	151	C=C	518		

कार्बनिक अभिक्रियाओं में आयोडीन को अवसर उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग करते हैं। इसकी निम्न आबंध पूर्ण ऊष्मा का मान आसानी से I-I आबंध तोड़ने में सहायक होता है। साथ C-I की आबंध पूर्ण ऊष्मा मान भी अधिक नहीं है। अतः इसका बनना और टूटना आसान है।

a - ऐलिकन में

b - एरोमैटिक यौगिकों में

अभिक्रियाओं की पूर्ण उष्मा की गणना करने के लिए आबंध पूर्ण उष्मा के मान सहायक होते हैं।

एक मजबूत आबंध का पूर्ण ऊष्मा मान अधिक होगा। इसका अर्थ यह हुआ कि अधिक पूर्ण उष्मा वाले आबंध को तोड़ना ज्यादा मुश्किल होगा। तालिका 3.9 को देखने से पता चलता है कि $C = C$ की अपेक्षा $C \equiv C$ आबंध और $C - C$ की अपेक्षा $C = C$ आबंध अधिक शक्तिशाली होगा। यह ध्यान देने योग्य बात है कि सहसंयोजी आबंध बनने में जितनी ऊर्जा का निष्कासन होता है, उसका परिमाण बंध पूर्ण उष्मा के मान के बराबर होता है। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन परमाणुओं से हाइड्रोजन अणु बनने में 436 किलोजूल मोल⁻¹ ऊर्जा का निष्कासन होता है और इसके विपरीत हाइड्रोजन के वियोजन में 436 किलोजूल मोल⁻¹ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

3.4.3 आबंध दूरी और सहसंयोजक त्रिज्याएँ

भाग 3.3.2 में हमने देखा कि आयनी पदार्थों में किस तरह आयनिक त्रिज्याएँ अंतरा-आयनी दूरी से संबंधित हैं। इस भाग में हम सहसंयोजक अणुओं में आबंध दूरी और सहसंयोजक त्रिज्याओं के आपसी संबंध के बारे में पढ़ेंगे। दो सहसंयोजी आबंध द्वारा जुड़े परमाणुओं के नाभिकों के मध्य की दूरी को सहसंयोजी आबंध दूरी कहते हैं और इसे एक्स-किरण या इलेक्ट्रॉन या न्यूट्रॉन विवर्तन द्वारा मापा जा सकता है। एकल सहसंयोजी आबंध से बंधे हुए दो सम-परमाणुओं की आधी आबंध दूरी को उस परमाणु की एकल-आबंध सहसंयोजक त्रिज्या कहते हैं। द्वि-आबंध और त्रि-आबंधों में भी सहसंयोजक त्रिज्या की गणना इसी प्रकार की जाती है। हाइड्रोजन अणु में आबंध दूरी 74 पीकोमीटर है। इसलिए हाइड्रोजन की एकल-आबंध सहसंयोजक त्रिज्या का मान 37 पीकोमीटर होगा। हीरे में $C - C$ आबंध दूरी 154 पीकोमीटर को $C - C$ की आबंध दूरी के लिए मानक माना गया है। इसलिए इसके मान का आधा, 77 पीकोमीटर, कार्बन की एकल-आबंध सहसंयोजक त्रिज्या होगी। बहु-आबंध त्रिज्याओं जैसे $C = C$, $C \equiv C$ को क्रमशः ऐल्कीनों (alkenes) और ऐल्काइनों (alkynes) से पता कर लेते हैं। कुछ सहसंयोजक त्रिज्याओं के मान तालिका 3.10 में दिए गए हैं।

तालिका 3.10 : सहसंयोजक त्रिज्याएँ

प्रकार	तत्व	मान (पीकोमीटर)
एकल-आबंध त्रिज्याएँ	H	37
	C	77
	N	74
	F	72
	Cl	99
	Br	114
	I	133
द्वि-आबंध त्रिज्याएँ	C ^a	67
	C ^b	69.5
	N	65
त्रि-आबंध त्रिज्याएँ	C	60
	N	55

a -- ऐल्कीन में

b -- ऐरोमैटिक यौगिकों में

एक रोचक बात यह है कि बहुत से सहसंयोजक अणुओं में आबंध दूरी का मान आबंध बनाने वाले तत्वों की सहसंयोजक त्रिज्याओं के मान के योग के बराबर होता है। उदाहरण के लिए तालिका 3.10 में क्लोरीन और ब्रोमीन की सहसंयोजक त्रिज्याएँ क्रमशः 99 और 114 पीकोमीटर हैं। $Cl - Br$ की आबंध दूरी का मान गणना द्वारा $(99 + 114) = 213$ पीकोमीटर आता है और यह प्रायोगिक मान 214 पीकोमीटर के अनूकूल है। यद्यपि तालिका 3.10 को अधिकतर सहसंयोजक यौगिकों की आबंध दूरी की गणना के लिए काम में लाते हैं परन्तु सावधानी बरतना आवश्यक है, यदि अणु में कुछ आयनी गुण भी विद्यमान है या उसके परमाणु विभिन्न संकरण (hybridisation) अवस्था में है या अणु की विभिन्न अनुनाद संरचनाएँ (resonating structures) संभव हैं। उपरोक्त नियमों को ध्यान में रखते हुए निम्नलिखित बोध प्रश्न हल कीजिए।

बोध प्रश्न 6

निम्नलिखित अणुओं में आबंध दूरी की गणना कीजिए:

- (i) N_2 (ii) Cl_2 (iii) ICl

3.5 आबंध ध्रुवणा

अधिकतर यौगिकों में आबंध न तो पूरी तरह से आयनी होते हैं और न ही सहसंयोजी। एक सहसंयोजी आबंध में आयनी गुण किस सीमा तक हैं, उसे उस आबंध की ध्रुवण कहते हैं। उदाहरण के लिए HCl में ध्रुवणा को $\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{Cl}$ या $H - Cl$ से दिखा सकते हैं। इस अणु में हाइड्रोजन, द्विध्रुव के धन सिरे की ओर है और क्लोरिन, ऋण सिरे की ओर है। इस ध्रुवणा को द्विध्रुव आघूर्ण द्वारा नापा जा सकता है। इसके बारे में आप खंड 2 की इकाई 6 में पढ़ेंगे।

एक सहसंयोजी आबंध, जिसमें कुछ आयनी गुण होते हैं, में कुछ विद्युत आवेश विद्यमान रहते हैं। इन आवेशों के कारण इनकी ओर दूसरे विपरीत आवेश के परमाणु या समूह अधिक आसानी से आकर्षित हो जाते हैं और इनकी रासायनिक क्रियाशीलता प्रभावित होती है। जैसे, ऐल्काइल हैलाइड, ऐल्केन की अपेक्षा अधिक क्रियाशील है क्योंकि ऐल्काइल हैलाइड में $C - X$ आबंध, ऐल्केन के $C - H$ आबंध की अपेक्षा अधिक ध्रुवीय है।

एक ध्रुवीय अणु में अंतरा नाभिक दूरी सहसंयोजक त्रिज्याओं के योग से अलग होती है।

छोटा धनायन, बड़ा ऋणायन और किसी भी आयन पर अधिक आवेश आदि घटक सहसंयोजकता गुण की अधिकता के लिए सहायक हैं।

3.6 संयोजक कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत

अभी तक हमने आबंधन के सिद्धांतों के बारे में पढ़ा है। अब हम केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर सहभागी इलेक्ट्रॉनों और एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या के आधार पर अणुओं की आकृति के बारे में पढ़ेंगे। गिलेस्पी (Gillespie) के संयोजक कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (valence shell electron pair repulsion theory or VSEPR) के अनुसार अणु का आकार निश्चित करने के लिए निम्नलिखित चार नियम आवश्यक हैं:

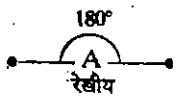

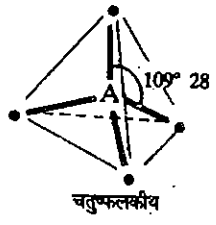
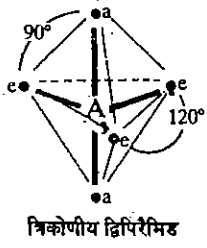
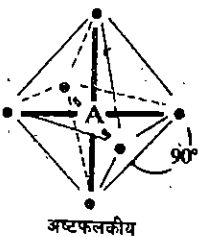
i) एक परमाणु में ज्ञात इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या की वांछित अवस्था वह होगी, जिसमें इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे से अधिकतम दूरी पर हों और इस तरह उनमें आपसी प्रतिकर्षण न्यूनतम रहता है क्योंकि परमाणु के चारों ओर के इलेक्ट्रॉन युग्मों पर ऋण आवेश होने के कारण उनमें परस्पर प्रतिकर्षण होता है और वे एक-दूसरे से जितना संभव हो सकता है दूर हो जाते हैं। केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर के इलेक्ट्रॉन युग्मों की ज्यामितीय व्यवस्था इनकी संख्या के अनुसार बदलती है। अतः केन्द्रीय परमाणु को घेरे दो इलेक्ट्रॉन युग्म-रेखीय व्यवस्था को वरीयता देते हैं। तीन इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिकोणीय-समतली व्यवस्था को वरीयता देते हैं। इसी तरह चार, पांच और छह इलेक्ट्रॉन युग्म क्रमशः चतुष्फलकीय, त्रिकोणीय-द्विपिरैमिडी और अष्टफलकीय व्यवस्था को वरीयता देते हैं। केन्द्रीय परमाणु के इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या और उनकी ज्यामितीय व्यवस्था के परस्पर संबंध को तालिका 3.11 में दिखाया गया है।

यहाँ यह बताना उचित होगा कि त्रिकोणीय-द्विपिरैमिड में दो तरह के आबंध होते हैं: निरक्षीय (equatorial; e) और अक्षीय (axial; a)। निरक्षीय-निरक्षीय में कोण 120° है, जबकि अक्षीय-निरक्षीय में कोण 90° है।

यह नियम केवल इलेक्ट्रॉन युग्मों की ज्यामितीय व्यवस्था बताने में सहायक है। लेकिन केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर के परमाणुओं की व्यवस्था पर ही किसी अणु की आकृति निर्भर करती है। अगले नियम में हम देखेंगे कि केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर के आबंध इलेक्ट्रॉन युग्मों और एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों से किस प्रकार अणु की आकृति समझी जा सकती है।

ii) दूसरे नियम के अनुसार एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म, आबंध इलेक्ट्रॉन युग्म की अपेक्षा अधिक जगह घेरता है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केवल एक परमाणु नाभिक

तालिका 3.11 : इलेक्ट्रॉन युग्मों की ज्यामितीय व्यवस्था

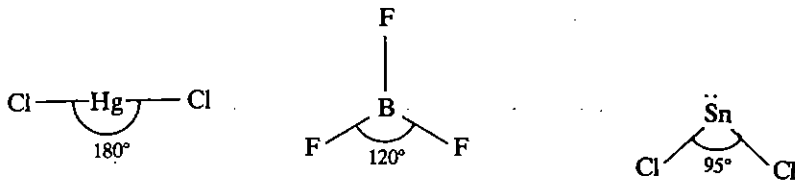
अणु	इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	पूर्वानुमानित ज्यामिति	उदाहरण
AX_2	2		$HgCl_2$
AX_3	3		BF_3
AX_4	4		CH_4
AX_5	5		PCl_5
AX_6	6		SF_6

के प्रभाव में रहता है, इसलिए यह ढीला बंधा रहता है। जबकि आबंध इलेक्ट्रॉन युग्म, दोनों परमाणुओं के नाभिकों के प्रभाव में रहते हैं, इसलिए ये अधिक मज़बूती से बंधे रहते हैं। परस्पर विकर्षण इस क्रम से घटता है : एकाकी युग्म - एकाकी युग्म > एकाकी युग्म - आबंध युग्म > आबंध युग्म - आबंध युग्म। इस नियम को ध्यान में रखते हुए हम किसी अणु की आकृति का पूर्वानुमान लगा सकते हैं। आबंध युग्म अणु की आकृति का निर्धारण करते हैं, यद्यपि आबंध कोण का मान केंद्रीय परमाणु के चारों ओर के आबंध युग्मों और एकाकी युग्मों, दोनों की संख्या पर निर्भर करता है।

इस तरह, एक केंद्रीय परमाणु जिसमें दो आबंध युग्म होते हैं परन्तु एक भी एकाकी युग्म नहीं है, रेखीय आकृति ग्रहण करता है जिसमें दोनों इलेक्ट्रॉन युग्म अधिकाधिक दूरी पर हैं। मरक्यूरिक क्लोराइड (चित्र 3.10) और बेरीलियम क्लोराइड इस तरह के उदाहरण हैं।

तालिका 3.11 में आपने देखा कि यदि केंद्रीय परमाणु के तीन इलेक्ट्रॉन युग्म हों तो त्रिकोणीय-समतली विन्यास बनता है। अणु की आकृति त्रिकोणीय-समतली होगी, यदि सभी तीनों युग्म आबंध में भाग लेते हों। जैसे बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड अणु त्रिकोणीय और समतली है (चित्र 3.11 क), और आबंध कोण 120° है क्योंकि इस व्यवस्था में इलेक्ट्रॉन युग्मों में दूरी अधिकतम होती है। आयनों जैसे CO_3^{2-} और NO_3^- की भी त्रिकोणीय-समतली विन्यास होता है।

यदि केंद्रीय परमाणु में दो आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म हो तो अणु कोणीय होता है। जैसे स्टैनस क्लोराइड (चित्र 3.11ख) में तीन इलेक्ट्रॉन युग्म एक त्रिकोणीय-समतली विन्यास बनाते हैं; परन्तु इसकी आकृति दो आबंध युग्मों की स्थिति के द्वारा ही तय होगी, इसलिए अणु कोणीय है। SnCl_2 का आबंध कोण 95° है, जोकि इलेक्ट्रॉन युग्मों के त्रिकोणीय विन्यास के अनुमानित मान 120° से कम है। इसका कारण यह है कि टिन (Sn) परमाणु का एकाकी युग्म अधिक जगह घेरता है, इसलिए दोनों Sn - Cl आबंधों पर दबाव पड़ने से ये पास-पास हो जाते हैं। इस प्रकार के दूसरे उदाहरण NO_2 और ClNO हैं।



भ्रूव्यूरिक क्लोराइड; रेखीय

(क) बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड-तीन आबंध युग्म; त्रिकोणीय समतली

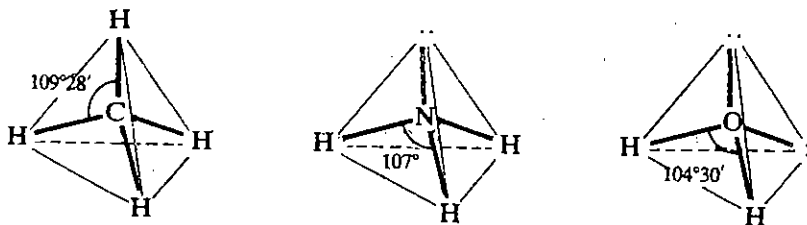
(ख) स्टैनस क्लोराइड-दो आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म; कोणीय

चित्र 3.10 : अणु की आकृति, जिसमें केंद्रीय परमाणु को घेरे दो आबंध युग्म हैं।

चित्र 3.11 : अणुओं की आकृतियाँ, जिनमें केंद्रीय परमाणुओं को घेरे तीन इलेक्ट्रॉन युग्म हैं।

आइए, अब हम केंद्रीय परमाणु के चारों ओर चार इलेक्ट्रॉन युग्मों वाले अणु की आकृति का वर्णन करें। तालिका 3.11 के अनुसार चार इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय परमाणु के चारों ओर चतुष्फलकीय विन्यास बनाते हैं। अतः यदि चारों युग्म, आबंध युग्म हैं तो, आकृति चतुष्फलकीय होगी, जैसे कि CH_4 (चित्र 3.12 क), NH_4^+ और BF_4^- में है। परन्तु यदि तीन आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म हो तो आकृति त्रिकोणीय-पिरैमिडी होगी; क्योंकि चतुष्फलक का एक कोना एकाकी युग्म द्वारा घिरा होता है। इसके कुछ खास उदाहरण NH_3 (चित्र 3.12 ख) और PF_3 हैं।

यदि दो आबंध युग्म और दो एकाकी युग्म, चतुष्फलक के चारों कोनों पर स्थित हों तो अणु की आकृति कोणीय होगी, जैसा कि जल (H_2O), NH_2^- और ICl_2^- आयनों में होता है।



(क) मीथेन-चार आबंध युग्म; चतुष्फलकीय

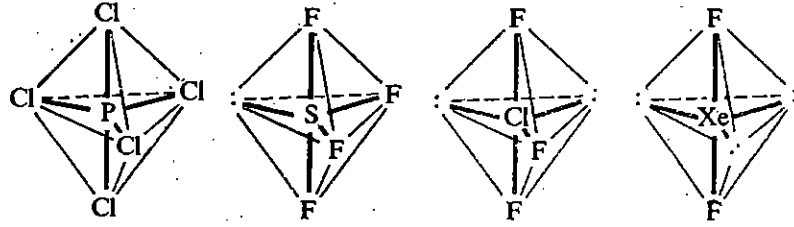
(ख) अमोनिया-तीन आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म; त्रिकोणीय-पिरैमिडी

(ग) जल-दो आबंध युग्म और दो एकाकी युग्म; कोणीय

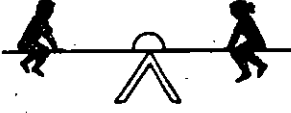
चित्र 3.12 : अणुओं की आकृतियाँ, जिनमें केंद्रीय परमाणु के चारों ओर चार इलेक्ट्रॉन युग्म हैं।

अमोनिया में नाइट्रोजन पर एक एकाकी युग्म और जल में ऑक्सीजन पर दो एकाकी युग्म, आबंध युग्मों की अपेक्षा, अधिक जगह घेरते हैं। इसलिए आबंध युग्मों पर दबाव पड़ने से वे पास आ जाते हैं और अमोनिया तथा जल में आबंध कोण चतुष्फलकीय कोण $109^\circ 28'$ से छोटा हो जाता है। इसी तरह, जिनमें पाँच या छह इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय परमाणुओं के चारों ओर हो, उन अणुओं की आकृतियाँ भी समझाई जा सकती हैं। ऐसे अणुओं और आयनों की आकृतियाँ चित्र 3.13 (क-घ) में और चित्र 3.14 (क-ग) में दिखाई गई हैं।

द्रव्य की संरचना-I

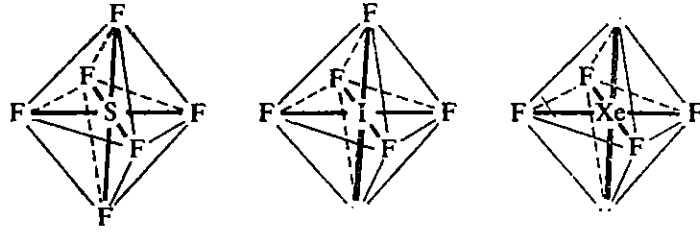
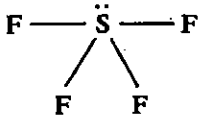


बच्चों के सी-साँ के रूप में SF₆ अणु की आकृति समझाई जा सकती है।

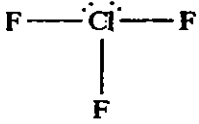


- क) फासफोरस पेंटाफ्लोराइड—पांच आबंध युग्म, त्रिकोणीय-द्विपिरैमिडी
 ख) सल्फर टेट्रा-फ्लोराइड—चार आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म; सी-साँ आकृति
 ग) क्लोरीन ट्राइ-फ्लोराइड—तीन आबंध युग्म और दो एकाकी युग्म; T-आकृति
 घ) जीनॉन डाइ-फ्लोराइड—दो आबंध युग्म और तीन एकाकी युग्म; रेखीय

चित्र 3.13 : अणुओं की आकृतियाँ, जिनमें केंद्रीय परमाणु को घेरे पांच इलेक्ट्रॉन युग्म हैं। एकाकी युग्म यदि हैं, वह निरक्षीय स्थिति में है।



ClF₃ की T आकृति निम्नलिखित तरीके से समझाई जाती है:



- क) सल्फर हेक्साफ्लोराइड—छह आबंध युग्म; अष्टफलकीय
 ख) आयोडीन पेंटा-फ्लोराइड—पांच आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म; वर्गीय-पिरैमिडी
 ग) जीनॉन टेट्राफ्लोराइड—चार आबंध युग्म और दो एकाकी युग्म; वर्गीय समतली

चित्र 3.14 : अणुओं की आकृतियाँ, जिनमें छह इलेक्ट्रॉन युग्म हैं।

इस नियम की उपयोगिताओं का सारांश तालिका 3.12 में दिया गया है। बहु-आबंध वाले समूहों (groups) जैसे CO₃²⁻ और NO₂ को इनके साथ क्रमबद्ध करने का कारण नियम (3) में दिया गया है।

तालिका 3.12 : केंद्रीय परमाणु के संयोजक कोश में इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या और अणु या आयन की आकृति

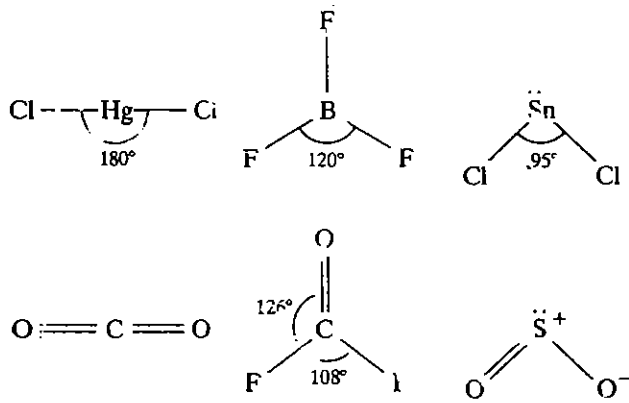
इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या			आकृति	उदाहरण
योग	आबंध युग्म	एकाकी युग्म		
2	2	0	रेखीय	HgCl ₂ , BeCl ₂
3	3	0	त्रिकोणीय-समतली	BF ₃ , BCl ₃ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃
3	2	1	कोणीय	SnCl ₂ , NO ₂ , ClNO
4	4	0	चतुष्फलकीय	CH ₄ , BF ₄ , NH ₄ ⁺
4	3	1	त्रिकोणीय-पिरैमिडी	NH ₃ , PF ₃
4	2	2	कोणीय	H ₂ O, ICl ₂ , NH ₂
5	5	0	त्रिकोणीय-द्विपिरैमिडी	PCl ₅ , SnCl ₅
5	4	1	सी-साँ	TeCl ₄ , IF ₄ , SF ₄
5	3	2	T-आकृति	ClF ₃ , BrF ₃
5	2	3	रेखीय	XeF ₂ , ICl ₂
6	6	0	अष्टफलकीय	SF ₆ , PF ₆
6	5	1	वर्गीय-पिरैमिडी	IF ₅ , SbF ₅
6	4	2	वर्गीय-समतली	BrF ₄ , XeF ₄

एक त्रिकोणीय-द्विपिरैमिडी संरचना में एकाकी युग्म अधिक जगह लेकर निरक्षीय स्थिति ग्रहण करता है। इसलिए ए SF_4 (चित्र 3.13 ख) की सी-सॉ आकृति है, जिसमें एक ही युग्म त्रिकोणीय-द्विपिरैमिडी में निरक्षीय स्थिति में है। इसी तरह, ClF_3 (चित्र 3.13 ग) T-आकृति का है। इसमें दो एकाकी युग्म त्रिकोणीय-द्विपिरैमिड की दो निरक्षीय स्थितियाँ लेते हैं। जबकि XeF_2 (चित्र 3.13 घ) रेखीय है और इसमें तीन इलेक्ट्रॉन युग्म तीन निरक्षीय स्थानों में हैं।

3. अष्टफलकीय ज्यामिति में एव एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन छह स्थानों में से कोई भी एक स्थान ग्रहण कर सकता है, क्योंकि सभी स्थान समान हैं। परन्तु, यदि दो एकाकी युग्म होंगे तो वह इस तरह से दो स्थान ग्रहण करेंगे कि वे परस्पर अधिकाधिक दूरी पर हों अर्थात् 180° के कोण पर। अतः IF_5 (चित्र 3.14 ख) और XeF_4 (चित्र 3.14 ग), जि. में क्रमशः एक और दो इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय परमाणु को घेरे हैं, इनकी संरचना क्रमशः वर्गीय पिरैमिडी और वर्गीय समतली होती है। तालिका 3.12 में दिए बाकी उदाहरणों को आप ऊपर का चर्चा के आधार पर समझ सकते हैं।

iii) तीसरे नियम के अनुसार एक बहु-आबंध भी एकल सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्म की तरह आकृति तय करने में योग्य होता है। केवल एक ही अंतर है कि त्रि-आबंध के तीन इलेक्ट्रॉन युग्म द्वि-आबंध के दो इलेक्ट्रॉन युग्मों की अपेक्षा अधिक स्थान घेरते हैं और इसी तरह द्वि-आबंध के दो इलेक्ट्रॉन युग्म एकल इलेक्ट्रॉन युग्म से अधिक जगह घेरते हैं।

इस नियम को हम तीन उदाहरणों द्वारा स्पष्ट करेंगे। कार्बन डाइऑक्साइड में कार्बन के दोनों ओर दो द्वि-आबंध हैं तथा नियम के अनुसार यह दो "प्रभावी" इलेक्ट्रॉन युग्मों के बराबर है। चूंकि एक केंद्रीय परमाणु जिसमें दो इलेक्ट्रॉन युग्म हों, रेखीय विन्यास लेना चाहता है। इसलिए CO_2 , $HgCl_2$ की तरह रेखीय होगा (चित्र 3.15 क देखिए)।

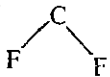


चित्र 3.15 : क) दो "प्रभावी" इलेक्ट्रॉन युग्म CO_2 में होने के कारण रेखीय; इसकी $HgCl_2$ के दो इलेक्ट्रॉन युग्मों से तुलना कीजिए।

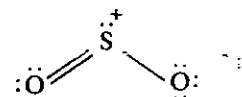
ख) COF_2 में तीन "प्रभावी" आबंध युग्मों के कारण त्रिकोणीय; इसकी BF_3 के तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों से तुलना कीजिए।

ग) SO_2 में तीन "प्रभावी" इलेक्ट्रॉन युग्मों के कारण कोणीय; इनमें से एक एकाकी युग्म है। इसकी $SnCl_2$ के तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों से तुलना कीजिए।

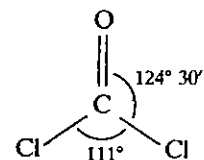
COF_2 में केंद्रीय परमाणु को घेरती तीन "प्रभावी" इलेक्ट्रॉन युग्म हैं और अणु की त्रिकोणीय आकृति है, जैसे BF_3 में है (चित्र 3.15 ख)। लेकिन BF_3 में सभी आबंध कोण समान हैं, जबकि COF_2 में आबंध कोण अलग-अलग हैं। इसका कारण यह है कि $C=O$ के दो इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक जगह लेते हैं और $F-C-F$ कोण पर दबाव डालते हैं।



चित्र 3.15 ग में देखने से पता चलता है कि SO_2 और $SnCl_2$ की आकृतियों में काफी समानता है। आप सल्फर और ऑक्सीजन पर फॉर्मल आवेशों के बारे में ऑक्सीजन के परमाणुओं पर एकाकी युग्मों को दिखाकर और समीकरण 3.5 के द्वारा समझ सकते हैं।



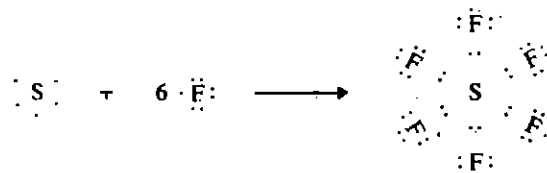
iv) चौथे नियम के अनुसार, जैसे-जैसे केंद्रीय परमाणु से जुड़े परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता बढ़ती है, वैसे-वैसे आबंध युग्मों का आकार और आबंध कोण का मान कम होता जाता है। आप Cl_2CO के आबंध कोण की F_2CO के आबंध कोण से तुलना कीजिए! दो $C-F$ आबंधों के मध्य का कोण, दो $C-Cl$ आबंधों के मध्य के कोण से छोटा है क्योंकि पलायनीन की विद्युत ऋणात्मकता क्लोरीन की अपेक्षा अधिक है।



अगले भाग में आप पढ़ेंगे कि किस तरह VSEPR सिद्धांत अणु की आकृति के पूर्वावलोकन में सहायक है।

3.7 अणुओं और आयनों की आकृतियों का पूर्वानुमान

किसी अणु या आयन की आकृति जानने के लिए VSEPR सिद्धांत का उपयोग करने से पहले अणु का लूइस आकार (Lewis structure) बनाना होगा। अणु या आयन का लूइस आकार इस मान्यता पर आधारित है कि दो परमाणुओं के मध्य एकल या बहु आवंध उनके अयुग्मित इलेक्ट्रॉन द्वारा युग्म बनाने से बनते हैं। उदाहरण के लिए सल्फर हैक्साफ्लोराइड में सल्फर और फ्लोरीन परमाणुओं के अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म बनाते हैं।



लूइस आकार प्राप्त करने के लिए अणु चरणों की आवश्यकता पड़ती है, उनको नीचे उदाहरण सहित समझाया जा रहा है:

चरण-1: किसी आयन या अणु के कुल संयोजकता इलेक्ट्रॉन की गणना कीजिए। यह तीन प्रकार से की जा सकती है:

प्रकार i) एक उदासीन अणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या उसके प्रत्येक परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या का योग होती है। संयोजकता इलेक्ट्रॉनों से हमारा तात्पर्य बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉनों की संख्या से है। इस नियम को हम ClF_3 और SF_6 के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों का परिकलन करने में इस्तेमाल करेंगे।

	ClF_3	SF_6
	7 (एक Cl)	6 (एक S)
	21 (तीन F)	42 (छह F)
संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या	<u>28</u>	<u>48</u>

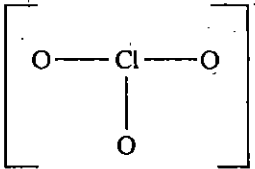
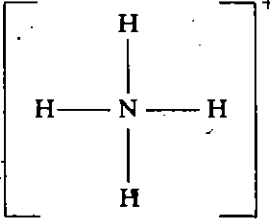
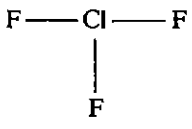
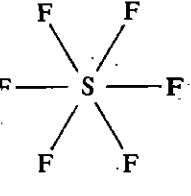
प्रकार ii) धन आयन में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या वह संख्या होती है, जो प्रत्येक परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या से आयन पर धन आवेशों की संख्या को घटाने से प्राप्त होती है। इसलिए कि प्रत्येक धन आवेश के लिए एक इलेक्ट्रॉन का त्याग होता है। हम इस नियम को NH_4^+ के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों का परिकलन करने के लिए प्रयोग में लाएंगे।

	5 (एक N)
	4 (चार H)
	- 1 (इकाई धन आवेश)
संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या	<u>8</u>

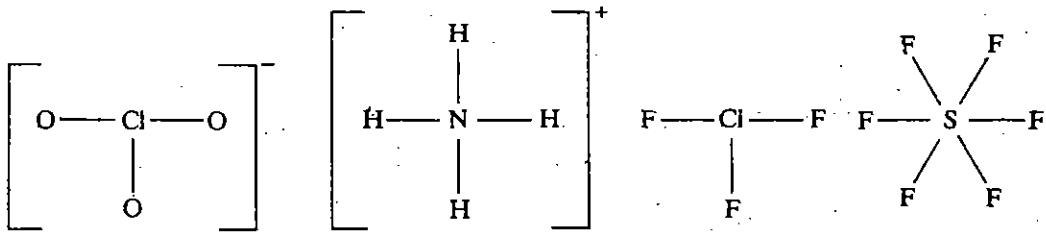
प्रकार iii) एक ऋण आयन में कुल संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या वह संख्या है जो प्रत्येक परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या से आयन पर ऋण आवेशों की संख्या को जोड़ने पर प्राप्त होती है। एक इकाई ऋण आवेश प्राप्त करने के लिए परमाणु को एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करना पड़ता है। हम ClO_3^- आयन में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों का परिकलन करने के लिए इस नियम का प्रयोग करेंगे।

	7 (एक Cl)
	18 (तीन O)
	1 (इकाई ऋण आवेश)
संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या	<u>26</u>

चरण-2: एक अणु या आयन की पहले कंकाल संरचना बनाइए, जिसमें परमाणुओं का विन्यास दिखाया गया हो और केंद्रीय परमाणु को दूसरे परमाणुओं से एकल आबंध द्वारा जोड़ा गया हो। नियमानुसार न्यूनतम ऋण विद्युती परमाणु केंद्रीय होता है। जैसे ClF_3 में क्लोरीन, फ्लुओरीन की अपेक्षा कम ऋण विद्युती है। इसलिए इस अणु में क्लोरीन केंद्रीय परमाणु है। आप H_2 को इसके यौगिकों में केंद्रीय परमाणु के रूप में उम्मीद नहीं करेंगे। कंकाल संरचना के लिए कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना कीजिए। याद रखिए कि प्रत्येक आबंध के लिए दो इलेक्ट्रॉनों की आवश्यकता होती है।

कंकाल संरचना				
आबंधों की संख्या	3	4	3	6
कंकाल संरचना के लिए आवश्यक इलेक्ट्रॉन	6	8	6	12

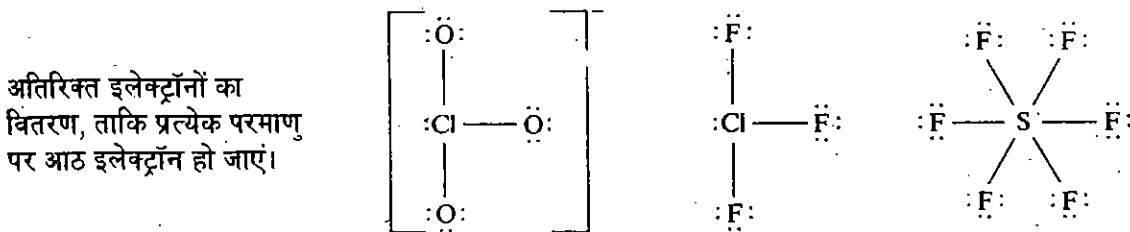
चरण-3: उन अतिरिक्त इलेक्ट्रॉनों की गणना कीजिए जो एकल आबंध युक्त संरचना बनाने के बाद बचते हैं। यह संख्या चरण-1 और 2 से प्राप्त उत्तरों के अंतर के बराबर है।



एकल आबंध संरचना में अतिरिक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या	$26 - 6 = 20$	$8 - 8 = 0$	$28 - 6 = 22$	$48 - 12 = 36$
---	---------------	-------------	---------------	----------------

चूंकि NH_3 में केवल चार आबंध युग्म इलेक्ट्रॉन होते हैं, इसलिए हम इसकी चरण-5 में चर्चा करेंगे।

चरण-4: पिछले चरण में परिकलन से जितने इलेक्ट्रॉन आए हैं, उनको प्रत्येक परमाणु पर इस तरह बाँटिए कि जहाँ तक संभव हो सके हर परमाणु पर (हाइड्रोजन को छोड़कर) आठ इलेक्ट्रॉन हों। यदि इलेक्ट्रॉनों की संख्या इतनी नहीं है कि प्रत्येक परमाणु पर आठ इलेक्ट्रॉन आ सकें तो जिस स्थान पर संभव है, एकल-आबंध को बहु आबंध में बदल दीजिए। याद रखिए कि अधिकतर कार्बन, नाइट्रोजन, ऑक्सीजन, सल्फर और फास्फोरस के मध्य ही बहु आबंध बनते हैं।



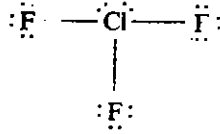
20 इलेक्ट्रॉन का वितरण 10 एकाकी युग्मों के रूप में। एक भी इलेक्ट्रॉन नहीं बचता है।

22 इलेक्ट्रॉनों में 20 इलेक्ट्रॉन 10 एकाकी युग्मों के रूप में ताकि प्रत्येक परमाणु पर 8 इलेक्ट्रॉन हो जाएं। 2 इलेक्ट्रॉन शेष बचते हैं।

36 इलेक्ट्रॉन 3 एकाकी युग्म के रूप में, प्रत्येक फ्लुओरीन परमाणु पर। एक भी इलेक्ट्रॉन नहीं बचता है।

इस तरह केवल ClF_3 को छोड़कर, हमने बाकी अणुओं और आयनों के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की गणना की है।

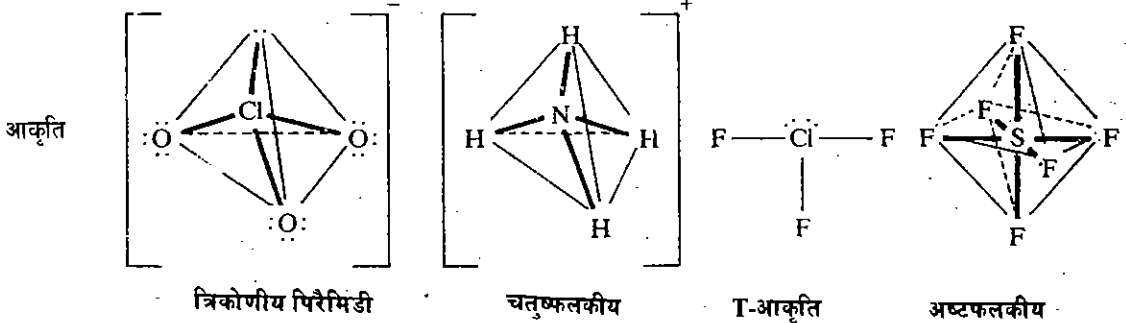
चरण-5: चरण-4 में प्रत्येक तत्व को 8 इलेक्ट्रॉन संरचना देने के बाद (केवल हाइड्रोजन को छोड़कर) जो इलेक्ट्रॉन बच जाते हैं, उनको केंद्रीय परमाणु पर लगा देते हैं। इस तरह ClF_3 में प्रत्येक परमाणु को 8 इलेक्ट्रॉन देने के बाद 2 इलेक्ट्रॉन बचते हैं, जिन्हें केंद्रीय क्लोरिन परमाणु को दे देते हैं। इसलिए ClF_3 की संरचना निम्न है:



तीसरे या इससे ऊँचे आवर्तों के तत्वों में 8 से ज्यादा इलेक्ट्रॉन हो सकते हैं व जिक्र इनके d कक्षा खाली हैं। लेकिन लूइस का सूत्र पहले या दूसरे आवर्त के उन परमाणुओं के लिए, जिनमें हमने 8 से ज्यादा इलेक्ट्रॉन दिए हैं, गलत साबित होता है और इसकी जाँच फिर से करनी चाहिए। यह भी याद रखिए कि कुछ तत्वों जैसे बोरॉन जब वह केंद्रीय परमाणु के रूप में इस्तेमाल होता है तो उसके संयोजकता कोश में 8 से कम इलेक्ट्रॉन होते हैं। उदाहरण के लिए BF_3 के लूइस सूत्र में बोरॉन को केवल छह इलेक्ट्रॉन घेरे हुए है।

एक अणु या आयन के लूइस सूत्र को लिखकर आप इसके केंद्रीय परमाणु के चारों ओर आबंध युग्म और एकाकी युग्म की संख्याओं की गणना करके और तालिका 3.12 से इनकी तुलना करके इनकी आकृति का पूर्वानुमान कर सकते हैं। आप द्वि-आबंध और त्रि-आबंध को भी एकल-आबंध रूप में ले सकते हैं। इस बारे में पिछले भाग के नियम 3 में बताया गया है।

	$[\text{ClO}_3]$	$[\text{NH}_4]^+$	ClF_3	SF_6
केंद्रीय परमाणु को घेरे एकाकी युग्म	3	4	3	6
केंद्रीय परमाणु को घेरे आबंध युग्म	1	0	2	0



अणु की आकृति का उसके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से संबंध को जानने के और भी कई तरीके हैं। हम इकाई 4 में एक और तरीका पढ़ेंगे, जिसे संकरण (Hybridisation) कहते हैं और जिससे अणु की आकृति पता चलती है।

बोध प्रश्न 7

लूइस का सूत्र बनाइए और VSEPR सिद्धांत के आधार पर निम्न की आकृति का पूर्वानुमान कीजिए:

- (i) AsF_5 (ii) SO_4^{2-} (iii) CO_3^{2-}

3.8 सारांश

इस इकाई में हमने अणु संरचना की कुछ मूल संकल्पनाओं के विषय में बताया है। इसके अध्ययन के बाद आप रासायनिक आबंधन के निम्नलिखित पक्षों के विषय में जान गए हैं:

- कॉसेल के आयनी आबंधन सिद्धांत,
- लूइस के सहसंयोजकता सिद्धांत,

- आयनी यौगिकों के मुख्य गुण जैसे आयनी त्रिज्या और जालक ऊर्जा,
- सहसंयोजक अणुओं के गुण जैसे आबंध पूर्ण ऊष्मा तथा सहसंयोजक त्रिज्याएँ, और
- VSEPR सिद्धांत तथा अणुओं और आयनों की आकृतियों के पूर्वानुमान में इसका उपयोग।

3.9 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) निम्न युग्मों में किस सदस्य की आयनन ऊर्जा अधिक है? अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।
क) K या Rb ख) Si या Cl
- 2) उत्कृष्ट गैसों की इलेक्ट्रॉन बंधुता धनात्मक क्यों होती है?
- 3) आप आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता और विद्युत ऋणात्मकता के आधार पर एक आयनी यौगिक को किस प्रकार परिभाषित करेंगे?
- 4) निम्नलिखित चार यौगिकों को उनकी बढ़ती स्थिरता के आधार पर क्रमबद्ध कीजिए:
CF₄, Cl₄, CBr₄ और CCl₄
- 5) आप आयनिक क्रिस्टल की ज्यामिति का पूर्वानुमान किस प्रकार करेंगे?
- 6) निम्नलिखित कथनों की जांच कीजिए; सत्य के लिए "स" और असत्य के लिए "अ" लिखिए:
 - i) सहसंयोजक यौगिक अधिकतर अध्रुवी विलायकों में विलेय होते हैं।
 - ii) ग्रेफाइट में विद्युत चालक π इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण होता है।
 - iii) बहु आबंधों में आबंध दूरी अधिक और आबंध पूर्ण ऊष्मा कम होती है।
 - iv) आयोडीन की ऋणायनिक त्रिज्या सहसंयोजक त्रिज्या से छोटी होती है।
 - v) H₃O⁺ आयन की आकृति त्रिकोणीय-परिमिडी होती है।
- 7) निम्नलिखित के कारण स्पष्ट कीजिए:
 - i) PCl₅ आसानी से बन जाता है, परन्तु NCl₅ नहीं बनता।
 - ii) Z₃₅⁺, Z₃₅²⁺ से अलग है।
 - iii) H⁻ आयन की त्रिज्या, F⁻ आयन की त्रिज्या से बड़ी है।
- 8) मैग्नीशियम क्लोराइड की जालक ऊर्जा की, निम्नलिखित ऊर्जा मानों के द्वारा जो किलोजूल मोल⁻¹ में दी गई है, गणना कीजिए:

$$\Delta H_f(\text{Mg}) = 150, I(\text{Mg}) = 738, I(\text{Mg}^+) = 1450,$$

$$\Delta H_f(\text{Cl}_2) = 242, E_A(\text{Cl}) = -348, \Delta H_f = -642$$
- 9) निम्नलिखित आयनों की आकृति का पूर्वानुमान कीजिए:

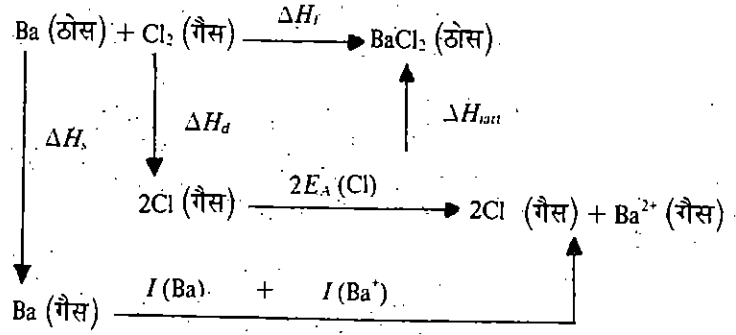
(क) Be F ₃	(ख) BF ₄	(ग) IF ₄
(घ) IBr ₃	(च) GeF ₃	

3.10 उत्तर

बोध प्रश्न

- 1) Z* के मान एक आवर्त में क्रमशः बढ़ते हैं; अर्थात् Z*₆ > Z*₁₁ इसलिए Li⁺ का बनना, Ne⁺ की अपेक्षा, आसान है।
- 2) कार्बन एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके C⁻ आयन बनाता है और एक स्थायी आधा भरा p³ विन्यास बनाता है। नाइट्रोजन का भी स्थायी विन्यास है, परन्तु एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने से यह कम स्थायी p⁴ विन्यास बनाता है।
- 3) बेन्जीन अध्रुवी विलायक है और पानी की तरह धनायनों और ऋणायनों के चारों ओर विन्यास नहीं बना सकती है।

4) BaCl_2 के निर्माण के लिए बॉर्न-हाबर चक्र:

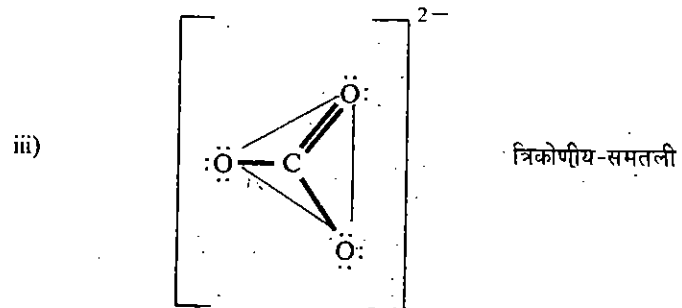
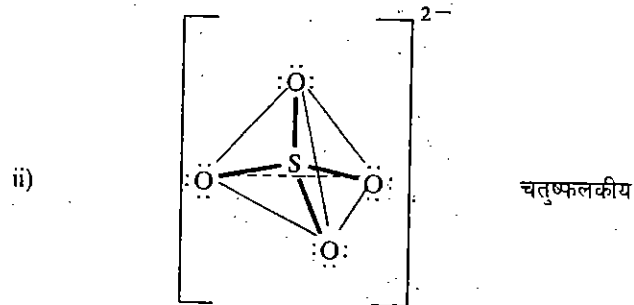
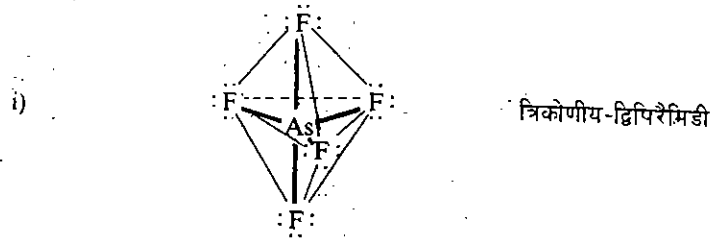


5) P पर फॉर्मल आवेश = $5 - 4 - 0 = +1$

O पर फॉर्मल आवेश = $6 - 1 - 6 = -1$

6) $a_{\text{N}_2} = 110$ पीकोमीटर; $a_{\text{Cl}_2} = 198$ पीकोमीटर;
 $a_{\text{Cl}} = 232$ पीकोमीटर।

7)



अंत में कुछ प्रश्न

1) क) $I(\text{K}) > I(\text{Rb})$ क्योंकि K के 4s इलेक्ट्रॉन को, जो नाभिक के पास हैं, Rb के 5s इलेक्ट्रॉन की अपेक्षा त्यागना अधिक मुश्किल है।

ख) $I(\text{Cl}) > I(\text{Si})$; सिलिकॉन की अपेक्षा क्लोरीन के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों पर प्रभावी नाभिकीय आवेश अधिक है।

2) यदि पूर्ण रूप से भरे कक्षकों के स्थायी विन्यास में एक इलेक्ट्रॉन का योग हो तो यह इलेक्ट्रॉन $(n + 1)s$ कक्षक में जाएंगे।

- 3) यदि एक कम I का मान का तत्व एक ऐसे तत्व से संयोग करे, जिसका E_A मान अधिक ऋणात्मक हो तो एक आयनी यौगिक बनता है। दो तत्व, जिनकी विद्युत ऋणात्मकता का अंतर 1.7 से अधिक है, आयनी यौगिक बनाते हैं।
- 4) स्थिरता निम्नलिखित क्रम से बढ़ती है:
 $Cl_4 < CBr_4 < CCl_4 < CF_4$; यह निष्कर्ष $C - X$ आबंधों की आबंध पूर्ण ऊष्मा मानों पर आधारित है।
- 5) त्रिज्या अनुपात का उपयोग करके आयनी क्रिस्टल ज्यामिति का पूर्वानुमान किया जा सकता है।
- 6) i) स ii) स iii) अ iv) अ v) स
- 7) i.) नाइट्रोजन परमाणु के संयोजकता स्तर में केवल चार कक्षक हैं; $2s$ और $2p$ के तीन; इसलिए यह अधिक से अधिक चार आबंध बना सकता है। लेकिन फास्फोरस परमाणु, जिसके संयोजक स्तर में 9 कक्षक होते हैं ($3s, 3p$ के तीन और $3d$ के पाँच), क्लोरीन के पाँच परमाणु के साथ पाँच आबंध बनाते हैं।
 ii.) आवरणक मान बाह्यतम इलेक्ट्रॉनों के लिए Na की अपेक्षा Na^+ में कम है।
 iii.) प्रभावी नाभिकीय आवेश संयोजक इलेक्ट्रॉनों पर F आयन की अपेक्षा H आयन पर कम है।
- 8) जालक ऊर्जा की गणना के लिए बॉर्न-हाबर् चक्र का उपयोग कीजिए:
 $MgCl_2$ की जालक ऊर्जा = -2524 किलोजूल मोल⁻¹
- 9) क) त्रिकोणीय-समतली ख) चतुष्फलकीय
 ग) वर्गीय-समतली घ) रेखीय
 च) त्रिकोणीय-पिरैमिडी

इकाई 4 संयोजकता आबंध सिद्धांत

इकाई की रूपरेखा

- 4.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 4.2 संयोजकता आबंध और अणु कक्षक सिद्धांतों की उत्पत्ति
- 4.3 संयोजकता आबंध सिद्धांत के नियम
- 4.4 हाइड्रोजन अणु के लिए संयोजकता आबंध सिद्धांत
- 4.5 अनुनाद अथवा इलेक्ट्रॉन का अस्थानीकरण
- 4.6 कुछ अन्य अणुओं के लिए संयोजकता आबंध की व्याख्या
- 4.7 कक्षकों के संकरण
- 4.8 बेन्जीन के लिए संयोजकता आबंध का वर्णन
- 4.9 सारांश
- 4.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 4.11 उत्तर

4.1 प्रस्तावना

इकाई 3 में लुइस सिद्धांत (Lewis theory) के आधार पर सहसंयोजी आबंधों का निर्माण समझाया गया था। इसे दो क्वांटम यांत्रिकी उपगमनों (quantum mechanical approaches) संयोजकता आबंध सिद्धांत (valence bond theory) और अणु कक्षक सिद्धांत (molecular orbital theory) के आधार पर भी समझाया जा सकता है। ये दोनों सिद्धांत अणुओं की संरचना, आकार और ऊर्जा का वर्णन करते हैं। 1927 में, हाइटलर और लंडन (Heitler and London) द्वारा प्रतिपादित संयोजकता आबंध सिद्धांत इस कल्पना पर आधारित है कि संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की पारस्परिक क्रिया से अणु बनते हैं और जहां तक अंदर के कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों का सवाल है उस अणु में परमाणु अपनी विशिष्टता बनाये रखते हैं। 1930 में, हुंड, मूलीकन तथा हकल (Hund, Mullikan and Huckel) द्वारा विकसित अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार, पूरा अणु ही एक नयी इकाई है जिसमें सारे इलेक्ट्रॉन सभी नाभिकों और सभी अन्य इलेक्ट्रॉनों से प्रभावित होकर गतिशील होते हैं। अणु कक्षक सिद्धांत पर इकाई 5 में विचार किया जाएगा। यहां हम संयोजकता आबंध सिद्धांत की चर्चा करेंगे।

इस इकाई में हम संयोजकता आबंध उपगमन के मुख्य नियमों की व्याख्या करेंगे और इसके आधार पर हाइड्रोजन तथा कुछ अन्य सरल अणुओं के संरचनात्मक पहलुओं का वर्णन करेंगे। संयोजकता आबंध सिद्धांत के विमोचन के विकास के रूप में अनुनाद (resonance) और संकरण (hybridisation) की धारणाओं की व्याख्या की जाएगी। इकाई 3 में वी. एस. ई. पी. आर. (VSEPR) या संयोजक कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (valence shell electron pair repulsion) सिद्धांत के आधार पर कुछ अणुओं के आकार को व्युत्पन्न किया गया था। संकरण की धारणा वाले दूसरे तरीके का प्रयोग करके उन्हीं परिणामों तक पहुंचना बड़ा रोचक होगा।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप :

- संयोजकता आबंध विधि के नियमों की व्याख्या कर सकेंगे और इनका अनुप्रयोग हाइड्रोजन अणु की संरचना ज्ञात करने के लिए कर सकेंगे,
- अनुनाद के नियमों की सूची बना सकेंगे तथा इन्हें उदाहरण सहित समझा सकेंगे,
- संकरण की व्याख्या कर सकेंगे और इसके प्रकारों की सूची बना सकेंगे,
- संकरण के सिद्धांत का प्रयोग करते हुए मेथेन, एथेन, एथिलीन और ऐसीटिलीन की संरचना की व्याख्या कर सकेंगे,
- संयोजकता आबंध सिद्धांत का अनुप्रयोग, बेन्जीन संरचना की व्याख्या के लिए कर सकेंगे।

4.2 संयोजकता आबंध और अणु कक्षक सिद्धांतों की उत्पत्ति

अणुओं के लिए श्रोडिंगर समीकरण को अलग-अलग प्रकार से हल करने पर दो विधियों, संयोजकता आबंध और अणु कक्षक सिद्धांतों की उत्पत्ति होती है। अणुओं के लिए श्रोडिंगर समीकरण (समीकरण 4.1) को ऐसे ही लिखा जा सकता है जैसा कि परमाणुओं के लिए।

$$H\psi = E\psi \quad \dots (4.1)$$

यहाँ H निकाय के लिए हैमिल्टनी प्रचालक (Hamiltonian operator) और E निकाय की ऊर्जा है। किसी भी अणु के लिए समीकरण 4.1 का बिल्कुल सही हल असंभव है। हाइड्रोजन (H_2) जैसे सरलतम अणु के लिए H का निम्न स्वरूप होता है

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_a}{r_{a1}} + \frac{Z_b}{r_{b1}} + \frac{Z_a}{r_{a2}} + \frac{Z_b}{r_{b2}} - \frac{Z_a Z_b}{R} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

यहाँ 1 और 2, दो इलेक्ट्रॉनों को दिखाते हैं। यहाँ a और b दो नाभिक हैं। R नाभिकों के बीच की दूरी है, r_{a1} नाभिक a और इलेक्ट्रॉन 1 के बीच की दूरी है। इसी तरह r_{a2} नाभिक a और इलेक्ट्रॉन 2 के बीच की दूरी है। संकेत r_{b1} , r_{b2} भी इसी के अनुरूप हैं। r_{12} इलेक्ट्रॉन 1 और 2 के बीच अंतराइलेक्ट्रॉनिक दूरी है।

इस समीकरण में नाभिकों की गतिज ऊर्जा (kinetic energy) को महत्व नहीं दिया गया है क्योंकि इलेक्ट्रॉनों की तुलना में उनका द्रव्यमान बहुत अधिक है। अतः उन्हें स्थिर (stationary) मान लिया गया है। इसे बॉर्न-ओपेनहाइमर सन्निकटन (Born-Oppenheimer approximation) कहते हैं। समीकरण 4.1 का हल हैमिल्टनी H में पद $1/r_{12}$ की उपस्थिति के कारण असंभव है। इसलिए इस समीकरण का हल सन्निकटन विधि से निकाला जाता है।

समीकरण 4.1 को दो गणितीय विधियों से हल किया जाता है। इन विधियों में ψ के चुनने के ढंग में अंतर है। एक बार ψ की रचना निर्धारण हो जाने पर निम्न समीकरण के आधार पर अणु की औसत ऊर्जा (average energy, E) की गणना की जा सकती है,

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad \dots (4.2)$$

E की गणना अंतर्नाभिकीय दूरी, R के फलन के रूप में भी की जा सकती है। समीकरण 4.2 में ψ^* तरंग फलन (wave function) ψ का जटिल युग्म (complex conjugate) है। इनमें से एक विधि में, जिसे कि संयोजकता आबंध सिद्धांत (valence bond theory) कहते हैं, अलग-अलग परमाणुओं के तरंग फलनों से अणु के लगभग तरंग फलनों (approximate wave functions) की गणना कर ली जाती है। एक तरह से यह विधि लूइस के इलेक्ट्रॉन-युग्म आबंध की धारणा की क्वांटम यांत्रिकीय व्याख्या है और इसलिए इसका नाम संयोजकता आबंध विधि है। दूसरी विधि, अणु कक्षक सिद्धांत (molecular orbital theory) में लगभग तरंग फलनों की गणना अणु कक्षकों से कर ली जाती है, जो कि उनके घटक परमाणुओं (constituent atoms) के कक्षकों से बने होते हैं। फिर अणुओं के इलेक्ट्रॉन को आफबाऊ नियम के अनुरूप अणु कक्षकों में बांटा जाता है। इस इकाई में हम संयोजकता आबंध विधि तथा सरल अणुओं में इसके अनुप्रयोग का अध्ययन करेंगे। इकाई 5 में हम अणु कक्षक सिद्धांत का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

4.3 संयोजकता आबंध सिद्धांत के नियम

संयोजकता आबंध सिद्धांत के अनुसार किसी अणु की संरचना निर्धारित करने के निम्न मुख्य चरण हैं:

- संयोजन इलेक्ट्रॉनों के आण्विक तरंग फलन (molecular wave function) उनके घटक परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के तरंग फलनों का गुणनफल होता है। उदाहरण के लिए अगर हाइड्रोजन के दो परमाणुओं में से प्रत्येक के एकमात्र $1s$ इलेक्ट्रॉन का तरंग फलन ψ_A तथा ψ_B हैं तो आण्विक तरंग फलन, ψ , को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

दूसरे शब्दों में अणु बनने की प्रक्रिया में घटक परमाणु अपनी सर्व सन्तता (identity) बनाए रहते हैं।

- ii) अणुओं के बनने से संबंधित विभिन्न धारणाओं के अनुरूप अनेक अभिप्रायोगिक फलनों (trial functions) ψ का निर्धारण किया जाता है। इस भिन्न-भिन्न अभिप्रायोगिक फलनों का प्रतिपादन हमारी अणु की संरचना की विभिन्न तरीकों की व्याख्या की कोशिशों को दर्शाता है। इनमें प्रभावी नाभिकीय आवेश (effective nuclear charge), अनुनाद (resonance), आवंधन इलेक्ट्रॉनों की अविभेद्यता (indistinguishability) आदि का ध्यान रखा जाता है।
- iii) हर अभिप्रायोगिक फलन को उपयुक्त थ्रोडिगर समीकरण में रखा जाता है। समीकरण (4.2) और अंतरापरमाणुक दूरी (R) के फलन के रूप में ऊर्जा के मान (E) निकाल लिए जाते हैं।
- iv) हर अभिप्रायोगिक फलन के लिए अंतरापरमाणुक दूरी (R) के सापेक्ष ऊर्जा के मान (E) को आरेखित करते हैं, ये ऊर्जा आरेख कहलाते हैं (चित्र 4.1)। इन आरेखों में वक्रों के न्यूनतम बिंदु (minima) से अणुओं के बनने के स्थायित्व का पता चलता है। विशिष्ट अभिप्रायोगिक फलन के अनुसार गणना करने पर दो वियुक्त परमाणुओं की कुल ऊर्जा और वक्र के न्यूनतम बिंदु की ऊर्जा के अंतर से आवंध ऊर्जा (bond energy) का पता चलता है। न्यूनतम बिंदु पर R का मान साम्य अंतरापरमाणुक दूरी (equilibrium interatomic distance) या आवंध दूरी (bond distance) बताता है।

विभिन्न अभिप्रायोगिक फलनों की प्राप्ति के लिए ये चरण कई बार दोहराए जाते हैं। जिस अभिप्रायोगिक फलन के लिए गणना की गई आवंध ऊर्जा और आवंध दूरी के मान प्रयोगों से प्राप्त मान से सबसे ज्यादा मिलते हैं, उस फलन को सही मान लिया जाता है और इस फलन के आधार पर अनुमानित संरचना संबंधी लक्षणों को भी सही मान लिया जाता है।

अगले भाग में इस विधि के आधार पर हाइड्रोजन के संरचनात्मक लक्षणों का पता लगाया जाएगा। इससे पहले आप इस प्रश्न को हल करने की कोशिश कीजिए।

बोध प्रश्न 1

एक अणु के लिए किसी विशिष्ट अभिप्रायोगिक फलन के चुनाव के लिए किन कारकों को ध्यान में रखा जाता है?

4.4 हाइड्रोजन अणु के लिए संयोजकता आवंध सिद्धांत

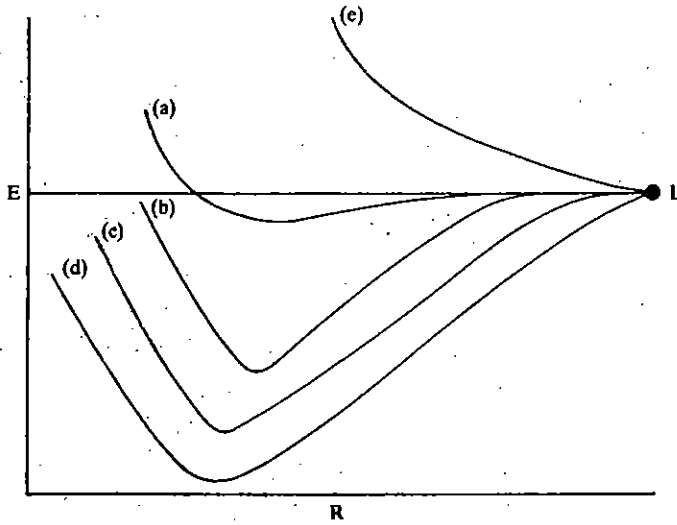
इस भाग में हम, पिछले भाग में बताये गये संयोजकता आवंध सिद्धांत के नियमों को हाइड्रोजन (H_2) अणु की संरचना समझने के लिए लागू करेंगे।

सबसे पहले हम हाइड्रोजन के दो ऐसे अलग-अलग स्थित परमाणुओं को लेंगे जिनके बीच कोई स्पष्ट अनोन्यक्रिया नहीं होती है। अब यह मानें कि इन दोनों परमाणुओं की कुल ऊर्जा चित्र 4.1 के L बिंदु से प्रकट होती है। स्वेच्छा से इस बिंदु को हमने पैमाने पर शून्य मान लिया है। हालांकि हाइड्रोजन के दोनों परमाणु बिल्कुल एक जैसे होंगे, लेकिन अपनी सुविधा के लिए हम इनके इलेक्ट्रॉनों को 1 और 2 तथा उनके नाभिकों को A और B मान सकते हैं। इन दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन 1 और 2 के कक्षक तरंग फलन (orbital wave function) क्रमशः $\psi_A(1)$ और $\psi_B(2)$ कहे जा सकते हैं। समीकरण 4.3 के अनुसार हाइड्रोजन अणु का अभिप्रायोगिक आण्विक तरंग फलन (trial molecular wave function) (जो वास्तव में दो अलग-अलग हाइड्रोजन परमाणुओं का निकाय है) इस रूप में लिखा जा सकता है—

$$\psi_1 = \psi_A(1) \psi_B(2)$$

अब समीकरण 4.2 में इस तरंग फलन को रख कर अंतर्नाभिकीय दूरी (R) के फलन के रूप में, दो समान हाइड्रोजन परमाणुओं निकाय के लिए ऊर्जा (E) की गणना कर सकते हैं। E और R के प्राप्त मानों से ऊर्जा आरेख 4.1 a बनाया जाता है। 4.1 a वक्र के बिंदु L जो कि दो अलग-अलग हाइड्रोजन परमाणुओं की कुल ऊर्जा को दर्शाता है, और न्यूनतम बिंदु की ऊर्जाओं के मान में

अंतर से 24 किलोजूल मोल⁻¹ (kJ mol⁻¹) परिकलित (calculated) आबंध ऊर्जा का मान प्राप्त होता है। साम्य अंतरापरमाणुक दूरी का मान 90 पीकोमीटर आता है। लेकिन हाइड्रोजन अणु के लिए वास्तविक आबंध ऊर्जा 436 किलोजूल मोल⁻¹ तथा अंतरापरमाणुक दूरी 74 पीकोमीटर है।



चित्र 4.1 : हाइड्रोजन अणु के लिए सैद्धांतिक ऊर्जा वक्रों (a – c, e) की प्रायोगिक वक्र (d) से तुलना।

साम्य अंतरापरमाणुक दूरी (r_0) होने पर अणु का स्थायी अस्तित्व होता है। इससे कम या ज्यादा अंतरापरमाणुक दूरी होने पर अणु कम स्थायी होता है।

इसका अर्थ है कि अभिप्रायोगिक फलन, ψ_1 में ली गई यह अभिधारणा (कल्पना) कि इलेक्ट्रॉन 1 हाइड्रोजन परमाणु A पर और इलेक्ट्रॉन 2 हाइड्रोजन परमाणु B पर रहता है, स्वीकार योग्य नहीं है।

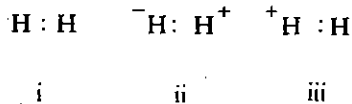
अब हम शोधित तरंग फलन, ψ_{cov} , की रचना करते हैं, जिसके अनुसार दोनों में से कोई भी इलेक्ट्रॉन किसी भी परमाणु पर रह सकता है। यह भी मान लिया जाता है कि दोनों इलेक्ट्रॉनों का बराबरी का सांझा होता है क्योंकि परमाणु समान हैं। सहसंयोजी आबंधन को दर्शाने के लिए इस अभिप्रायोगिक फलन को, ψ_{cov} , कहा जाता है।

$$\psi_{cov} = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \quad \dots (4.4)$$

अब इस अभिप्रायोगिक फलन को समीकरण (4.2) में ψ के स्थान पर रखकर विभिन्न दूरी मानों (R) के संगत ऊर्जा मान निकाले जाते हैं। इस गणना के आधार पर आबंध ऊर्जा 303 किलोजूल मोल⁻¹ तथा आबंध दूरी 86.9 पीकोमीटर आती है। ऊर्जा-दूरी वक्र चित्र 4.1b में दिखाया गया है। इसका अर्थ है कि इस अभिप्रायोगिक फलन में और अधिक शोधन की आवश्यकता है।

अब हम निम्न लक्षणों के आधार पर तरंग फलन ψ_2 की गणना करते हैं:

- दोनों इलेक्ट्रॉन वास्तव में नाभिकीय आवेश से एक-दूसरे की परिरक्षा (shield) करते हैं। इसलिए प्रभावी नाभिकीय आवेश (effective nuclear charge) के मान $Z = 1$ मानने की बजाय हम Z^* मानेंगे।
- हाइड्रोजन अणुओं की सहसंयोजक संरचना (i) और आयनिक संरचनाएं (ii) और (iii) मानी जा सकती हैं:



इन आयनी स्वरूपों के संगत तरंग फलन इस समीकरण के अनुरूप होगा :

$$\psi_{ion} = \psi_A(1) \cdot \psi_A(2) + \psi_B(1) \cdot \psi_B(2) \quad \dots (4.5)$$

दायीं ओर का पहला पद ऐसी स्थिति को बताता है कि दोनों इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन परमाणु A पर स्थित हैं, जबकि दूसरे पद में दोनों इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन परमाणु B पर स्थित हैं। इन संरचनाओं (i, ii और iii) को विहित (canonical) या अनुनादी संरचनाएं कहते हैं, जबकि वास्तविक संरचना इन तीनों का अनुनाद संकर (resonance hybrid) होती है। अगले भाग में आप अनुनाद के बारे में और अधिक पढ़ेंगे। आयनिक और सहसंयोजक स्वरूपों का यह मिश्रण आयनिक-सहसंयोजक अनुनाद (ionic-covalent resonance) कहलाता है।

अब ψ_{cov} तथा ψ_{ion} को मिलाकर संयुक्त तरंग फलन (combined wave function), ψ_2 बनाया गया है,

$$\psi_2 = C_1(C_2 \psi_{cov} + C_3 \psi_{ion}) \quad (4.6)$$

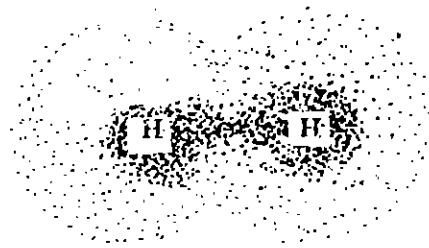
इस समीकरण में C_1, C_2, C_3 स्थिरांक (constant) है, जो इस बात पर निर्भर करते हैं कि आयनी तरंग फलन और सहसंयोजक तरंग फलन के मिश्रण का अनुपात क्या है। जब तरंग फलन समीकरण 4.2 में रखकर आबंध दूरी (R) के विभिन्न मानों के सापेक्ष ऊर्जा मानों की गणना की जाती है तो 4.1 (c) वक्र प्राप्त होता है। इस गणना के अनुसार आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी क्रमशः 388 किलोजूल मोल⁻¹ तथा 74.9 पीकोमीटर प्राप्त होती है। इस प्रकार, यह अभिप्रायोगिक फलन में नए प्रदों के जुड़ने से आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी के मान प्रायोगिक मानों के ज्यादा करीब हो जाते हैं। सहसंयोजक संरचना (i) की तुलना में अनुनादी संरचनाएं (ii-iii) हाइड्रोजन अणु की संरचना को बेहतर तरीके से स्पष्ट करती हैं। तालिका 4.1 में इन अभिप्रायोगिक फलनों से प्राप्त आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी के मानों को संक्षेप में दिया गया है।

तालिका 4.1 : हाइड्रोजन अणु के विभिन्न अभिप्रायोगिक फलनों के अनुरूप आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी

प्रकार	अभिप्रायोगिक फलन सार्थकता	ऊर्जा	दूरी	अभिप्रायोगिक फलन का वक्र
		किलोजूल मोल ⁻¹	पीकोमीटर	
ψ_1	दो अलग-अलग हाइड्रोजन परमाणुओं का निकाय, दोनों इलेक्ट्रॉन विभेद्य (distinguishable) हैं।	24	10	4.1a
ψ_{cov}	सहसंयोजक संरचना और दोनों इलेक्ट्रॉन अविभेद्य (indistinguishable) हैं।	303	86.9	4.1b
ψ_2	प्रभावी नाभिकीय आवेश और आधुनिक सहसंयोजक अनुनाद को माना जाता है।	388	74.9	4.1c
	प्रायोगिक वक्र	436	74	4.1d

जब तरंग फलन में करीब 100 विभिन्न प्रदों को जोड़ा जाता है, तब गणना को गई आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी के मान प्रायोगिक आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी के मानों के करीब-करीब बराबर होते हैं। प्रायोगिक मानों के संगत ऊर्जा आरख चित्र 4.1d में दर्शाये गये हैं।

संयोजकता आबंध सिद्धांत इस तथ्य को प्रकाशित करता है कि कोई भी आबंध न पूरी तरह आयनी आबंध होता है और न ही पूरी तरह सहसंयोजकी आबंध। इससे यह भी निष्कर्ष निकलता है कि इलेक्ट्रॉनों के घनत्व का वितरण नाभिकों से गुजरते अक्ष (axis) के सममूर्तिक (symmetrical) होता है (चित्र 4.2)। अंतर्नाभिकीय अक्ष के सममूर्तिक इलेक्ट्रॉन घनत्व वाले ऐसे आबंधों को σ (sigma) आबंध कहते हैं।



चित्र 4.2 : हाइड्रोजन अणु में σ आबंध

$\psi_A(1), \psi_B(2)$, आदि जैसे परमाणु तरंग फलनों की रचना में संयोजक इलेक्ट्रॉनों के प्रचक्रण (spins) को एक-दूसरे की विपरीत दिशा में माना जाता है।

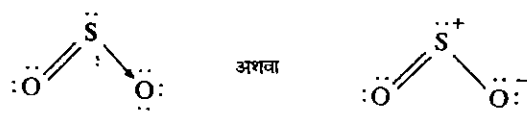
इस प्रकार, हाइड्रोजन अणु के बनने को प्रचक्रण-युग्मन की प्रक्रिया भी कहा जा सकता है। दूसरी ओर, अगर हाइड्रोजन के दो परमाणु ऐसे एक-दूसरे के पास आए कि प्रचक्रण एक ही दिशा में हो तो संपर्क का कुल बल प्रतिकर्षण का होता है! जब दो हाइड्रोजन परमाणु, जिनका प्रचक्रण मान समान है, एक-दूसरे के संपर्क में आते हैं तो निकाय की ऊर्जा बढ़ती है। यह स्थिति चित्र 4.1e में दिखाई गई है। निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कीजिए ताकि आप अंदाज लगा सकें कि ऊपर समझाई गई बातें आप कितनी समझ पाए हैं।

बोध प्रश्न 2

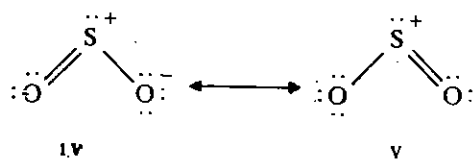
इस तथ्य की व्याख्या कीजिए कि हाइड्रोजन अणु के लिए सहसंयोजी संरचना, आयनिक संरचना से ज्यादा महत्वपूर्ण है। (संकेत : आबंध ऊर्जा मानों का आधार लीजिए।)

4.5 अनुनाद अथवा इलेक्ट्रॉन का अस्थानीकरण

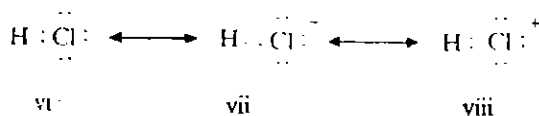
एकमात्र लूइस संरचना के आधार पर अणु या आयन के गुण पूरी तरह प्रदर्शित नहीं होते। पिछले भाग में हमने यह देखा कि हाइड्रोजन की संरचना (i), (ii) या (iii) में से किसी भी संरचना से पूरी तरह प्रदर्शित नहीं होती। इसकी संरचना को प्रदर्शित करने के लिए तीनों रचनाओं को शामिल करना पड़ेगा। ऐसी संरचनाओं को अनुनादी रचनाएँ (resonating structures) कहते हैं। इनकी इलेक्ट्रॉन व्यवस्था तो अलग होती है, परन्तु परमाणु व्यवस्था समान होती है। आइए उदाहरण के लिए एक दूसरा अणु सल्फर डाइऑक्साइड SO_2 लें :



प्रदर्शित आवेश फॉर्मल आवेश (formal charges) हैं, जिनके बारे में आप इकाई 3 के भाग 3.4 में पढ़ चुके हैं। उक्त संरचना के अनुसार, सल्फर-ऑक्सीजन आबंध अवश्य ही अलग-अलग तरीके के होने चाहिए—एक एकल-आबंध (single bond) और दूसरा द्वि-आबंध (double bond), लेकिन सल्फर डाइऑक्साइड के अणु में दोनों आबंध समान लंबाई के होते हैं। अतः, इस अणु को प्रदर्शित करने के लिए भी (iv) या (v) जैसी दो या अधिक संयोजक आबंध संरचनाओं की मदद लेनी होगी। अणु को (iv) और (v) संरचनाओं का अनुनाद संकर (resonance hybrid) कहा जाता है तथा (iv) और (v) संरचनाओं को विहित या अनुनादी (canonical or resonating) संरचनाएँ कहते हैं।



सल्फर डाइऑक्साइड की वास्तविक संरचना इन दोनों अनुनादी रचनाओं में से किसी से भी पूरी तरह नहीं मिलती लेकिन उसकी संरचना इन दोनों रचनाओं के मध्यवर्ती होती है। सल्फर डाइऑक्साइड की दोनों अनुनादी संरचनाएँ बराबर (equivalent) हैं लेकिन कुछ अणुओं, जैसे हाइड्रोजन क्लोराइड (HCl) में, अनुनादी संरचनाएँ बराबर नहीं होतीं।

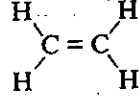


सहसंयोजक संरचनाओं की तुलना में कम आबंध क्रम मान (bond order value) वाली आयनी-अनुनादी संरचनाएँ कम महत्वपूर्ण हैं। इस तरह, हाइड्रोजन क्लोराइड की आयनिक संरचनाओं (vii) और (viii), जिनके आबंध क्रम मान शून्य हैं, एक आबंध क्रम वाली सहसंयोजक

द्वय की संरचना-I

π आबंध परमाणु कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापित (lateral overlap) से बनता है। π आबंध (π bond) बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों को π इलेक्ट्रॉन (π electrons) कहते हैं।

एल्कीनों में युगल आबंध को स्थानीकृत (localised) कहा जाता है क्योंकि इसकी स्थिति दो विशिष्ट कार्बन परमाणुओं के बीच निश्चित है।

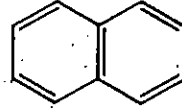


एथिलीन

बेन्जीन और नैफथलीन जैसे यौगिकों में अस्थानीकृत π इलेक्ट्रॉन संरचना होती है। इसका अर्थ है कि π इलेक्ट्रॉन किन्हीं दो विशिष्ट कार्बन परमाणुओं के बीच स्थिर नहीं है।



बेन्जीन



नैफथलीन

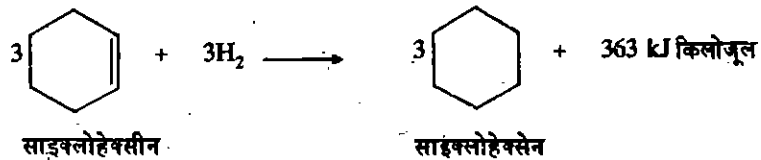
इनमें इलेक्ट्रॉन सभी कार्बन परमाणुओं में अस्थानीकृत हैं।

किसी अनुनाद संकर में प्रत्येक अनुनादी संरचना के योगदान के प्रतिशत से इस बात का संकेत मिलता है कि उसके अणु के अभिलक्षणों की व्याख्या किस सीमा तक अनुनादी संरचना के गुणों के आधार पर की जा सकती है।

कुछ संरचनाओं की ऊर्जा अपेक्षाकृत कम होने से, उनका योगदान, संकर में ज्यादा होता है। अनुनाद संकर में आपेक्षिक योगदान और महत्व को निर्धारित करने के लिए अनुनादी संरचनाओं का आकलन (evaluation) किया जाना चाहिए। अनुनाद संकर में प्रत्येक अनुनादी संरचना के प्रतिशत के योगदान को अणुओं के लिए निर्धारित श्रोडिंगर समीकरण के हल से निकाला जा सकता है।

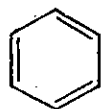
किसी अणु या आयन द्वारा विभिन्न योगदान करने वाली अनुनादी संरचनाओं से प्राप्त स्थिरता को अनुनाद ऊर्जा (resonance energy) के आधार पर समझा जा सकता है। अगर किसी पदार्थ में पर्याप्त अनुनाद ऊर्जा है तो उसे अनुनाद-स्थायी (resonance stabilised) कहा जाता है। उदाहरण के तौर पर आइए बेन्जीन की अनुनाद ऊर्जा की गणना करें। बेन्जीन की अनुनाद ऊर्जा, तीन-स्थानीकृत (localised) द्वि-आबंधों (double bonds) वाली संरचना की हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा और प्रयोग द्वारा प्राप्त ऊर्जा का अंतर है। बेन्जीन की स्थानीकृत संरचना के लिए हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा की गणना इस कल्पना के आधार पर की जाती है कि बेन्जीन के तीन युगल-आबंध, साइक्लोहेक्सीन (cyclohexene) के तीन अणुओं की तरह, हाइड्रोजन ग्रहण करते हैं। अर्थात् बेन्जीन की गणना की गई हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा, साइक्लोहेक्सीन के हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा की तीन गुनी होती है। प्रयोग से प्राप्त, बेन्जीन के हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा 209 किलोजूल मोल⁻¹ होती है।

हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा (heat of hydrogenation); ऊष्मा की वह मात्रा है जो एक असंतृप्त (unsaturated) यौगिक के एक मोल द्वारा हाइड्रोजन ग्रहण करने पर उत्सर्जित (evolved) होती है या अवशोषित (absorbed) की जाती है।

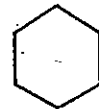
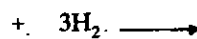


साइक्लोहेक्सीन

साइक्लोहेक्सेन



बेन्जीन



साइक्लोहेक्सेन



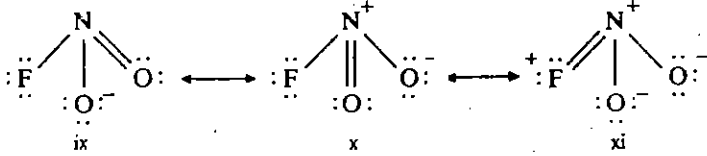
बेन्जीन के हाइड्रोजनीकरण की गणना और प्रायोगिक रूप से प्राप्त ऊष्मा के मान में अंतर (363 - 209 =)154 किलोजूल मोल⁻¹ है। इस तरह, बेन्जीन की अनुनाद ऊर्जा 154 किलोजूल मोल⁻¹ है। इसकी तुलना में नैफथलीन की अनुनाद ऊर्जा 315 किलोजूल मोल⁻¹ है। अतः नैफथलीन का अनुनाद स्थायित्व, बेन्जीन से अधिक है।

आइए अब हम उन नियमों को देखें, जिनमें किसी अणु या आयन की अनुनाद संरचनाओं के आपेक्षित महत्व को समझने में मदद मिलती है।

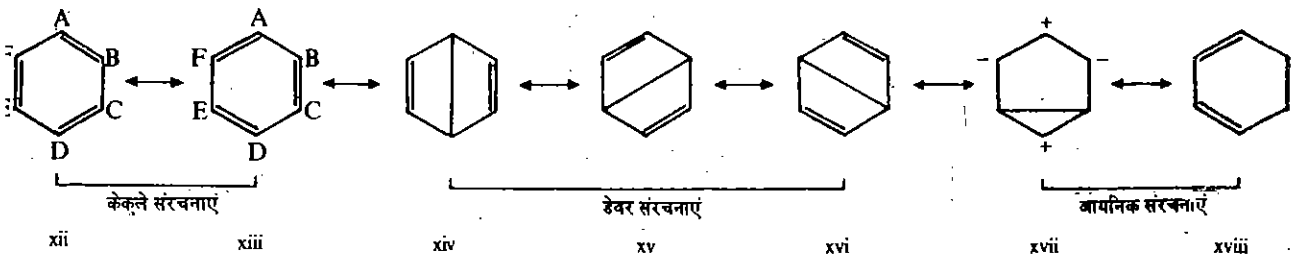
- 1) किसी विशिष्ट पदार्थ के अनुनादी स्वरूप इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था में ही भिन्न हात हैं, नाभिकों की व्यवस्था में नहीं।

इस प्रकार, कार्बन डाइऑक्साइड में परमाणु की व्यवस्था यदि OCO है तो OOC संरचना अनुनाद संरचना नहीं होगी।

- 2) आयनिक अनुनादी संरचनाओं में एक साथ आबंधित दो परमाणुओं में एक ही प्रकार के संकेत वाले फॉर्मल आवेश नहीं होंगे। इस तरह, FNO₂ की संरचनाओं में, (xi) अनुनाद संरचना नहीं है क्योंकि इसमें निकटवर्ती धनावेश के कारण स्थिर-वैद्युत प्रतिकर्षण (electrostatic repulsion) होगा।

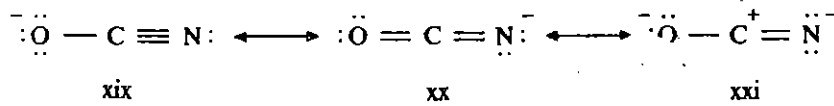


- 3) फॉर्मल आवेशों रहित संरचनाएं, आवेशों वाली संरचनाओं से अधिक महत्वपूर्ण होती हैं। बेन्जीन के लिए, केकुले [(xii) और (xiii)] तथा डेवर [(xiv) - (xvi)] किस्म की फॉर्मल आवेश रहित अनुनादी संरचनाएं, आयनिक संरचनाओं [(xvii) तथा (xviii)] से ज्यादा महत्वपूर्ण हैं।



- 1) फॉर्मल आवेश देते समय, अधिक ऋण विद्युती (electronegative) परमाणु पर फॉर्मल ऋणावेश रहेगा और कम ऋण विद्युती परमाणु पर धनावेश रहेगा। इस तरह, हाइड्रोजन क्लोराइड की संरचना (viii) कम महत्वपूर्ण है क्योंकि ज्यादा ऋण विद्युती क्लोरीन परमाणु पर फॉर्मल धनावेश है।

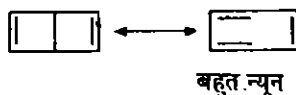
- 2) किसी अणु या आयन की अनुनादी संरचनाओं में आमतौर पर समान संख्या में सहभाजित इलेक्ट्रॉन (shared electrons) होंगे। सायनेट (cyanate) आयन की तीन संरचनाओं (xix - xxi) में संरचना (xxi) कम महत्वपूर्ण है क्योंकि इसमें केवल तीन सहभाजित युग्म (shared pair) हैं, अन्य संरचनाओं (xix) और (xx) में चार सहभाजित युग्म हैं।



- 3) अगर किसी अनुनाद संकर (resonance hybrid) की दो या दो से अधिक अनुनादी संरचनाएं, ऊर्जा की दृष्टि से समान हों तो इसे स्थायी कहा जाता है। बेन्जीन की दो समान ऊर्जा वाली केकुले संरचनाएं इसकी पर्याप्त अनुनाद ऊर्जा तथा अनुनाद स्थायीकरण के लिए जिम्मेदार हैं।

- 4) अगर अणु समतलीय (coplanar) हो तो किसी असंतृप्त निकाय के इलेक्ट्रॉनों में अधिकतम अस्थानीकरण (delocalisation) होता है।

अनुनाद-स्थायी बेन्जीन अणु समतली (planar) है। इसमें कार्बन के 6 परमाणुओं के चारों तरफ इलेक्ट्रॉनों का समान घनत्व होता है, जैसा कि एक्स-किरण विवर्तन (X-ray diffraction) से पता चलता है। दूसरी ओर, बेन्जीन का समावयवी (isomer) बाइसाइक्लोहेक्सडाइन (bicyclohexadiene) अपनी असमतलीयता (nonplanarity) के कारण ज्यादा अनुनाद-स्थायी नहीं है।

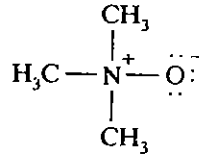


बहुत न्यून

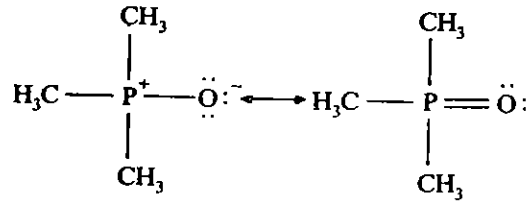
समावयवी अणुओं का अलग अस्तित्व होता है। अनुनादी संरचनाओं का स्वतंत्र अस्तित्व नहीं होता।

8) तीसरे और अधिक आवर्तों (period) के तत्वों के यौगिकों की अनुनादी संरचनाएं होती हैं, जिनमें *d* कक्षक सम्मिलित होते हैं। दूसरे आवर्त के तत्वों की ऐसी संरचनाएं नहीं होती। उदाहरण के लिए फॉस्फोरस और सल्फर के यौगिकों की *d* कक्षक की मदद से अनुनाद संरचनाएं होती हैं। ये दो तत्व अपने यौगिकों में आठ से ज्यादा इलेक्ट्रॉन अपनी बाहरी कक्षा में रख सकते हैं। दूसरे आवर्त के तत्वों, जैसे नाइट्रोजन, में *d* कक्षक नहीं होने के कारण ऐसा नहीं हो पाता।

उदाहरण के लिए ट्राइमेथिलऐमीन ऑक्साइड (trimethylamine oxide) की एक ही संरचना होती है, जबकि ट्राइमेथिलफॉस्फीन ऑक्साइड (trimethylphosphine oxide) की दो अनुनादी संरचनाएं होती हैं।

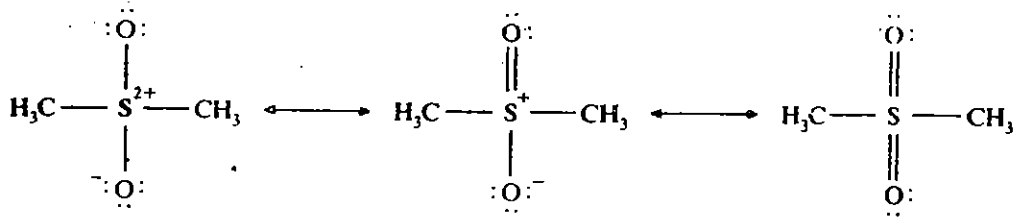


ट्राइमेथिलऐमीन ऑक्साइड : अनुनादी संरचना संभव नहीं।



ट्राइमेथिलफॉस्फीन ऑक्साइड

इसी तरह डाइमेथिल सल्फोन (dimethyl sulphone) की निम्न अनुनादी संरचनाएं होती हैं:



डाइमेथिल सल्फोन

इन नियमों का इस्तेमाल करते हुए निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल कीजिए:

बोध प्रश्न 3

नाइट्रेट आयन की अनुनादी संरचना लिखिए।

(संकेत : NO_3^- आयन की लूइस संरचना से प्रारंभ कीजिए।)

4.6 कुछ अन्य अणुओं के लिए संयोजकता आबंध की व्याख्या

संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर अनेक सहसंयोजक अणुओं की संरचना समझाई जा सकती है। इस सिद्धांत के अनुसार, ऐसे दो परमाणु, जिनमें कम से कम एक-एक अयुग्मित (unpaired) इलेक्ट्रॉन है, आपस में मिलकर आबंध बना सकते हैं और जिनमें ये इलेक्ट्रॉन युग्मित (paired) हो जाते हैं। अणु की वास्तविक संरचना जानने के लिए अनेक अभिप्रायोगिक फलन डिजाइन किए जाते हैं, जैसा कि हाइड्रोजन अणु के लिए किया गया था। ऐसे फलन तब तक डिजाइन किए जाते हैं, जब तक कि ऐसा संतोषजनक अभिप्रायोगिक फलन न प्राप्त हो जाए जिससे अणु के आबंध ऊर्जा, आबंध लंबाई जैसे गुणों की सही-सही व्याख्या हो सके। इस स्वीकृत फलन के अनुरूप संरचना को ही अणु की वास्तविक संरचना की व्याख्या के लिए ध्यान में रखा जाता है।

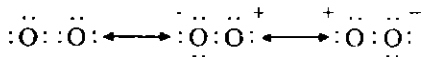
इस तरीके के प्रयोग से प्राप्त कुछ अणुओं की अनुनादी संरचनाएँ तालिका 4.2 में दी गई हैं।

संयोजकता आबंध सिद्धांत

तालिका 4.2 : कुछ अणुओं की संयोजकता आबंध संरचनाएँ

अणु	संयोग करने वाले परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	अनुनादी संरचनाएँ
Cl ₂	Cl 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p _x ² 3p _y ² 3p _z ¹	हर क्लोरीन परमाणु के 3p _z इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} \text{:Cl:Cl:} \longleftrightarrow \overset{+}{\text{Cl}} \text{:Cl:} \overset{-}{\text{Cl}} \\ \updownarrow \\ \text{:Cl:Cl:} \end{array}$
N ₂	N 1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹	हर नाइट्रोजन परमाणु के 2p _x , 2p _y , 2p _z इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} \text{:N::N} \longleftrightarrow \overset{+}{\text{N}} \text{:N:} \overset{-}{\text{N}} \\ \updownarrow \\ \text{:N::N} \end{array}$
CO	C 1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ O 1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹	कार्बन परमाणु का 2p _x तथा 2p _y इलेक्ट्रॉन और ऑक्सीजन परमाणु का 2p _x और 2p _y इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} \text{:C::O:} \longleftrightarrow \overset{+}{\text{C}} \text{:O:} \overset{-}{\text{O}} \\ \updownarrow \\ \text{:C::O:} \end{array}$
HCl	H 1s ¹ Cl 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p _x ² 3p _y ² 3p _z ¹	हाइड्रोजन परमाणु का 1s इलेक्ट्रॉन और क्लोरीन परमाणु का 3p _z इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} \text{H:Cl:} \longleftrightarrow \overset{+}{\text{H}} \text{:Cl:} \overset{-}{\text{Cl}} \\ \updownarrow \\ \text{H:Cl:} \end{array}$ <p>(viii) का महत्व कम है क्योंकि क्लोरीन की वैद्युत ऋणात्मकता अधिक है (भाग 4.5 के नियम 4 में भी समझाया गया है)।</p>

इन नियमों के आधार पर हम ऑक्सीजन अणु की निम्न संरचना मान सकते हैं:



लेकिन इन संरचनाओं से ऑक्सीजन के प्रयोग द्वारा प्राप्त अनुचुंबकीय (paramagnetic) गुणों की व्याख्या नहीं हो पाती। हम देखेंगे कि क्या अणु कक्षक सिद्धांत से, जिसे हम अगली इकाई में बताएंगे, इस व्यवहार की व्याख्या हो पाती है कि नहीं।

अगले भाग में हम संयोजकता आबंध सिद्धांत के एक और पहलू, कक्षकों के संकरण (hybridisation), के बारे में पढ़ेंगे। अब ऊपर बताए गए सिद्धांत के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

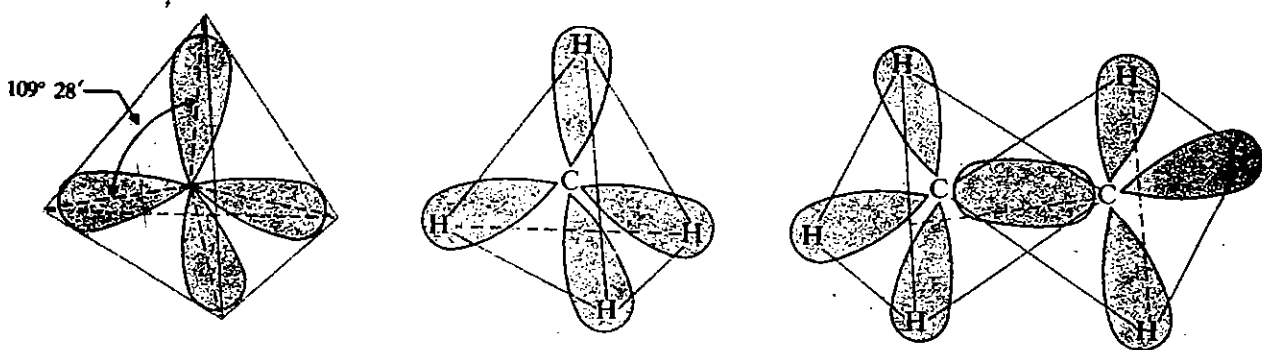
बोध प्रश्न 4

फ्लोरोसिन अणु की संयोजकता आबंध संरचना की व्याख्या कीजिए।

4.7 कक्षकों के संकरण

संयोजकता आबंध सिद्धांत के जिन नियमों के आधार पर अब तक अणुओं की संरचना समझाई गई है, उन नियमों के आधार पर मेथेन की संरचना नहीं समझाई जा सकती। मूल अवस्था (ground state) में कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ है। ऊपर बताया गए संयोजकता आबंध सिद्धांत के अनुसार $2p_x$ तथा $2p_y$ कक्षकों के अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉन से युग्म बनाकर CH_2 अणु बनाना चाहिए। लेकिन CH_2 स्थायी अणु नहीं है। सरलतम स्थायी हाइड्रोकार्बन CH_4 (मेथेन) है। अब सवाल यह उठता है कि इसकी हमें कैसी व्याख्या करनी चाहिए?

प्रायोगिक प्रमाण और संयोजकता आबंध सिद्धांत में तालमेल बिठाने के लिए पॉलिंग (pauling) ने एक मॉडल बनाया, जिसमें कार्बन का एक $2s$ इलेक्ट्रॉन उन्नत होकर खाली $2p_z$ कक्षक में पहुंच जाता है। कार्बन परमाणु के $2s$ तथा तीन $2p$ कक्षक मिलकर चार समान कक्षक बनाते हैं। इन्हें sp^3 संकर कक्षक (hybrid orbitals) कहते हैं। sp^3 कक्षकों के अक्ष एक चतुष्फलक (tetrahedron) के कोनों की ओर अभिविन्यस्त होते हैं। किन्हीं दो कक्षकों के अक्षों के बीच $109^\circ 28'$ का कोण बनता है (चित्र 4.3क)। अलग-अलग ऊर्जा वाले दो या अधिक कक्षकों के मिलने से जब उतनी ही संख्या में कम ऊर्जा के संकर कक्षक बनते हैं, तो इस प्रक्रिया को संकरण (hybridisation) कहते हैं। यह बात हमेशा ध्यान में रहनी चाहिए कि संकरण मात्र एक गणितीय धारणा है। इलेक्ट्रॉनों का उन्नत होकर उच्च कक्षा में चले जाना तथा कक्षकों का मिश्रण ऐसी मानसिक अभिधारणाएँ हैं, जिनसे आबंधों के बनने की प्रक्रिया को समझने में मदद मिलती है।



(क) कार्बन के चार sp^3 परमाणविक कक्षक : कक्षकों की छोटी पिछली पालियाँ (lobes) नहीं दिखाई गई हैं।

(ख) मेथेन की चतुष्फलकीय संरचना

(ग) एथेन की संरचना

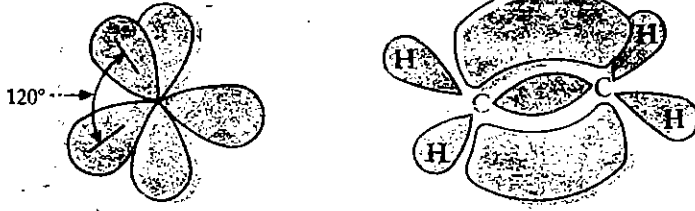
चित्र 4.3 :

मेथेन के लिए सबसे उपयुक्त अभिप्रायोगिक फलन स संकेत मिलता है कि संकर कक्षक में s कक्षक की एक चौथाई और p कक्षक की तीन चौथाई गुण हैं। कार्बन के चार sp^3 संकर कक्षकों के चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, चार हाइड्रोजन परमाणु के $1s$ इलेक्ट्रॉनों के साथ मिलकर σ आबंध बनाते हैं। चार C-H आबंधों के बनने में जो ऊर्जा मुक्त होती है, वह:

- $2s$ इलेक्ट्रॉन को $2p_z$ कक्षक में पहुंचाने के लिए आवश्यक ऊर्जा,
- s और p कक्षकों के मिलने के लिए जरूरी ऊर्जा; तथा
- चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों को आपसी तथा कक्षक प्रचक्रण अनोन्यक्रियाओं से मुक्त रखने के लिए आवश्यक ऊर्जा से अधिक होती है।

मेथेन का आकार चतुष्फलकीय होता है (चित्र 4.3ख), आबंध कोण $109^\circ 28'$ होता है। पिछली इकाई के भाग 3.6 में हमने VSEPR सिद्धांत से यही परिणाम प्राप्त किए थे। एथेन (चित्र 4.3ग) तथा अन्य उच्च ऐल्केनों में भी कार्बन परमाणु sp^3 संकर अवस्था में होते हैं। एथेन में C-C आबंध दूरी 154 पीकोमीटर पाई गई है। sp^3 संकरित कार्बन की सहसंयोजक त्रिज्या 77 पीकोमीटर होती है

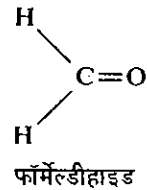
आइए अब हम एथिलीन की संरचना की ओर अपना ध्यान केंद्रित करें। दोनों कार्बन परमाणुओं में से प्रत्येक का $2s$ इलेक्ट्रॉन, पिछले उदाहरण की तरह खाली $2p_z$ स्तर पर उन्नत हो जाता है। $2s$, $2p_x$, और $2p_y$ कक्षक संकरित होकर तीन sp^2 संकर कक्षक बनाते हैं (चित्र 4.4 क)। $2p_z$ कक्षक को संकरण के लिए उपयोग में नहीं लाया जाता। हर sp^2 संकर कक्षक के एक-तिहाई गुण s कक्षक जैसे और दो-तिहाई गुण p कक्षक जैसे होते हैं।



चित्र 4.4 : (क) कार्बन परमाणु के तीन त्रिकोणीय sp^2 संकर कक्षकों को प्रदर्शित करने वाला रेखाचित्र (धूसर रंग में दिखाए गए हैं)। ये संकर कक्षक एक ही तल पर हैं और एकमात्र असंकरित p कक्षक (लाल रंग से दिखाया गया है), इस तल के लम्बवत् है। (ख) एथिलीन की संरचना।

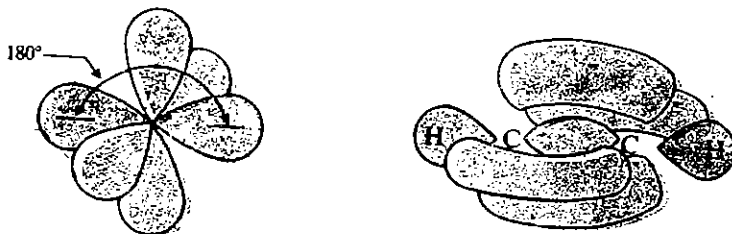
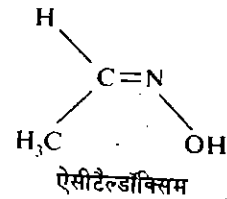
एथिलीन के दोनों कार्बन परमाणुओं में से प्रत्येक तीन σ आबंध बनाते हैं। दो σ आबंध दो हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ और एक σ आबंध दूसरे कार्बन परमाणु के साथ बनता है। चौथा आबंध π आबंध होता है और यह दोनों कार्बन परमाणुओं के $2p_z$ कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापित (lateral overlap) से बनता है। इस तरह, एथिलीन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच द्वि-आबंध (चित्र 4.4 ख) होता है। इनमें से एक σ आबंध है और दूसरा अणु के तल के लम्बवत् π आबंध। $C = C$ आबंध लंबाई 134 पीकोमीटर है, जो एथेन की $C - C$ आबंध की लंबाई से कम है। sp^2 संकरित द्वि-आबंधित कार्बन की सहसंयोजक त्रिज्या 67 पीकोमीटर है। एथिलीन तथा अन्य sp^2 संकरित निकायों में आबंध कोण, करीब 120° होता है। इस अणु को त्रिकोणीय आकार का माना जाता है। अर्थात्, हर कार्बन परमाणु के चारों ओर के कक्षक एक त्रिकोण के शीर्ष की दिशा में होते हैं। VSEPR सिद्धांत के आधार पर भी समान परिणाम प्राप्त होते हैं। अन्य ऐल्कीनों में द्वि-आबंधित कार्बन के चारों ओर की संरचना भी एथिलीन जैसी ही होती है। फॉर्मैल्डीहाइड और ऐसीटैल्डॉक्सिम जैसे यौगिकों में द्वि-आबंधित कार्बन परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में है।

जब भी कार्बन परमाणु चार अन्य परमाणुओं से जुड़ता है, तब यह sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं। जब यह तीन अन्य परमाणुओं से जुड़ता है तो sp^2 संकर कक्षक बनाते हैं और जब यह दो अन्य परमाणुओं से जुड़ता है तो यह sp संकर कक्षक बनाते हैं।



अगले भाग में आप देखेंगे कि कैसे sp^3 संकरण और अनुनाद की धारणाओं के एक साथ उपयोग से बेन्जीन की संरचना समझाई जा सकती है।

ऐसीटिलीन में कार्बन परमाणु sp संकरित अवस्था में होते हैं। दोनों कार्बन परमाणुओं में $2s$ इलेक्ट्रॉनों में से एक, खाली $2p_z$ स्तर पर उन्नत हो जाता है। $2s$ तथा $2p_x$ कक्षक दो sp संकर कक्षक बनाते हैं। उनके अक्ष रैखिक ढंग से व्यवस्थित होते हैं (चित्र 4.5 क)। हर sp संकर कक्षक में 50% s गुण तथा 50% p गुण होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के दो संकर कक्षक, दो σ आबंध बनाते हैं। इनमें से एक कार्बन और हाइड्रोजन के बीच तथा दूसरा दोनों कार्बन परमाणुओं के बीच होता है। संकरण के काम न आए हर कार्बन परमाणु के $2p_y$ तथा $2p_z$ कक्षक मिलकर दो π आबंध बनाते हैं। ये π आबंध एक-दूसरे के तथा तल के भी लम्बवत् होते हैं। दो π आबंध दो कार्बन परमाणुओं के गिर्द बेलनाकार आवरण बनाते हैं। इस तरह, ऐसीटिलीन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच त्रि-आबंधन होता है (चित्र 4.5 ख) तथा आबंध कोण 180° और अणु, रैखिक संरचना का होता है। VSEPR सिद्धांत का प्रयोग, यही परिणाम प्राप्त करने के लिए किया जा सकता है। $C \equiv C$ आबंध की लंबाई 120 पीकोमीटर होती है तथा sp संकरित त्रि-आबंध वाले कार्बन की सहसंयोजक त्रिज्या 60 पीकोमीटर होती है।



चित्र 4.5 : (क) कार्बन परमाणु के दो रैखिक sp कक्षकों का आरेख, ये सीधी रेखा में हैं (धूसर रंग से दिखाए गए हैं)। दो असंकरित p कक्षकों को लाल रंग से दिखाया गया है। (ख) ऐसीटिलीन की संरचना

द्वय की संरचना-1

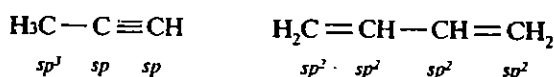
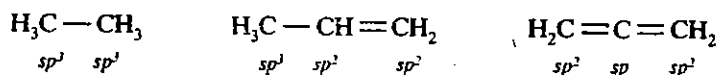
चूंकि sp संकरित कार्बन में s गुण उच्चतम (50%) तथा sp^3 संकरित कार्बन में न्यूनतम (25%) होता है, इसलिए ऐसीटिलीन में C-H आबंध तथा अधिक अम्लीय, एथिलीन में कम अम्लीय, तथा एथेन में सबसे कम अम्लीय होता है। C-H आबंध में s गुण के ज्यादा होने से आबंध इलेक्ट्रॉन कार्बन परमाणु की ओर मजबूती से खिंचे होते हैं। इससे H⁺ का निकलना अपेक्षाकृत आसान हो जाता है।

आप देख सकते हैं कि sp^3 , sp^2 और sp संकरित कार्बन परमाणुओं में सहसंयोजकता क्रमशः sp^3 के लिए सर्वाधिक तथा sp के लिए न्यूनतम होती है और s गुण sp संकरित कार्बन में सर्वाधिक तथा sp^3 में न्यूनतम होता है। संकरित कार्बन परमाणु में s गुण की वृद्धि होने से इसकी सहसंयोजकता क्रमशः sp^3 में कम होती है क्योंकि s इलेक्ट्रॉन, p इलेक्ट्रॉनों की तुलना में ज्यादा मजबूती से पकड़ में होते हैं। पिछली इकाई के भाग 3.4.3 में हमने बताया था कि आबंध का क्रम (bond order) ऊंचा होने पर आबंध लंबाई कम होती है। तालिका 4.3 में एथेन, एथिलीन और ऐसीटिलीन की तुलनात्मक संरचना संबंधी विशेषताएं बताई गई हैं।

तालिका 4.3 : एथेन, एथिलीन और ऐसीटिलीन की तुलना

योगिक संकरण का नाम	संकरण की प्रकृति	संरचना	आकृति	प्रत्येक कार्बन परमाणु के लिए आबंध प्रकार	आबंध कोण	कार्बन-कार्बन आबंध प्रकार	कार्बन-कार्बन आबंध लंबाई पीकोमीटर
एथेन	sp^3	$ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ \text{H} & - \text{C} - & \text{C} - \text{H} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $	चतुष्फलकीय	4σ आबंध	$109^\circ 28'$	एकल-आबंध	154
एथिलीन	sp^2	$ \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = & \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} $	त्रिकोणीय	3σ आबंध और एक π आबंध	120°	द्वि-आबंध	134
ऐसीटिलीन	sp	$ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} $	रेखीय	2σ आबंध और 2π आबंध	180°	त्रि-आबंध	120

तालिका 4.3 में दी गई कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयां sp^3 , sp^2 , sp कार्बन परमाणुओं के क्रमशः एकल-, द्वि- तथा त्रि-आबंधों के अनुरूप हैं। लेकिन किन्हीं भी दो समान या असमान संकरित कार्बन परमाणुओं के बीच एकल-आबंध हो सकता है। इसी प्रकार sp^2-sp^2 , sp^2-sp और $sp-sp$ किस्म के द्वि-आबंध भी हो सकते हैं।



कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयां, आबंध के प्रकार तथा जुड़े कार्बन परमाणुओं के संकरण की स्थिति, दोनों पर निर्भर है, जैसा कि तालिका 4.4 में दिखाया गया है।

आबंध का प्रकार	(आबंध लंबाई) पीको-मीटर	आबंध का प्रकार	(आबंध लंबाई) पीको-मीटर	आबंध का प्रकार	(आबंध लंबाई) पीको-मीटर
C - C		C = C		C - H	
$sp^3 - sp^3$	154	$sp^2 - sp^2$	134	$C_{sp^3} - H$	111
$sp^3 - sp^2$	150	$sp^2 - sp$	131	$C_{sp^2} - H$	110
$sp^3 - sp$	146	$sp - sp$	128	$C_{sp} - H$	108
$sp^2 - sp^2$	148				
$sp^2 - sp$	143	C ≡ C			
$sp - sp$	138	$sp - sp$	120		

संकरण केवल s और p कक्षक तक सीमित नहीं है। सामान्यतः अन्य प्रकार के कक्षकों में भी मिश्रण हो सकता है, लेकिन ऊर्जा स्तरों में ज्यादा अंतर नहीं होना चाहिए। d कक्षक के मिश्रण वाले संकर कक्षक ज्यादा भारी तत्वों में अक्सर पाए जाते हैं। संक्रमण तत्वों (transition elements) के यौगिकों में यह संकरण बहुत महत्वपूर्ण होता है। यद्यपि संकर कक्षक सामान्यतः समान होते हैं फिर भी कभी-कभी असमान संकर कक्षक भी बनते हैं। इस तरह dsp^3 संकरण में चाहे वह त्रिकोणीय द्वि-पिरैमिडी या वर्ग पिरैमिडी किस्म का हो, आबंधों के दो प्रकार—अक्षीय (axial-a) तथा निरक्षीय (equatorial-e) है। पिछली इकाई में आपने VSEPR सिद्धांत के अंतर्गत पढ़ा था कि ये दो प्रकार के आबंध अक्षीय तथा निरक्षीय केंद्रीय परमाणु के चारों ओर पांच इलेक्ट्रॉन युग्मों वाले अणुओं में होती हैं। तालिका 4.5 में d कक्षक के शामिल होने वाले संकरण के कुछ उदाहरण दिए गए हैं।

तालिका 4.5 : d कक्षक के साथ संकरण

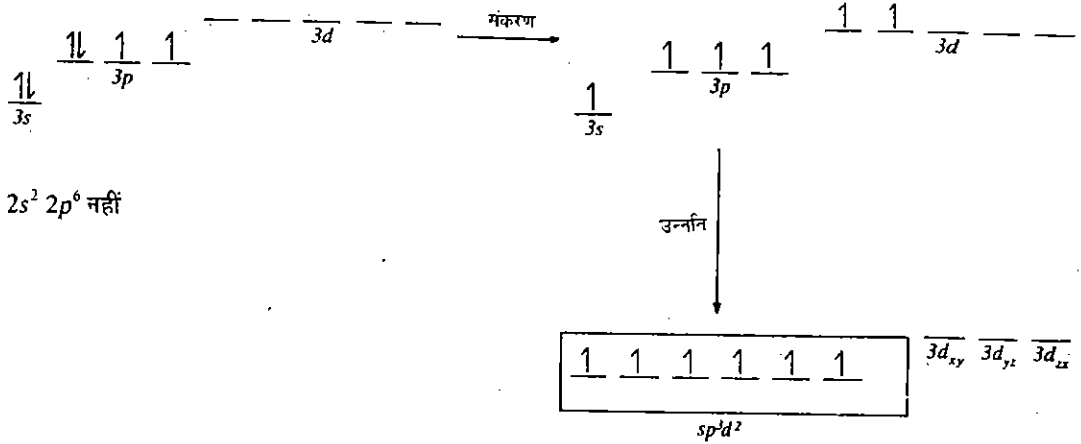
प्रकार	प्रयुक्त कक्षक	ज्यामिती	संकर कक्षक समान (स) या असमान (अ)	उदाहरण
d^2sp^3 or sp^3d^2	$s, p_x, p_y, p_z,$ $d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}$	अष्टफलकीय	स	$SF_6, [Fe(CN)_6]^{4-}$
dsp^3 or sp^3d	$s, p_x, p_y, p_z,$ d_{z^2}	त्रिकोणीय द्वि-पिरैमिडी	अ	PF_5, PCl_5
dsp^3 or sp^3d	$s, p_x, p_y, p_z,$ $d_{x^2 - y^2}$	वर्ग पिरैमिडी	अ	IF_5
dsp^2	$s, p_x, p_y,$ $d_{x^2 - y^2}$	वर्ग समतली	स	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
sd^3	$s, d_{xy}, d_{yz},$ d_{zx}	चतुष्फलकीय	स	CrO_4^{2-} और MnO_4^- (sd^3, sp^3 दोनों संभव हैं।)

संकरण सिद्धांत के आधार पर अनेक समन्वय संकुलों (coordination complexes) और फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड तथा सल्फर हेक्साफ्लोरोराइड जैसे अणुओं की संरचनाएं समझाई जा सकती हैं। इकाई 3 में आपने पढ़ा था कि VSEPR सिद्धांत के अनुसार सल्फर हेक्साफ्लोरोराइड अष्टफलकीय है। हम संकरण की धारणा के आधार पर भी यही परिणाम प्राप्त कर सकते हैं। सल्फर का मूल अवस्था विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ है। $3s$ और $3p_x$ के इलेक्ट्रॉन

द्रव्य की संरचना-I

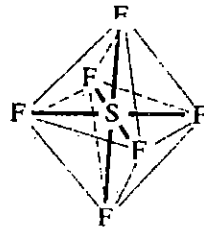
अयुग्मित होकर $3d_{z^2}$ और $3d_{x^2-y^2}$ कक्षकों में उन्नत हो जाते हैं तथा छह कक्षक : $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{x^2-y^2}$ और $3d_{z^2}$ संकरित होकर छह sp^3d^2 किस्म के कक्षक बनते हैं। प्रत्येक छह कक्षकों में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है। इन छह अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों का छह फ्लूओरीन परमाणुओं में उपस्थित $2p_z$ इलेक्ट्रॉनों से युग्मित होने पर सल्फर हेक्साफ्लूओराइड अणु बनता है। इसका चित्रात्मक प्रदर्शन निम्नलिखित है।

^s
(मूल स्थिति) ($1s^2 2s^2 2p^6$ नहीं दिखाए गए हैं।)



चित्र 4.6 : सल्फर परमाणु में sp^3d^2 संकरण : छह अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, छह फ्लूओरीन परमाणुओं के $2p_z$ इलेक्ट्रॉनों से युग्मित होने के लिए उपलब्ध हैं।

sp^3d^2 कक्षक की पालियां (lobes) अष्टफलक के अक्ष की दिशा में होती हैं। दूसरे शब्दों में सल्फर हेक्साफ्लूओराइड अष्टफलकीय है (चित्र 4.7)



चित्र 4.7 : सल्फर हेक्साफ्लूओराइड की संरचना

ऊपर दिए गए विचारों का प्रयोग करते हुए, क्यों न आप निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें?

बोध प्रश्न 5

फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड में संकरण के प्रकार की व्याख्या कीजिए।

.....

.....

.....

4.8 बेन्ज़ीन के लिए संयोजकता आबंध का वर्णन

बेन्ज़ीन की संयोजकता आबंध तस्वीर को दो धारणाओं – संकरण और अनुनाद – द्वारा समझाया जा सकता है। बेन्ज़ीन के सभी छह कार्बन परमाणु sp^2 संकरित अदरथा में हैं। ये तीन आबंध बनाते हैं—दो साथ के कार्बन परमाणुओं के साथ और एक हाइड्रोजन परमाणु के साथ। sp^2 कक्षक समतली होते हैं इसलिए सभी sp^2 कक्षक एक ही तल पर होते हैं और आबंध कोण 120° होता है। हर कार्बन परमाणु के $2p_z$ कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है। अगला प्रश्न यह है कि ये छह $2p_z$ इलेक्ट्रॉन कैसे युग्म बनाते हैं? $2p_z$ इलेक्ट्रॉनों के युग्मन की व्याख्या संयोजकता आबंध के आधार पर पहले केकुले संरचना द्वारा और फिर डेवर तथा आयन संरचनाओं द्वारा समझाई जा सकती है।

बेन्जीन की दो केकुले संरचनाएँ हैं, प्रारंभ में, पूरा तरंग फलन केवल पहली केकुले संरचना (xii) से ही बनता है। अगर कार्बन परमाणुओं को A, B, C..., F तथा इलेक्ट्रॉनों को 1, 2, 3.....6 चिन्हित किया जाए तो एक π -आबंध के लिए तरंग फलन $\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)$ होगा क्योंकि औपचारिक रूप से (formally) यह वियुक्त हाइड्रोजन अणु की तरह है। दूसरे π -आबंध का तरंग फलन $\psi_C(3) \cdot \psi_D(4) + \psi_C(4) \cdot \psi_D(3)$ होगा। तीसरे π -आबंध के लिए तरंग फलन $\psi_E(5) \cdot \psi_F(6) + \psi_E(6) \cdot \psi_F(5)$ होगा। प्रथम केकुले संरचना के लिए कुल तरंग फलन होगा—

$$\psi_{VB}^{K_1} = \{ \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \} \cdot \{ \psi_C(3) \cdot \psi_D(4) + \psi_C(4) \cdot \psi_D(3) \} \cdot \{ \psi_E(5) \cdot \psi_F(6) + \psi_E(6) \cdot \psi_F(5) \} \quad \dots(4.7)$$

भाग 4.3 में समझाए गए नियम के अनुसार अलग-अलग स्वतंत्र तरंग फलनों को गुणा करके कुल तरंग फलन प्राप्त हो जाता है। समीकरण 4.7 जटिल लगता है, परन्तु इसे भी हाइड्रोजन अणु के तरीके से ही समझाया जा सकता है। समीकरण 4.7, कार्बन परमाणुओं B तथा C, D तथा E, और F एवं A के बीच किसी π -इलेक्ट्रॉन घनत्व की अनुमति नहीं देता है। इस संरचना का अर्थ है कि दो तरीके की आबंध लंबाइयाँ अवश्य होंगी—148 पीकोमीटर की तथा 134 पीकोमीटर की। इनमें से एक, एकल-आबंध वाले sp^3 संकरित कार्बन परमाणुओं के लिए और दूसरी द्वि-आबंध वाले परमाणुओं के लिए। लेकिन प्रायोगिक तौर पर प्राप्त सभी कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयाँ समान, अर्थात् 139.7 पीकोमीटर होती हैं। इसका अर्थ है कि उपर्युक्त अभिप्रायोगिक फलन में और सुधार आवश्यक है।

जैसे कि अगले पद में एक और तरंग फलन $\psi_{VB}^{K_2}$, केकुले संरचना के लिए बनता है, इसमें B और C, D तथा E और F एवं A कार्बन परमाणुओं के बीच π -आबंध बनना मान लिया जाता है (xiii)। इन दो तरंग फलनों को मिलाने से केकुले संरचना के लिए प्राप्त तरंग फलन ψ_K को ऐसे लिखा जाएगा,

$$\psi_K = \psi_{VB}^{K_1} + \psi_{VB}^{K_2} \quad \dots(4.8)$$

ऊर्जा की दृष्टि से ψ_K में भी आगे और सुधार की आवश्यकता है।

अगले सुधार संभव है, बशर्ते हम निम्नलिखित विशेषताओं को ध्यान में रखें:

- i) एक-दूसरे के नजदीक में न होते हुए परमाणुओं के बीच भी आबंध बन सकते हैं और इसकी बेहतर व्याख्या डेवर संरचनाओं (xiv—xvi) से की जा सकती है। लेकिन, डेवर संरचनाओं में विकर्णीय C—C आबंध होते हैं, जिनकी आबंध दूरी 280 पीकोमीटर होती है। यह ऐल्केनों की C—C आबंध दूरी से भी ज्यादा है। ये विकर्णीय आबंध कमजोर होते हैं और अनुनाद संकर में डेवर स्वरूपों का थोड़ा ही योगदान है।
- ii) हमें आयन-सहसंयोजक मिश्रण को भी शामिल करना होगा, जैसा कि हाइड्रोजन अणु के लिए किया गया था और (xvii) तथा (xviii) संरचनाओं को भी गणना में लेना होगा। वास्तव में, ऐसी अनेक आयनिक संरचनाएँ होती हैं, लेकिन आयनिक संरचना (xvii) तथा (xviii) सहसंयोजक संरचनाओं—(xii—xvi) से कम महत्वपूर्ण होती हैं, जैसा कि भाग 4.5 के नियम (3) से स्पष्ट है। अभिप्रायोगिक फलन में और पदों के रखने पर बेन्जीन की बेहतर व्याख्या तो होती है, परन्तु यह जटिल भी होती जाती है। गणितीय जटिलता के बावजूद संयोजकता आबंध सिद्धांत से बेन्जीन की संरचना के बारे में निम्नलिखित तथ्य पता चलते हैं:
 - i) सभी कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयाँ 139.7 पीकोमीटर होती हैं, जो एकल और द्वि-आबंधों की मध्यवर्ती दूरी है। इसका अर्थ है कि द्वि-आबंध किन्हीं विशिष्ट कार्बन परमाणुओं के बीच स्थानीकृत नहीं हैं। इसका तात्पर्य है कि बेन्जीन की अस्थानीकृत π -इलेक्ट्रॉन संरचना है।
 - ii) बेन्जीन की वास्तविक संरचना (xii—xviii) किस्म की अनुनाद संकर संरचनाएँ हैं।
 - iii) अनुनाद स्थायित्व ऊर्जा 154 किलोजूल मोल⁻¹ पाई गई है।
 - iv) इसके 120° के आबंध कोण वाली समतली षटकोणीय संरचना होने का अनुमान लगाया जा सकता है।

ऊपर के विवरण से हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि π -इलेक्ट्रॉन कार्बन परमाणुओं के किन्हीं विशिष्ट युग्मों में स्थानीकृत नहीं हैं। छह π -इलेक्ट्रॉन सभी कार्बन परमाणुओं में अस्थानीकृत हैं।

द्रव्य की संरचना-I

इन सभी संरचनात्मक विशेषताओं के आधार पर बेन्ज़ीन के अस्थानीकृत π इलेक्ट्रॉन संरचना को इस प्रकार लिखा जा सकता है,



बेन्ज़ीन के अनुनाद संकर की संरचना 80% केकुले संरचना और 20% डेवर संरचना का योगदान बतायी गई है। इससे पता चलता है कि बेन्ज़ीन के गुणों को डेवर संरचना की तुलना में केकुले संरचना से ज्यादा अच्छी तरह से समझाया जा सकता है।

आंतरिक वृत्त π इलेक्ट्रॉनों के सभी कार्बन परमाणुओं में समरूप घनत्व को प्रदर्शित करता है।

इन बातों के अध्ययन के बाद, अब निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए:

बोध प्रश्न 6

बेन्ज़ीन और एथिलीन की संरचनाओं में दो समानताएं और दो असमानताएं बताइए।

4.9 सारांश

इस इकाई में हमने संयोजकता आबंध सिद्धांत के विकास और सरल अणुओं की व्याख्या में इसके उपयोग का अध्ययन किया। अनुनाद और संकरण की धारणाओं को भी समझाया गया तथा इनके आधार पर मेथेन, एथिलीन, ऐसीटिलीन और बेन्ज़ीन की संरचनाओं की व्याख्या की। अगली इकाई में आप अणु कक्षक सिद्धांत के आधार पर हाइड्रोजन, ऑक्सीजन और कार्बन मोनोऑक्साइड की संरचनाएं समझेंगे।

4.10 अंत में कुछ प्रश्न

1) संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर किसी अणु की संरचना का पता लगाने में आवश्यक चरण क्या हैं?

2) इनमें से प्रत्येक कार्बन परमाणु में संकरण का प्रकार बताइए :



3) VSEPR और संकरण सिद्धांतों के आधार पर CCl_4 अणु के आकार की व्याख्या कीजिए।

4) निम्न में से सही उत्तर के लिए "स" और गलत के लिए "ग" का निशान लगाइए:

क) हाइड्रोजन अणु में इलेक्ट्रॉनों का अंतर स्पष्ट रूप से बताया जा सकता है

ख) अभिप्रायोगिक फलन में ज्यादा से ज्यादा पदों को शामिल करने से आबंध ऊर्जा का ज्यादा स्वीकृत मान मिलता है।

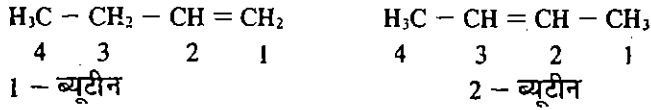
ग) समनाभिकीय अणुओं जैसे N_2 और O_2 में, संयोजकता आबंध संरचनाओं में आयन पद (ionic terms) नहीं होते।

घ) कार्बोनेट आयन में कार्बन परमाणु sp^2 संकरित स्थिति में होता है।

च) विभिन्न संकरण अवस्थाओं में s गुण के बढ़ने के साथ-साथ कार्बन की सहसंयोजक त्रिज्या भी बढ़ती है।

5) संकरण सिद्धांत के आधार पर मरक्यूरिक क्लोराइड की संरचना समझाइए।

6) निम्न समावयवों में कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयों के आधार पर अंतर बताइए:

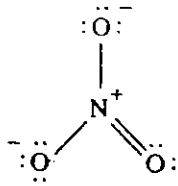


7) VSEPR सिद्धांत के आधार पर कार्बन डाइऑक्साइड की संरचना रैखिक है। इस अणु को रैखिक संरचना को ध्यान में रखते हुए इसके कार्बन परमाणु में संकरण का प्रकार बताइए।

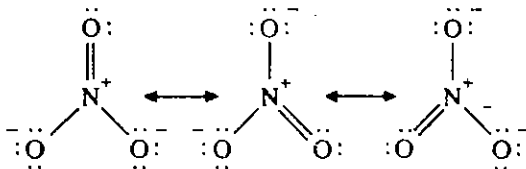
4.11 उत्तर

बोध प्रश्न

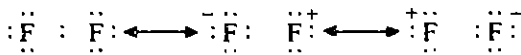
- जिस अभिप्रायोगिक फलन में गणना से प्राप्त आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी के मान इसके प्रायोगिक मान के सबसे ज्यादा करीब होते हैं, उस फलन को सही माना जाता है।
- अविभेद्य (indistinguishable) इलेक्ट्रॉनों की सहसंयोजक संरचना मान लेने पर आबंध ऊर्जा का मान ज्यादा सही होकर 24 किलोजूल मोल⁻¹ से 303 किलोजूल मोल⁻¹ हो जाता है। इलेक्ट्रॉन के आवरण प्रभाव को और आयन तथा सहसंयोजक, दोनों ही संरचनाओं को ध्यान में रखने से इस मान में सामान्य सुधार ही होता है और यह 388 किलोजूल मोल⁻¹ हो जाता है। इस तरह, अन्य कारकों की तुलना में सहसंयोजक संरचना का महत्व अधिक है।
- नाइट्रेट आयन के लिए लूइस संरचना निम्नलिखित है:



अनुनाद संरचनाएं निम्नलिखित हैं:



4) दो फ्लूओरीन परमाणुओं के 2p_z इलेक्ट्रॉन युग्मित होकर फ्लूओरीन अणु बनाते हैं। निम्नलिखित अनुनाद संरचनाएं संभव हैं:



5)

(p
(मूल अवस्था) (1s² 2s² 2p⁶ नहीं
दिखाए गए हैं।)

sp^3d संकरण कक्षक

sp^3d संकर कक्षकों के पांच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पांच क्लोरीन परमाणुओं के एक-एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन से मिलते हैं।

6) समानताएं:

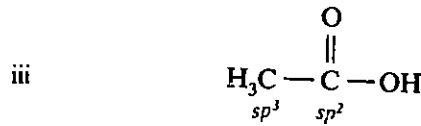
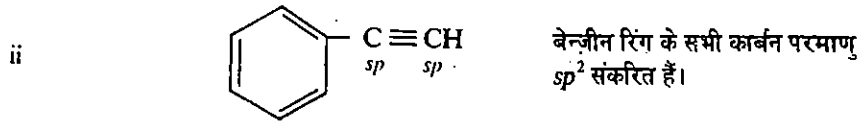
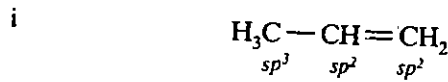
- i) दोनों में sp^2 संकरित कार्बन परमाणु है।
- ii) दोनों का आबंध कोण 120° है।

असमानताएं:

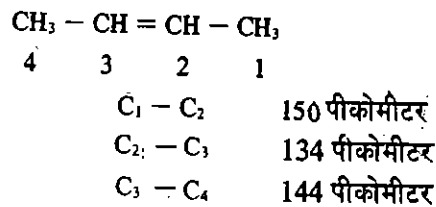
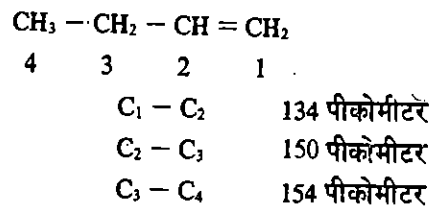
- i) दोनों अणुओं में कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयां अलग हैं।
- ii) एथिलीन में स्थानीकृत (localised) π इलेक्ट्रॉन होते हैं, जबकि बेन्जीन की अस्थानीकृत π इलेक्ट्रॉन संरचना होती है।

अंत में कुछ प्रश्न

- 1) अणु तरंग फलन बनाए जाते हैं और ऊर्जा-अंतरापरमाणुक वक्र (E vs. R curve) आरेखित किया जाता है। जिस तरंग फलन पर E और R का मान प्रायोगिक आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी मान के सबसे निकट होता है, उसे स्वीकृत तरंग फलन मान लिया जाता है। इस तरंग फलन पर प्राप्त संरचना संबंधी विशेषताओं को सही मान लिया जाता है।
- 2) बेन्जीन रिंग के सभी कार्बन परमाणु sp^2 संकरित हैं।



- 3) धारणाओं के आधार पर चतुष्फलकीय।
- 4) (क) ग (ख) स (ग) ग (घ) स (च) ग।
- 5) sp संकरण; रेखीय संरचना।
- 6) तालिका 4.4 को उपयोग में लाएं।



- 7) कार्बन परमाणु sp संकरित है।

इकाई 5 अणु कक्षक सिद्धांत

इकाई की रूपरेखा

- 5.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 5.2 अणु कक्षक सिद्धांत
LCAO विधि
- 5.3 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु
- 5.4 विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु
- 5.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत और अणु कक्षक सिद्धांत की तुलना
- 5.6 सारांश
- 5.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 5.8 उत्तर

5.1 प्रस्तावना

इकाई 1 और 2 में आपने परमाणु संरचना की बुनियादी धारणाओं का अध्ययन किया और अब आप यह जानते हैं कि इलेक्ट्रॉन अपनी ऊर्जा के अनुसार विभिन्न कक्षकों जैसे s , p , d और f कक्षकों में जाते हैं। ये कक्षक विभिन्न नियमों, जैसे पॉली अपवर्जन सिद्धांत (Pauli's Exclusion Principle), ऑफबाऊ (*aufbau*) सिद्धांत और हड नियम के अनुसार भरे जाते हैं। आइए, अब इन सिद्धांतों को अणुओं पर लागू करके, अणु कक्षकों के बनने के आधार पर अणुओं की संरचना के विषय में अध्ययन करें। जब हम अणुओं की बात करते हैं, तो हम यह समझते हैं कि अणु परमाणुओं से बने हैं। किसी अणु के परमाणु आकर्षण के बल से एक-दूसरे से जुड़े होते हैं। आयनी यौगिकों में यह आकर्षण स्थिर विद्युत (electrostatic) प्रकृति का होता है। जबकि सहसंयोजक अणुओं में, परमाणु इलेक्ट्रॉन युग्मों का साझा करते हैं। पिछली इकाई में संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर सहसंयोजी आबंधों का बनना बताया गया था। अब आप एक दूसरा तरीका जो अणु कक्षक सिद्धांत कहलाता है, के आधार पर अणुओं का बनना समझेंगे। यहाँ आप अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार समनाभिकीय और विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के विभिन्न अणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरने के विषय में पढ़ेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप:

- अणु कक्षक सिद्धांत और परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन के नियमों को बता सकेंगे,
- आबंधी (bonding), प्रतिआबंधी (antibonding) और अनाबंधी (non bonding) कक्षकों को परिभाषित कर सकेंगे,
- s और p कक्षकों के विभिन्न संयोजनों को चित्रों द्वारा समझा सकेंगे,
- समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते क्रम में लिख सकेंगे तथा उनके ऊर्जा स्तरों को चित्र से समझा पाएंगे,
- सरल समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के लिए अणु कक्षक विन्यास लिख सकेंगे, और
- सरल विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बता पाएंगे।

5.2 अणु कक्षक सिद्धांत

अणु को दो या अधिक परमाणुओं के स्थायी संयोग के रूप में परिभाषित किया जाता है। स्थायी संयोग से हम यह समझते हैं कि जब दो परमाणु मिलकर एक अणु बनाते हैं, तब इस अणु की ऊर्जा दोनों परमाणुओं की ऊर्जा से कम होती है। जब एक जैसे परमाणु अणु बनाते हैं, तब अणु समनाभिकीय अणु कहलाता है। उदाहरण के लिए, विभिन्न तत्त्वों, जैसे I_2 , N_2 , O_2 आदि के अणु समनाभिकीय हैं। जब अणु भिन्न परमाणुओं से मिलकर बनता है, तब उसे विषमनाभिकीय अणु कहते हैं। विभिन्न यौगिकों के अणु विषमनाभिकीय अणुओं की श्रेणी में आते हैं जैसे HCl और

H₂O के अणु प्रकृति में CO₂, SO₂, CH₄ और NH₃ जैसे सरल अणु भी होते हैं और प्रोटीन तथा कार्बोहाइड्रेट जैसे बहुपरमाणु अणु भी होते हैं। अणुओं का स्वरूप चाहे कैसा भी हो, वे परमाणुओं से, कुछ मूलभूत नियमों के आधार पर ही बनते हैं। पिछली इकाई में आपने संयोजकता आबंध सिद्धांत के बारे में पढ़ा। अब हम एक दूसरे दृष्टिकोण अर्थात् अणु कक्षक सिद्धांत के आधार पर अणुओं का बनना समझेंगे।

आइए, अब हम एक ऐसी स्थिति के बारे में सोचें जिसमें नाभिक संतुलित स्थिति या साम्यावस्था में हों और इलेक्ट्रॉन अणु कक्षकों में हों। ये अणु कक्षक परमाणु कक्षकों की तरह ही हैं। इन अणु कक्षकों के बनने के कुछ सिद्धांत इस प्रकार हैं:

- 1) अणु कक्षक बहुनाभिकीय होगा अर्थात् यह अणु के सभी नाभिकों से संबद्ध होगा और अणु कक्षक के लिए तरंग फलन की सार्थकता परमाणु कक्षकों के तरंग फलन की सार्थकता जैसी ही होगी। अर्थात् $\psi^2 d\tau$ दिए हुए आयतन $d\tau$ में इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता के समानुपाती होगा। प्रत्येक इलेक्ट्रॉन एक निश्चित अणु कक्षक या ऊर्जा स्तर में होता है जिसको विभिन्न क्वांटम संख्याओं द्वारा दर्शाया जा सकता है।
- 2) हर अणु तरंग फलन के संगत एक निश्चित ऊर्जा मान होता है तथा अणु की कुल ऊर्जा, अणु कक्षकों में अलग-अलग इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा के योग को, विभिन्न अन्योन्य क्रियाओं (interactions) के अनुरूप संशोधित करके प्राप्त की जा सकती है।
- 3) इलेक्ट्रॉन उपलब्ध अणु कक्षकों को एक-एक करके भरते हैं। सबसे पहले सबसे कम ऊर्जा वाला कक्षक भरा जाता है। इलेक्ट्रॉन विन्यास निर्धारित करने के लिए ऑफबाऊ सिद्धांत, पाली अपवर्जन सिद्धांत और हुंड नियम का प्रयोग किया जाता है। पाली अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार एक अणु कक्षक में ज्यादा से ज्यादा दो इलेक्ट्रॉन आ सकते हैं बशर्ते उनके स्पिन (spins) विपरीत दिशा में हों।

परमाणुओं की तरह ही हम अणुओं के लिए भी श्रोडिंगर समीकरण लिख सकते हैं। यहाँ भी, इस समीकरण के एकदम सही हल प्राप्त नहीं किए जा सकते और कुछ सन्निकटनों (approximations) का प्रयोग करना पड़ता है। सन्निकटन के दो तरीके हैं—पहला परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोजन (यानि LCAO या Linear Combination of Atomic Orbitals) तरीका और दूसरा संयुक्त परमाणु (United Atom) तरीका। इस इकाई में हम केवल परमाणुओं के रैखिक संयोजन के तरीके का ही अध्ययन करेंगे।

LCAO विधि

अब हम दो परमाणुओं A और B पर विचार करते हैं, जिनके परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान है और जिनका तरंग फलनों क्रमशः ψ_A तथा ψ_B द्वारा वर्णन किया जा सकता है। जब यह परमाणु एक आबंध बनाते हैं, तब इन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन अणु कक्षकों में भरे जाते हैं। इन अणु कक्षकों को परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। उपलब्ध अणु कक्षकों की संख्या परमाणु कक्षकों की संख्या के योग के बराबर होती है। इस प्रकार प्राप्त अणु कक्षकों को हम इस रूप में लिख सकते हैं:

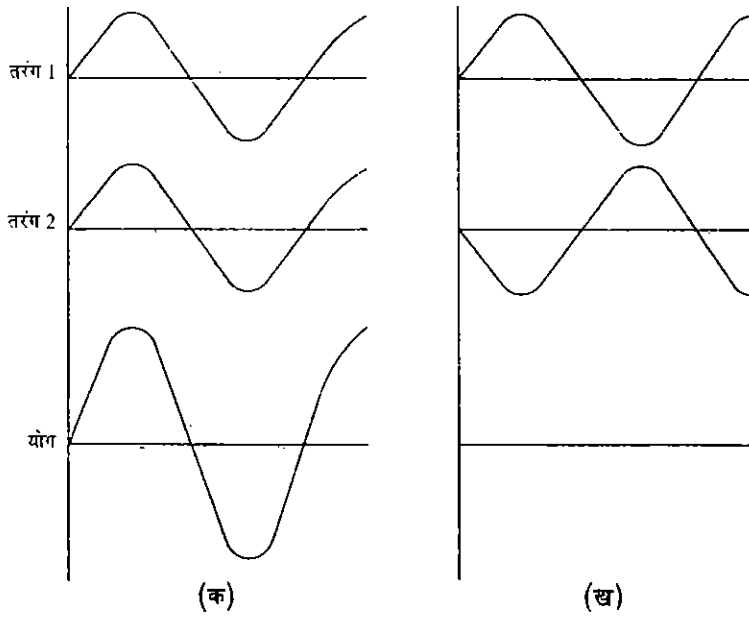
$$\psi_{(g)} = \psi_A + \psi_B \quad \dots (5.1)$$

$$\psi_{(u)} = \psi_A - \psi_B \quad \dots (5.2)$$

यहाँ g तथा u क्रमशः गिराड (gerade) और अनगिराड (ungerade) को चिन्हित करते हैं तथा इनका अर्थ क्रमशः सम तथा विषम है। ये अक्षर, g तथा u कक्षक की, केन्द्र के संदर्भ में, सममिति (symmetry) बताते हैं। अगर कक्षक के तरंग फलन ψ का चिन्ह, कक्षक को केन्द्र से प्रतिबिंबित करने पर (अर्थात् ψ में अक्ष x, y तथा z को बदल कर $-x, -y, -z$ करने पर) बदलता नहीं है, तब इसे सम या गिराड कहा जाता है। अगर आप इकाई 2 में पढ़े परमाणु कक्षकों के प्रकारों को फिर से देखें, (चित्र 2.11) तो आप इस बात से सहमत होंगे कि s कक्षक केन्द्र के संदर्भ में सममित है, अतः यह सम या गिराड है। इसी तरह विषम या अनगिराड कक्षक वह है जो कि केन्द्र से प्रतिबिंबित होने पर अपना चिन्ह बदल लेते हैं। उदाहरण के लिए, इकाई 2 में चित्र 2.11 में दिखाए गए p कक्षक जिनमें प्रत्येक के ऊपर तथा नीचे के पिंडकों के चिन्ह भिन्न होते हैं, विषम हैं। क्या आप d कक्षकों के बारे में अनुमान लगा सकते हैं? जी हाँ, ये सभी सम हैं।

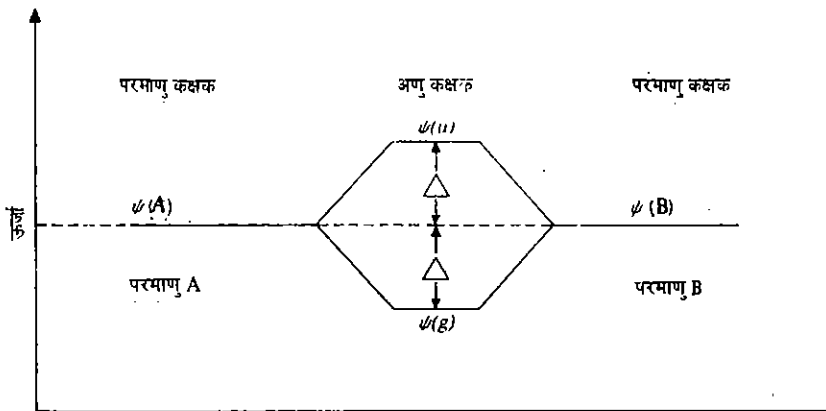
अब अगर हम ψ_A को धन चिन्ह दें, तब ψ_B का चिन्ह धन या ऋण हो सकता है। समान चिन्ह के तरंग फलन वाली तरंगें समकला में होती हैं। इस तरह की तरंगों का संयोजन रचनात्मक व्यतिकरण द्वारा होता है जिससे प्राप्त तरंग का आयाम प्रत्येक बिन्दु पर ψ_A तथा ψ_B के आयाम

का योग होता है, देखें, चित्र 5.1(क); इसी तरह विपरीत चिन्ह वाले तरंग फलन समकला से बाहर जाने वाली तरंगों को प्रदर्शित करते हैं। यह तरंगों संयोजन के पश्चात् विनाशात्मक व्यतिकरण द्वारा एक दूसरे को नष्ट कर देती हैं, जैसा कि चित्र 5.1 (ख) में दिखाया गया है।



चित्र 5.1 : तरंगों का अध्यारेषण : (क) रचनात्मक व्यतिकरण (ख) विनाशात्मक व्यतिकरण

जब एक सममिति के दो तरंग फलनों, ψ_A तथा ψ_B का संयोजन होता है, तब दोनों नाभिकों के बीच में इलेक्ट्रॉन-घनत्व बढ़ जाता है तथा इस प्रकार प्राप्त अणु कक्षक को $\psi_{(a)}$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। इस अणु कक्षक को आबंधी अणु कक्षक कहते हैं तथा इसकी ऊर्जा परमाणु-कक्षकों, ψ_A तथा ψ_B की ऊर्जा से कम होती है। इसी प्रकार, भिन्न सममिति के दो तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B के संयोजन के परिणामस्वरूप नाभिकों के बीच में इलेक्ट्रॉन-घनत्व शून्य होगा और इस प्रकार प्राप्त अणु कक्षक को $\psi_{(b)}$ द्वारा दिखाया जा सकता है। ऐसे अणु कक्षक को प्रतिआबंधी अणु कक्षक कहा जाता है तथा इसकी ऊर्जा, परमाणु कक्षकों ψ_A तथा ψ_B की ऊर्जा से अधिक होती है, जैसा कि चित्र 5.2 में दिखाया गया है।



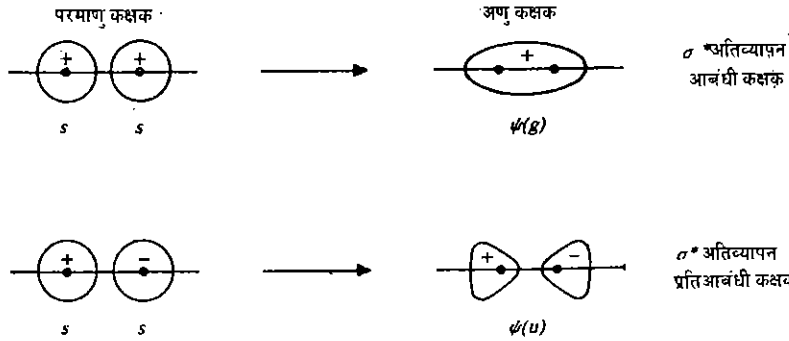
चित्र 5.2 : परमाणु तथा अणु कक्षकों के ऊर्जा स्तर

जैसा कि आप चित्र 5.2 में देख सकते हैं, आबंधी अणु कक्षक $\psi_{(a)}$ की ऊर्जा, परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से Δ मात्रा में कम है। Δ को स्थायीकरण ऊर्जा भी कहा जाता है। इसी प्रकार, प्रतिआबंधी अणु कक्षक की ऊर्जा, परमाणु कक्षक की ऊर्जा से Δ मात्रा अधिक होती है। अब हम s और p कक्षकों के विभिन्न संयोजनों से प्राप्त अणु कक्षकों के बारे में पढ़ेंगे।

s - s कक्षकों का संयोजन

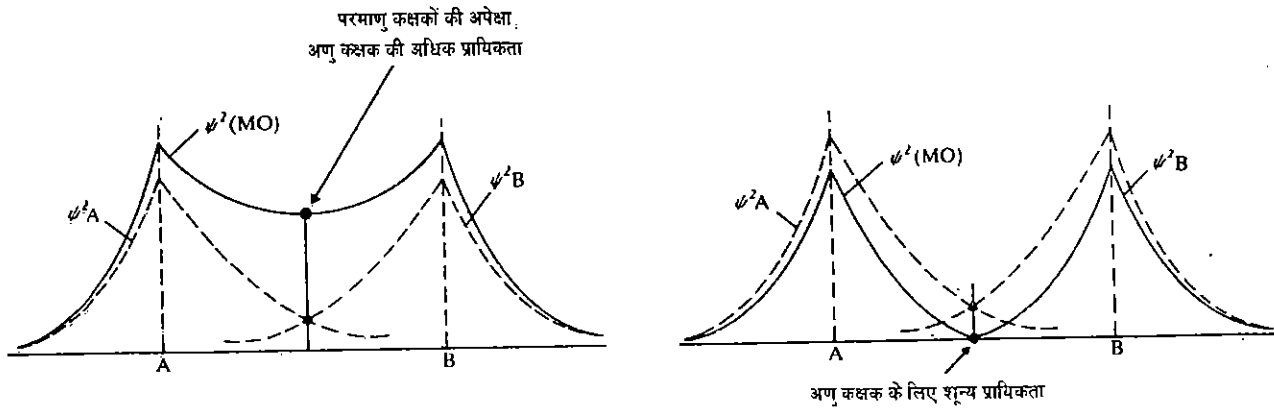
आइए, अब हम H_2 अर्थात् हाइड्रोजन अणु के आयन पर विचार करें। इस आयन का अस्तित्व हाइड्रोजन के, कम दाब पर, विद्युत-विसर्जन द्वारा ज्ञात किया जा सकता है। इसकी आबंध लम्बाई 106 पीकोमीटर तथा आबंध ऊर्जा 269.5 किलोजूल मोल⁻¹ है। इस निकाय में दो प्रोटॉन तथा एक इलेक्ट्रॉन है और यहाँ ψ_A और ψ_B दोनों $1s$ कक्षक हैं। इनके रैखिक संयोजन से दो अणु

कक्षक जयलब्ध होंगे, जिनमें से एक आबंधी अणु कक्षक होगा तथा दूसरा प्रतिआबंधी अणु कक्षक होगा। इस आयन की मूल अवस्था में इलेक्ट्रॉन आबंधी कक्षक में रहेगा। दो $1s$ परमाणु कक्षकों के संयोजन से प्राप्त अणु कक्षकों को चित्र 5.3 में दिखाया गया है।



चित्र 5.3 : s-s परमाणु कक्षकों का संयोजन

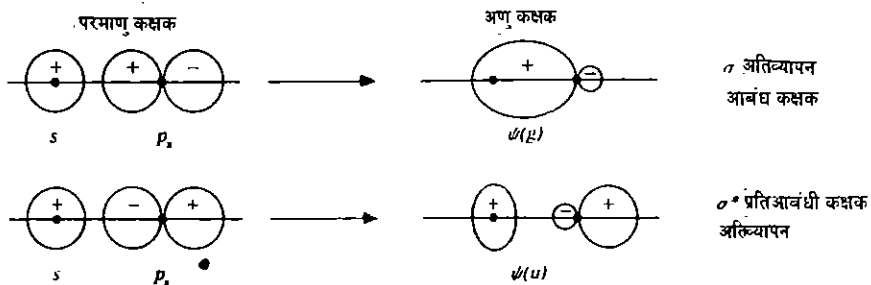
इस प्रकार प्राप्त अणु कक्षकों को हम $\sigma 1s$ और $\sigma^* 1s$ द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं। यहाँ $\sigma 1s$ आबंधी तथा $\sigma^* 1s$ प्रतिआबंधी कक्षक को दर्शाता है। σ कक्षकों की मुख्य विशेषता यह है कि यह अणु के अक्ष के चारों ओर सममित होते हैं। चित्र 5.4 में आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षकों के लिए इलेक्ट्रॉन प्रायिकता घनत्व का आलेख दिया हुआ है।



चित्र 5.4 : (क) परमाणुओं A और B का इलेक्ट्रॉन-घनत्व तथा आबंधी कक्षक का दोनों परमाणुओं A और B के बीच का इलेक्ट्रॉन-घनत्व (ख) परमाणुओं A और B के बीच के कम इलेक्ट्रॉन-घनत्व को दर्शाता प्रतिआबंधी कक्षक

s-p कक्षकों का संयोजन

आइए, अब हम s और p परमाणु कक्षकों के संयोजन से उत्पन्न अणु कक्षकों का अध्ययन करें। किसी दी हुई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए एक जैसे तीन p कक्षक होते हैं जिन्हें $p_x, p_y,$ तथा p_z द्वारा दिखाया जा सकता है। किसी s कक्षक का p कक्षक के साथ संयोजन तभी संभव है, जब p कक्षक के पिंडक, नाभिकों को जोड़ने वाले अक्ष की दिशा में हों। सबसे पहले हम s और p_x कक्षकों के संयोजन पर विचार करते हैं। जब इन दोनों कक्षकों के चिन्ह एक जैसे होते हैं, तब यह आबंधी अणु कक्षक बनाते हैं जबकि प्रतिआबंधी कक्षक दोनों कक्षकों के चिन्ह समान न होने की स्थिति में प्राप्त होता है, (चित्र 5.5 देखें)। s कक्षक के p_y तथा p_z कक्षकों के साथ संयोजनों के बारे में आप इसी इकाई में बाद में पढ़ेंगे।



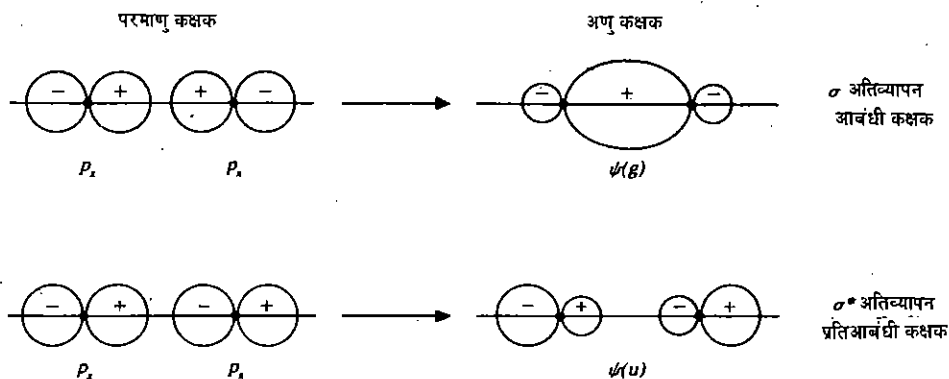
चित्र 5.5 : s और p_x कक्षकों का संयोजन

इकाई 2 में आप पढ़ चुके हैं कि + तथा - चिन्ह तरंग फलन की सममिति को दर्शाते हैं और इनका विद्युत आवेश से कोई मतलब नहीं है क्योंकि इलेक्ट्रॉन का आवेश सदैव ऋणात्मक होता है।

यहाँ यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि s और p_x कक्षकों के संयोजन से प्राप्त अणु कक्षक, अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर सममित हैं, इसलिए इन्हें भी σ (सिग्मा) अणु कक्षक कहा जाता है।

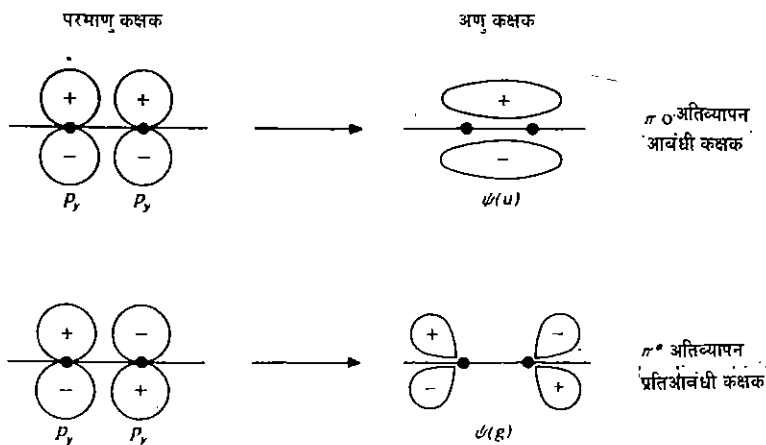
$p-p$ कक्षकों का संयोजन

चूँकि किसी p कक्षक के दोनों पिंडकों के चिन्ह विपरीत होते हैं, दो p_x कक्षकों, जिनके पिंडक अंतरानाभिक अक्ष की ओर निर्दिष्ट हैं, के संयोजन से σ आबंधी तथा σ^* प्रतिआबंधी अणु कक्षकों का बनना चित्र 5.6 द्वारा दिखाया जा सकता है। यहाँ यह स्पष्ट है कि कक्षकों का आबंधी या प्रतिआबंधी होना चिन्हों की प्रकृति पर निर्भर करता है।



चित्र 5.6 : $p_x - p_x$ कक्षकों का संयोजन

अब हम ऐसे दो p कक्षकों के संयोजन पर विचार करेंगे जिनके पिंडक अंतरानाभिक अक्ष से लंब बनाते हों। इन p कक्षकों के पार्श्वीय अतिव्यापन से π आबंधी तथा π^* प्रतिआबंधी अणु कक्षक बनते हैं, जैसा कि चित्र 5.7 में p_y कक्षकों के लिए दिखाया गया है।



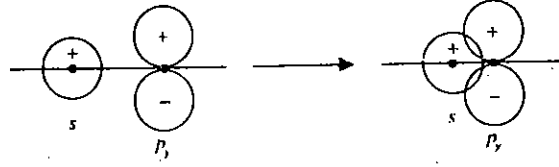
चित्र 5.7 : $p_y - p_y$ कक्षकों के संयोजन से π आबंध का बनना

p_x तथा p_y कक्षक इसी प्रकार से π तथा π^* अणु कक्षक बनाते हैं। चित्र 5.7 को देखकर आप p_z कक्षकों के लिए भी π तथा π^* अणु कक्षकों को चित्रित कर सकते हैं। इकाई 4 में आप ऐसे कुछ अणुओं जैसे ऐथीलीन, ऐसीटीलीन और बेन्जीन आदि के बारे में पहले पढ़ चुके हैं जो कि π आबंध प्रदर्शित करते हैं।

इसी प्रकार एक p कक्षक और एक d कक्षक के अतिव्यापन द्वारा भी आबंधी तथा प्रतिआबंधी अणु कक्षक प्राप्त होते हैं। $d - d$ कक्षकों का संयोजन भी ठीक इसी प्रकार संभव है और इससे प्राप्त आबंधी अणु कक्षक को δ तथा प्रतिआबंधी अणु कक्षक को δ^* से दर्शाया जा सकता है।

$s - s$, $s - p_x$ और $p_x - p_x$ कक्षकों के संयोजन से सिग्मा (σ) आबंध बनते हैं जबकि $p_y - p_y$ और $p_x - p_x$ कक्षकों के संयोजन द्वारा पाई (π) आबंध बनते हैं।

अब तक आपने दो तरह के अणु कक्षकों अर्थात् आबन्धी तथा प्रति आबन्धी कक्षकों के बारे में पढ़ा। तीसरी तरह के कक्षक जिन्हें अनाबन्धी अणु कक्षक कहा जाता है, भी संभव है। इन कक्षकों को चित्र 5.8 में दिखाए गए s कक्षक के p_y या p_z कक्षक के साथ संयोजन द्वारा समझा जा सकता है।

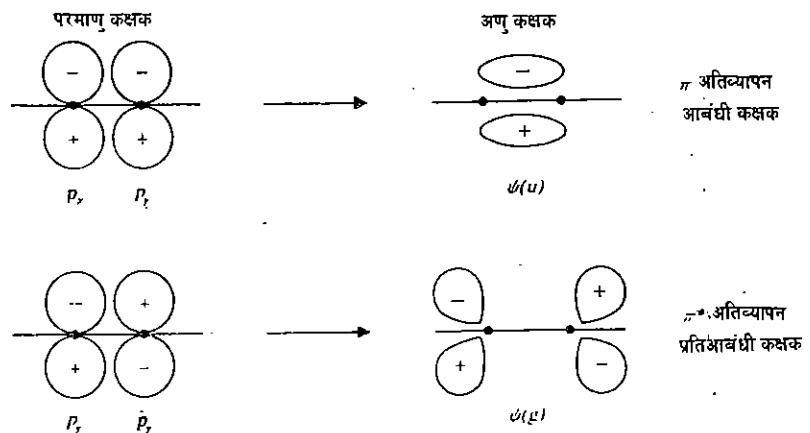


चित्र 5.8 : s और p , परमाणु कक्षकों का संयोजन; इस से प्राप्त अणु कक्षक अनाबन्धी होता है। s और p_z कक्षकों का संयोजन भी इसी प्रकार होता है।

इस प्रकार के संयोजन में, परमाणु कक्षकों के + और + क्षेत्र के अतिव्यापन से प्राप्त स्थायीकरण, इन कक्षकों के + और - क्षेत्र के अतिव्यापन से समाप्त हो जाता है। इससे यह स्पष्ट हो जाता है कि ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता। इसलिए कोई आबन्ध नहीं बनता और इस स्थिति को कक्षकों का अनाबन्धी संयोजन कहा जाता है।

परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन के नियम

- 1) रैखिक संयोजन में भाग लेने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।
उदाहरण के लिए, $1s$ और $2s$ या $1s$ और $2p$ कक्षकों का, समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में, संयोजन सार्थक नहीं होगा क्योंकि उनकी ऊर्जा भिन्न है। विषमनाभिकीय अणुओं में ऐसे संयोजन संभव हैं क्योंकि उनमें A और B परमाणुओं के कक्षकों की ऊर्जा तुलनीय हो सकती है। उदाहरण के लिए HF के अणुओं में ऐसा संभव है।
- 2) प्रभावी अतिव्यापन के लिए परमाणुओं का एक-दूसरे के करीब होना आवश्यक है। इसका मतलब यह है कि इस दूरी पर दोनों परमाणुओं के त्रिज्या वितरण फलन अलग-अलग समान होने चाहिए। त्रिज्या वितरण फलन के बारे में आप इकाई 2 में पहले पढ़ चुके हैं।
- 3) आबन्धी और प्रतिआबन्धी अणु कक्षक बनाने के लिए, दोनों परमाणु कक्षकों की सममिति, अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाने से, या तो अपरिवर्तित रहनी चाहिए (जैसे $p_x - p_x$ संयोजन में) या दोनों परमाणु कक्षकों की सममिति में समान रूप से परिवर्तन होना चाहिए (जैसे $p_y - p_y$ और $p_z - p_z$ संयोजन में)। उदाहरण के लिए, चित्र 5.6 में, जब p_x कक्षकों को अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाया जाता है, तो इनकी सममिति में कोई परिवर्तन नहीं होता, इसीलिए आबन्धी तथा प्रतिआबन्धी अणु कक्षक चित्र 5.6 के अनुरूप ही बनते हैं। लेकिन, $p_y - p_y$ संयोजन से बनने वाले π आबन्ध में, अगर (चित्र 5.7 के) p_y कक्षकों को अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाएं, तो घुमाने के बाद परमाणु कक्षकों से चित्र 5.9(क) जैसा आबन्धी अणु कक्षक प्राप्त होगा। इसी तरह, दूसरी संभावना में अक्ष पर घुमाने से प्रतिआबन्धी कक्षक प्राप्त होगा, देखें, चित्र 5.9(ख)।



चित्र 5.9 : p_y कक्षकों को अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर घुमाने से प्राप्त कक्षकों का $p_y - p_y$ संयोजन : (क) π आबन्धी कक्षक (ख) π^* प्रतिआबन्धी कक्षक

बोध प्रश्न 1

मान लीजिए दो p_x कक्षक उपलब्ध हैं और इनमें से केवल एक की सममिति अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर घुमाने से बदलती है। इस स्थिति में किस प्रकार के अणु कक्षक प्राप्त होंगे?

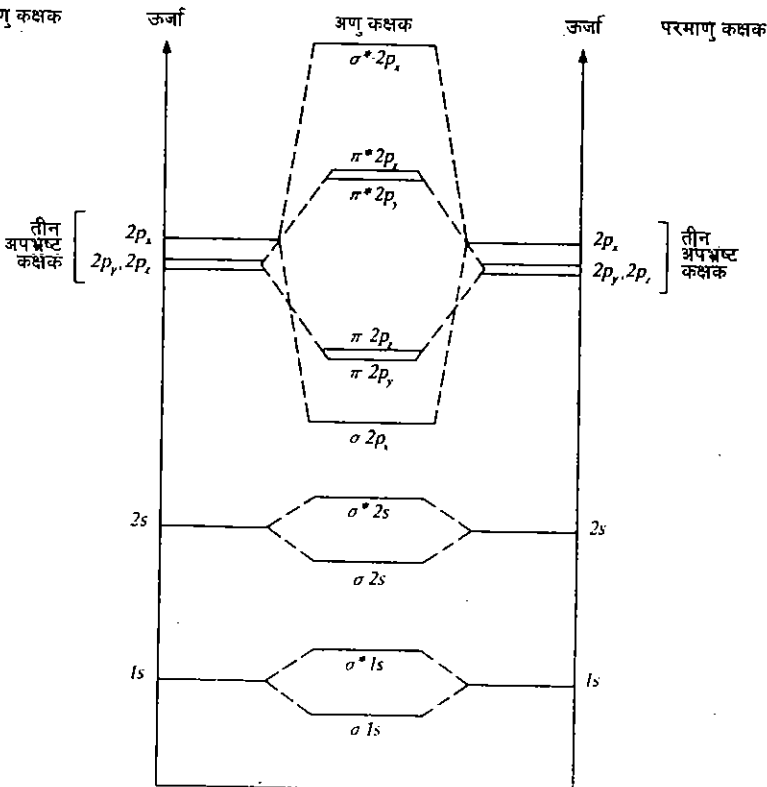
विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा अलग-अलग होती है और इन्हें भी परमाणु कक्षकों की तरह चार क्वांटम संख्याओं से व्यक्त किया जाता है। मुख्य क्वांटम संख्या, n और दिगंशी क्वांटम संख्या, l परमाणु कक्षकों जैसी ही होती है और यहाँ भी उनकी सार्थकता वही है जो कि परमाणुओं में परमाणु कक्षकों के लिए थी। लेकिन चुंबकीय क्वांटम संख्या m_l के स्थान पर एक नयी क्वांटम संख्या, λ का प्रयोग किया जाता है। द्विपरमाणुक अणुओं में अंतरानाभिक अक्ष को संदर्भ अक्ष (reference axis) माना जाता है और यहाँ भी परमाणुओं की तरह, कोणीय संवेग (angular momentum) का क्वांटमीकरण (quantisation), $\frac{h}{2\pi}$ की इकाई में इसी अक्ष के संदर्भ में दिखाया जाता है।

अणुओं के लिए λ का मान वही होता है, जो परमाणुओं के लिए m_l का होता है, अर्थात् $\lambda = -l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l$, जब $\lambda = 0$ हो, तब कक्षक अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर सममित होते हैं, अतः इन्हें σ कक्षक कहते हैं। जब $\lambda = \pm 1$ हो, तब कक्षकों को π कक्षक कहते हैं और जब $\lambda = \pm 2$ हो, तो कक्षक, δ कक्षक कहलाते हैं। स्पिन क्वांटम संख्या, m_s , परमाणु कक्षकों के समान होती है और इसका मान $\pm \frac{1}{2}$ होता है।

अणु कक्षकों की ऊर्जा का क्रम स्पेक्ट्री ऑकड़ों के आधार पर निर्धारित किया जाता है। समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में, अणु कक्षकों को बढ़ती ऊर्जा के अनुसार इस क्रम में लिखा जा सकता है:

$$\sigma 1s, \sigma^* 1s, \sigma 2s, \sigma^* 2s, \sigma 2p_x, \begin{cases} \pi 2p_y \\ \pi 2p_z \end{cases}, \begin{cases} \pi^* 2p_y \\ \pi^* 2p_z \end{cases}, \sigma^* 2p_x$$

समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में अणु कक्षकों के लिए ऊर्जा स्तर का आरेख चित्र 5.10 में दिखाया गया है।



चित्र 5.10 : समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में अणु कक्षकों का ऊर्जा-क्रम

यहाँ $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षकों की ऊर्जा समान है, इसलिए इन्हें अपभ्रष्ट कक्षक (degenerate orbitals) कहते हैं। इसी तरह $\pi^* 2p_y$ और $\pi^* 2p_z$ कक्षक भी, ऐसे ही अपभ्रष्ट कक्षकों का दूसरा समूह है। $\sigma 2p_x$ और $\pi 2p_y/\pi 2p_z$ कक्षकों की ऊर्जा लगभग बराबर होती है। अतः कुछ निकायों में ऊपर दिया क्रम बदल जाता है, अर्थात् कुछ निकायों में $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षकों की ऊर्जा $\sigma 2p_x$ कक्षक की ऊर्जा से कम हो सकती है।

बोध प्रश्न 2

रिक्त स्थानों पर उपयुक्त शब्द भरें:

- σ अतिव्यापन की स्थिति में परमाणु कक्षकों के पिंडक अंतरानाभिक अक्ष होते हैं जबकि π अतिव्यापन में पिंडक अंतरानाभिक अक्ष के होते हैं।
- σ कक्षकों के विपरीत, π कक्षकों में, अंतरानाभिक अक्ष की दिशा में, ψ और ψ^2 दोनों होते हैं।

बोध प्रश्न 3

निम्न अणु कक्षकों में कौन से कक्षक सम हैं और कौन से विषम?

- π आवंधी कक्षक
- σ आवंधी कक्षक
- σ^* प्रतिआवंधी कक्षक
- π^* प्रतिआवंधी कक्षक

5.3 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु

अब तक आप परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन की विधि की अनेक बातों से परिचित हो चुके हैं। अब हम इस विधि के आधार पर कुछ सरल समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं (अर्थात् समान नाभिक वाले दोनों परमाणुओं वाले अणुओं) का अध्ययन करेंगे।

H₂ आयन—जैसा कि पहले बताया जा चुका है, इसमें केवल एक इलेक्ट्रॉन होता है। अतः आप इसके अणु कक्षक विन्यास को $\sigma 1s^1$ लिख सकते हैं। इसका अर्थ यह है कि H₂ आयन में इलेक्ट्रॉन $\sigma 1s$ आवंधी कक्षक में होता है।

H₂ अणु—प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु एक इलेक्ट्रॉन देता है। अतः दोनों इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले $\sigma 1s$ आवंधी कक्षक में जाते हैं और इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $\sigma 1s^2$ के रूप में लिखा जा सकता है। इस अणु की आवंध ऊर्जा 436 किलोजूल मोल⁻¹ है और आवंध लंबाई 74 पीकोमीटर है। H₂ आयन के लिए भाग 5.2 में दिए आँकड़ों से इन आँकड़ों की तुलना करने के बाद आप यह समझ सकेंगे कि H₂ अणु के आवंधी $\sigma 1s$ कक्षक में एक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन के आ जाने से यह अणु H₂ आयन की तुलना में अधिक स्थायी होगा और इसलिए H₂ अणु की आवंध ऊर्जा, H₂ आयन की आवंध ऊर्जा से अधिक और आवंध लंबाई H₂ आयन की आवंध लंबाई से कम होती है।

He₂ आयन—चूँकि He₂ में तीन इलेक्ट्रॉन होते हैं, अतः इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^1$ होगा। यहाँ एक इलेक्ट्रॉन प्रतिआवंधी कक्षक में है और यह आवंध ऊर्जा को कम करता है। इस आयन के लिए आवंध ऊर्जा 238 किलोजूल मोल⁻¹ है और अंतरानाभिक दूरी 108 पीकोमीटर है।

He₂—सिद्धांततः हर He परमाणु दो इलेक्ट्रॉन देता है और इस तरह He₂ अणु में कुल चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन्हें, इस तरह $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2$ कक्षकों में भरा जा सकता है। चूँकि, दोनों आवंधी और प्रतिआवंधी कक्षक सामान्य रूप से भरे हैं, अतः हीलियम परमाणु की तुलना में He₂ अणु की ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः सामान्य स्थिति में He₂ का अस्तित्व नहीं होता।

अब हम यहाँ आवंध क्रम (bond order) के बारे में जानकारी देंगे। आप जानते हैं कि दो आवंधी इलेक्ट्रॉन आवंध बनाते हैं। आवंध क्रम को आवंधी इलेक्ट्रॉनों की संख्या (N_b) और प्रतिआवंधी इलेक्ट्रॉनों की संख्या (N_a) के बीच के अंतर को आधार करने पर प्राप्त किया जा सकता है। अतः

$$\text{आवंध क्रम} = \frac{1}{2} (N_b - N_a)$$

He₂ में N_b और N_a दोनों संख्याओं का मान दो है। इसलिए, आवंध क्रम = $\frac{1}{2} (2 - 2) = 0$

एक अधिक प्रबल आवंध की आवंध ऊर्जा अधिक तथा आवंध लंबाई कम होगी।

अर्थात्, दोनों He परमाणुओं के बीच कोई आबंध नहीं है और He₂ का अस्तित्व नहीं है। लेकिन He₂ का अस्तित्व विसर्जन नलिका में ज्ञात किया जा सकता है। यहाँ, यह σ^*1s स्तर से दो इलेक्ट्रॉनों के $\sigma2s$ स्तर में चले जाने के कारण अस्तित्व में आता है। अतः इसका विन्यास निम्न

$$\sigma1s^2, \sigma2s^2$$

यहाँ, यह विन्यास दो सामान्य अयुग्मित हीलियम परमाणुओं की तुलना में अधिक ऊर्जा वाला है। परन्तु, फिर भी यह दो अलग-अलग उत्तेजित परमाणुओं से ज्यादा स्थायी है।

Li₂—हर लीथियम परमाणु के आंतरिक $1s$ कक्षक में दो और बाहरी $2s$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। इस तरह Li₂ अणु में कुल छः इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिन्हें इस तरह व्यवस्थित किया जाता है

$$\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2$$

भरे हुए $\sigma1s$ और σ^*1s अणु कक्षक आबंध में योगदान नहीं देते, जैसा कि He₂ के मामले में पहले बताया जा चुका है। इन कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों को सामूहिक रूप से KK के रूप में दिखाया जा सकता है और Li₂ के विन्यास को KK, $\sigma2s^2$ की भांति लिख सकते हैं। यहाँ $\sigma2s$ कक्षक के भरने से आबंध बनता है और वाष्प स्थिति में Li₂ का अस्तित्व होता है।

Be₂—प्रत्येक Be परमाणु के चार-चार इलेक्ट्रॉनों के संयोजन से Be₂ अणु बनता है, जिसमें कुल आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं और इन्हें $\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2$ या KK, $\sigma2s^2, \sigma^*2s^2$ के रूप में व्यवस्थित किया जा सकता है।

यहाँ भी, $2s$ स्तर के आबंधी कक्षक का प्रभाव इसके प्रतिआबंधी कक्षक के प्रभाव से समाप्त हो जाता है। अतः कुल स्थायीकरण शून्य हो जाता है और इसलिए इस अणु का स्थायी होना संभव नहीं है।

B₂—इस अणु में कुल दस इलेक्ट्रॉन होते हैं और इसका अणु कक्षक विन्यास इस प्रकार होगा:

$$\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi2p_y^1 \\ \pi2p_z^1 \end{array} \right.$$

यहाँ यह बात ध्यान देने योग्य है कि $\pi2p$ कक्षक $\sigma2p_x$ कक्षक से कम ऊर्जा वाले हैं। चूंकि $\pi2p_y$ और $\pi2p_z$ कक्षक अपभ्रष्ट हैं, इसलिए, हुंड के नियम के अनुसार इनमें एक-एक इलेक्ट्रॉन भरता है। यहाँ $\pi2p$ कक्षकों के भरने से स्थायित्व आता है और इसीलिए इस अणु का अस्तित्व होता है।

C₂ अणु—इस अणु में 12 इलेक्ट्रॉन होते हैं क्योंकि प्रत्येक कार्बन परमाणु छः इलेक्ट्रॉन देता है। इसमें अणु कक्षक इस प्रकार भरे जाते हैं:

$$\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi2p_y^2 \\ \pi2p_z^2 \end{array} \right.$$

यहाँ भी B₂ की तरह $\pi2p$ कक्षक, $\sigma2p_x$ कक्षक से कम ऊर्जा वाले हैं जो कि पहले दिए गए क्रम के अनुसार इलेक्ट्रॉनों के अणु कक्षकों में भरे जाने के सामान्य नियम के प्रतिकूल हैं।

N₂ अणु—नाइट्रोजन अणु में 14 इलेक्ट्रॉन होते हैं जो अणु कक्षकों में निम्न तरीके से व्यवस्थित होते हैं:

$$\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2, \sigma2p_x^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi2p_y^2 \\ \pi2p_z^2 \end{array} \right.$$

यह मान लेने पर कि आंतरिक कक्षक आबंध बनाने में भाग नहीं लेते, इस अणु में $\sigma2p_x, \pi2p_y$ और $\pi2p_z$ कक्षकों में छः इलेक्ट्रॉनों के भरने से बने आबंध इसे स्थायित्व प्रदान करते हैं। अतः

$$\text{आबंध क्रम } \frac{1}{2} (N_b - N_a) = \frac{1}{2} (6 - 0) = 3 \text{ होगा।}$$

O₂ अणु—प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु में आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं। इस तरह इसके अणु में कुल 16 इलेक्ट्रॉन होंगे, जिनकी अणु कक्षकों में व्यवस्था निम्न है:

$$\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2, \sigma2p_x^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi2p_y^2 \\ \pi2p_z^2 \end{array} \right., \left\{ \begin{array}{l} \pi^*2p_y^1 \\ \pi^*2p_z^1 \end{array} \right.$$

π^*2p_y और π^*2p_z कक्षकों में हुंड नियम के अनुसार एक-एक इलेक्ट्रॉन ही है। चूंकि दोनों अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के स्पिन समानांतर हैं, इसलिए ऑक्सीजन अनुचुंबकीय है।

ऑक्सीजन अणु का आबंध क्रम 2 है क्योंकि $\sigma2p_x$ और $\pi2p$ आबंधी कक्षकों में छः इलेक्ट्रॉन तथा π^*2p प्रतिआबंधी कक्षकों में 2 इलेक्ट्रॉन हैं।

B₂ और C₂ के अणुओं में $\sigma2p_x$ कक्षक की ऊर्जा $\pi2p_y$ या $\pi2p_z$ कक्षक की ऊर्जा से अधिक होती है। ऐसा $2s$ और $2p_x$ कक्षकों के बीच प्रतिकर्षण के कारण होता है, क्योंकि यह एक ही क्षेत्र में स्थित होते हैं। ज्यादा इलेक्ट्रॉन वाले तत्वों में यह प्रभाव कम हो जाता है और O₂ तथा F₂ के अणुओं में $\sigma2p_x$ कक्षक की ऊर्जा $\pi2p_y$ और $\pi2p_z$ कक्षक की तुलना में कम होती है।

अनुचुंबकीय पदार्थ वे पदार्थ होते हैं जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिनके स्पिन समांतर होते हैं। इन पदार्थों में चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित होने की प्रवृत्ति होती है।

F₂ अणु—फ्लूओरीन अणु में कुल 18 इलेक्ट्रॉन होते हैं। अतः इसके अणु कक्षक इस प्रकार भरे जाते हैं:

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} \pi^* 2p_y^2 \\ \pi^* 2p_z^2 \end{array} \right\}$$

आंतरिक 1s कक्षक अनाबंधी हैं और भरे हुए $\sigma 2s$, $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षक उनके संगत प्रतिआबंधी कक्षकों से प्रभावहीन (Cancel) हो जाते हैं। इस प्रकार केवल $\sigma 2p_x$ कक्षक ही आबंध के लिए बचता है। चूँकि आबंधी $\sigma 2p_x$ कक्षक में 2 इलेक्ट्रॉन हैं, इसलिए आबंध क्रम एक होगा।

इकाई 3 के भाग 3.4.2 और 3.4.3 में हमने बताया था कि आबंध क्रम बढ़ने से आबंध लंबाई कम होती है और आबंध ऊर्जा बढ़ती है। इसके बारे में आपने इकाई 4 के भाग 4.7 में भी पढ़ा होगा। अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार फ्लूओरीन, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के आबंध क्रम क्रमशः 1, 2, 3 है। तालिका 5.1 में आप देख सकते हैं कि यह क्रम अणुओं की आबंध ऊर्जा और आबंध लंबाई के अनुरूप है।

तालिका 5.1 : आबंध लंबाई, आबंध ऊर्जा तथा आबंध क्रम

अणु	आबंध क्रम (अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार)	प्रायोगिक मान	
		आबंध लंबाई (पीकोमीटर)	आबंध ऊर्जा (किलो जूल मोल ⁻¹)
F ₂	1	144	155
O ₂	2	121	497
N ₂	3	110	945

बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित के लिए आबंध क्रम ज्ञात करें।

(क) H₂⁺ (ख) H₂ और (ग) He₂⁺

.....

.....

.....

बोध प्रश्न 5

निम्न में से कौन अनुचुंबकीय हैं और क्यों?

(क) O₂ (ख) O₂²⁻

.....

.....

5.4 विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु

विषमनाभिकीय अणुओं के लिए भी वही सिद्धांत लागू होते हैं जो समनाभिकीय अणुओं के लिए हम पिछले भाग में पढ़ चुके हैं। आप यह तो जानते ही हैं कि विषमनाभिकीय अणुओं में दोनों नाभिक अलग-अलग होते हैं। अणु कक्षक बनाने के लिए, परमाणु कक्षकों पर निम्न प्रतिबंध होते हैं:

- 1) परमाणु कक्षकों की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।
- 2) परमाणु कक्षकों के आवेश के अर्थों का अतिव्यापन ज्यादा से ज्यादा होना चाहिए।
- 3) विभिन्न परमाणु कक्षकों की, अंतरानाभिक अक्ष के संदर्भ में, सममिति एक जैसी होनी चाहिए।

अब हम एक विषमनाभिकीय अणु HF पर विचार करते हैं। इसके परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार है:

H ----- $1s^1$
 F ----- $1s^2, 2s^2, 2p^5$

फ्लुओरीन के आंतरिक $1s$ तथा $2s$ इलेक्ट्रॉन आबंध बनाने में हिस्सा नहीं लेते क्योंकि इन कक्षकों की ऊर्जा हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक की ऊर्जा की तुलना में काफी कम होती है। इसलिए केवल हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक और फ्लुओरीन के $2p_x$ कक्षक के बीच ही प्रभावी अतिव्यापन संभव है क्योंकि केवल $2p_x$ कक्षक ही अंतरानाभिकीय अक्ष की दिशा में स्थित है। इन कक्षकों के संयोजन से चित्र 5.5 के अनुरूप $s-p_x$ कक्षकों के संयोजन जैसे आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षक बनते हैं। अन्य संभावनाओं, जैसे $s-p_y$ और $s-p_z$ संयोजनों में, चित्र 5.8 में दर्शायी गई अनाबंधी स्थिति होती है। अतः HF अणु में उपलब्ध दस इलेक्ट्रॉनों का विन्यास इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2$$

चूँकि आंतरिक $\sigma 1s$ और $\sigma^* 1s$ कक्षक आबंधन में भाग नहीं लेते और $\sigma 2s$ कक्षक, $\sigma^* 2s$ कक्षक के भरने से प्रभावहीन हो जाता है। अतः $\sigma 2p_x$ कक्षक के दो इलेक्ट्रॉन ही आबंध बनाते हैं। अतः आबंध क्रम 1 होगा जो कि इस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है:

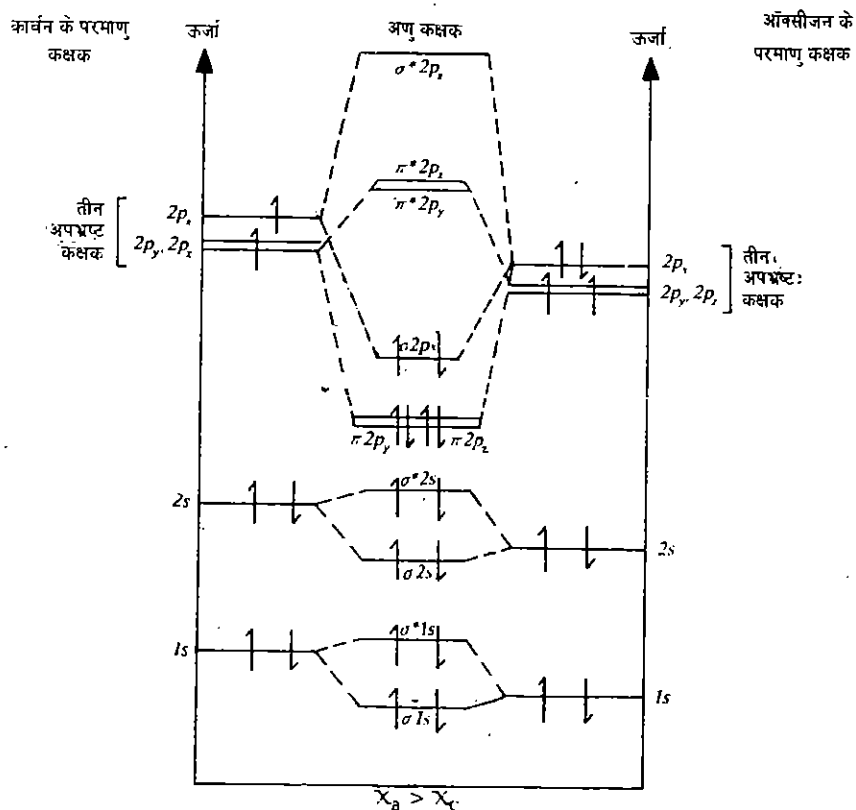
$$\text{आबंध क्रम} = \frac{1}{2} (N_b - N_a) \\ = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

आइये, अब हम CO अणु के बारे में विचार करते हैं। कार्बन परमाणु 6 और ऑक्सीजन परमाणु 8 इलेक्ट्रॉन देता है। इन 14 इलेक्ट्रॉनों को निम्न क्रम में व्यवस्थित किया जा सकता है:

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{array} \right., \sigma 2p_x^2$$

यहाँ भी, आंतरिक $1s$ इलेक्ट्रॉन आबंध बनाने में हिस्सा नहीं लेते और $\sigma 2s^2$ कक्षक, $\sigma^* 2s^2$ कक्षक से प्रभावहीन हो जाता है। अब हमारे पास आबंधन के लिए $\sigma 2p_x$, $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षकों में 6 इलेक्ट्रॉन बचते हैं। इस प्रकार प्राप्त आबंध क्रम का मान 3 है। यहाँ कार्बन और ऑक्सीजन की विद्युत ऋणात्मकता (electronegativity) अलग-अलग होने के कारण आरंभिक परमाणु कक्षकों की ऊर्जा अलग-अलग होती है। चित्र 5.11 से यह स्पष्ट है कि ऑक्सीजन का $2s$ कक्षक कार्बन के $2s$ कक्षक की तुलना में कम ऊर्जा वाला है।

यहाँ ध्यान दें कि इस अणु में आबंधी $\pi 2p$ कक्षकों की ऊर्जा, $\sigma 2p_x$ कक्षक की ऊर्जा से कम है।

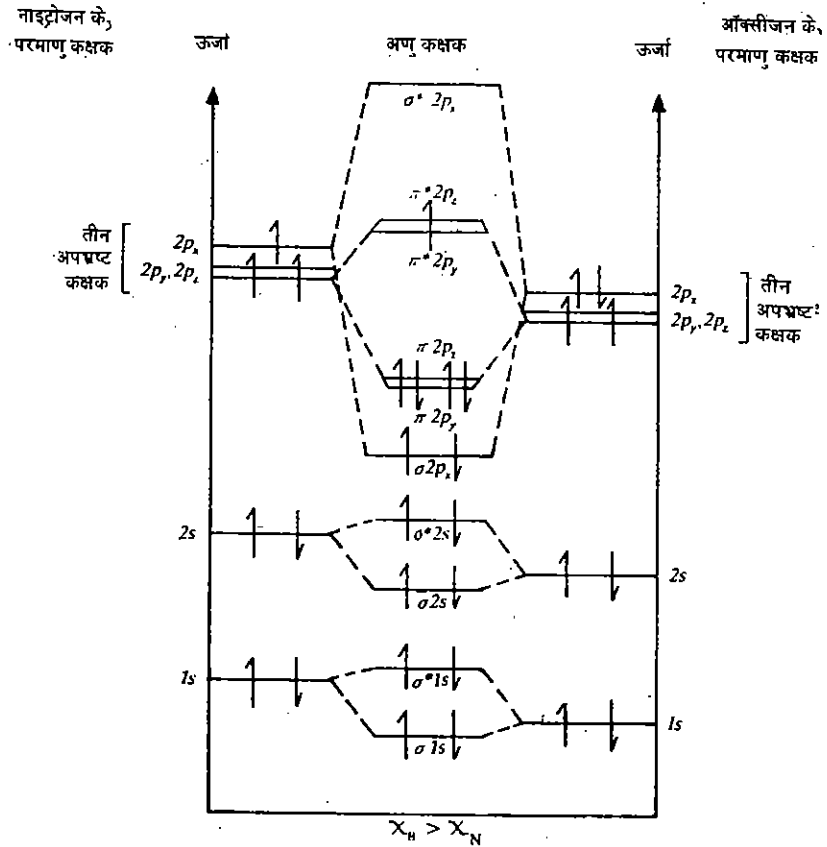


चित्र 5.11 : कार्बन मोनोऑक्साइड के अणु कक्षक

NO के अणु में, नाइट्रोजन के 7 और ऑक्सीजन के 8 इलेक्ट्रॉन हैं। अतः NO अणु में कुल 15 इलेक्ट्रॉन हैं, जिनका विन्यास इस प्रकार होता है:

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{l} \pi^* 2p_y^1 \\ \pi^* 2p_z^0 \end{array} \right\}$$

इस अणु के कक्षकों को चित्र 5.12 में दिखाया गया है।



चित्र 5.12 : NO अणु के अणु कक्षक.

बोध प्रश्न 6

क) NO अणु के आबंध क्रम की गणना करें।

.....

.....

.....

ख) क्या NO अणु अनुचुंबकीय है अथवा नहीं?

.....

.....

.....

5.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत तथा अणु कक्षक सिद्धांत की तुलना

पिछली इकाई में आपने संयोजकता आबंध सिद्धांत के बारे में पढ़ा। अब आप अणु कक्षक सिद्धांत से भी परिचित हो चुके हैं। अब हम इन दोनों दृष्टिकोणों की तुलना कर सकते हैं। दोनों सिद्धांतों में कक्षकों को भरने के नियम समान हैं, अर्थात् हुंड नियम, ऑफबाऊ सिद्धांत और पॉली अपवर्जन सिद्धांत आदि। संयोजकता आबंध सिद्धांत में परमाणुओं के निजी अस्तित्व को बनाए रखा जाता है और आबंध को, युग्मित अथवा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के संदर्भ में समझा जाता है। अणु कक्षक

सिद्धांत के अनुसार, परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन से अणु कक्षक बनते हैं। यह अणु कक्षक परमाणु कक्षकों की तरह ही होते हैं, परन्तु यह सभी नाभिकों को घेरे रहते हैं। इसलिए ये बहुनाभिकीय होते हैं। इस प्रकार, इस दृष्टिकोण के अनुसार परमाणु का अपना निजी अस्तित्व नहीं होता और सभी नाभिकों को एक इकाई जैसा माना जाता है जिसके चारों ओर इलेक्ट्रॉन, अणु कक्षकों में स्थित होते हैं। इस दृष्टिकोण में परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन अर्थात् LCAO तरीके का उपयोग किया जाता है जबकि संयोजकता आबंध सिद्धांत में अणुओं का स्वरूप समझने के लिए अनुनाद तथा संकरण की धारणाओं का प्रयोग होता है। लेकिन केवल अणु कक्षक सिद्धांत द्वारा दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के आधार पर ऑक्सीजन अणु की अनुचुंबकीय प्रकृति समझायी जा सकती है, जबकि संयोजकता आबंध सिद्धांत द्वारा इस प्रकृति की व्याख्या नहीं दी जा सकती।

अणु कक्षक तरीके में आयनिक और सहसंयोजक संरचनाओं को समान महत्व दिया जाता है, जबकि संयोजकता आबंध तरीके में, आयनिक और सहसंयोजक संरचनाओं का योगदान समान नहीं माना जाता।

5.6 सारांश

इस इकाई में आपने अणु कक्षक सिद्धांत के बारे में पढ़ा। इसमें अणु कक्षक बनाने के लिए परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन को समझाया गया है। आपने आबंधी, प्रतिआबंधी और अनाबंधी कक्षक बनाने वाले s और p कक्षकों के विविध संयोजनों का भी अध्ययन किया। इसके बाद इन कक्षकों की ऊर्जा और इनके भरे जाने की जानकारी दी गयी। कुछ सरल समनाभिकीय और विषनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं पर, इन विचारों को लागू करके उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास जानने के बारे में बताया गया। इन इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों के आधार पर इन अणुओं के आबंध क्रम तथा स्थायित्व की तुलना भी की गयी। अंत में हमने पिछली इकाई में बताए गए संयोजकता आबंध सिद्धांत से अणु कक्षक सिद्धांत की तुलना की।

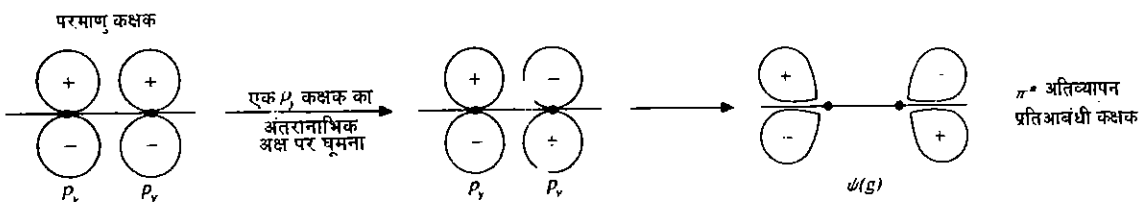
5.7 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) p_x-d_{xy} कक्षकों के संयोजन से प्राप्त आबंधी और प्रतिआबंधी अणु कक्षकों को चित्र द्वारा दिखाइए।
- 2) (क) आबंध क्रम की परिभाषा दीजिए।
(ख) निम्न के लिए आबंध क्रम की गणना कीजिए:
(i) He^{2+} (ii) Li_2 (iii) B_2 (iv) C_2
- 3) निम्न को स्थायित्व के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करें:
 O_2 , O_2^+ , O_2^- और O_2^{2-} ।
- 4) Na_2 का अणु कक्षक विन्यास लिखिए।
- 5) क्लोरिन के $1s$, $2s$, $2p$ और $3s$ परमाणु कक्षकों की ऊर्जा को हाइड्रोजन के परमाणु कक्षक की ऊर्जा की तुलना में बहुत कम मानते हुए, HCl अणु के अणु कक्षकों की व्याख्या कीजिए।

5.8 उत्तर

बोध प्रश्न

1)

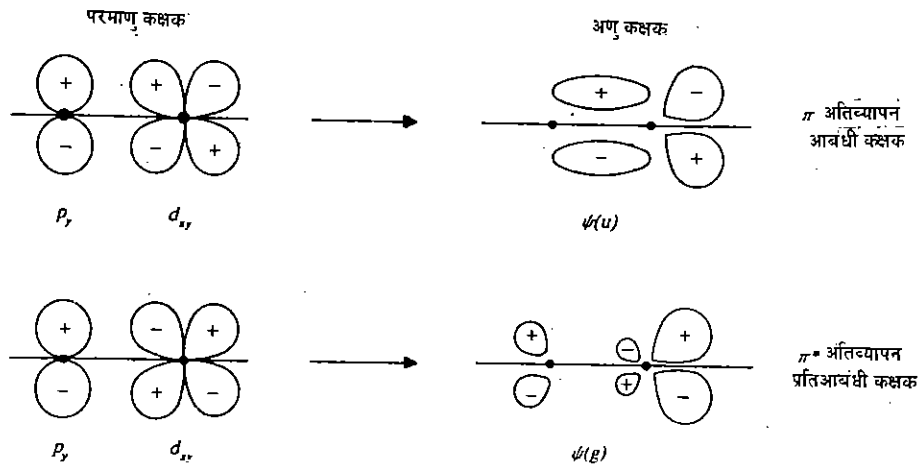


चित्रानुसार जब केवल एक p_y कक्षक अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाने के बाद अपना चिन्ह बदलता है, तब प्राप्त अणु कक्षक प्रतिआबंधी होगा।

- 2) (i) की ओर, के लंबवत
(ii) शून्य
- 3) (i) विषम (ii) सम (iii) विषम (iv) विषम
- 4) (क) $\frac{1}{2}$ (ख) 1 (ग) $\frac{1}{2}$
- 5) $O_2 - \sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi^* 2p_y^1 \\ \pi^* 2p_z^1 \end{matrix} \right\}$
इसमें दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं, अतः यह अनुचुंबकीय है।
 $O_2^{2-} - \sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi^* 2p_y^2 \\ \pi^* 2p_z^2 \end{matrix} \right\}$
इसमें कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है, अतः यह अनुचुंबकीय नहीं है।
- 6) (क) 2.5
(ख) यह $\pi^* 2p$ कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने के कारण अनुचुंबकीय है।

अंत में कुछ प्रश्न

1)



p_y और d_{xy} परमाणु कक्षकों का संयोजन

- 2) (क) यह आबंधी और प्रतिआबंधी कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अंतर का आधा होता है।
(ख) (i) 1 (ii) 1 (iii) 1 (iv) 2
- 3) $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$
पहले आबंध क्रम की गणना कीजिए, जो निम्न है:
 $O_2 - 2; O_2^+ - 2.5; O_2^- - 1.5; O_2^{2-} - 1$
फिर बढ़ते आबंध क्रम में व्यवस्थित करने पर आप ऊपर का क्रम पाएंगे।
- 4) $Na_2 - KK, LL, \sigma 3s^2$
- 5) क्लोरिन में उपलब्ध तीन $3p$ कक्षकों में से $3p_x$ या $3p_y$ कक्षकों का, हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक से संयोजन अनाबंधी होता है। अतः केवल क्लोरिन के $3p_x$ कक्षक और हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक में ही प्रभावी अतिव्यापन संभव है। यहाँ, क्लोरिन के $3p_x$ कक्षक को छोड़कर सभी परमाणु कक्षक अपना मूल कक्षक स्वरूप बनाए रखते हैं और $3s, 3p_y$ और $3p_z$ कक्षकों को अनाबंधी एकाकी युग्म (lone pair) माना जाता है। $1s$ और $3p_x$ परमाणु कक्षकों के संयोजन से आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षक बनते हैं, जिनमें से आबंधी कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन रहते हैं और इसका संगत प्रतिआबंधी कक्षक खाली रहता है। इस प्रकार, अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार HCl का आबंध क्रम एक है।

भौतिक राशि	मात्रक का नाम	संकेत †
लंबाई तथा तरंग दैर्घ्य	मीटर	m
क्षेत्रफल	मीटर ²	m ²
आयतन	मीटर ³	m ³
द्रव्यमान	किलोग्राम	kg
काल	सेकंड	s
घनत्व	किलोग्राम मीटर ⁻³	kg m ⁻³
वेग	मीटर सेकंड ⁻¹	m s ⁻¹
त्वरण	मीटर सेकंड ⁻²	m s ⁻²
बल	न्यूटन*	N = kg m s ⁻²
कार्य, ऊर्जा	जूल**	J = kg m ² s ⁻²
आवृत्ति	हर्ट्स = सेकंड ⁻¹	Hz = s ⁻¹
तापमान	केल्विन	K
पदार्थ की मात्रा	मोल	mol
विद्युत आवेश	कूलॉम	C
विद्युत विभवांतर	वोल्ट	V
द्विध्रुव आघूर्ण	कूलॉम मीटर	Cm

† कई किताबों में इन संकेतों को, SI मात्रकों के बदले में प्रयोग किया जाता है।

* 1 न्यूटन = 1 किलोग्राम मीटर सेकंड⁻²

** 1 जूल = 1 किलोग्राम मीटर² सेकंड⁻² = 1 न्यूटन मीटर

भौतिक नियतांकों की तालिका

भौतिक नियतांक	संकेत	मान
निर्वात में प्रकाश की गति	c	2.998×10^8 मीटर सेकंड ⁻¹
निर्वात में विद्युतशीलता	ϵ_0	8.854×10^{-12} कूलॉम ² न्यूटन ⁻¹ मीटर ⁻²
	$1/4 \pi \epsilon_0$	8.998×10^9 न्यूटन मीटर ² कूलॉम ⁻²
प्रोटॉन का आवेश	e	1.602×10^{-19} कूलॉम
इलेक्ट्रॉन का आवेश	-e	-1.602×10^{-19} कूलॉम
प्लांक नियतांक	h	6.626×10^{-34} जूल सेकंड
इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान	m or m _e	9.109×10^{-31} किलोग्राम
आवोगाद्रो नियतांक	N _A	6.022×10^{23} मोल ⁻¹
सार्वत्रिक गैस नियतांक	R	8.314 जूल मोल ⁻¹ केल्विन ⁻¹
बोल्ट्समान नियतांक	k	1.381×10^{-23} जूल केल्विन ⁻¹

Long Form of Periodic Table

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
(s-block)											p-block elements						
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	← d-block elements →										13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.90	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.91	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.21	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.6	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La* 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 197.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 210	85 At 210	86 Rn 222
87 Fr 223	88 Ra 226.03	89 Ac** 227.03	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une									

← f-block elements →

* Lanthanides →	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 146.92	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.93	71 Lu 174.97
** Actinides →	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 239.05	95 Am 241.06	96 Cm 247.07	97 Bk 249.08	98 Cf 251.08	99 Es 254.09	100 Fm 257.10	101 Md 258.10	102 No 255	103 Lr 257

ग्रीक वर्णमाला

A	α	ऐल्फा	N	ν	न्यू
B	β	बीटा	ξ	ξ	जाई
Γ	γ	गामा	O	o	ऑमीक्रोन
Δ	δ	डेल्टा	Π	π	पाई
E	ϵ	एप्सीलॉन	P	ρ	रो
Z	ζ	ज़ीटा	Σ	σ	सिग्मा
H	η	ईटा	T	τ	टाउ
Θ	θ	थीटा	Υ	υ	अप्सीलॉन
I	ι	आयोटा	Φ	ϕ	फाई
K	κ	कप्पा	X	χ	काई
Λ	λ	लेम्डा	Ψ	ψ	साई
M	μ	म्यू	Ω	ω	ओमेगा

कुछ उपयोगी पुस्तकें

- 1) भौतिक रसायन—बी. एस. बहल तथा जी. डी. तुली, एस. चांद एण्ड कम्पनी
- 2) द्वितीय वर्ष भौतिक रसायन—वाई. के. गुप्त, ए. पी. भार्गव एवं एस. के. मिश्र, रमेश बुक डिपो, जयपुर
- 3) तृतीय वर्ष भौतिक रसायन—वाई. के. गुप्त, ए. पी. भार्गव एवं एस. के. मिश्र, रमेश बुक डिपो, जयपुर

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	.0000	.0043	.0086	.0128	.0170	.0212	.0253	.0294	.0334	.0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	.0414	.0453	.0492	.0531	.0569	.0607	.0645	.0682	.0719	.0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	.0792	.0828	.0864	.0899	.0934	.0969	1.004	1.038	1.072	1.106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	.1139	.1173	.1206	.1239	.1271	.1303	.1335	.1367	.1399	.1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	.1461	.1492	.1523	.1553	.1584	.1614	.1644	.1673	.1703	.1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	.1761	.1790	.1818	.1847	.1875	.1903	.1931	.1959	.1987	.2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	.2041	.2068	.2095	.2122	.2148	.2175	.2201	.2227	.2253	.2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	.2304	.2330	.2355	.2380	.2405	.2430	.2455	.2480	.2504	.2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	.2553	.2577	.2601	.2625	.2648	.2672	.2695	.2718	.2742	.2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	.2788	.2810	.2833	.2856	.2878	.2900	.2923	.2945	.2967	.2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	.3010	.3032	.3054	.3075	.3096	.3118	.3139	.3160	.3181	.3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	.3222	.3243	.3263	.3284	.3304	.3324	.3345	.3365	.3385	.3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	.3424	.3444	.3464	.3483	.3502	.3522	.3541	.3560	.3579	.3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	.3617	.3636	.3655	.3674	.3692	.3711	.3729	.3747	.3766	.3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	.3802	.3820	.3838	.3856	.3874	.3892	.3909	.3927	.3945	.3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	.3979	.3997	.4014	.4031	.4048	.4065	.4082	.4099	.4116	.4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	.4150	.4166	.4183	.4200	.4216	.4232	.4249	.4265	.4281	.4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	.4314	.4330	.4346	.4362	.4378	.4393	.4409	.4425	.4440	.4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	.4472	.4487	.4502	.4518	.4533	.4548	.4564	.4579	.4594	.4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	.4624	.4639	.4654	.4669	.4683	.4698	.4713	.4728	.4742	.4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	.4771	.4786	.4800	.4814	.4829	.4843	.4857	.4871	.4886	.4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	.4914	.4928	.4942	.4955	.4969	.4983	.4997	.5011	.5024	.5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	.5051	.5065	.5079	.5092	.5105	.5119	.5132	.5145	.5159	.5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	.5185	.5198	.5211	.5224	.5237	.5250	.5263	.5276	.5289	.5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	.5315	.5328	.5340	.5353	.5366	.5378	.5391	.5403	.5416	.5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	.5441	.5453	.5465	.5478	.5490	.5502	.5514	.5527	.5539	.5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	.5563	.5575	.5587	.5599	.5611	.5623	.5635	.5647	.5658	.5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	.5682	.5694	.5705	.5717	.5729	.5740	.5752	.5763	.5775	.5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	.5798	.5809	.5821	.5832	.5843	.5855	.5866	.5877	.5888	.5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	.5911	.5922	.5933	.5944	.5955	.5966	.5977	.5988	.5999	.6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	.6021	.6031	.6042	.6053	.6064	.6075	.6085	.6096	.6107	.6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	.6128	.6138	.6149	.6160	.6170	.6180	.6191	.6201	.6212	.6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	.6232	.6243	.6253	.6263	.6274	.6284	.6294	.6304	.6314	.6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	.6335	.6345	.6355	.6365	.6375	.6385	.6395	.6405	.6415	.6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	.6435	.6444	.6454	.6464	.6474	.6484	.6493	.6503	.6513	.6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	.6532	.6542	.6551	.6561	.6571	.6580	.6590	.6599	.6609	.6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	.6628	.6637	.6646	.6656	.6665	.6675	.6684	.6693	.6702	.6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	.6721	.6730	.6739	.6749	.6758	.6767	.6776	.6785	.6794	.6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	.6812	.6821	.6830	.6839	.6848	.6857	.6866	.6875	.6884	.6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	.6902	.6911	.6920	.6928	.6937	.6946	.6955	.6964	.6972	.6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	.6990	.6998	.7007	.7016	.7024	.7033	.7042	.7050	.7059	.7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	.7076	.7084	.7093	.7101	.7110	.7118	.7126	.7135	.7143	.7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	.7160	.7168	.7177	.7185	.7193	.7202	.7210	.7218	.7226	.7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	.7243	.7251	.7259	.7267	.7275	.7284	.7292	.7300	.7308	.7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7

लघुगणक

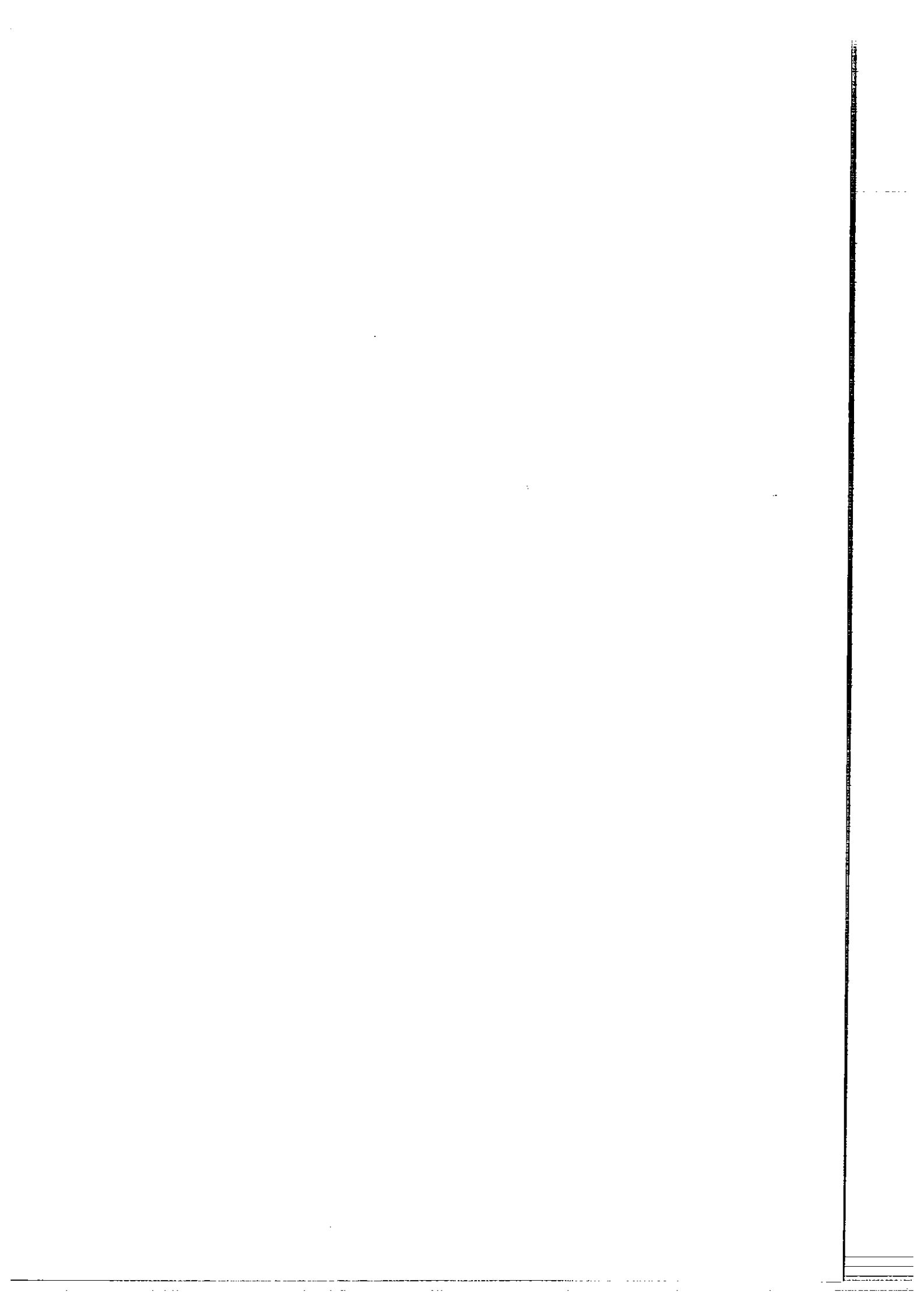
माध्य अंतर

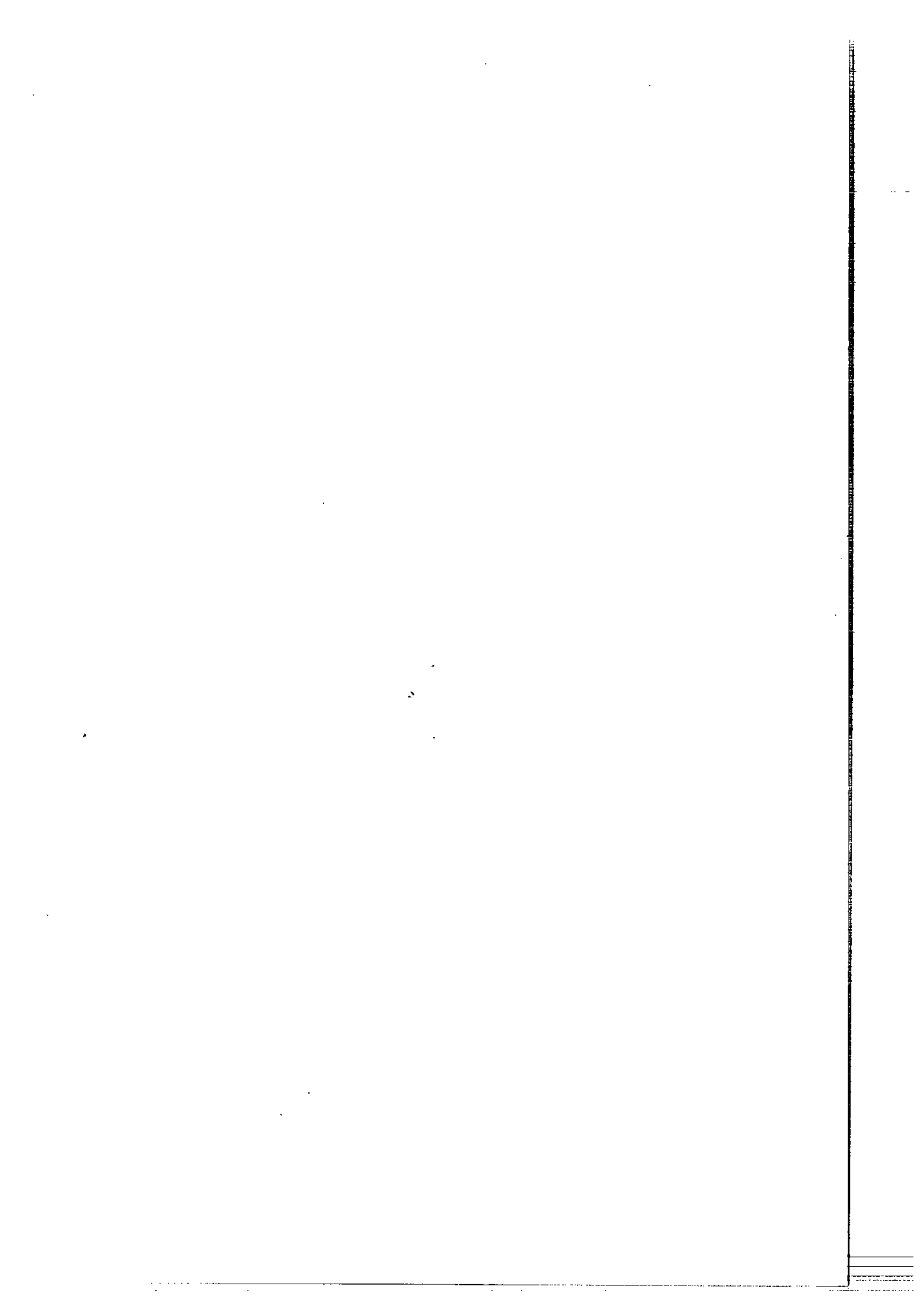
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9653	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	7	7
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	6	7
56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
86	7344	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

Vertical line of text on the right side of the page, possibly a page number or header.







उत्तर प्रदेश
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-01

परमाणु और अणु

खंड

2

द्रव्य की संरचना - II

इकाई 6

आण्विक गुणधर्म

5

इकाई 7

आण्विक स्पेक्ट्रमिकी - I

29

इकाई 8

आण्विक स्पेक्ट्रमिकी - II

47

इकाई 9

नाभिकीय रसायन

69

खण्ड 2 द्रव्य की संरचना-II

खंड 1 के प्रारम्भ में हमें डिमोक्रिटस तथा डाल्टन के विचारों से यह ज्ञात हुआ कि द्रव्य छोटे-छोटे अविभाज्य कणों से मिलकर बना है। इन कणों को परमाणु कहा जाता है। तत्पश्चात् हमने परमाणुओं तथा अणुओं के वर्तमान समय तक विकसित किये गये सिद्धांतों का वर्णन भी किया। इस खंड में जो कि इकाई 6 से प्रारम्भ होता है, हम कुछ उन भौतिक विधियों का वर्णन करेंगे जिनका प्रयोग रसायनज्ञ अणुओं की संरचना निर्धारित करने के लिए करते हैं तथा खंड 1 में उल्लेखित आबंधन के मामलों को कुछ अंश तक मान्यता प्रदान करने का प्रयास करेंगे।

रसायनिक संरचना के अन्वेषण के लिए सामान्य रूप से प्रयोग में आने वाली भौतिक विधियाँ निम्न प्रकार हैं :

- (i) वैद्युत, चुम्बकीय तथा प्रकाशीय गुणधर्मों पर आधारित विधियाँ
- (ii) स्पेक्ट्रमी विधियाँ
- (iii) द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति
- (iv) विवर्तन विधियाँ (ऐक्स-किरण, इलेक्ट्रॉन तथा न्यूट्रॉन के प्रयोग द्वारा)

उपरोक्त में से हम इस खंड में केवल (i) तथा (ii) विधियों का अध्ययन करेंगे। विवर्तन का वर्णन भौतिक रसायन के पाठ्यक्रम में किया जाएगा तथा द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति का वर्णन, सभी प्रकार की स्पेक्ट्रमी विधियों के विस्तृत वर्णन के साथ स्पेक्ट्रमिकी के पाठ्यक्रम में किया जाएगा।

इकाई 6 में हम द्रव्य की संरचना के बारे में जानकारी प्राप्त करने की वैद्युत, चुम्बकीय एवं प्रकाशीय गुणधर्मों पर आधारित विधियों का वर्णन करेंगे। यहाँ हम इस बात की व्याख्या करेंगे कि वैद्युत आवेश तथा चुम्बकीय आघूर्ण लगाए गए वैद्युत तथा चुम्बकीय क्षेत्रों के प्रति किस तरह की अनुक्रिया व्यक्त करते हैं। इन अनुक्रियाओं के अध्ययन से अणुओं की संरचना के बारे में महत्वपूर्ण जानकारी मिलती है। इस इकाई में कुछ अणुओं की समतल-ध्रुवित प्रकाश (plane polarised light) के साथ अन्योन्य क्रिया का भी वर्णन किया जाएगा।

खंड 1 में हमने परमाणु स्पेक्ट्रमिकी का वर्णन किया तथा यह प्रदर्शित किया कि किसी परमाणु द्वारा अवशोषित अथवा उत्सर्जित प्रकाश की आवृत्ति, परमाणु के कक्षात्मक स्तरों के मध्य ऊर्जा के अंतर से कैसे संबंधित है। स्पेक्ट्रमिकी का प्रयोग आजकल अणुओं के ऊर्जा स्तरों के अध्ययन के लिए व्यापक तौर पर किया जा रहा है। स्पेक्ट्रमिकी की यह विशिष्ट शाखा आणविक स्पेक्ट्रमिकी कहलाती है। इकाई 7 और 8 में हम यह अध्ययन करेंगे कि किस प्रकार सूक्ष्म तरंग, अवरक्त, परावैगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा का प्रयोग आबंध लंबाई, जड़त्व आघूर्ण, बल नियतांक तथा आणविक संरचना के अन्य पहलुओं के संदर्भ में ज्ञान प्राप्त करने के लिए किया जा सकता है।

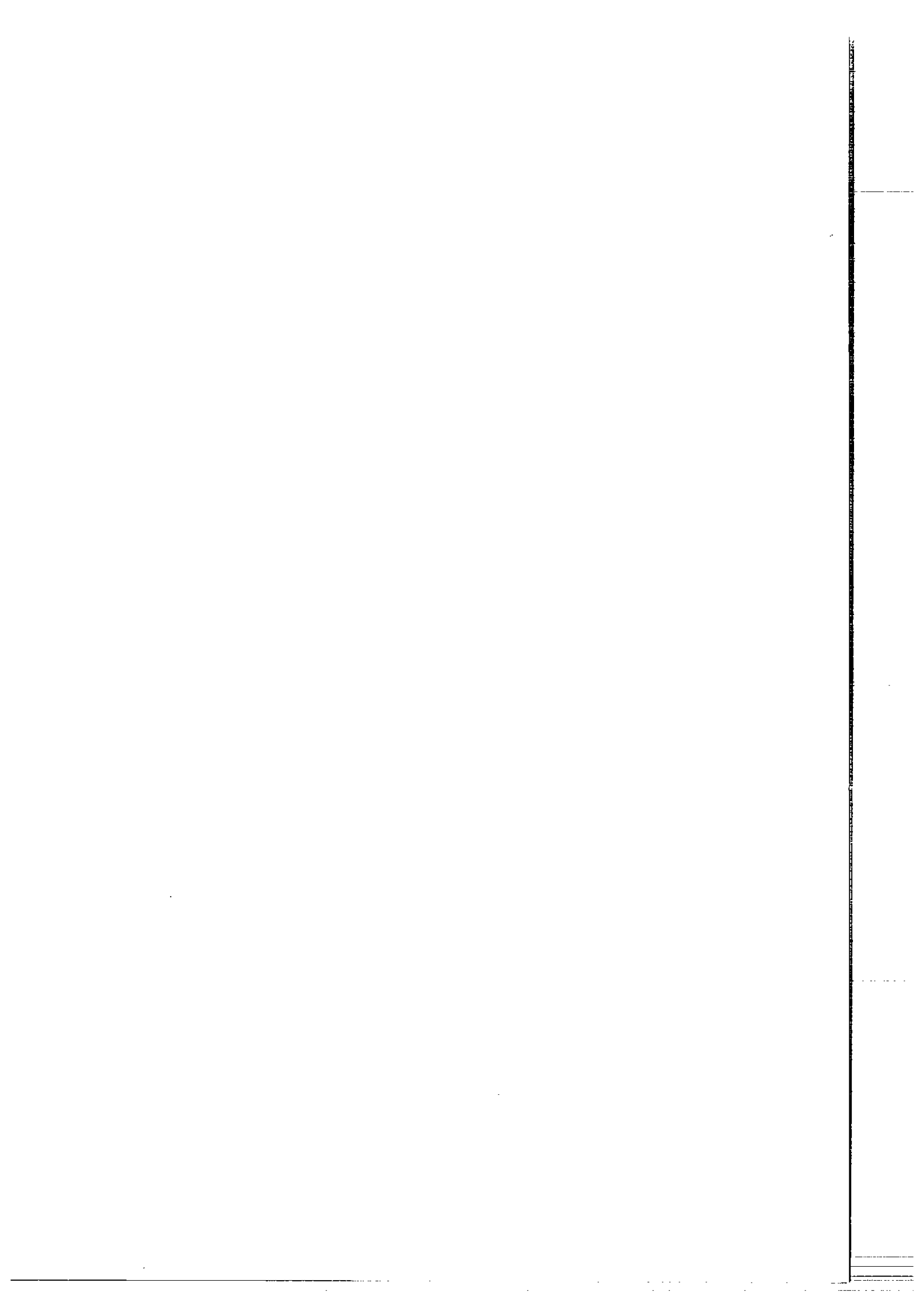
इकाई 9 में हम नाभिकीय रसायन के कुछ पहलुओं जैसे नाभिकीय अभिक्रियाएँ, रेडियोऐक्टिव क्षय श्रेणी, नाभिकीय ऊर्जा, विकिरणसमस्थानिकों के प्रयोग तथा विकिरणों के जैव प्रभावों आदि का वर्णन करेंगे। यह विवरण इकाई 1 तथा 2 में दिए गए परमाणुओं की इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था के वर्णन के साथ हमारे लिए परमाणु संरचना का पूर्ण संदर्भ प्रदान करता है।

संक्षेप में, हम परमाणुओं तथा अणुओं के संरचनात्मक लक्षणों तथा इनके सत्यापन के लिए कुछ उपयोगी भौतिक विधियों के प्रारंभिक पहलुओं का वर्णन करेंगे।

उद्देश्य

इस खंड को पढ़ने के बाद, आप :

- वैद्युत, चुम्बकीय एवं प्रकाशीय अभिलक्षणों के द्वारा अणुओं की संरचना बताने के महत्व की व्याख्या कर पायेंगे,
- आबंध लंबाई तथा बल नियतांक के परिकलन के संदर्भ में सूक्ष्मतरंग तथा अवरक्त स्पेक्ट्रा के सिद्धांतों का वर्णन कर सकेंगे,
- बियर लैम्बर्ट नियम को लिख सकेंगे तथा उसकी व्याख्या भी कर पायेंगे,
- संयुग्मित अणुओं के अध्ययन में, परावैगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रमिकी के महत्व का वर्णन कर सकेंगे और
- नाभिकीय रसायन के मुख्य पहलुओं की व्याख्या कर सकेंगे।



इकाई 6 आणविक गुणधर्म

इकाई की स्परेखा

- 6.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 6.2 ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणु
- 6.3 परावैद्युतांक
- 6.4 द्विध्रुव आघूर्ण — एक व्याख्या
- 6.5 द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण
 - 6.5.1 मोलीय ध्रुवण (Molar Polarisation)
 - 6.5.2 प्रायोगिक विधि
- 6.6 द्विध्रुव आघूर्ण के अध्ययन के अनुप्रयोग
 - 6.6.1 ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणु (पुनः परिभाषित)
 - 6.6.2 प्रतिशत आयनिक लक्षण
 - 6.6.3 संरचना निर्धारण
- 6.7 द्रव्य के चुंबकीय गुणधर्म
- 6.8 अनुचुंबकत्व (Paramagnetism)
- 6.9 प्रतिचुंबकत्व (Diamagnetism)
- 6.10 ध्रुवण घूर्णकता (Optical Activity)
- 6.11 सारांश
- 6.12 अंत में कुछ प्रश्न
- 6.13 उत्तर
परिशिष्ट

6.1 प्रस्तावना

अणु परिचय पत्र के साथ गति नहीं करते, यद्यपि हम अपनी सुविधा के लिए उनसे ऐसा चाहते हैं। फिर भी यदि उचित परिस्थिति पैदा की जाए तो अणु उन संदेशों को भेजने में संकोच नहीं करते जिनसे उनकी संरचना जैसे आबंध लंबाई, बंधकोण तथा स्थानिक संरचना की जानकारी मिल सके। उचित परिस्थिति से यहाँ अभिप्राय यह है कि अणुओं पर किस प्रकार के ऊर्जा स्रोत, जैसे विद्युत्-क्षेत्र, चुंबकीय क्षेत्र अथवा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण (अर्थात् प्रकाश) का प्रयोग किया जाए। अणु की ऊर्जा स्रोत के साथ अन्योन्य क्रिया के लिए ऊर्जा के प्रकार तथा उसकी तीव्रता (intensity) का चयन, अणु की प्रकृति तथा उसकी अन्योन्य क्रिया करने की क्षमता पर निर्भर करता है। इस इकाई में, हम अणुओं के तीन भौतिक अभिलक्षणों यानि द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment), चुंबकीय प्रवृत्ति (magnetic susceptibility) तथा विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन (specific rotation) का उल्लेख करेंगे। ये अभिलक्षण क्रमशः अणु के विद्युत्-क्षेत्र, चुंबकीय क्षेत्र तथा प्रकाश (समतल ध्रुवित) के साथ अन्योन्य क्रिया करने के सूचक हैं। इन तीनों प्राचलों का अध्ययन हम इसलिए करते हैं ताकि हम इनके प्रयोग से आणविक संरचना के विषय में जानकारी प्राप्त करने के अनुप्रयोग को समझ सकें।

अगली दो इकाइयों में हम अणुओं की संरचना को समझने के लिए स्पेक्ट्रमी विधियों पर विचार करेंगे। स्पेक्ट्रमी संक्रमण को समझने के लिए अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण पर विचार करना आवश्यक है।

द्विध्रुव आघूर्ण और चुंबकीय प्रवृत्ति से संबंधित सिद्धांतों का विकास, किसी विद्युत्-क्षेत्र में वैद्युत द्विध्रुव तथा चुंबकीय क्षेत्र में चुंबकीय द्विध्रुव के व्यवहार की समानता पर आधारित है। इस विवेचन को आप आसानी से समझ जाएँ, इसलिए इकाई के तारतम्य को बिना तोड़े विद्युत् एवं चुंबकीय प्राचलों को एस. आई. मात्रकों (S. I. Units) के साथ परिशिष्ट में दिया गया है। हमारा सुझाव यह है कि इकाई को पढ़ने से पहले आप इन प्राचलों तथा S. I. मात्रकों को पढ़कर इनसे परिचित हो जाएँ।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप :

- ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणुओं को परिभाषित कर सकेंगे,

- परावैद्युतांक को परिभाषित कर सकेंगे तथा इसकी व्याख्या कर पाएंगे,
- द्विध्रुव आघूर्ण की व्याख्या तथा इसका प्रायोगिक निर्धारण बना पाएंगे,
- ध्रुवीय अणु में प्रतिशत आयनिक लक्षण की गणना कर सकेंगे,
- सरल ध्रुवीय अणुओं में बंधक कोण को आकलित कर सकेंगे,
- पदार्थों के तीन प्रकार के चुंबकीय व्यवहार की व्याख्या कर सकेंगे,
- किसी पदार्थ की मोलीय अनुचुंबकीय प्रवृत्ति तथा उसके इलेक्ट्रॉन विन्यास का संश्लेषण स्थापित कर सकेंगे,
- किसी पदार्थ की निर्धारित संरचना के परीक्षण के रूप में उसकी मोलीय प्रतिचुंबकीय प्रवृत्ति के प्रायोगिक तथा सैद्धांतिक मानों की तुलना कर सकेंगे, और
- किसी ध्रुवण घूर्णक पदार्थ के विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन की गणना कर सकेंगे।

6.2 ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणु

किसी रासायनिक आबंध में ध्रुवणा, आबंध बनाने वाले परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता में अंतर के कारण होती है।

इकाई 3 में, आपने आबंधन के सिद्धांतों का विस्तार में अध्ययन किया। हाइड्रोजन अथवा क्लोरीन जैसे समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन समान रूप से सहभाजित होते हैं। परन्तु, जब किसी अणु में आबंध बनाने वाले परमाणु भिन्न हों तब उनके बीच इलेक्ट्रॉनों की साझेदारी समान रूप से नहीं हो पाती। ऐसे अणु में धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेशों के केंद्र संपाती नहीं होते। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन हैलाइड अणुओं में, हैलोजन परमाणु जो कि हाइड्रोजन परमाणु की अपेक्षा अधिक ऋण विद्युती होता है, आबंधी युग्म को अपनी तरफ अधिक खींचता है। इसलिए इस प्रकार के आबंध में अंशतः आयनिक लक्षण होते हैं। उदाहरणार्थ, हाइड्रोजन फ्लूओराइड में, हाइड्रोजन तथा फ्लूओरीन क्रमशः आंशिक धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेश (ध्रुव) वाले होते हैं।

इसलिए, HF तथा HCl जैसे अणु ध्रुवीय (polar) अणु कहलाते हैं। इसके विपरीत हाइड्रोजन तथा क्लोरीन अणु अध्रुवी (non-polar) अणु कहलाते हैं। हम ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणुओं को एक विद्युत् गुण, जिसको द्विध्रुव आघूर्ण कहते हैं, के आधार पर भाग 6.6.1 में परिभाषित करेंगे। द्विध्रुव आघूर्ण धारणा को समझने के लिए द्रव्य के परावैद्युतांक (dielectric constant) कहलाने वाले गुण को जानना आपकी सुविधा के लिए उचित है।

6.3 परावैद्युतांक

ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणु सामूहिक रूप में परावैद्युती अथवा विद्युत्-रोधी कहलाते हैं क्योंकि इन पदार्थों की वैद्युत चालकता, धातुओं की वैद्युत चालकता की तुलना में कम होती है। निर्वात में विद्युत्-क्षेत्र की प्रबलता की तुलना में, परावैद्युत पदार्थ की उपस्थिति में विद्युत्-क्षेत्र की प्रबलता का मान कम होता है। जब परावैद्युत का प्रयोग किया जाता है तो परावैद्युत के अणुओं के ध्रुवण के कारण विद्युत्-क्षेत्र की प्रबलता घट जाती है। ध्रुवण को धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेशों की स्थिति के विक्षोभ के संदर्भ में उपयोग किया जाता है। आप भाग 6.5 में तीन प्रकार के ध्रुवणों का अध्ययन करेंगे।

निर्वात में एवं परावैद्युत माध्यम में मापी गई विद्युत्-क्षेत्र की प्रबलताओं के अनुपात को पदार्थ का परावैद्युतांक अथवा आपेक्षिक विद्युतशीलता (relative permittivity), ϵ_r कहते हैं। इसको किसी संधारित्र, जिसमें परावैद्युत पदार्थ भरा हो, की धारिता (C) तथा उसी संधारित्र को उस स्थिति में धारिता (C_0) जबकि संधारित्र में निर्वात कर दिया जाए, के अनुपात से भी परिभाषित किया जाता है। अतः

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \dots\dots(6.1)$$

यह विमरहित राशि है। निर्वात (जिसको मुक्त आकाश से भी जाना जाता है) का परावैद्युतांक 1 होता है। वायु का परावैद्युतांक भी लगभग 1 ही होता है। इसका वास्तविक मान 1.00054 है। किसी पदार्थ का परावैद्युतांक, तापमान पर तथा यदि प्रत्यावर्ती विद्युत्-क्षेत्र का प्रयोग किया जाए तो उसकी तीव्रता पर भी निर्भर करता है। तालिका 6.1 में कुछ सामान्य पदार्थों के ϵ_r मान दिए गए हैं।

धारिता का मात्रक फेड (F) होता है।
1F = 1 CV⁻¹

परावैद्युत	ϵ_r
बेन्ज़ीन	2.3
CHCl ₃	4.7
CH ₃ OH	32.6
नाइट्रोबेन्ज़ीन	34.9
जल	78.3
HCN	107.0
ऐसीटोन	20.7

परावैद्युतांक के ज्ञान से यौगिकों के विलयन के लिए उपयुक्त विलायक के चयन में सहायता मिलती है। इकाई 3 में आप पढ़ चुके हैं कि आयनिक यौगिक बेन्ज़ीन की अपेक्षा जल में अधिक विलेय होते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि अधिक परावैद्युतांक वाले विलायक जैसे जल, बेन्ज़ीन जैसे विलायकों की तुलना में, अंतर-आयनी आकर्षण बलों को कम करते हैं।

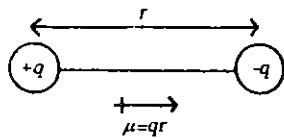
उपभाग 6.5.2 में हम यह देखेंगे कि द्विध्रुव आघूर्ण की गणना में परावैद्युतांक आकलन किस प्रकार उपयोगी होता है।

बोध प्रश्न 1

किसी संधारित्र की निर्वात में धारिता 8.9×10^{-12} फ़ैड है। जब संधारित्र में परावैद्युत पदार्थ भर जाता है, तो धारिता 80.1×10^{-12} फ़ैड हो जाती है। परावैद्युत पदार्थ के परावैद्युतांक की गणना कीजिए। (संकेत : समीकरण 6.1 का प्रयोग करें)।

6.4 द्विध्रुव आघूर्ण — एक व्याख्या

आइए, हम रासायनिक आबंध के उस सामान्य उदाहरण पर विचार करें, जो दो भिन्न विद्युत् ऋणात्मकता वाले परमाणुओं द्वारा बना है। जब दो आवेश $+q$ तथा $-q$ आवेश अंतरापरमाणुक दूरी r पर स्थित हों, तो इस प्रकार प्राप्त विद्युत् द्विध्रुव निम्न प्रकार होता है, (देखें, चित्र 6.1)।



चित्र 6.1 : द्विध्रुव का निरूपण।

ऐसे निकायों से, वैद्युत द्विध्रुव आघूर्ण अथवा द्विध्रुव आघूर्ण जो कि एक सदिश राशि है, संगुणित होता है। द्विध्रुव आघूर्ण को μ अक्षर से प्रदर्शित किया जाता है तथा इसे निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है :

$$\mu = qr \quad \dots\dots(6.2)$$

इसको एक तीर से आरेखित किया जाता है जिसको कि धनात्मक ध्रुव से ऋणात्मक ध्रुव की तरफ प्रदर्शित किया जाता है। इसका SI मात्रक कूलॉम मीटर है। यदि इलेक्ट्रॉन के आवेश के बराबर (जिसका मान 1.602×10^{-19} कूलॉम है), आवेश वाला कोई ऋणात्मक आवेश किसी समान परिमाण के धनात्मक आवेश से 10^{-10} मीटर की दूरी पर हो, तो द्विध्रुव आघूर्ण का निम्न मान होगा,

$$\begin{aligned}\mu &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ (कूलॉम)} \times 1 \times 10^{-10} \text{ (मीटर)} \\ &= 16.02 \times 10^{-30} \text{ कूलॉम मीटर}\end{aligned}$$

कछ पुस्तकों में द्विध्रुव आघूर्ण का मान डिबाई (D) मात्रकों में दिया होता है।

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ कूलॉम मीटर}$$

अगले भाग में, हम इस बात का अध्ययन करेंगे कि ध्रुवीय अणुओं के लिए द्विध्रुव आघूर्ण का आकलन कैसे किया जाता है। अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न को समीकरण 6.2 के प्रयोग से हल कीजिए। इससे आपको उपभाग 6.6.2 को समझने में सुविधा रहेगी।

बोध प्रश्न 2

हाइड्रोजन क्लोराइड में द्विध्रुव आघूर्ण तथा आबंध लंबाई क्रमशः 3.57×10^{-13} कूलॉम मीटर तथा 127.5 पीकोमीटर है। हाइड्रोजन एवं क्लोरीन परमाणुओं पर आवेश का मान ज्ञात कीजिए। प्राप्त परिणाम की तुलना इलेक्ट्रॉन के आवेश से कीजिए।

6.5 द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण

जब किसी ध्रुवीय अणु को विद्युत्-क्षेत्र में रखा जाता है तो अणु के धनात्मक एवं ऋणात्मक आवेश का वितरण विकोभित हो जाता है, जिसको कि ध्रुवण (polarisation) के नाम से जाना जाता है। ध्रुवण अणुओं में विद्युत्-क्षेत्र द्वारा उत्पन्न एक त्रिधा विकोभ है। यह विकोभ द्विध्रुवों के संरेखण में, इलेक्ट्रॉनिक वितरण में तथा नाभिकीय ढांचे में होता है। आइए, अब हम इसके बारे में विस्तार से पढ़ें।

6.5.1 मोलीय ध्रुवण (Molar Polarisation)

इस प्रकार के ध्रुवण को मोलीय ध्रुवण (P_m) के रूप में परिमाणबद्ध किया जाता है जो कि किसी पदार्थ के एक मोल का ध्रुवण होता है। आइए, हम तीन प्रकार के ध्रुवणों को अलग-अलग पढ़ें।

(i) दिक्विन्यासी ध्रुवण (Orientation Polarisation)

किसी विद्युत्-क्षेत्र की अनुपस्थिति में, तापीय गति के कारण आण्विक द्विध्रुव सामान्यतः अनियमित ढंग से वितरित होते हैं। परन्तु, विद्युत्-क्षेत्र के प्रयोग से आण्विक द्विध्रुव विद्युत्-क्षेत्र की दिशा में अभिविन्यस्त हो जाते हैं। इसलिए, इस प्रकार का ध्रुवण दिक्विन्यासी ध्रुवण कहलाता है। दूसरे शब्दों में, द्विध्रुवों का संरेखण, विद्युत्-क्षेत्र से उत्पन्न घूर्णी बल जिसको बलआघूर्ण (torque) कहते हैं, के कारण होता है। इस संरेखण का परिमाण विद्युत्-क्षेत्र की प्रबलता पर निर्भर करता है। तापमान के बढ़ने से भी यह बुरी तरह प्रभावित होता है क्योंकि इससे द्विध्रुवों की नियमित व्यवस्था नष्ट हो जाती है। एक मोल पदार्थ के लिए दिक्विन्यासी ध्रुवण, मोलीय दिक्विन्यासी ध्रुवण (P_0) (molar orientation polarisation) कहलाता है और इसे निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है,

$$P_0 = \frac{N_A \mu^2}{9 \epsilon_0 k T} \quad \dots\dots(6.3)$$

यहाँ N_A , μ , ϵ_0 , k तथा T क्रमशः आवोगाद्रो संख्या, परावैद्युत पदार्थ के अणुओं का द्विध्रुव, निर्वात का परावैद्युतांक, बोल्ट्समान नियतांक तथा तापमान को प्रदर्शित करते हैं।

(ii) विकृति ध्रुवण (Distortion Polarisation)

यह ध्रुवण किसी अणु में लगाए गए विद्युत्-क्षेत्र (अनुप्रयुक्त विद्युत्-क्षेत्र) के कारण उत्पन्न, उसके इलेक्ट्रॉनिक आवेश अथवा विकृति के कारण होता है। ऐसा ध्रुवण तापमान पर निर्भर नहीं करता। इसका मान अणु के इलेक्ट्रॉनिक अथवा विकृति के लिए लगाए गए विद्युत्-क्षेत्र की प्रबलता पर निर्भर करता है।

बल के अनुप्रयोग से रेखिक गति उत्पन्न होती है। परन्तु, बलआघूर्ण का अनुप्रयोग वर्तुल गति के लिए किया जाता है। अर्थात् जब हम दरवाजा या पेच खोलते हैं, तब हम बलआघूर्ण का प्रयोग करते हैं, न कि बल का।

किसी अणु के इलेक्ट्रॉनिक वितरण के विकृत होने की कुल क्षमता, ध्रुवणता (polarisability) (α_c) कहलाती है। यदि किसी अणु के परमाणु बड़े आकार के हों तो इनमें इलेक्ट्रॉनों के नाभिक से काफी दूरी पर हो जाने पर, इलेक्ट्रॉन पर नाभिकीय नियंत्रण कम हो जाता है तथा इससे इलेक्ट्रॉन शिथिल चंद्र हो जाता है जिससे इलेक्ट्रॉन के वितरण में विकृति की संभावना अधिक हो जाती है। अर्थात् ध्रुवणता अधिक होती है। एक मोल पदार्थ के लिए, विकृति ध्रुवण (P_D) को निम्न समीकरण से प्रदर्शित किया जाता है,

$$P_D = \frac{N_A \alpha_c}{3\epsilon_0} \quad \dots\dots(6.4)$$

किसी अणु की ध्रुवणता, α_c , लगाए गए विद्युत-क्षेत्र के द्वारा, अणु के इलेक्ट्रॉन अभ्र के विकृत होने की प्रवृत्ति को बताती है।

(iii) **कम्पनिक ध्रुवण (Vibrational Polarisation)**

यह ध्रुवण विद्युत-क्षेत्र द्वारा किसी अणु के नाभिकीय ढांचे में विकृति उत्पन्न होने के कारण होता है। इसका मान कम्पनिक ध्रुवणता (vibrational polarisability) (α_v) पर निर्भर करता है, जो नाभिक में होने वाली विकृति की मात्रा का माप है। एक मोल पदार्थ के लिए कम्पनिक ध्रुवण (P_V) को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है :

$$P_V = \frac{N_A \alpha_v}{3\epsilon_0} \quad \dots\dots(6.5)$$

विकृति ध्रुवण अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक वितरण में होने वाले विक्षोभ (disturbance) को मापता है, जबकि कम्पनिक ध्रुवण नाभिकों के विस्थापन को इंगित करता है।

किसी पदार्थ का **पूर्ण मोलीय ध्रुवण (total molar polarisation)** (P_M), P_D , P_V तथा P_V के योग के बराबर होता है। इस प्रकार, हम यह लिख सकते हैं कि

पूर्ण मोलीय ध्रुवण का मात्रक मीटर³ मोल⁻¹ है।

$$P_M = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha_c + \alpha_v + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad \dots\dots(6.6)$$

यह समीकरण द्विध्रुव आघूर्ण की गणना में उपयोगी है।

6.5.2 प्रायोगिक विधि

किसी पदार्थ के द्विध्रुव आघूर्ण को मापने के लिए, पहले हम इसके वाष्प (यदि पदार्थ वाष्पशील हो अथवा गैस अवस्था में हो) के परावैद्युतांक को प्राप्त करते हैं। किसी अवाष्पशील पदार्थ (तथा वाष्पशील पदार्थ का भी) के द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण, इसके किसी उपयुक्त विलायक में बने विलयन के परावैद्युतांक को मापकर करते हैं।

गैस तथा वाष्प के लिए : गैस तथा वाष्प के द्विध्रुव आघूर्ण की गणना के लिए, सर्वप्रथम विभिन्न तापमानों पर उसके परावैद्युतांक (ϵ_r) को मापा जाता है। तब प्रत्येक तापमान पर, पूर्ण मोलीय ध्रुवण की गणना निम्न संबंध से करते हैं :

$$P_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad \dots\dots(6.7)$$

यहाँ M तथा ρ क्रमशः आणविक संहति (द्रव्यमान) (किलोग्राम मोल⁻¹ में) तथा घनत्व (किलोग्राम मीटर⁻³ में) हैं। इसके बाद P_M का $\frac{1}{T}$ के सापेक्ष आलेख खींचते हैं जो समीकरण 6.6 के अनुसार एक ऋजु रेखा देता है। इस ऋजु रेखा की प्रवणता (ढाल) $\frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k}$ के बराबर होती है।

अर्थात्,

$$\text{प्रवणता} = \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k}$$

$$\text{इसलिए, } \mu = \sqrt{\frac{9\epsilon_0 k \times \text{प्रवणता}}{N_A}} \quad \dots\dots(6.8)$$

P_M के $1/T$ के विपरीत खींचे गये आलेख की प्रवणता, समीकरण 6.8 में प्रतिस्थापित की जाती है। इस प्रकार गैस अवस्था में ध्रुवीय अणु के द्विध्रुव आघूर्ण की गणना की जा सकती है।

ठोस तथा द्रव के लिए : ठोस तथा द्रव पदार्थों के लिए, मोलीय ध्रुवण का मान परोक्ष विधि से प्राप्त किया जाता है। यह विधि इस कल्पना पर आधारित है कि जहाँ तक द्विध्रुवों के अभिविन्यास की स्वतंत्रता की बात है, तनु विलयन गैस के तुल्य है। वह पदार्थ, जिसका परीक्षण करना हो, विलायक के आधिक्य में घोला जाता है ताकि इसका तनु विलयन प्राप्त हो जाए। यहाँ विलायक का मोलीय ध्रुवण अवश्य रूप से ज्ञात होना चाहिए। विलयन का परावैद्युतांक प्रयोगों के द्वारा निर्धारित किया जाता है। इसके बाद समीकरण 6.7 का प्रयोग करके विलयन का मोलीय ध्रुवण प्राप्त किया जाता है जिसमें से विलायक के मोलीय ध्रुवण को घटाकर पदार्थ के मोलीय ध्रुवण की गणना की जाती है। ऐसा कुछ और तापमानों के लिए दोहराया जाता है। तत्पश्चात्, P_M के $\frac{1}{T}$ के विपरीत खींचे गए आलेख की प्रवणता से ठोस अथवा द्रव प्रावस्था में पदार्थ के द्विध्रुव आघूर्ण की गणना की जाती है।

अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण को प्राप्त करने की विधि के अध्ययन के पश्चात्, आइए, अब हम इसके कुछ अनुप्रयोगों पर विचार करते हैं। इससे पहले आप निम्न बोध प्रश्न को हल करने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 3

समीकरण 6.3 का प्रयोग करते हुए यह प्रदर्शित कीजिए कि मोलीय ध्रुवण का मात्रक मीटर³ मोल⁻¹ है।

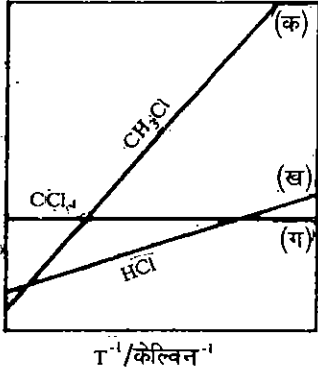
.....

.....

.....

.....

.....



6.6 द्विध्रुव आघूर्ण के अध्ययन के अनुप्रयोग

सर्वप्रथम, आइए हम देखें कि द्विध्रुव आघूर्ण का अध्ययन ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणुओं को पुनः परिभाषित करने में हमारी कैसे सहायता करता है।

6.6.1 ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणु (पुनः परिभाषित)

भाग 6.2 में हमने ध्रुवीय एवं अध्रुवी अणुओं को विद्युत ऋणात्मकता के आधार पर परिभाषित किया था। आइए, अब हम उनको एक दूसरे तरीके से परिभाषित करें। चित्र 6.2 में, CH_3Cl , HCl तथा CCl_4 के लिए P_M तथा $1/T$ के बीच आलेख क्रमशः (क), (ख) तथा (ग) द्वारा दिखाये गये हैं। चित्र में आप देख सकते हैं कि CH_3Cl तथा HCl के लिए पूर्ण मोलीय ध्रुवण (P_M), $\frac{1}{T}$ के साथ बढ़ता है जैसा कि वक्र (क) तथा (ख) से प्रदर्शित किया गया है। इसका अर्थ यह है कि CH_3Cl तथा HCl के लिए प्रवणता परिमित तथा धनात्मक है। यह व्यवहार ध्रुवीय अणुओं का लक्षण है। चूंकि ध्रुवीय अणुओं के लिए P_M के $\frac{1}{T}$ के

विपरीत आलेख की प्रवणता धनात्मक है, इसलिए समीकरण 6.8 के अनुसार ये अणु परिमित द्विध्रुव आघूर्ण वाले हैं। परन्तु, CCl_4 के लिए, मोलीय ध्रुवण सभी तापमानों के लिए एक समान है, जैसा कि चित्र 6.2 में वक्र (ग) से दिखाया गया है। चूंकि वक्र (ग) x-अक्ष के समांतर है, इसलिए इसकी प्रवणता शून्य है। ऐसे अणु अध्रुवी होते हैं। दूसरे शब्दों में, ध्रुवीय अणुओं के लिए मोलीय ध्रुवण तापमान के घटने से बढ़ता है, परन्तु अध्रुवी अणुओं के लिए मोलीय ध्रुवण तापमान पर निर्भर नहीं करता।

6.6.2 प्रतिशत आयनिक लक्षण

पिछले उपभाग में हमने द्विध्रुव आघूर्ण के आधार पर ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणुओं को परिभाषित किया। यहाँ यह समझना महत्वपूर्ण होगा कि द्विध्रुव आघूर्ण के मानों का प्रयोग करके, किसी ध्रुवीय अणु के प्रतिशत आयनिक लक्षण की गणना कैसे की जा सकती है। यदि आपने अभी तक बोध प्रश्न 2 को हल नहीं किया है तो आगे पढ़ने से पहले इसको हल करना उचित होगा। आइए, उदाहरण के लिए HCl अणु पर विचार करें जिसके लिए प्रेक्षित द्विध्रुव आघूर्ण (μ प्रेक्षित) 3.57×10^{-30} कूलॉम मीटर है। परन्तु यदि अणु शत प्रतिशत आयनिक होता, तो आबंधों इलेक्ट्रॉन युग्म को पूर्णतया क्लोरीन परमाणु पर होना चाहिए था। इस स्थिति में क्लोरीन पर 1.602×10^{-19} कूलॉम ऋणात्मक आवेश तथा हाइड्रोजन पर समान मात्रा का धनात्मक आवेश होना चाहिए था तथा हाइड्रोजन तथा क्लोरीन के बीच 127.5 पीकोमीटर की आबंध दूरी होनी चाहिए थी। (अब आप बोध प्रश्न 2 के लिए प्राप्त अपने उत्तर में, हाइड्रोजन क्लोराइड अणु के

चित्र 6.2 :- (क) CH_3Cl , (ख) HCl तथा (ग) CCl_4 के लिए P_M तथा $1/T$ के बीच खींचा गया आलेख।

किसी ध्रुवीय अणु में एक स्थायी द्विध्रुव होता है, परन्तु अध्रुवी अणु के लिए $\mu = 0$ होता है।

हाइड्रोजन तथा क्लोरीन परमाणुओं के वास्तविक आवेशों को देखें)। इस स्थिति में द्विध्रुव आघूर्ण समीकरण 6.2 के प्रयोग से परिकलित किया जा सकता है तथा इसे μ परिकलित द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$\begin{aligned} \mu_{\text{परिकलित}} &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ (कूलॉम)} \times 127.5 \times 10^{-12} \text{ (मीटर)} \\ &= 20.42 \times 10^{-30} \text{ कूलॉम मीटर} \end{aligned}$$

अतः द्विध्रुव आघूर्ण के लिए प्रेक्षित तथा परिकलित मान समान नहीं हैं।

अब हम निम्न संबंध के प्रयोग से प्रतिशत आयनिक लक्षण की गणना कर सकते हैं :

$$\text{प्रतिशत आयनिक लक्षण} = \frac{\mu_{\text{प्रेक्षित}} \times 100}{\mu_{\text{परिकलित}}} \% \quad \dots\dots(6.9)$$

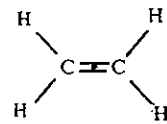
$$\begin{aligned} \text{अतः HCl के लिए प्रतिशत आयनिक लक्षण} &= \frac{3.57 \times 10^{-30} \text{ (कूलॉम मीटर)} \times 100}{20.42 \times 10^{-30} \text{ (कूलॉम मीटर)}} \% \\ &= 17.5 \% \end{aligned}$$

6.6.3 संरचना निर्धारण

अब तक हम केवल द्विपरमाणुक अणुओं पर विचार कर रहे थे। बहुपरमाणुक अणुओं में विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्ण भिन्न-भिन्न होते हैं। यहाँ ध्यान देने वाली बात यह है कि द्विध्रुव आघूर्ण एक सदिश राशि है तथा यह आबंध आघूर्णों का सदिश योग है। आबंध आघूर्ण से हमारा अभिप्राय रासायनिक आबंध से संबंधित आघूर्ण से है। याद रखें कि किसी अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण की अनुपस्थिति यह संकेत करती है कि या तो सभी उपस्थित आबंध अध्रुवी हैं अथवा अलग-अलग आघूर्णों का सदिश विधि से जोड़ शून्य हो जाता है। सममिति केन्द्र वाले अणुओं का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। द्विध्रुव आघूर्ण का अध्ययन अणुओं के आकार निर्धारित करने में सहायक होता है। आइए, अब हम कुछ सरल अणुओं के उदाहरण से इन सिद्धांतों को समझते हैं।

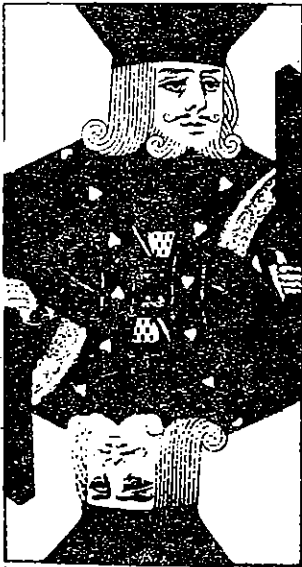
यदि किसी पदार्थ के अणु की संरचना में आप किसी विशेष बिन्दु से विपरीत दिशा में, समान दूरी पर समान समूह पाते हैं, तब उस संरचना में इस विशेष बिन्दु को सममिति केन्द्र कहा जाता है। एथिलीन अणु में एक सममिति केन्द्र है। इसकी संरचना में, वे परमाणु जो एक समान है तथा इस केन्द्र से समान दूरी पर हैं, एक ही रंग द्वारा दिखाए गए हैं।

शायद आप यह जानने के लिए इच्छुक होंगे कि अगर हमारे शरीर में सममिति केन्द्र हो, तब हम कैसे दिखेंगे। नीचे दिये गए चित्रों को देखें जिनमें से प्रत्येक में सममिति केन्द्र (दो शीर्ष, परन्तु पैर अनुपस्थित) हैं। वास्तव में, यह चित्र इस स्थिति का एक संभव मॉडल प्रस्तुत करता है।



एथिलीन

एथिलीन; द्वि-आबंध के बीच में बिन्दु सममिति केन्द्र को दर्शाता है।



क्या आप इस बात से प्रसन्न नहीं हैं कि हमारे शरीर में सममिति केन्द्र नहीं है ? (कम से कम शाही परिधानों में इन गंभीर चेहरों को देखकर आपको ऐसा लगना चाहिए)।

i) कार्बन मोनोक्साइड

यह जानना रोचक है कि कार्बन मोनोक्साइड का द्विध्रुव आघूर्ण केवल 4×10^{-31} कूलॉम मीटर होता है, जबकि $C=O$ आबंध का व्यक्तिगत आबंध आघूर्ण 7.67×10^{-30} कूलॉम मीटर है। कार्बन मोनोक्साइड के प्रेक्षित द्विध्रुव आघूर्ण की व्याख्या तभी की जा सकती है, यदि इसकी संरचना इस प्रकार हो: $C \equiv O$ । इस संरचना में ऑक्सीजन, कार्बन के साथ उपसहसंयोजक आबंध बनाने के लिए आबंधी युगल देता है। इस उपसहसंयोजक आबंध का आबंध आघूर्ण, $C=O$ आबंध के आबंध आघूर्ण की दिशा के विपरीत कार्य करता है जिसके परिणामस्वरूप 4×10^{-31} कूलॉम मीटर का अल्प द्विध्रुव आघूर्ण प्राप्त होता है।

ii) आइए, अब हम कार्बन डाइऑक्साइड की संरचना पर विचार करें। जैसा कि पहले बताया गया है, $C=O$ आबंध का आबंध आघूर्ण ($\mu_{C=O}$) 7.67×10^{-30} कूलॉम मीटर है, परन्तु कार्बन डाइऑक्साइड का द्विध्रुव आघूर्ण (μ_{CO_2}) शून्य होता है। इसका अर्थ यह है कि दोनों $C=O$ आबंध आघूर्ण विपरीत दिशाओं में कार्य करते हैं और एक दूसरे को उदासीन कर देते हैं। आबंध आघूर्णों के समांतर चतुर्भुज नियम (parallelogram law) का प्रयोग करते हुए (जिसकी व्याख्या परिशिष्ट में की गई है), आबंध कोण θ की गणना निम्न प्रकार की जा सकती है :

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\mu_{CO_2}^2}{2\mu_{C=O}^2} - 1 && \dots\dots(6.10) \\ &= \frac{[0 \text{ (कूलॉम मीटर)}]^2}{2 [7.67 \times 10^{-30} \text{ (कूलॉम मीटर)}]^2} - 1 \end{aligned}$$

या $\theta = \cos^{-1}(-1) = 180^\circ$

अर्थात् कार्बन डाइऑक्साइड अणु रैखिक होता है। यहाँ यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि इस अणु में सममिति केन्द्र होता है। अतः स्पष्ट रूप से इसका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होगा।

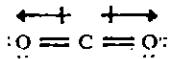
iii) आइए, अब हम जल की संरचना का अध्ययन करें। जल के लिए आबंध आघूर्ण, μ_{O-H} तथा द्विध्रुव आघूर्ण, μ_{H_2O} का मान क्रमशः 5.02×10^{-30} कूलॉम मीटर तथा 6.14×10^{-30} कूलॉम मीटर है। आबंध आघूर्णों के समांतर चतुर्भुज नियम के प्रयोग से, हम आबंध कोण, θ की गणना पहले की तरह इस प्रकार कर सकते हैं :

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\mu_{H_2O}^2}{2\mu_{O-H}^2} - 1 \\ \cos \theta &= \frac{[6.14 \times 10^{-30} \text{ (कूलॉम मीटर)}]^2}{2 \times [5.02 \times 10^{-30} \text{ (कूलॉम मीटर)}]^2} - 1 \\ &= -0.2520 \\ \text{या, } \theta &= \cos^{-1}(-0.2520) = 104^\circ 36' \end{aligned}$$

कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल की संरचना के संदर्भ में उपरोक्त निष्कर्ष वी. एस. ई. पी. आर. (VSEPR) सिद्धांत के संगत है। आप वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत के बारे में इकाई 3 में पढ़ चुके हैं।

iv) वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत के आधार पर इकाई 3 में यह बताया गया था कि बोरॉन ट्राईफ्लुओराइड (जिसमें तीन आबंध युग्म होते हैं) की संरचना समतली त्रिकोणीय (planar triangular) होती है, जबकि अमोनिया (जिसमें तीन आबंध युग्म तथा एक एकाकी युग्म होता है) की संरचना त्रिसमनताक्ष पिरामिड (trigonal pyramidal) होती है। इन संरचनाओं तथा आघूर्णों के सदिश योग के आधार पर बोरॉन ट्राईफ्लुओराइड के द्विध्रुव आघूर्ण को शून्य होना चाहिए जबकि अमोनिया का परिमित द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए। बोरॉन ट्राईफ्लुओराइड तथा अमोनिया के प्रायोगिक द्विध्रुव आघूर्णों का मान क्रमशः शून्य तथा 4.871×10^{-30} कूलॉम मीटर होता है। इस प्रकार वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत के आधार पर, इन अणुओं के निर्धारित आकार की उपयुक्तता सिद्ध हो जाती है।

अगली इकाई में हम यह पढ़ेंगे कि किस प्रकार किसी अणु में द्विध्रुव आघूर्ण की उपस्थिति, सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में अवशोषण के लिए एक मुख्य कारक है।



कार्बन डाइऑक्साइड

CO_2 की संरचना में कार्बन परमाणु सममिति केन्द्र पर है।

वाध प्रश्न 4

क्या यह कहना सत्य है कि सल्फर डाइऑक्साइड का द्विध्रुव आघर्षण शून्य है ? (संकेत : इकाई 3 में सल्फर डाइऑक्साइड के संबंध में वर्णित थो. एन. ई. पी. आर. सिद्धान्त का प्रयोग करें)।

आण्विक गुणधर्म

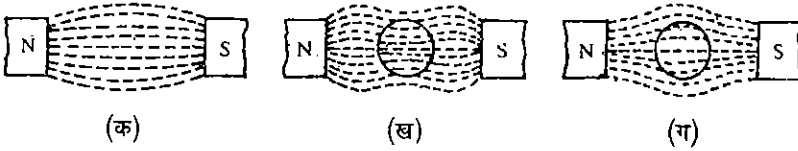
6.7 द्रव्य के चुंबकीय गुणधर्म

द्रव्य के वैद्युत गुण, विद्युत् आवेशों के स्थिर वितरण से उत्पन्न होते हैं, जबकि चुंबकीय गुण, विद्युत् धाराओं के कारण उत्पन्न होते हैं। आस्टेड (Oersted) ने यह बताया कि धारावाही तार के चारों तरफ एक चुंबकीय क्षेत्र होता है। यह तथ्य गतिशील इलेक्ट्रॉनिक एवं नाभिकीय आवेशों के लिए भी सत्य है। अब हमारा उद्देश्य परमाणुओं, अणुओं तथा आयनों के इलेक्ट्रॉन विन्यास से संबंधित चुंबकीय व्यवहार का अध्ययन करना है।

किसी पदार्थ के एक इकाई क्षेत्रफल से होकर जाने वाली चुंबकीय बल-रेखाओं की संख्या, उसका **चुंबकीय प्रेरण** (magnetic induction) कहलाती है। निर्वात अथवा मुक्त आकाश के लिए चुंबकीय प्रेरण को B_0 से प्रदर्शित किया जाता है, जबकि दूसरे सभी पदार्थों के लिए इसको B से प्रदर्शित करते हैं। चुंबकीय व्यवहार के आधार पर, पदार्थ तीन प्रकारों में वर्गीकृत किए जाते हैं : (i) अनुचुंबकीय (paramagnetic) (ii) प्रतिचुंबकीय (diamagnetic) तथा (iii) लोह-चुंबकीय (ferromagnetic)। किसी अनुचुंबकीय पदार्थ के लिए, इसमें से होकर गुजरने वाली चुंबकीय बल-रेखाओं की संख्या, निर्वात से गुजरने वाली रेखाओं की संख्या से अधिक होती है; अर्थात् B, B_0 से अधिक होता है। प्रतिचुंबकीय पदार्थ के लिए B, B_0 से कम होता है तथा लोह-चुंबकीय पदार्थ के लिए B, B_0 से काफी अधिक होता है।

चुंबकीय प्रेरण (B या B_0) का SI मात्रक टेसला (T) होता है।
 $1\text{T} = 1\text{N A}^{-1}\text{m}^{-1}$

अनुचुंबकीय तथा प्रतिचुंबकीय पदार्थों के चुंबकीय व्यवहार को चित्र 6.3 में प्रदर्शित किया गया है। यदि आप ध्यान से देखें तो आप यह पाएंगे कि मुक्त आकाश की तुलना में अनुचुंबकीय पदार्थ के भीतर बल रेखाएँ अधिक तथा प्रतिचुंबकीय पदार्थ के भीतर कम होती हैं।



चित्र 6.3 : चुंबकीय बल रेखाएँ (क) मुक्त आकाश में (ख) अनुचुंबकीय पदार्थ में तथा (ग) प्रतिचुंबकीय पदार्थ में।

पदार्थों के चुंबकीय व्यवहार में अंतर, उनकी चुंबकीय प्रवृत्ति के भिन्न मानों के कारण उत्पन्न होता है। तीन प्रकार के चुंबकीय अभिलक्षण, चुंबकीय प्रवृत्ति के मानों के परास (range) के साथ तालिका 6.2 में दिए गए हैं। यहाँ यह समझना चाहिए कि चुंबकीय प्रवृत्ति (χ) किसी पदार्थ के चुंबकीकरण की सरलता की माप है। यह एक विमाहीन राशि है।

तालिका 6.2 : पदार्थों के चुंबकीय अभिलक्षण

पदार्थों के प्रकार	चुंबकीय प्रेरण (B)	चुंबकीय प्रवृत्ति (χ)
अनुचुंबकीय	$B > B_0$	छोटा धनात्मक मान
प्रतिचुंबकीय	$B < B_0$	छोटा ऋणात्मक मान
लोह-चुंबकीय	$B \gg B_0$	बड़ा धनात्मक मान

किसी रासायनिक पदार्थ के चुंबकीय गुणधर्मों का अध्ययन उसकी मोलीय चुंबकीय प्रवृत्ति (molar magnetic susceptibility) (χ_M) द्वारा बेहतर रूप में किया जा सकता है। मोलीय चुंबकीय प्रवृत्ति को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$\chi_M = \frac{\kappa M}{\rho} \quad \dots\dots(6.11)$$

जहाँ κ , M तथा ρ क्रमशः चुंबकीय प्रवृत्ति आण्विक संहति (द्रव्यमान) (किलोग्राम मोल⁻¹) तथा घनत्व (किलोग्राम मीटर⁻³) को दर्शाते हैं। इस प्रकार χ_M का मात्रक मीटर³ मोल⁻¹ होगा। चुंबकीय प्रवृत्ति का माप गोंय तुला से किया जाता है। किसी अनुचुंबकीय पदार्थ के लिए, चुंबकीय प्रवृत्ति के प्रायोगिक मान अनुचुंबकीय तथा प्रतिचुंबकीय प्रवृत्तियों के योग को दर्शाते हैं। परन्तु जैसा कि हम जानते हैं प्रतिचुंबकीय प्रवृत्ति का मान, अनुचुंबकीय प्रवृत्ति के मान से काफी कम होता है, इसलिए हम उसको नगण्य मानकर उपेक्षित कर सकते हैं।

चूँकि हम किसी पदार्थ के चुंबकीय अभिलक्षणों का अध्ययन उसकी संरचना के संबंध में करना चाहते हैं, इसलिए हम केवल अनुचुंबकीय तथा प्रतिचुंबकीय पदार्थों के ही व्यवहार पर विचार करेंगे।

6.8 अनुचुंबकत्व (Paramagnetism)

एक अथवा एक से अधिक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाली स्पीशीज़ (species) अनुचुंबकीय व्यवहार प्रदर्शित करती है। अनुचुंबकीय पदार्थों में व्यष्टिगत परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों में इलेक्ट्रॉन के प्रचक्रण (spin) एवं कक्षीय गति के कारण परिणामी चुंबकीय आघूर्ण होता है। आम तौर पर प्रचक्रण के कारण होने वाला योगदान, कक्षीय गति के कारण होने वाले योगदान से अधिक महत्वपूर्ण होता है।

चुंबकीय आघूर्ण किसी पदार्थ की चुंबकीय प्रबलता का माप है। चुंबकीय आघूर्ण का मात्रक ऐम्पियर मीटर² अथवा जूल टेस्ला⁻¹ होता है।

ध्यान रखें कि m (तिर्यकित) चुंबकीय आघूर्ण को प्रदर्शित करता है, जबकि m (रोमन) मीटर के मात्रक को प्रदर्शित करता है।

kT तथा Bm पदों से क्रमशः उष्मीय तथा चुंबकीय ऊर्जाओं का बोध होता है। क्यो नही आप दोनों पदों kT तथा Bm में उचित मात्रकों को प्रतिस्थापित करके यह स्वयं जाँचते कि दोनों के ही मात्रक ऊर्जा के मात्रक हैं।

अनुचुंबकीय प्रकाय में अलग-अलग परमाणुओं के चुंबकीय आघूर्ण, तापीय गति के कारण अनियमित रूप से अभिविन्यस्त रहते हैं। इसलिए, सामान्य स्थिति में, ऐसे पदार्थों के पूरे प्रकाय पर कोई भी परिणामी चुंबकीय आघूर्ण नहीं होता। परन्तु, जब इन पर एक बाह्य चुंबकीय क्षेत्र लगाया जाता है तो अलग-अलग (व्यष्टिगत) चुंबकीय द्विध्रुवों पर बलआघूर्ण लगता है। इस बलआघूर्ण का मान चुंबकीय प्रेरण (B) तथा चुंबकीय आघूर्ण (m) के गुणनफल से व्यक्त किया जाता है। यह बलआघूर्ण अणु अथवा आयन के चुंबकीय आघूर्णों के बाह्य चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में संरेखण में मदद करता है। इसके परिणामस्वरूप, पदार्थ में चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में परिणामी चुंबकन उत्पन्न होता है। ध्यान दें कि चुंबकीय क्षेत्र में, अनुचुंबकीय पदार्थों के चुंबकीय आघूर्णों का यह संरेखण, विद्युत्-क्षेत्र में ध्रुवीय अणुओं के द्विध्रुव आघूर्णों के संरेखण के समान है।

यदि बलआघूर्ण Bm , उष्मीय ऊर्जा kT (जहाँ k बोल्ट्जमान नियतांक है तथा इसका मान 1.381×10^{-23} जूल केल्विन⁻¹ होता है) से कम हो तो मोलीय अनुचुंबकीय प्रवृत्ति तथा तापमान के मध्य संबंध निकालना संभव हो जाता है जैसा कि नीचे दिया गया है,

$$\chi_M = \frac{\mu_0 N_A m^2}{3kT} \quad \dots\dots (6.12)$$

इस समीकरण में, μ_0 मुक्त आकाश की चुंबकशीलता (permeability) को प्रदर्शित करता है तथा इसका मान $4\pi \times 10^{-7}$ टेस्ला मीटर ऐम्पियर⁻¹ होता है। N_A आवोगाद्रो संख्या को प्रदर्शित करता है।

समीकरण 6.12 से यह मालूम होता है कि किसी अनुचुंबकीय पदार्थ की मोलीय चुंबकीय प्रवृत्ति उस पदार्थ के तापमान के व्युत्क्रमानुपाती होती है। इसको क्यूरी नियम कहते हैं तथा इसको निम्न संबंध से प्रदर्शित किया जाता है,

$$\chi_M \propto \frac{1}{T} \quad \dots\dots(6.13)$$

चुंबकीय आघूर्ण प्रायः ऐम्पियर मीटर² (जो कि जूल टेस्ला⁻¹ के बराबर होता है) के मात्रकों में व्यक्त किए जाते हैं। परमाणुओं, अणुओं तथा आयनों के लिए चुंबकीय आघूर्ण का मात्रक बोर मैग्नेटॉन (μ_B) होता है।

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad \dots\dots(6.14)$$

इस समीकरण में e तथा m_e इलेक्ट्रॉन के क्रमशः आवेश तथा द्रव्यमान को प्रदर्शित करते हैं।

$$\mu_B = \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ (कूलॉम)} \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ (जूल सेकंड)}}{4 \times 3.142 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ (किलोग्राम)}} \\ = 9.274 \times 10^{-24} \frac{\text{कूलॉम जूल सेकंड}}{\text{किलोग्राम}}$$

परंतु 1 जूल = 1 किलोग्राम मीटर² सेकंड⁻²

तथा 1 कूलॉम = 1 ऐम्पियर सेकंड

इसलिए,

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \frac{\text{ऐम्पियर सेकंड किलोग्राम मीटर}^2 \text{ सेकंड}^{-2} \text{ सेकंड}}{\text{किलोग्राम}}$$

n अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों से उत्पन्न चुंबकीय आघूर्ण को निम्न समीकरण से व्यक्त किया जाता है,

$$m = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad \dots\dots(6.15)$$

इस समीकरण में केवल इलेक्ट्रॉन प्रचरण (स्पिन) से उत्पन्न होने वाले चुंबकीय आघूर्ण को लिया गया है क्योंकि कक्षीय योगदान बहुत ही कम होता है।

तालिका 6.3 में n के विभिन्न मानों के लिए चुंबकीय आघूर्ण का मान μ_B में तथा ऐम्पियर मीटर² मात्रकों में दिया गया है। आप समीकरण 6.15 में n के विभिन्न मानों (1, 2, 3, इत्यादि) को रखकर तालिका के कॉलम 2 में लिखे गये आंकड़ों की जांच कर सकते हैं।

तालिका 6.3 : n के विभिन्न मानों के लिए चुंबकीय आघूर्ण (m) के मान

अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या (n)	चुंबकीय आघूर्ण (μ_B)	चुंबकीय आघूर्ण (10^{-23} ऐम्पियर मीटर ²)
1	1.732	1.696
2	2.828	2.623
3	3.873	3.592
4	4.899	4.543
5	5.916	5.486

चुंबकीय गुणधर्मों के आधार पर संरचना निर्धारण के लिए दो स्पेक्ट्रोमी विधियाँ हैं : प्रथम, नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (nuclear magnetic resonance) जो कुछ नाभिकों के चुंबकीय अभिलक्षणों पर निर्भर करता है तथा दूसरा इलेक्ट्रॉन प्रचरण अनुनाद (electron spin resonance) है जो विषम इलेक्ट्रॉन स्पीशीज़ के चुंबकीय व्यवहार पर आधारित है।

m का मान समीकरण 6.15 से समीकरण 6.12 में प्रतिस्थापित करने पर हम निम्नलिखित समीकरण पाते हैं जो कि बहुत महत्वपूर्ण है :

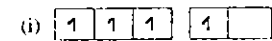
$$\chi_M = \frac{\mu_0 N_A n(n+2)\mu_B^2}{3 k T} \quad \dots\dots(6.16)$$

यहाँ यह समझना महत्वपूर्ण है कि कैसे समीकरण 6.16 का प्रयोग अणुओं अथवा आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की प्राप्ति के लिए किया जाता है। इकाई 5 में अणु कक्षक सिद्धांत के आधार पर आप ऑक्सीजन अणु की संरचना का अध्ययन कर चुके हैं। इस सिद्धांत को, दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के संदर्भ में आधार, चुंबकीय प्रवृत्ति के अध्ययन से प्राप्त होता है।

चुंबकीय प्रवृत्ति का मापन, संकर यौगिकों (complex compounds) के अध्ययन में हमारी मदद करता है। उदाहरणार्थ, उन संकर यौगिकों में जो d^4 , d^5 , d^6 तथा d^7 विन्यास वाले धातु आयनों से बनते हैं, धातु आयनों की दो तरह की इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्थाएँ संभव हैं। ऐसा इस तथ्य के कारण होता है कि कुछ लिगन्डों (ligand) की उपस्थिति में पाँच अपभ्रष्ट d कक्षक, तीन तथा दो कक्षकों के दो समूहों में बँट जाते हैं जो कि अपभ्रष्ट नहीं होते। उदाहरणार्थ, d^4 विन्यास वाले धातु आयन के लिए (i) तथा (ii) विन्यास क्रमशः प्रचरण के उच्च तथा निम्न मानों के संगत होते हैं। धातु आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (अर्थात् (i) या (ii) कुछ कारकों जैसे लिगन्ड की प्रकृति पर निर्भर करता है। χ_M का प्रायोगिक निर्धारण करने पर और फिर समीकरण 6.16 के प्रयोग से n की गणना करके यह निश्चित करना संभव है कि (i) अथवा (ii) में से कौन सा विन्यास

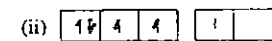
अपभ्रष्ट कक्षकों की ऊर्जा समान होती है।

d^4 विन्यास के लिए दो व्यवस्थाएँ :



4 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन : $m = 4.899\mu_B$;

उच्च प्रचरण मान



2 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन : $m = 2.828$

μ_B ; निम्न प्रचरण मान

सही है। अकार्बनिक रसायन के पाठ्यक्रम के खंड 4 में आप धातु संकुलों (metal complexes) की संरचना के निर्धारण में चुंबकीय प्रवृत्ति के अनुप्रयोगों का विस्तृत अध्ययन करेंगे।

6.9 प्रतिचुंबकत्व (Diamagnetism)

किसी प्रतिचुंबकीय पदार्थ के लिए बाह्य चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में, प्रत्येक परमाणु का परिणामी चुंबकीय आघूर्ण शून्य होता है। ऐसा तभी संभव है जब परमाणु में सभी इलेक्ट्रॉनों के लिए चुंबकीय आघूर्ण के घटक एक दूसरे को पूर्णतया संतुलित करें। सभी प्रतिचुंबकीय परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों में, इलेक्ट्रॉनों की संख्या सम होती है, यद्यपि इसका विलोम सही नहीं होता (जैसा कि ऑक्सीजन में)। **प्रतिचुंबकीय पदार्थों में इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण युग्मित होते हैं।** बोध प्रश्न 5 का उत्तर देते समय अंतिम दो कथनों को याद रखें।

प्रतिचुंबकत्व, लगाए गए बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के कारण, नाभिक के चारों तरफ गति करते हुए इलेक्ट्रॉनों के वेग में परिवर्तन के कारण उत्पन्न होता है। अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र पदार्थ में एक चुंबकीय क्षेत्र प्रेरित करता है जो कि अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र का विरोध करता है, इसलिए प्रतिचुंबकीय प्रवृत्ति (diamagnetic susceptibility) ऋणात्मक होती है।

प्रतिचुंबकीय प्रवृत्ति तापमान पर निर्भर नहीं करती। पास्कल (Pascal) ने यह प्रदर्शित किया कि मोलीय प्रतिचुंबकीय प्रवृत्ति की गणना, परमाण्वीय तथा आबंध योगदानों से की जा सकती है। तालिका 6.4 में परमाण्वीय तथा आबंध योगदानों के लिए कुछ आंकड़े दिए गए हैं। कीटोन तथा एस्टर के, C=O समूह के लिए, प्रवृत्ति के मानों के अंतर पर ध्यान दीजिए। अर्थात् किसी संरचनात्मक इकाई की प्रवृत्ति का मान उसके वातावरण पर निर्भर करता है। ऐसा गुण जो वातावरण पर निर्भर करता है तथा जो योगात्मक होता है, योज्य तथा रचनात्मक गुण कहलाता है। प्रतिचुंबकीय मोलीय प्रवृत्ति का मान, रचक इकाइयों की प्रवृत्ति के मानों का योग होता है जो कि पुनः उनकी संरचना पर निर्भर करता है।

तालिका 6.4 : मोलीय प्रतिचुंबकीय प्रवृत्ति में परमाण्वीय एवं आबंध योगदान; $10^{12} \chi_M / \text{मीटर}^3 \text{मोल}^{-1}$

H	-2.93	Cl	-20.1
C	-6.00	Br	-30.6
O* (R-OH, R-OR)	-4.61	C=C	+5.5
O (कीटोन)	+1.73	C=N	+8.2
O (C=O समूह एस्टर, अम्ल में)	-3.36	N=N	+1.9
N (विवृत शृंखला)	-5.57	C≡C	+0.8
N (बलय)	-4.61	C=C-C=C	+10.6
N (पेपीन)	-1.54	बेन्जीन बलय	-1.4
F	-11.5		

* C-O आबंध का मोलीय प्रतिचुंबकीय प्रवृत्ति में योगदान अपने वातावरण पर निर्भर न करते हुए एक समान होता है।

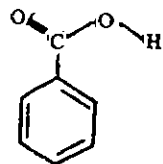
इसको समझने के लिए, आइए, हम बेन्ज़ोइक अम्ल के लिए χ_M के मान की गणना तालिका 6.4 के प्रयोग से करें। बेन्ज़ोइक अम्ल का आण्विक सूत्र C_6H_5COOH है। इसमें 7 कार्बन परमाणु, 6 हाइड्रोजन परमाणु, 1 बेन्जीन बलय, एक C=O आबंध तथा एक C-O आबंध हैं। इन सभी के योगदानों को जोड़ने पर,

$$7 C = 7(-6.00 \times 10^{-12}) = -42.00 \times 10^{-12} \text{ मीटर}^3 \text{मोल}^{-1}$$

$$6 H = 6(-2.93 \times 10^{-12}) = -17.58 \times 10^{-12} \text{ मीटर}^3 \text{मोल}^{-1}$$

$$1 C-O = 1(-4.61 \times 10^{-12}) = -4.61 \times 10^{-12} \text{ मीटर}^3 \text{मोल}^{-1}$$

(R-OH के समान)



बेन्ज़ोइक अम्ल

$$1 \text{ C}=\text{O} = 1(-3.36 \times 10^{-12}) = -3.36 \times 10^{-12} \text{ मीटर}^3 \text{ मोल}^{-1}$$

$$1 \text{ बेन्जीन वलय} = 1(-1.4 \times 10^{-12}) = -1.4 \times 10^{-12} \text{ मीटर}^3 \text{ मोल}^{-1}$$

$$= -68.95 \times 10^{-12} \text{ मीटर}^3 \text{ मोल}^{-1}$$

यह मान प्रेक्षित मान $-70.3 \times 10^{-12} \text{ मीटर}^{-3} \text{ मोल}^{-1}$ के निकट है।

आगे पढ़ने से पहले आप प्रतिचुंबकत्व के लिए प्राप्त किए अपने ज्ञान को निम्न उदाहरण को हल करके सुदृढ़ कीजिए।

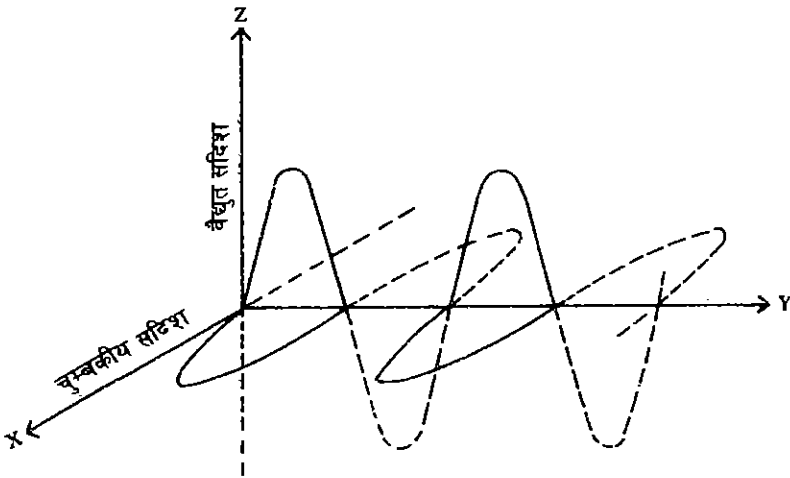
बोध प्रश्न 5

चुंबकीय प्रवृत्ति के मापन यह प्रदर्शित करते हैं कि हाइपोफॉस्फोरिक अम्ल प्रतिचुंबकीय होता है। इसका मूलानुपाती सूत्र (empirical formula) H_2PO_3 है। निम्न में से इसके सही आणविक सूत्र का चयन कीजिए। (संकेत : प्रत्येक सूत्र में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों का योग ज्ञात कीजिए एवं इम भाग के प्रथम अनुच्छेद के अंतिम दो कथनों का प्रयोग कीजिए)।

- (i) H_2PO_3 (ii) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (iii) $\text{H}_6\text{P}_3\text{O}_9$

6.10 ध्रुवण घूर्णकता (Optical Activity)

पिछले भाग में आप चुंबकीय क्षेत्र में अणुओं के व्यवहार का अध्ययन कर चुके हैं। आइए, अब हम देखें कि अणु प्रकाश से कैसे अन्योन्य किया करते हैं। सामान्य प्रकाश को विभिन्न तरंग दैर्घ्य के परास के विद्युत्चुंबकीय कम्पनों (electromagnetic vibrations) के रूप में माना जा सकता है, जो कि प्रकाश के संचरण की दिशा के समकोण कई तलों में कम्पन करते हैं। विद्युत्चुंबकीय विकिरण उन दोलायमान (oscillating) विद्युत् एवं चुंबकीय क्षेत्रों से मिलकर बनता है, जो एक दूसरे पर तथा प्रकाश के संचरण की दिशा पर लंब होते हैं जैसा कि चित्र 6.4 में दिखाया गया है।



चित्र 6.4 : प्रकाश में दोलायमान विद्युत् एवं चुंबकीय क्षेत्र।

ध्रुव की संरचना-II

निकल प्रिज्म में पारदर्शक कैल्शियम फ्लोराइड (कैल्सियम कार्बोनेट) के दो टुकड़े होते हैं जो एक साथ मिलकर समतल ध्रुव बनाने हैं। यह समतल ध्रुवित प्रकाश प्राप्त करने के लिए प्रयोग में लाया जाता है।

एकवर्णी (monochromatic) प्रकाश एक तरंग दैर्घ्य वाला होता है, परन्तु इसके विद्युत् एवं चुंबकीय क्षेत्र अनंत तलों में कम्पन करते हैं। जब एकवर्णी प्रकाश को निकल प्रिज्म (nicol prism) से गुजारा जाता है, तो बाहर निकलने वाला परिणामी प्रकाश इन संभव तलों में से किसी एक ही तल में कम्पन करता है। इस प्रकार का प्रकाश **समतल ध्रुवित प्रकाश** (plane polarised light) कहलाता है। वह पदार्थ, जो ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन करता है, ध्रुवण घूर्णक (optically active) कहलाता है। यदि कोई पदार्थ ध्रुवित प्रकाश के तल को दायीं (दक्षिण) तरफ घुमाता है, तो उसको **दक्षिण ध्रुवण घूर्णक** (dextrorotatory) कहते हैं (लैटिन : *dextro*, दायीं)। यदि घूर्णन बाँयें तरफ हो तो वह पदार्थ **वाम ध्रुवण घूर्णक** (laevorotatory) कहलाता है (लैटिन : *laevus*, बाँया)।

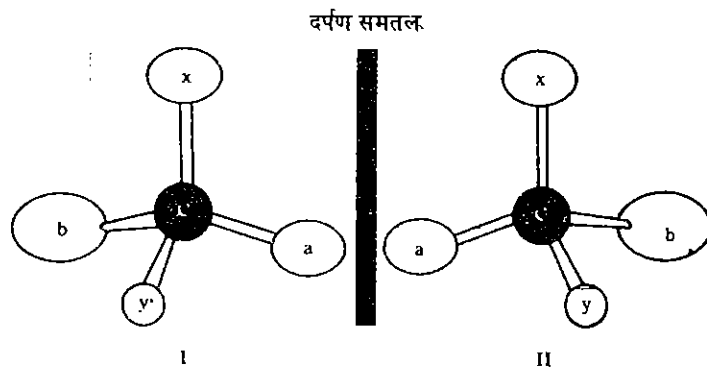
प्रेक्षणों से यह पता चला कि ये क्वार्ट्ज क्रिस्टल जिनमें फलक विषम हों और एक विशिष्ट दिशा में हों, ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन केवल एक ही और समान दिशा में करते हैं, जबकि उनके दर्पण प्रतिबिंब (mirror image) क्रिस्टल (चित्र 6.5) जिनमें विषम फलक विपरीत दिशा में हों, ध्रुवित प्रकाश के तल का घूर्णन विपरीत दिशा में करते हैं।



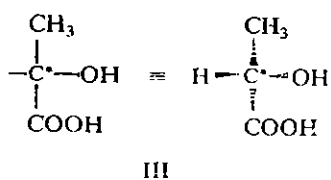
चित्र 6.5 : क्वार्ट्ज क्रिस्टलों का दर्पण प्रतिबिंब संबंध।

क्वार्ट्ज तथा सोडियम क्लोरेट जैसे पदार्थ केवल ठोस अवस्था में ध्रुवण घूर्णक होते हैं। इन पदार्थों की समतल ध्रुवित प्रकाश को घूर्णित करने की क्षमता इस तथ्य से संबंधित है कि क्रिस्टल में परमाणु अथवा अणु या तो दक्षिणावर्ती (right-handed) या वामावर्त (left-handed) सर्पिल (spiral) के रूप में व्यवस्थित रहते हैं। यह संरचना गलन से नष्ट हो जाती है, इसलिए द्रव अवस्था में ये पदार्थ ध्रुवण घूर्णक नहीं होते। दूसरे प्रकार के ध्रुवण घूर्णक पदार्थों में ध्रुवण घूर्णकता, अणु में परमाणुओं तथा समूहों की विशेष व्यवस्था के कारण होती है। इसलिए, ये पदार्थ ठोस, द्रव, गैस या विलयन में भी ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित करते हैं। चूंकि इस वर्ग के पदार्थों की ध्रुवण घूर्णकता आण्विक संरचना से संबंधित है, इसलिए हम इनके बारे में विस्तार से पढ़ेंगे।

लबैल (Le Bel) तथा वान्ट हॉफ (Van't Hoff) ने यह बताया कि कार्बनिक पदार्थों में कार्बन परमाणु की चतुष्फलकीय (tetrahedral) ज्यामिति दर्पण प्रतिबिंब समावयवियों (isomers) की व्याख्या कर पाएगी। ऐसे समावयवी **एनेन्टिओमर (enantiomer)** अथवा प्रतिबिंब रूपी कहलाते हैं। इनको चित्र 6.6 में I तथा II द्वारा प्रदर्शित किया गया है।



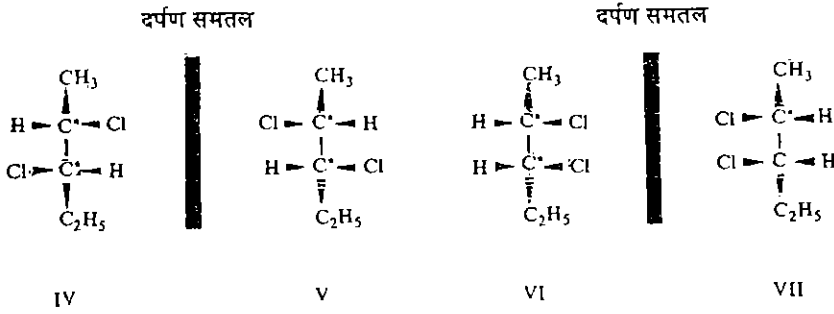
चित्र 6.6 : एनेन्टिओमरों का दर्पण प्रतिबिंब संबंध।



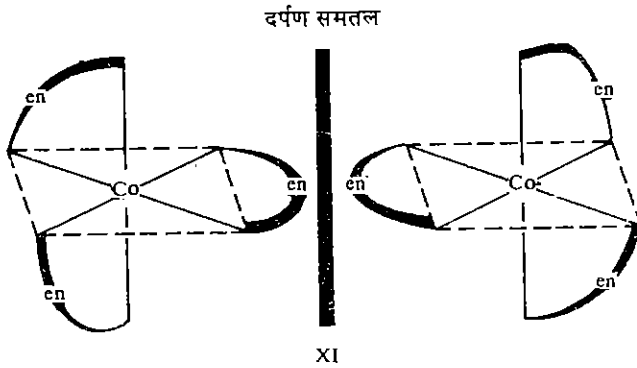
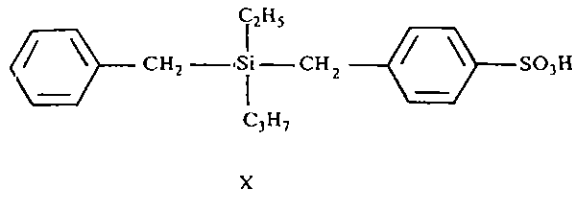
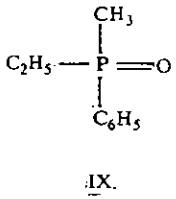
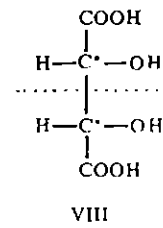
जब एक कार्बन परमाणु से संलग्न चारों समूह भिन्न हों, तब उसे **किरेल (chiral)** कार्बन कहा जाता है। यदि केवल एक किरेल कार्बन परमाणु उपस्थित हो, तब अणु के दो ध्रुवण घूर्णक एनेन्टिओमर संभव होते हैं, जिसमें से एक दक्षिण ध्रुवण घूर्णक होता है तथा दूसरा वाम ध्रुवण घूर्णक। यहाँ आप देख सकते हैं कि लैक्टिक अम्ल (III) तथा दूसरे अन्य ध्रुवण घूर्णक यौगिकों की संरचनाओं में किरेल कार्बन परमाणु को तारक (*) से इंगित करते हैं। दक्षिण ध्रुवण घूर्णक तथा वाम ध्रुवण घूर्णक समावयवियों की समान मात्रा का मिश्रण ध्रुवण अचूर्णक होता है तथा ऐसे मिश्रण को **रेसिमिक (racemic mixture)** कहते हैं। रेसिमिक मिश्रण से एनेन्टिओमरों (प्रतिबिंब रूप) को पृथक करना संभव है।

यदि किसी यौगिक में एक से अधिक किरेल कार्बन उपस्थित हों तो दर्पण प्रतिबिंब समावयवी, प्रतिबिंब रूप या

एनैन्टिओमर कहलाते हैं तथा वे समावयवी जो दर्पण प्रतिबिम्ब संबंध प्रदर्शित नहीं करते, अप्रतिबिम्बी त्रिविम समावयवी (डाइस्टीरियोमर) (diastereomer) कहलाते हैं। उदाहरण के लिए, 2,3-डाइक्लोरोपेन्टेन के चार समावयवी नीचे दिए गए हैं, जिनमें IV तथा V एनैन्टिओमर हैं। इसी प्रकार VI तथा VII एनैन्टिओमर हैं। परन्तु, IV तथा VI और V तथा VII डाइस्टीरियोमर हैं।



यहाँ यह जानना रोचक होगा कि यदि किसी अणु में, दो या दो से अधिक किरल कार्बन परमाणु हों तथा यदि अणु का आधा भाग, दूसरे आधे भाग का दर्पण प्रतिबिम्ब हो, तो ऐसा अणु ध्रुवण अचूर्णक होता है। ऐसे समावयवी को मेसो (meso) या मध्य समावयवी कहते हैं। ऐसा एक उदाहरण मेसोटार्टरिक अम्ल (VIII) है। आप ध्यान दें कि इस संरचना में बिंदुकित रेखा के ऊपर एवं नीचे की व्यवस्था समान है। इसलिए, अणु के एक भाग द्वारा ध्रुवण घूर्णन, दूसरे भाग के ध्रुवण घूर्णन द्वारा निरसित हो जाता है। किरल कार्बन के अलावा अन्य किरल समूह भी ध्रुवण घूर्णकता उत्पन्न कर सकते हैं। ऐसे कुछ ध्रुवण घूर्णक यौगिक, प्रतिस्थापित फास्फीन ऑक्साइड (IX) तथा प्रतिस्थापित सिलेन (X) हैं। इनमें से प्रत्येक के दो एनैन्टिओमर होते हैं। बहुत से समन्वयी संकुल (coordination complexes) जिनमें एथिलीन डाइऐमीन (en) (ethylene diamine) लिगन्ड, होते हैं, ध्रुवण घूर्णकता दर्शाते हैं तथा इनके एनैन्टिओमर पृथक किए गए हैं। ऐसा एक उदाहरण Co(en)_3^{3+} (XI) है।



ध्रुवण घूर्णन व्यष्टिगत अणुओं के कारण होता है। घूर्णन की मात्रा इस बात पर निर्भर करती है कि नलिका से होकर गुजरने वाला प्रकाश कितने अणुओं से अन्योन्य क्रिया करता है। घूर्णन की मात्रा को विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन (specific rotation) $[\alpha]_D^{20}$ से प्रदर्शित करते हैं। 1 डेसीमीटर लम्बी नलिका तथा 1 किलोग्राम डेसीमीटर⁻³ सांद्रता वाले विलयन के प्रयोग से प्राप्त घूर्णन के कोण को अंश में प्रदर्शित करके विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन प्राप्त होता है।

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\text{प्रेक्षित घूर्णन (अंश)}}{\text{लंबाई (डेसीमीटर)} \times \text{सांद्रता (किलोग्राम डेसीमीटर}^{-3}\text{)}}$$

विशिष्ट ध्रुवण घूर्णन, मापन के तापमान (t) तथा प्रयुक्त प्रकाश की तरंग दैर्घ्य (λ) पर निर्भर करता है। अतः $[\alpha]_D^{20}$ यह प्रदर्शित करता है कि घूर्णन 20°C तापमान पर तथा सोडियम की D रेखाओं के साथ (जिसकी तरंग दैर्घ्य 589.3 नैनोमीटर है) मापा गया है।

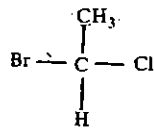
6.11 सारांश

इस इकाई में आपने पदार्थों की विद्युत्-क्षेत्र, चुंबकीय क्षेत्र तथा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के साथ अन्योन्य क्रिया का अध्ययन किया है। इस इकाई के विषय को संक्षेप में निम्नलिखित रूप में लिख सकते हैं :

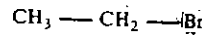
- सहसंयोजी आबंध बनाने वाले परमाणुओं की विद्युत् ऋणात्मकताओं में अंतर के कारण आबंध ध्रुवणा उत्पन्न होती है।
- विद्युत्-क्षेत्र की तीव्रता परावैद्युत पदार्थ के कारण घटती है तथा घटने की मात्रा इसके परावैद्युतांक से संबंधित होती है।
- द्विध्रुव आघूर्ण, आबंध की ध्रुवणा का माप है। यह पदार्थ के परावैद्युतांक तथा मोलीय ध्रुवणा से संबंधित होता है।
- द्विध्रुव आघूर्ण, संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत की प्रागुक्तियों का समर्थन करता है।
- व्यापक तौर पर तीन प्रकार के चुंबकीय पदार्थ पाए जाते हैं, अर्थात् अनुचुंबकीय, प्रतिचुंबकीय तथा लोह-चुंबकीय पदार्थ।
- किसी पदार्थ की अनुचुंबकीय मोलीय प्रवृत्ति उस पदार्थ में उपस्थित संरचनात्मक इकाई के असुगमित इलेक्ट्रॉनों की संख्या से संबंधित होती है।
- प्रतिचुंबकीय मोलीय प्रवृत्ति एक योज्य तथा रचनात्मक गुण है।
- किसी पदार्थ की ध्रुवणा घूर्णकता उस पदार्थ की संरचना से संबंधित होती है।

6.12 अंत में कुछ प्रश्न

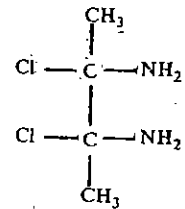
1. 500 पीकोमीटर की अंतरानाभिक दूरी पर सोडियम क्लोराइड अणु के द्विध्रुव आघूर्ण की गणना कीजिए। (संकेत : $q = 1.602 \times 10^{-19}$ कूलॉम मान लीजिए)।
2. कार्बन टेट्राक्लोराइड का 293 K पर परावैद्युतांक 2.238 है। इसका घनत्व 1.595×10^3 किलोग्राम मीटर⁻³ है।
 - (i) इसके मोलीय ध्रुवणा की गणना कीजिए।
 - (ii) यदि इसका मोलीय ध्रुवणा ताप के साथ परिवर्तित न हो तथा इसका कम्पनिक ध्रुवणा नगण्य हो, तो इसके ध्रुवणा का कारण क्या है ?
3. Mn^{2+} आयन का μ_B पात्रकों में, प्रागुक्त चुंबकीय आघूर्ण क्या है ? (उच्च प्रकरण अवस्था मान कर उत्तर दें)।
4. निम्न में से कौन-कौन ध्रुवणा घूर्णकता प्रदर्शित कर सकते हैं ?



(i)



(ii)



(iii)

6.13 उत्तर

बोध प्रश्न

1. पदार्थ के परावैद्युतांक को निम्न अनुपात से व्यक्त करते हैं :

$$\frac{80.1 \times 10^{-12} \text{ (फैरड)}}{8.9 \times 10^{-12} \text{ (फैरड)}}, \text{ यह 9 के बराबर है।}$$

2. क्लोरीन अथवा हाइड्रोजन पर आवेश $q = \frac{\mu}{r}$

$$= \frac{3.57 \times 10^{-30} \text{ (कूलॉम मीटर)}}{127.5 \times 10^{-12} \text{ (मीटर)}}$$

$$= 2.8 \times 10^{-20} \text{ कूलॉम}$$

एक इलेक्ट्रॉन के आवेश (1.602×10^{-19} कूलॉम) की तुलना में, HCl के क्लोरीन परमाणु पर ऋणात्मक आवेश कम होता है, जिससे यह प्रदर्शित होता है कि HCl में आवेश का पृथक्करण पूर्ण नहीं है। उपभाग 6.6.2 भी देखें।

3. N_A, μ, ϵ_0, k तथा T के मात्रक क्रमशः मोल⁻¹, कूलॉम मीटर, कूलॉम²मीटर⁻² न्यूटन⁻¹, जूल केल्विन⁻¹ तथा केल्विन हैं। समीकरण 6.3 में उचित मात्रकों को प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं कि

$$P_0 \text{ का मात्रक} = \frac{\text{मोल}^{-1} \text{ कूलॉम}^2 \text{ मीटर}^2}{\text{कूलॉम}^2 \text{ मीटर}^{-2} \text{ न्यूटन}^{-1} \text{ जूल केल्विन}^{-1} \text{ केल्विन}}$$

$$= \frac{\text{मोल}^{-1} \text{ मीटर}^4}{\text{न्यूटन}^{-1} \text{ जूल}}$$

$$= \frac{\text{मोल}^{-1} \text{ मीटर}^4}{\text{न्यूटन}^{-1} \text{ न्यूटन मीटर}} \quad (\because 1 \text{ जूल} = 1 \text{ न्यूटन मीटर})$$

$$= \text{मीटर}^3 \text{ मोल}^{-1}$$

4. यह सत्य नहीं है चूंकि SO₂ कोणीय है, इसलिए इसके द्विध्रुव आघूर्ण का मान परिमित होता है।
5. H₂PO₃ के लिए संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की गणना इस प्रकार की जा सकती है। हाइड्रोजन, फॉस्फोरस तथा ऑक्सीजन परमाणुओं में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमशः 1, 5 तथा 6 है। H₂PO₃ के लिए संयोजकता इलेक्ट्रॉनों का योगफल इस प्रकार है :

$$\begin{aligned} \text{संयोजकता इलेक्ट्रॉन} &= (2 \times 1) + (1 \times 5) + (3 \times 6) \\ &= 2 + 5 + 18 \\ &= 25 \end{aligned}$$

इसी प्रकार, H₄P₂O₆ तथा H₆P₃O₆ के लिए संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या क्रमशः 50 तथा 75 है। चूंकि हाइपोफॉस्फोरिक अम्ल प्रतिचुंबकीय है, इसलिए इसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या सम होगी। अतः इसका संभव सूत्र H₄P₂O₆ है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. $\mu = q \cdot r = 1.602 \times 10^{-19} \text{ (कूलॉम)} \times 500 \times 10^{-12} \text{ (मीटर)}$

$$= 8.010 \times 10^{-29} \text{ कूलॉम मीटर।}$$

2. i) इसकी आण्विक संहति 0.154 किलोग्राम मोल⁻¹ है।

$$P_M = \frac{\epsilon_r^{-1} - M}{\epsilon_r^{+2} \rho} = \frac{(2.238 - 1)}{(2.238 + 2)} \cdot \frac{0.154 \text{ (किलोग्राम मोल}^{-1}\text{)}}{1.595 \times 10^3 \text{ (किलोग्राम मीटर}^{-3}\text{)}}$$

$$= 2.820 \times 10^{-5} \text{ मीटर}^3 \text{ मोल}^{-1}$$

ii) कार्बन टेट्राक्लोराइड का मोलीय ध्रुवण तापमान के साथ परिवर्तित नहीं होता, इसलिए यह अध्रुवी है। अतः इसका द्विध्रुव आघूर्ण तथा दिक्विन्यासी ध्रुवण शून्य है। चूंकि इसका कम्पनिक ध्रुवण भी नगण्य है, इसलिए इसका मोलीय ध्रुवण केवल विकृति ध्रुवण के कारण होता है।

3. Mn^{2+} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ है। यह उच्च प्रचरण अवस्था में है। इसलिए, पाँचों $3d$ इलेक्ट्रॉनों का प्रचरण अयुग्मित होता है। तालिका 6.3 का प्रयोग करने से $m = 5.916 \mu_B$ प्राप्त होता है।
4. केवल संरचना (i) ध्रुवण घूर्णकता प्रदर्शित कर सकती है। संरचना (ii) में किरल केन्द्र नहीं है तथा संरचना (iii) में अणु का आधा भाग दूसरे आधे भाग का दर्पण प्रतिबिम्ब है। इसलिए, (ii) तथा (iii) ध्रुवण अघूर्णक हैं।

परिशिष्ट

यहाँ हमारा उद्देश्य द्रव्य के विद्युत् एवं चुंबकीय गुणधर्मों को समझने के लिए कुछ उपयोगी पदों की व्याख्या करना है। आइए, सर्वप्रथम हम परावैद्युतांक तथा द्विध्रुव आघूर्ण (जिनका वर्णन भाग 6.3 से भाग 6.6 तक है) की धारणाओं को समझने के लिए आवश्यक प्राचलों तथा सिद्धांतों का अध्ययन करें।

आवेश की मात्रा : विद्युत् आवेश (q) की मात्रा का मात्रक कूलॉम (C) है। एक कूलॉम, आवेश की वह मात्रा है जो एक सेकंड (s) में एक ऐम्पियर (A) की स्थिर धारा वाले तार के एक अनुप्रस्थ काट से होकर अभिगमन करती है।

$$1 \text{ कूलॉम} = 1 \text{ ऐम्पियर सेकंड}$$

कूलॉम का नियम : यह नियम अचल आवेशों के मध्य स्थिर वैद्युत बल की व्याख्या करता है। इस नियम के अनुसार दो आवेशों q_1 तथा q_2 के मध्य स्थिर वैद्युत बल उनके गुणनफल के समानुपाती होता है तथा उनके बीच की दूरी d के वर्ग (d^2) के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

इस संबंध में, आनुपातिकता नियतांक का मान $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ के बराबर होता है, जहाँ ϵ_0 निर्वात की विद्युत्शीलता है।

$$\text{इसलिए, } F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{d^2} \quad \text{.....(A.1)}$$

बल, आवेश तथा दूरी के S I मात्रक क्रमशः न्यूटन (N), कूलॉम (C) तथा मीटर (m) हैं। इसलिए, ϵ_0 का मात्रक कूलॉम² न्यूटन⁻¹ मीटर⁻² होगा। ϵ_0 का मान 8.854×10^{-12} कूलॉम² न्यूटन⁻¹ मीटर⁻² होता है। विद्युत्शीलता किसी माध्यम की आवेश के प्रवाह में प्रतिरोध द्वारा स्थिर विद्युत्-क्षेत्र स्थापित कर पाने मात्रा का माप है।

विभवान्तर (V) : एक इकाई आवेश के लिए विद्युत्-विभव ऊर्जा में वृद्धि अथवा इस आवेश को एक बिंदु से दूसरे बिंदु तक ले जाने में किया गया कार्य W , इन बिंदुओं के मध्य विभवान्तर (V) कहलाता है।

$$V = \frac{W}{q} \quad \text{.....(A.2)}$$

(यहाँ q आवेश है)

वैद्युत ऊर्जा, आवेश तथा विभवान्तर के मात्रक क्रमशः जूल (J), कूलॉम (C) तथा वोल्ट (V) होते हैं।

$$\text{इसलिए, } 1 \text{ वोल्ट} = \frac{1 \text{ जूल}}{1 \text{ कूलॉम}} \quad \text{.....(A.3)}$$

आप यह याद रखें कि (V) (तिर्यकित) विभवान्तर के लिए प्रयोग किया जाता है, जबकि v (रोमन) वोल्ट को दर्शाता है।

विद्युत्-क्षेत्र (E) : एक विद्युत् आवेश दूसरे आवेश की उपस्थिति में एक बल का अनुभव करता है, जिसके परिमाण की गणना कूलॉम के नियम से की जा सकती है। इस बल के प्रभाव का एक क्षेत्र होता है। किसी आवेश के चारों तरफ का वह क्षेत्र जिसमें वह आवेश अवगम्य बल उत्पन्न करता है, **विद्युत्-क्षेत्र** कहलाता है। विद्युत्-क्षेत्र की तीव्रता (E) को छोटे परीक्षण आवेश पर कार्य करते हुए विद्युत्-बल (F) को परीक्षण आवेश की मात्रा (magnitude) (q) से विभाजित करके परिभाषित किया जाता है। अर्थात्

$$E = \frac{F}{q} \quad \text{.....(A.4)}$$

विद्युत् क्षेत्र का S I मात्रक, बल के मात्रक को आवेश के मात्रक से विभाजित करने पर प्राप्त होता है। अर्थात्, यह न्यूटन कूलॉम⁻¹ होता है। विद्युत्-क्षेत्र को दो बिंदुओं के मध्य विभवान्तर (V) को, उनके बीच की दूरी (d) से विभाजित करके भी परिभाषित करते हैं। अतः

$$E = \frac{V}{d} \quad \dots\dots(A.5)$$

इसलिए विद्युत्-क्षेत्र का मात्रक वोल्ट मीटर⁻¹ भी होता है।

वोल्ट मीटर⁻¹ तथा न्यूटन कूलॉम⁻¹ दोनों मात्रक एक समान है जैसा कि नीचे प्रदर्शित किया गया है :

$$\begin{aligned} 1 \text{ जूल} &= 1 \text{ वोल्ट कूलॉम} = 1 \text{ न्यूटन मीटर} \\ &\quad (\text{वैद्युत ऊर्जा}) \quad (\text{यांत्रिक ऊर्जा}) \\ \text{अर्थात्, } 1 \text{ जूल} &= 1 \text{ वोल्ट कूलॉम} = 1 \text{ न्यूटन मीटर} \\ \text{अथवा } 1 \text{ वोल्ट मीटर}^{-1} &= 1 \text{ न्यूटन कूलॉम}^{-1} \quad \dots\dots(A.6) \end{aligned}$$

परावैद्युत (Dielectric) : परावैद्युत अथवा विद्युत्-रोधी पदार्थ वे होते हैं जिनकी वैद्युत चालकता धातु की चालकता की तुलना में बहुत कम होती है। किसी परावैद्युत पदार्थ में, विद्युत्-क्षेत्र को शक्ति के न्यूनतम क्षय के साथ प्रतिफलित किया जा सकता है।

धारिता (capacitance) : संधारित्र, चालकों के एक अथवा अधिक युग्मों की एक व्यवस्था होती है। संधारित्र में चालक एक परावैद्युत पदार्थ से पृथक होते हैं। संधारित्र के बीच में एक विद्युत्-क्षेत्र उत्पन्न किया जा सकता है। अचालक पदार्थ से पृथक्कृत धातु की दो पट्टिकाओं से एक संधारित्र की रचना की जा सकती है। मान लीजिए, संधारित्र की पट्टिकाओं पर +q तथा -q आवेश हैं तथा प्रत्येक पट्टिका का क्षेत्रफल A है, तथा पट्टिकाओं के मध्य विभवान्तर एवं दूरी क्रमशः V और d हैं। इस प्रकार, पट्टिकाओं के मध्य विद्युत्-क्षेत्र (E₀), राशि q/A के समानुपाती होगा, जहाँ q/A को आवेश का घनत्व कहते हैं।

$$E_0 = k \frac{q}{A} \quad \dots\dots(A.7)$$

यहाँ अनुपातिकता नियतांक k, (1/ε₀) के बराबर होता है, जबकि ε₀ निर्वात की विद्युत्शीलता है। इसलिए,

$$E_0 = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{q}{A} \quad \dots\dots(A.8)$$

यह समीकरण तभी वैध होगा, जब संधारित्र में पट्टिकाओं के मध्य निर्वात हो।

यदि पट्टिकाओं के आवेश को परिवर्तित किए बिना पट्टिकाओं के मध्य परावैद्युत पदार्थ भर दिया जाए तो विद्युत्-क्षेत्र (E) निम्न होगा,

$$E = \frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0 A} \quad \dots\dots(A.9)$$

यहाँ ε_r पदार्थ की **आपेक्षिक विद्युत्शीलता** (relative permittivity) अथवा **परावैद्युतांक** (dielectric constant) है। समीकरण A.5 तथा A.9 के प्रयोग से हम लिख सकते हैं कि

$$q = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \cdot V \quad \dots\dots(A.10)$$

$\frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$ पद को C अक्षर से प्रदर्शित किया जा सकता है, जिससे समीकरण A.10 को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है,

$$q = CV \quad \dots\dots(A.11)$$

$$\text{अथवा } C = \frac{q}{V} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad \dots\dots(A.12)$$

पद C उस संधारित्र की धारिता है जो दो धातु पट्टिकाओं के मध्य परावैद्युत पदार्थ भरने से बना होता है। यह आवेश के संचयन की क्षमता होती है। धारिता चालकों की आकृति, आकार, उनकी आपेक्षिक स्थिति तथा परावैद्युत पदार्थ (जिसमें चालक को डुबोया जाता है) के परावैद्युतांक पर निर्भर करती है। धारिता का S I मात्रक फैरड है जो कि प्रसिद्ध वैज्ञानिक फैरडे (Faraday) के सम्मान में दिया गया है। चूंकि मात्रक फैरड (F) सामान्य प्रयोग के लिए बहुत बड़ा है, इसलिए आम तौर पर छोटे मात्रकों माइक्रोफैरड (μF = 10⁻⁶ फैरड) तथा पीकोफैरड (pF = 10⁻¹² फैरड) का प्रयोग किया जाता है। समीकरण A.12 में मात्रकों को प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि फैरड मात्रक कूलॉम वोल्ट⁻¹ के बराबर होता है। (पुनः आप यह ध्यान रखें कि C तिर्यकित का प्रयोग परावैद्युत पदार्थ की धारिता प्रदर्शित करने के लिए संकेत के रूप में करते हैं, जबकि C रोमन वैद्युत आवेश के मात्रक कूलॉम को प्रदर्शित करता है।)

निर्वात का परावैद्युतांक ϵ_r एक होता है। इसलिए, निर्वात में धारिता (C_0) समीकरण A.12 के अनुसार निम्न प्रकार होती है,

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad \dots\dots(A.13)$$

समीकरण A.13 वायु के लिए भी लागू होता है, क्योंकि वायु के लिए भी ϵ_r लगभग एक के बराबर होता है, ($\epsilon_r = 1.00054$)। यह निर्वात के ϵ_r के मान से अधिक भिन्न नहीं है।

आप समझ सकते हैं कि परावैद्युत पदार्थ एवं वायु में धारिताओं C तथा C_0 का अनुपात, पदार्थ के परावैद्युतांक का मान होता है। समीकरण A.12 तथा A.13 के प्रयोग से हम यह लिख सकते हैं कि

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad \dots\dots(A.14)$$

दूसरे शब्दों में, किसी पदार्थ के परावैद्युतांक की परिभाषा, निर्वात में विद्युत्-क्षेत्र तथा किसी दिए गए पदार्थ में विद्युत्-क्षेत्र के अनुपात से भी की जाती है।

परावैद्युतांक एक विमाहीन राशि है। आइए, अब हम उपरोक्त समीकरणों के प्रयोग से अभ्रक के परावैद्युतांक की गणना करें। मान लीजिए कि संधारित्र में 0.01 मीटर² क्षेत्रफल की दो पट्टिकाएँ 0.01 मीटर की दूरी पर हैं। वायु से भरे हुए इस संधारित्र की धारिता इस प्रकार ज्ञात की जा सकती है :

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{\epsilon_0 A}{d} \\ &= \frac{8.854 \times 10^{-12} \text{ (कूलॉम}^2 \text{ न्यूटन}^{-1} \text{ मीटर}^{-2}) \times 0.01 \text{ (मीटर}^2)}{0.01 \text{ (मीटर)}} \\ &= 8.854 \times 10^{-12} \text{ कूलॉम}^2 \text{ न्यूटन}^{-1} \text{ मीटर}^{-1} \\ &= 8.854 \times 10^{-12} \text{ फ़ैरड} \\ &= 8.854 \text{ पीकोफ़ैरड} \end{aligned}$$

अभ्रक से भरे हुए संधारित्र की धारिता (C) 47.81 पीकोफ़ैरड प्राप्त होती है। इस प्रकार, अभ्रक का परावैद्युतांक ϵ_r निम्न रूप से प्राप्त किया जा सकता है :

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{C}{C_0} = \frac{47.81 \times 10^{-12} \text{ (फ़ैरड)}}{8.854 \times 10^{-12} \text{ (फ़ैरड)}} \\ &= 5.4 \end{aligned}$$

सदिश एवं अदिश राशियाँ (Vectors and Scalars): अदिश राशि में केवल परिमाण होता है, परन्तु इसकी दिशा नहीं होती। द्रव्यमान, आयतन, घनत्व तथा चाल सामान्य अदिश राशियाँ हैं। वेग, त्वरण तथा बल जैसी भौतिक राशियाँ पूर्णरूपेण तभी परिभाषित होती हैं, जब इनके परिमाण एवं दिशा दोनों ही दिये गए हों। ऐसी भौतिक राशियों को सदिश राशियाँ कहते हैं। एक सदिश राशि संख्यात्मक तथा ज्यामितीय दोनों ही गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं। सदिश राशि को **बोल्ड (Bold)** अक्षरों से प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार **A** यह प्रदर्शित करता है कि यह एक सदिश राशि है, जबकि *A* एक अदिश राशि है।

इस इकाई में, विद्युत्-क्षेत्र की प्रबलता, मोलीय ध्रुवण, द्विध्रुव आघूर्ण जैसी वैद्युत राशियाँ तथा चुंबकीय प्रेरण, चुंबकीय क्षेत्र की तीव्रता तथा चुंबकन जैसी राशियाँ सदिश राशियाँ हैं। परन्तु, यहाँ हमारा विवेचन केवल उनके परिमाण तक ही सीमित है, इसलिए इन राशियों के लिए हमने अदिश संकेतनों का प्रयोग किया है। आइए, हम यह समझें कि किसी पदार्थ के लिए आबंध आघूर्णों से द्विध्रुव आघूर्ण की गणना सदिश बीजगणित के प्रयोग द्वारा कैसे की जाती है। ज्यामिति के सामान्य ज्ञान से भी आप द्विध्रुव आघूर्ण के निम्न उल्लेख को भली भाँति समझ सकते हैं।

द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole moment) : द्विध्रुव आघूर्ण किसी अणु की ध्रुवणा का माप है। किसी पदार्थ का द्विध्रुव आघूर्ण, उसके आबंध आघूर्णों का सदिश योग होता है। H_2O तथा CO_2 जैसे सरल त्रिपरमाणुक अणुओं के लिए द्विध्रुव आघूर्ण की गणना, सदिश राशियों के योग के **समांतर चतुर्भुज नियम** के प्रयोग से की जा सकती है। इस विधि के अनुसार, जब दो आबंध आघूर्ण सदिशों को समांतर चतुर्भुज की संलग्न भुजाओं से

प्रदर्शित किया जाए, तब इन दो भुजाओं का विकर्ण, अणु के द्विध्रुव आघूर्ण के परिमाण एवं दिशा को प्रदर्शित करता है।

आइए, हम एक त्रिपरमाणुक अणु XYZ की व्यापक स्थिति पर विचार करें, जिसमें Y, X तथा Z से अधिक ऋण विद्युती है। मान लीजिए, दो आबंधों XY तथा ZY के लिए आबंध आघूर्ण के सदिश क्रमशः μ_1 तथा μ_2 है जो कि समांतर चतुर्भुज XYZD की दो भुजायें हैं। इन आबंध आघूर्णों के मध्य का कोण θ है (देखें, चित्र A.1), अर्थात् आबंध कोण θ है। इस अणु XYZ का द्विध्रुव आघूर्ण, μ दो आबंध आघूर्णों का परिणामी आघूर्ण DY होता है (जो कि समांतर चतुर्भुज का विकर्ण है) तथा इसका मान $\mu_1 + \mu_2$ के बराबर होता है।

$$\text{इसलिए } \mu = \overline{DY} = \mu_1 + \mu_2$$

μ_1 , μ_2 तथा μ , क्रमशः μ_1 , μ_2 तथा μ सदिश राशियों के परिमाण को प्रदर्शित करते हैं।

हम अणु XYZ के आबंध कोण के, आबंध आघूर्ण तथा द्विध्रुव आघूर्ण से संबंध के समीकरण को निम्न प्रकार प्राप्त कर सकते हैं।

D से XY पर एक लंब खींचें जो कि XY के विस्तार पर बिंदु E पर मिलता है।

चित्र A.1 से, $\angle DXE = \angle ZYX = \theta$

समकोण त्रिभुज DYE में,

$$\begin{aligned} DY^2 &= DE^2 + EY^2 \\ &= DE^2 + (EX + XY)^2 \\ &= DE^2 + EX^2 + 2 \cdot EX \cdot XY + XY^2 \\ &= DX^2 + 2 \cdot DX \cos \theta \cdot XY + XY^2 \end{aligned}$$

$$\left[\begin{array}{l} \frac{EX}{DX} = \cos \theta \\ DE^2 + EX^2 = DX^2 \end{array} \right]$$

$$DY^2 = ZY^2 + 2 ZY \cdot XY \cdot \cos \theta + XY^2$$

[$DX = ZY$; समांतर चतुर्भुज की विपरीत भुजायें]

और $DY = \mu$

$ZY = \mu_2$

$XY = \mu_1$

अतः $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta$

$$\therefore \cos \theta = \frac{\mu^2 - (\mu_1^2 + \mu_2^2)}{2\mu_1\mu_2} \dots\dots(A.15)$$

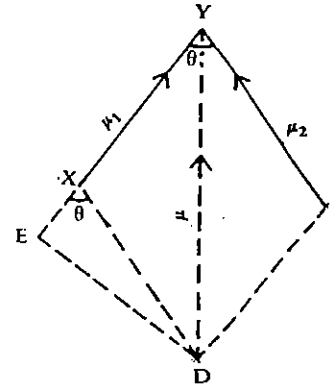
आइए, अब हम जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड के आबंध कोण की गणना के लिए समीकरण A.15 का प्रयोग करें।

जल के लिए : $\mu_1 = \mu_2 = \mu_{O-H} = O-H$ आबंध आघूर्ण

$\mu = \mu_{H_2O} = \text{जल का द्विध्रुव आघूर्ण}$

इसलिए, समीकरण A.15 का प्रयोग करते हुए,

$$\cos \theta = \frac{\mu_{H_2O}^2 - 2\mu_{O-H}^2}{2\mu_{O-H}^2}$$



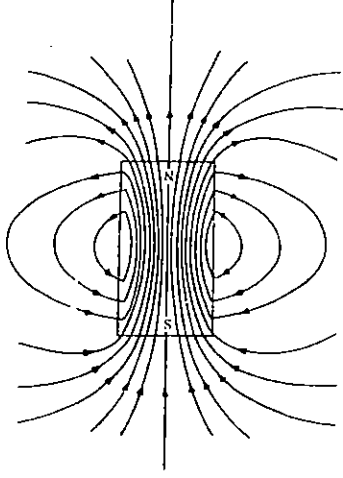
चित्र A.1 : अणु XYZ के आबंध आघूर्ण तथा परिणामी आघूर्ण के लिए द्विध्रुव सदिश।

कार्बन डाइऑक्साइड के लिए : $\mu_1 = \mu_2 = \mu_{C=O} = C=O$ आबंध आघूर्ण

तथा $\mu = \mu_{CO_2}$ = कार्बन डाइऑक्साइड का द्विध्रुव आघूर्ण

$$\text{इसलिए, } \cos \theta = \frac{\mu^2_{CO_2} - 2\mu^2_{C=O}}{2\mu^2_{C=O}} = \frac{\mu^2_{CO_2}}{2\mu^2_{C=O}} - 1$$

इन व्यंजकों का प्रयोग उपभाग 6.6.3 में किया गया है।



चित्र A.2 : उत्तर ध्रुव से दक्षिण ध्रुव की तरफ दिष्ट चुंबकीय क्षेत्र की रेखाएँ।

अब तक हमने द्रव्य के वैद्युत गुणधर्मों से संबंधित पदों का अध्ययन किया है। अब हम द्रव्य के चुंबकीय गुणधर्मों के वर्णन में प्रयोग में आने वाले प्राचलों तथा पदों का अध्ययन करेंगे। द्रव्य के चुंबकीय अभिलक्षणों का सामान्य ज्ञान आवश्यक है, विशेषकर, धारावाही कुंडली पर लगाए गए चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव को समझ लेने पर, कक्षाओं में परिक्रमा कर रहे इलेक्ट्रॉनों पर लगाए गए चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव का अध्ययन आसान हो जाता है। हम भाग 6.7 से भाग 6.9 में चुंबकीय आघूर्ण तथा चुंबकीय प्रवृत्ति जैसे प्राचलों का प्रयोग करेंगे। इन दोनों को समझने के लिए हमें कुछ और राशियों को समझने की आवश्यकता है जिनमें से प्रथम राशि चुंबकीय क्षेत्र है।

चुंबकीय क्षेत्र : किसी चुंबक के चारों तरफ के बल के क्षेत्र को चुंबकीय क्षेत्र कहते हैं। किसी चुंबक के इर्द-गिर्द चुंबकीय क्षेत्र को काल्पनिक रेखाओं से प्रदर्शित करना प्रचलन में है, चित्र A.2 देखें। चुंबकीय क्षेत्र की रेखाओं को इंगित करने के लिए प्रायः किसी चुंबक के गिर्द लोह-चूर्ण का प्रयोग किया जाता है। लोह-चूर्ण बल के क्षेत्र की रेखाओं के साथ सरेखित हो जाता है।

चुंबकीय प्रेरण (magnetic induction) (B) : यदि कोई आवेश चुंबकीय क्षेत्र के लंबवत् गति करता है, तो वह एक बल का अनुभव करता है। इस बल की दिशा सर्वदा आवेश के वेग तथा क्षेत्र की दिशा के लंबवत् होती है। बल (F) का परिमाण, आवेश (q) इसके वेग (v) तथा एक और राशि B के समानुपाती होता है। B चुंबकीय क्षेत्र की तीव्रता का माप है।

$$F = qvB \quad \dots\dots(A.16)$$

प्राचल B को प्रायः चुंबकीय प्रेरण कहा जाता है।

समीकरण A.16 को पुनर्व्यवस्थित करने पर,

$$B = \frac{F}{qv} \quad \dots\dots(A.17)$$

चुंबकीय प्रेरण का SI मात्रक अमरीकी आविष्कारक टेसला (Tesla) के सम्मान में टेसला (T) रखा गया है। एक टेसला वह चुंबकीय क्षेत्र है जो क्षेत्र की दिशा के लंबवत् 1 मीटर सेकंड⁻¹ के वेग से गतिमान, 1 कूलॉम आवेश पर, 1 न्यूटन का बल उत्पन्न करता है। B , F , q तथा v के मात्रकों को समीकरण A.17 में प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं कि

$$1 \text{ टेसला} = 1 \text{ न्यूटन (कूलॉम मीटर सेकंड}^{-1}\text{)}^{-1}$$

$$1 \text{ न्यूटन (ऐम्पियर सेकंड मीटर सेकंड}^{-1}\text{)}^{-1}$$

$$1 \text{ टेसला} = 1 \text{ न्यूटन ऐम्पियर}^{-1} \text{ मीटर}^{-1} \quad \dots\dots(A.18)$$

चुंबकीय आघूर्ण (magnetic moment) (m) : हम जानते हैं कि धारा आवेश का प्रवाह है। इसलिए हम यह आशा कर सकते हैं कि धारावाही तार पर चुंबकीय क्षेत्र द्वारा बल उत्पन्न होगा। यदि धारावाही तार क्षेत्र के लंबवत् हो तो चुंबकीय बल अधिकतम होता है। चुंबकीय क्षेत्र में धारावाही लूप (loop) का प्रयोग, धारावाही तार की तुलना में अधिक सामान्य है। ऐसा लूप किसी भी प्रकार का नेट रैखिक बल अनुभव नहीं करता, परन्तु बलआघूर्ण का अनुभव करता है। यदि किसी धारावाही लूप, जिसका पृष्ठीय क्षेत्रफल A हो तथा जिसमें N फेरे हों और I धारा प्रवाहित हो रही हो, को B चुंबकीय प्रेरण में क्षेत्र के लंबवत् रखा जाए, तो इसके द्वारा अनुभव किया गया बल आघूर्ण (τ) निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है,

$$\tau = I N A B$$

$$= m B$$

$$\dots\dots(A.19)$$

INA गुणनफल को कुंडली का चुंबकीय आघूर्ण (m) कहते हैं तथा स्पष्टतः इसका मात्रक ऐम्पियर मीटर² होगा (क्योंकि N का कोई मात्रक नहीं होता है)। समीकरण A.19 के प्रयोग से, m का मात्रक जूल टेसला² भी प्राप्त किया जा सकता है।

चुंबकीय आघूर्ण कुंडली की चुंबकीय प्रवृत्तता का माप है। आइए, हम उस आयताकार कुंडली के चुंबकीय आघूर्ण की गणना करें, जो 0.1 मीटर लंबी तथा 0.05 मीटर चौड़ी हो जबकि इस कुंडली में तार के फेरों की संख्या $N = 100$ हो तथा इसमें 20 ऐम्पियर की धारा प्रवाहित हो रही हो।

आयताकार कुंडली का क्षेत्रफल $A =$ कुंडली की लंबाई \times चौड़ाई

$$\begin{aligned} m &= INA \\ &= 20 \text{ (ऐम्पियर)} \times 100 \times 0.1 \text{ (मीटर)} \times 0.05 \text{ (मीटर)} \\ &= 10 \text{ ऐम्पियर मीटर}^2 \end{aligned}$$

किसी धारावाही कुंडली पर बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव के कारण कुंडली घूर्णन करती है जिससे चुंबकीय द्विध्रुव बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के समांतर संरेखित हो जाते हैं। यह व्यवहार किसी बाह्य विद्युत्-क्षेत्र में रखे उस विद्युत्-द्विध्रुव के समान है, जहाँ विद्युत्-द्विध्रुव एक बलआघूर्ण का अनुभव करता है। अनुरूपता के द्वारा, धारा-रूप एक चुंबकीय द्विध्रुव कहलाता है।

तार के चारों तरफ चुंबकीय क्षेत्र : ओस्टेड ने यह खोज की कि धारावाही तार के चारों तरफ एक चुंबकीय क्षेत्र होता है। अधिक फेरों वाली कुंडलिनी कुंडली (helical coil) को परिनालिका (solenoid) कहते हैं। विद्युत्-चुंबक में, जो एक विद्युत्-धारा द्वारा ऊर्जाकृत चुंबक होता है, एक परिनालिका होती है। इस परिनालिका के क्रोड में चुंबकीय पदार्थ हो भी सकता है और नहीं भी।

यदि l लंबाई तथा N फेरों की संख्या वाली परिनालिका में (निर्वात अथवा वायु में) I धारा प्रवाहित होती हो, तो चुंबकीय प्रेरण, B_0 को निम्न समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जाता है,

$$B_0 = \frac{\mu_0 N I}{l} \quad \dots\dots(A. 20)$$

यहाँ μ_0 मुक्त आकाश अथवा वायु की चुंबकशीलता है तथा यह $4\pi \times 10^{-7}$ टेसला मीटर ऐम्पियर⁻¹ के बराबर होती है। परिनालिका के अंदर चुंबकीय पदार्थ की उपस्थिति, चुंबकीय क्षेत्र को कई सौ गुना बढ़ा देती है। जब परिनालिका के अंदर चुंबकीय पदार्थ भरा हो, तो चुंबकीय प्रेरण का समीकरण निम्नलिखित होता है :

$$B = \frac{\mu N I}{l} \quad \dots\dots(A. 21)$$

जहाँ μ पदार्थ की चुंबकशीलता है तथा इसका मात्रक μ_0 के मात्रकों के समान, टेसला मीटर ऐम्पियर⁻¹ होता है। किसी पदार्थ की चुंबकशीलता उस पदार्थ की, चुंबकीय बल रेखाओं को वायु जैसे अचुंबकीय पदार्थ की तुलना में, उस पदार्थ के अंदर से होकर गुजरने देने की प्रवृत्ति को प्रदर्शित करती है। अर्थात्, किसी चुंबकीय पदार्थ की चुंबकशीलता वायु अथवा मुक्त आकाश की चुंबकशीलता की तुलना में अत्यधिक होती है।

चुंबकन (magnetisation) (M) : बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव से, किसी पदार्थ के प्रकाय (bulk) में क्षेत्र की दिशा में नेट चुंबकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है। यह प्रभाव बाह्य विद्युत्-क्षेत्र में रखे किसी परावैद्युत पदार्थ में उत्पन्न प्रेरित वैद्युत ध्रुवण (induced electric polarisation) के समान है। द्रव्य में चुंबकीय ध्रुवण की मात्रा को चुंबकन (M) से विनिर्दिष्ट किया जाता है तथा इस चुंबकन को माध्यम के इकाई आयतन में प्रेरित चुंबकीय आघूर्ण से परिभाषित किया जाता है, अर्थात्,

$$M = \frac{\text{प्रकाय में कुल चुंबकीय आघूर्ण}}{\text{प्रकाय का आयतन}}$$

M का मात्रक ऐम्पियर मीटर² है क्योंकि चुंबकीय आघूर्ण एवं आयतन के मात्रक क्रमशः ऐम्पियर मीटर² तथा मीटर³ होते हैं। चुंबकन को किसी बेलन (सिलिन्डर) की प्रति इकाई लंबाई के लिए पृष्ठ धारा

बलआघूर्ण किसी बल का घूर्णकारी प्रभाव या घूर्णन बल होता है। बलआघूर्ण का मात्रक न्यूटन मीटर या जूल होता है।

किसी चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में धारावाही तार पर उत्पन्न होने वाले बलआघूर्ण का व्यापक अनुप्रयोग बिजली की मोटर तथा गैल्वेनोमीटर जैसे साधनों में होता है।

चुंबकीय क्षेत्र की तीव्रता (magnetic field intensity) (H) : चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता (H) जिसको क्षेत्र की तीव्रता के रूप में भी जाना जाता है, चुंबकीय प्रेरण तथा परिनालिका के अंदर भरे पदार्थ की विद्युत्शीलता के अनुपात के बराबर होती है। अतः

$$H = B_0 / \mu_0 \quad \dots\dots(A.22)$$

$$= \frac{B}{\mu} \quad \dots\dots(A.23)$$

समीकरण A.22 तब लागू होता है जब परिनालिका निर्वात अथवा वायु में हो तथा समीकरण A.23 तब लागू होता है जब परिनालिका के अंदर चुंबकीय पदार्थ हो। ऐसी कुंडली जो I धारा के प्रवाह से चुंबकित की गई हो तथा जिसकी l लंबाई के अंदर N फेरे हों, के लिए चुंबकीय क्षेत्र की तीव्रता निम्न संबंध के द्वारा परिभाषित की जाती है,

$$H = \frac{NI}{l} \quad \dots\dots(A.24)$$

H का मात्रक ऐम्पियर मीटर $^{-1}$ है। H का मान केवल प्रवाहित होने वाली धारा की मात्रा तथा इकाई लंबाई में फेरों की संख्या $\left(\frac{N}{l}\right)$ पर निर्भर करता है। परन्तु, यह क्रोड के पदार्थ पर निर्भर नहीं करता।

किसी परिनालिका में धारा के प्रवाह के कारण उत्पन्न कुल चुंबकीय प्रेरण, B , मुक्त आकाश में उसके प्रेरण (B_0) तथा परिनालिका के अंदर के द्रव्य के कारण उत्पन्न प्रेरण के योग के बराबर होता है। परिनालिका में पदार्थ के कारण उत्पन्न प्रेरण को गुणनफल, $\mu_0 M$ से प्रदर्शित किया जाता है।

$$\text{इसलिए, } B = B_0 + \mu_0 M \quad \dots\dots(A.25)$$

समीकरण A.22 के प्रयोग से हमें यह प्राप्त होता है

$$\begin{aligned} B &= \mu_0 H + \mu_0 M \\ &= \mu_0 (H + M) \end{aligned} \quad \dots\dots(A.26)$$

चुंबकीय प्रवृत्ति (magnetic susceptibility) (χ) : कोई पदार्थ कितनी आसानी से चुंबकित हो सकता है, इसको एक राशि से मापा जाता है, जिसको पदार्थ की चुंबकीय प्रवृत्ति (χ) कहते हैं। इसको चुंबकन तथा क्षेत्र की तीव्रता के अनुपात से परिभाषित करते हैं।

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \dots\dots(A.27)$$

अचुंबकीय पदार्थों की तुलना में चुंबकीय पदार्थों की चुंबकीय प्रवृत्ति अधिक होती है। नर्म लोहे की प्रवृत्ति, स्टील, निकेल तथा कोबाल्ट से अधिक होती है। जैसा कि समीकरण A.27 से स्पष्ट है, χ बिना मात्रक की राशि है क्योंकि M तथा H के मात्रक समान होते हैं। समीकरण A.26 तथा A.27 का प्रयोग करके हम लिख सकते हैं, कि

$$\begin{aligned} B &= \mu_0 (H + \chi H) \\ &= \mu_0 (1 + \chi) H \end{aligned}$$

$$\text{या } B = \mu H \quad \dots\dots(A.28)$$

$$\text{जबकि } \mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad \dots\dots(A.29)$$

आप पुनः याद कर सकते हैं कि μ माध्यम की चुंबकशीलता है तथा इसको समीकरण A.21 से परिभाषित कर सकते हैं। चूंकि निर्वात में चुंबकन नहीं होता ($M=0$); इसलिए χ शून्य होता है तथा $\mu = \mu_0$ होता है। इससे μ_0 के लिए मुक्त आकाश की चुंबकशीलता का पद न्यायोचित सिद्ध होता है। वायु की चुंबकशीलता लगभग μ_0 के बराबर ही होती है। इसलिए निर्वात तथा वायु में चुंबकीय प्रभाव प्रायोगिक रूप से समान ही होते हैं।

इकाई 7 आण्विक स्पेक्ट्रमिकी – I

इकाई की रूपरेखा

- 7.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 7.2 अणु में ऊर्जा स्तर
- 7.3 अणु स्पेक्ट्रा के प्रकार
- 7.4 स्पेक्ट्रमी रेखाओं या बैंडों की तीव्रता
- 7.5 अवशोषण स्पेक्ट्रोमीटर के सामान्य लक्षण
- 7.6 सूक्ष्म तरंग अवशोषण हेतु आवश्यकता
- 7.7 घूर्णन स्पेक्ट्रा का सिद्धांत
- 7.8 HCl अणु का घूर्णन स्पेक्ट्रा
- 7.9 सारांश
- 7.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 7.11 उत्तर

7.1 प्रस्तावना

इकाई 6 में आपने कुछ आण्विक गुणों तथा आण्विक संरचना के बीच सहसंबंधों के विषय में पढ़ा था। प्रस्तुत इकाई में हम आपको अणु स्पेक्ट्रा तथा अणु संरचना के विषय में और अधिक जानकारी देने का प्रयास करेंगे। यह स्मरण करना लाभकर होगा कि इकाई 1 में किस प्रकार परमाणु स्पेक्ट्रा, परमाणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को समझने में सहायक होता है। जब इलेक्ट्रॉन का विभिन्न ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमण होता है, तब विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों का उत्सर्जन या अवशोषण (अवशोषण) (absorption) होता है। विभिन्न स्तरों के बीच ऊर्जा अंतर के अनुरूप स्पेक्ट्रमी रेखाएं भिन्न क्षेत्रों में बनती हैं, जो परमाणु स्पेक्ट्रा को जन्म देती हैं। जिस प्रकार परमाणु स्पेक्ट्रा हमें परमाणु संरचना के विषय में बताता है उसी प्रकार अणु स्पेक्ट्रा हमें अणु संरचना के विषय में जानकारी देता है। विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण तथा अणु के बीच पारस्परिक क्रिया के अध्ययन को हम आण्विक स्पेक्ट्रमिकी कह सकते हैं।

प्रस्तुत इकाई में हम सर्वप्रथम अणु में ऊर्जा स्तरों के विभिन्न प्रकारों तथा उनके बीच संक्रमण की अवस्थाओं को स्पष्ट करेंगे। तदुपरांत हम भिन्न-भिन्न प्रकार के अवशोषण स्पेक्ट्रा तथा उन्हें प्राप्त करने वाले स्पेक्ट्रोमीटरों के सामान्य लक्षणों की व्याख्या करेंगे। फिर हम सामान्य अणु के पैरामीटरों, जैसे आबंध लंबाई, जड़त्व आघूर्ण, आदि को घूर्णन स्पेक्ट्रा की सहायता से परिकल्पना करने की विधि को स्पष्ट करेंगे। अगली इकाई में हम अवरक्त, दृश्य तथा पराबैंगनी स्पेक्ट्रा के प्रयोग से कुछ अन्य अणु पैरामीटरों को प्राप्त करने की विधि का अध्ययन करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप :

- अणु के विभिन्न प्रकार के ऊर्जा स्तरों की परिभाषा कर सकेंगे,
- अणु स्पेक्ट्रा के प्रकार बता सकेंगे,
- स्पेक्ट्रल रेखाओं की तीव्रता के अंतर को स्पष्ट कर सकेंगे,
- अवशोषण स्पेक्ट्रोमीटर के सामान्य लक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे,
- घूर्णन स्पेक्ट्रा के प्रदर्शन के लिए पूर्व आवश्यकता की व्याख्या कर सकेंगे,
- घूर्णन स्पेक्ट्रा के सिद्धांत का स्पष्टीकरण कर सकेंगे, और
- सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रा की सहायता से विषम नाभिकीय अणु के पैरामीटरों जैसे आबंध लंबाई, जड़त्व आघूर्ण आदि का परिकल्पना कर सकेंगे।

7.2 अणु में ऊर्जा स्तर

इलेक्ट्रॉन के निम्न ऊर्जा स्तर से ऊपरी ऊर्जा स्तर में स्थानांतरण या उसके विलोमतः होने से, परमाणु में होने वाले ऊर्जा परिवर्तनों का अध्ययन हम इकाई 1 में पहले ही कर चुके हैं। परमाणु में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों का अवशोषण (अवचूषण) या उत्सर्जन के कारण होता है। हमने आगे यह भी निर्दिष्ट किया था कि परमाणु में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण क्वांटित होते हैं और प्राप्त परिणामी रेखा उत्सर्जन स्पेक्ट्रा व इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों के अंतर, में सहसंबंध होता है।

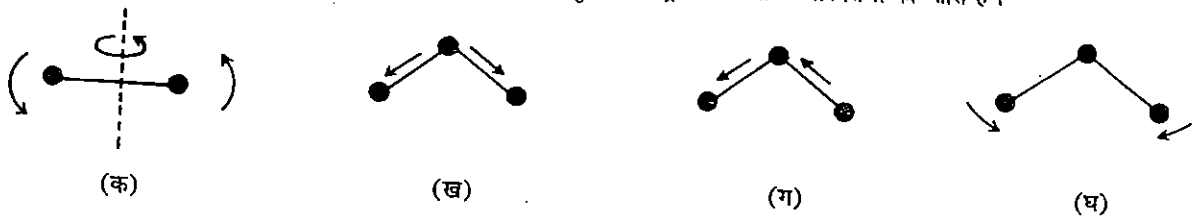
व्यष्टि परमाणु के मुकाबले में बहुपरमाणुक अणुओं में भिन्न ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमण की संभावनाएँ अधिक होती हैं। अणु की संपूर्ण ऊर्जा, चार विभिन्न प्रकार की ऊर्जाओं जैसे स्थानांतरीय (translational) घूर्णन (rotational) कंपन (vibrational) एवं इलेक्ट्रॉनिक (electronic) ऊर्जाओं का योग होती है। अतः ऊर्जा के अवशोषण या उत्सर्जन (विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण) से कुछ या सब प्रकार की ऊर्जाओं में परिवर्तन हो सकता है तथा अणु स्पेक्ट्रा इन परिवर्तनों के माप की विधि देता है। आण्विक ऊर्जा परिवर्तन, उसके माप तथा निर्वचन (interpretation) का विस्तृत अध्ययन करने से पूर्व हम अणु में उपस्थित ऊर्जा के प्रकारों को परिभाषित करेंगे।

स्थानांतरीय ऊर्जा (E_{trans}) यह तीनों अक्षों पर अणु की समग्र गति से संबंधित है। यह द्रवों की अपेक्षा गैसों में अधिक महत्वपूर्ण होती है। ठोस पदार्थों में स्थानांतरीय ऊर्जा न्यूनतम होती है।

घूर्णन ऊर्जा (E_{rot}) अणु के गुरुत्वाकर्षण से होकर जाने वाले अक्षों के चारों ओर अणु प्रचक्रण से संबंधित है (चित्र 7.1 क)

कंपन ऊर्जा (E_{vib}) अणु के भीतरी कंपन जैसे तनन (stretching) या आबंध बंकन (bending of bond) से संबंधित है। तनन में आबंध लम्बाई परिवर्तित होती है जबकि बंकन में आबंधक कोण परिवर्तित होता है।

इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा (E_{elec}) के अवशोषण से इलेक्ट्रॉन उच्चतर स्तर पर प्रोन्नत होते हैं जिससे इलेक्ट्रॉनों के वितरण में परिवर्तन होता है। यह परमाणु में इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा के परिवर्तनों की भाँति है।



चित्र 7.1 : अणु के भीतर घूर्णन तथा कंपन : (क) यह दो भिन्न अक्षों में घूर्णन दर्शाता है ; (ख) (ग), (घ) कंपन को दिखाते हैं; (ख) तथा (ग) को तनन तथा (घ) को बंकन कहते हैं।

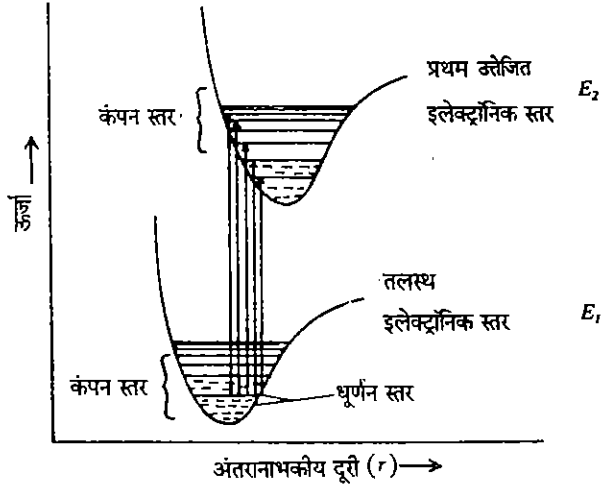
किसी अणु की ऊर्जा E को हम स्थानांतरीय, घूर्णन, कंपन तथा इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जाओं के अंशदानों के योग द्वारा प्रकट कर सकते हैं,

$$E = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec} \quad \dots\dots(7.1)$$

किसी पात्र (container) में अणु के स्थानांतरीय ऊर्जा स्तर इतने निकट होते हैं कि उन्हें संतत माना जा सकता है। अन्य तीन प्रकार की ऊर्जाएँ उसी प्रकार क्वांटित होती हैं जैसे कि परमाणु में इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा होती है। विभिन्न ऊर्जाओं के क्वांटिमान तथा संलग्न स्तरों में अंतर, में काफी अंतर होता है। परिकलन से पता चलता है कि इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा परिवर्तन में ऊर्जा का अंतर लगभग 100 से 10^4 किलोजूल मोल⁻¹ होता है, कंपन ऊर्जा परिवर्तन में यह साधारणतयः 1 से 100 किलोजूल मोल⁻¹ है, जबकि दूसरी ओर कक्ष ताप पर, गैस अणुओं की औसत स्थानांतरीय ऊर्जा 10^{-21} जूल-अणु⁻¹ होती है।

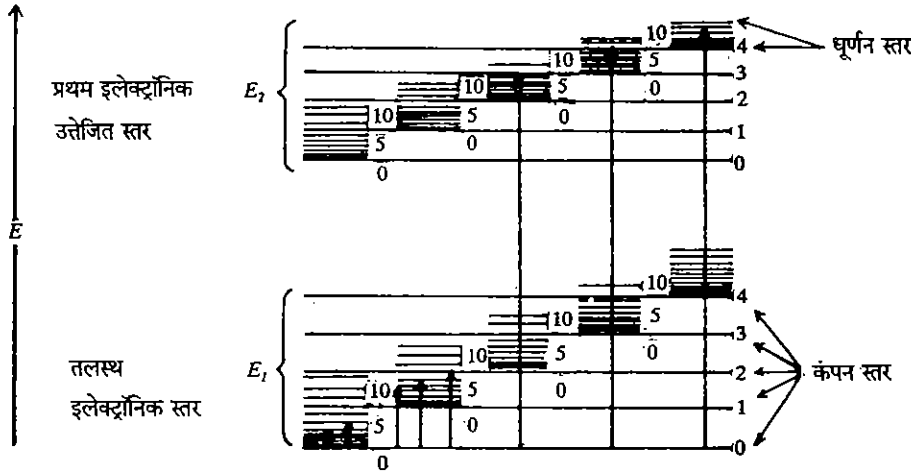
अणु ऊर्जाएँ बढ़ते क्वांटिमान के क्रम में इस प्रकार होती है :
 $E_{rot} < E_{vib} < E_{elec}$

अणु ऊर्जाओं को आगे उदाहरण सहित समझाने के लिए हम दो भिन्न परिपाटियों का प्रयोग कर सकते हैं। प्रथम परिपाटी में अणु ऊर्जा एवं अंतरापरमाणुक दूरी के बीच एक प्लॉट खींचा जाता है जैसा कि चित्र 7.2 से स्पष्ट है। इस चित्र से यह ज्ञात होता है कि अणु ऊर्जा किस प्रकार अंतरापरमाणुक दूरी के साथ परिवर्तित होती है। इसमें दो वक्र, निम्नतम (मूल) तथा प्रथम उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं या इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों को प्रदर्शित करते हैं। व्यष्टि संकीर्ण रेखाएँ, अनुमत क्वांटम कंपन एवं घूर्णन स्तरों को दिखाती हैं। चित्र के अनुसार अणु किसी भी एक क्वांटित घूर्णन, कंपन तथा इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों में रह सकता है। इस प्रकार का चित्र सामान्य रूप से द्विपरमाणुक अणु के लिए प्रयोग होता है, क्योंकि बहुपरमाणुक अणु में बहुत सारी भिन्न, अंतरापरमाणु दूरियाँ निरूपित होती हैं।



चित्र 7.2 : द्विपरमाणुक अणु का स्थितिज ऊर्जा के लिए प्रतिनिधि प्लॉट ।

अणु ऊर्जा दर्शाने की दूसरी परिपाटी चित्र 7.3 में उदाहरणाथ दी गई है। यहाँ भिन्न प्रकार की ऊर्जाओं के ऊर्जा स्तरों के तुलनात्मक अंतराल को दिखाया गया है। इस से यह स्पष्ट हो जाता है कि इलेक्ट्रॉनिक स्तरों में अंतराल कंपन स्तरों में अंतराल की अपेक्षा अधिक होता है, और वे (कंपन स्तर अंतराल) घूर्णन स्तरों के अंतराल की अपेक्षा अधिक होते हैं।



चित्र 7.3 : अणु के सम्भावित क्वांटित ऊर्जा स्तरों तथा ऊर्जा परिवर्तनों का आरेखी निरूपण ।

परमाणु स्पेक्ट्रा की ही भांति अणु में होने वाले क्वांटित ऊर्जा परिवर्तन भी विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों के उत्सर्जन या अवशोषण से संबंधित होते हैं तथा इसकी पहचान स्पेक्ट्रम के रूप में, स्पेक्ट्रोमीटर नामक यंत्र से करते हैं। अणु ऊर्जा परिवर्तन को आवृत्ति, (ν) तरंग दैर्घ्य (λ) तथा तरंग संख्या ($\bar{\nu}$) से विनिर्दिष्ट (specified) करते हैं जैसा कि समीकरण 7.2 से दिखाया गया है।

$$\text{ऊर्जा परिवर्तन } (\Delta E) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad \dots\dots(7.2)$$

यहाँ h प्लांक स्थिरांक तथा c प्रकाश का वेग है।

इन राशियों के सामान्यतः प्रयोग में आने वाले मात्रकों की सूची तालिका 7.1 में दी गई है। हम अवशोषण या उत्सर्जन स्पेक्ट्रम में रेखा या बैंड के स्थान को प्रदर्शित करने में इन मात्रकों का प्रयोग करते हैं।

तालिका 7.1 : तरंग दैर्घ्य, तरंग आवृत्ति तथा तरंग संख्या के निरूपण में सामान्यतः प्रयोग में आने वाले पैरामीटर

पैरामीटर	प्रतीक	इकाई
तरंग दैर्घ्य	λ	नैनोमीटर (10^{-9} मीटर)
आवृत्ति	ν	हर्ट्स या सेकंड ⁻¹
तरंग संख्या	$\bar{\nu}$	मीटर ⁻¹ अथवा सामान्यतः सेन्टीमीटर ⁻¹

इसके अतिरिक्त किसी विशेष मात्रा के लिए मात्रक का चयन इस पर निर्भर करता है कि उसको कहाँ तक सुविधाजनक छोटी संख्या में अभिव्यक्त किया जा सकता है। उदाहरणार्थ, तरंग दैर्घ्य के मात्रक नैनोमीटर का चयन, विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के पराबैंगनी एवं दृश्य क्षेत्र में अवशोषण को निरूपित करने में करते हैं, क्योंकि तरंग दैर्घ्य के इस क्षेत्र में मान (values) 200-800 नैनोमीटर के बीच होते हैं। हम पहले ही इकाई 1 में विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम तथा उसके क्षेत्र के विषय में चर्चा कर चुके हैं। स्वयं आश्वस्त होने के लिए कि ν , $\bar{\nu}$ या ΔE के मान पराबैंगनी क्षेत्र में अवशोषण को अभिव्यक्त करने में सुविधाजनक नहीं है आप निम्नलिखित बोध प्रश्न हल करें :

बोध प्रश्न 1

पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्र में अवशोषण तरंग दैर्घ्य मात्रक में 200 - 800 नैनोमीटर के तदनुसूप है। निम्नलिखित का परिकलन 200 नैनोमीटर के तदनुसूप में करें।

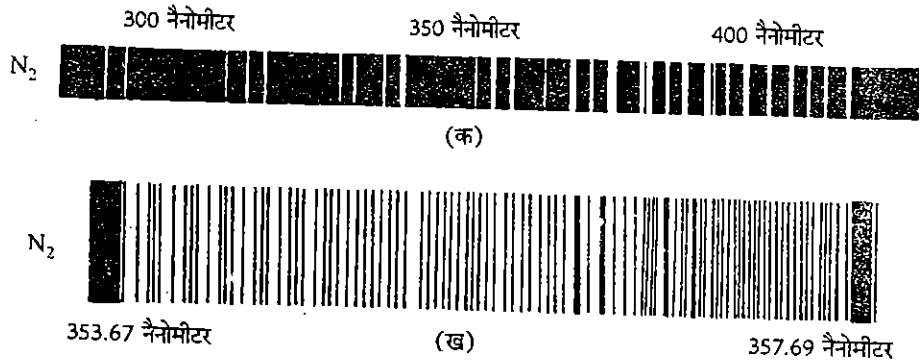
(क) ΔE (किलो जूल मोल⁻¹ में)

(ख) ν

(ग) $\bar{\nu}$

7.3 अणु स्पेक्ट्रा के प्रकार

जैसा कि आप जानते ही हैं अणु, केवल विशिष्ट ऊर्जा स्तरों में ही रह सकते हैं। घूर्णन, कंपन तथा इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जाएँ अणु में परमाणु की इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा की भाँति ही क्वांटित होती हैं। परिणामतः एक सामान्य अणु के स्पेक्ट्रम में भी रेखाओं की बहुत अधिक संख्या होती है। इसको समझने के लिए चित्र 7.4 में N₂ का उत्सर्जन स्पेक्ट्रम दिया गया है।



चित्र 7.4 : नाइट्रोजन अणु का स्पेक्ट्रम : (क) अल्प वियोजन पर N₂ के बैंड; (ख) N₂ बैंड व्यष्टि रेखाओं में वियोजित हैं, जो इलेक्ट्रॉनिक अवस्था के घूर्णन, कंपन उपस्तरों के मध्य स्थानांतरण के तदनुसूप हैं।

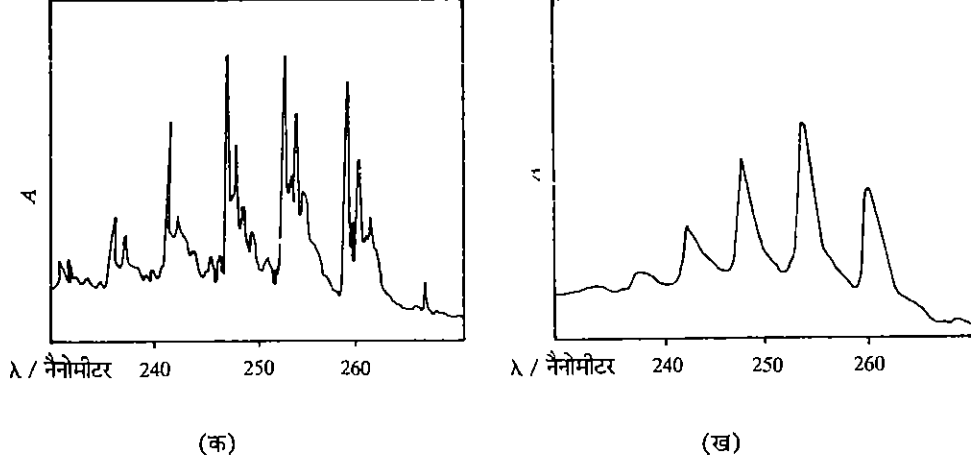
इस स्थिति में परमाणु स्पेक्ट्रम के विपरीत, अणु स्पेक्ट्रम अल्प वियोजन (low resolution) पर बैंड की भाँति दिखता है, चित्र 7.4 (क) देखें। उच्च वियोजन (high resolution) पर स्पेक्ट्रम बैंडों की जगह तीक्ष्ण रेखाओं से बना लगता है। यह रेखाएँ कंपन तथा घूर्णन ऊर्जा स्तरों की उपस्थिति से उत्पन्न होती हैं। चूँकि इस प्रकार के अनेक स्तर हैं अतः व्यष्टि रेखाओं की एक बड़ी संख्या एकल इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए संभव है। इस प्रकार का उच्च वियोजन स्पेक्ट्रम चित्र 7.4 (ख) में दिखाया गया है। यह चित्र इस बात का संकेत देता है कि कंपन तथा घूर्णन परिवर्तनों से अतः प्रकीर्ण अनेक इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्थानांतरणों से सम्पूर्ण स्पेक्ट्रम कितना जटिल दिखेगा।

ठोस तथा द्रव प्रावस्थाओं में उच्च वियोजन में भी यह व्यष्टि रेखाएँ चौड़ी होती हैं तथा इन्हें अवियोजित बैंड (unresolved band) कहते हैं। संघनित मीडिया (द्रव तथा ठोस) विश्लेषण के हेतु जो सारे स्पेक्ट्रा

अधिकांशतः प्रयोग होते हैं उसमें अवियोजित स्पेक्ट्रल संक्रमण की बड़ी संख्या के कारण बैंड होते हैं। इसको उदाहरण के लिए चित्र 7.5 में दिखाया गया है। ध्यान दीजिए कि बेन्ज़ीन वाष्प के अवशोषण बैंड, एथानॉल में उसके घोल की अपेक्षा अधिक तीव्र होते हैं।

आण्विक स्पेक्ट्रमिकी-I

स्पेक्ट्रा को दो तरह से अंकित कर सकते हैं। पहली विधि में अधिक और कम अनावरण वाले क्षेत्रों को फोटोग्राफिक रोलि से चित्रण, यह प्रकट करते हुए करना कि प्रत्येक तरंग दैर्घ्य, तरंग संख्या या आवृत्ति पर प्रकाश की तीव्रता क्या है (चित्र 7.4 के स्पेक्ट्रम को देखें)। दूसरी विधि में λ या $\bar{\nu}$ या ν को x अक्ष पर तथा अवचूषणांक/प्रेषणांक को y अक्ष पर लेकर प्लॉट खींचते हैं (चित्र 7.5 में बेन्ज़ीन का स्पेक्ट्रम दिखाया गया है)।



चित्र 7.5 : पराबैंगनी क्षेत्र में बेन्ज़ीन का अवशोषण स्पेक्ट्रम : (क) बेन्ज़ीन वाष्प (ख) बेन्ज़ीन एथनॉल के घोल में।

अब हम अणु स्पेक्ट्रा पर विस्तार से विचार करेंगे। अणु स्पेक्ट्रा को प्राप्त करने की विधि के आधार पर इसको तीन प्रकार से वर्गीकृत करते हैं, जैसे :

- उत्सर्जन स्पेक्ट्रा (emission spectra)
- अवशोषण स्पेक्ट्रा (absorption spectra)
- प्रकीर्णन (scattering) द्वारा स्पेक्ट्रा जैसे कि रमन स्पेक्ट्रा।

इनमें से प्रत्येक का हम संक्षिप्त में अध्ययन करेंगे।

(i) उत्सर्जन स्पेक्ट्रा

अणुओं को जब तीव्र उष्मा देते हैं या फिर उनका विद्युत् विसर्जन करते हैं तो वे उत्सर्जन स्पेक्ट्रा देते हैं। इस विधि से अणु उत्तेजित होने के लिए आवश्यक ऊर्जा प्राप्त कर लेता है। निम्न ऊर्जा अवस्था में वापस आने पर अणु विकिरणों को उत्सर्जित कर सकता है। इस प्रसार के उत्सर्जन का कारण अणु का उत्तेजित अवस्था से कम ऊर्जा वाली निम्नतम अवस्था में लौटना है। यह अधिक्य ऊर्जा फोटॉन के रूप में उत्सर्जित होती है तथा संगत आवृत्ति उत्सर्जन स्पेक्ट्रम के रूप में अंकित की जाती है। यदि संक्रमण उच्च ऊर्जा स्तर (E_2) से निम्न ऊर्जा स्तर (E_1) पर होता है तो उत्सर्जन स्पेक्ट्रम की आवृत्ति (ν) को निम्न प्रकार से दर्शा सकते हैं,

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad \dots\dots(7.3)$$

उदाहरण के लिए N_2 अणु के उत्सर्जन स्पेक्ट्रम का एक भाग चित्र 7.4 में दिया गया है। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रा की विभिन्न सीरीजों के विषय में हम इकाई 1 में चर्चा कर चुके हैं, वे परमाणु उत्सर्जन स्पेक्ट्रा के उदाहरण हैं।

(ii) अवशोषण स्पेक्ट्रा

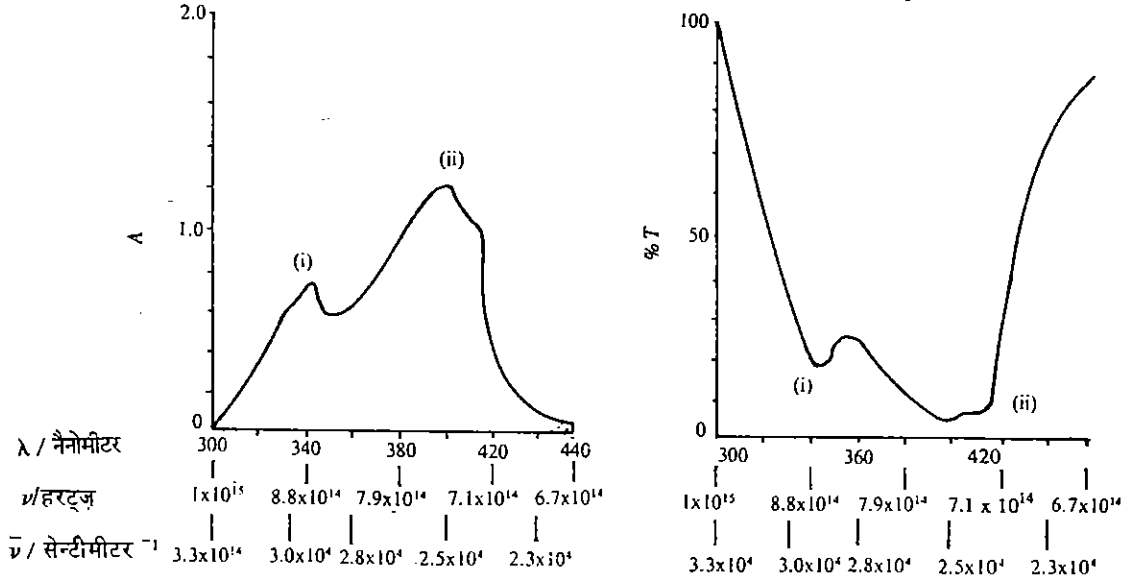
जब किसी पदार्थ का विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों द्वारा किरणन करते हैं, तो आपतित फोटॉन की ऊर्जा अणुओं को स्थानांतरित हो सकती है तथा वे निम्नतम अवस्था (ground state), से उत्तेजित अवस्था (excited state) में जा सकते हैं। इस विधि को अवशोषण कहते हैं और परिणामी स्पेक्ट्रम को अवशोषण स्पेक्ट्रम कहते हैं। ऊर्जा का अवशोषण तभी संभव है, जब कि उत्तेजित अवस्था तथा निम्नतम अवस्था की ऊर्जाओं का अंतर आपतित विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों से बिल्कुल समेल रखता हो। अवशोषण स्पेक्ट्रा की आवृत्ति भी समीकरण 7.3 से दी जाती है।

उत्सर्जन तथा अवशोषण स्पेक्ट्रा में यह अंतर है कि उत्सर्जन स्पेक्ट्रम में अणु उच्च ऊर्जा स्तर से निम्न ऊर्जा स्तर में प्रवेश करता है, इसके विपरीत अवशोषण में अणु निम्न ऊर्जा स्तर से उच्च ऊर्जा स्तर में जाता है। अणु द्वारा अवशोषित ऊर्जा ΔE , उसके एक या अनेक ऊर्जा स्तरों, जैसे घूर्णन, कंपन तथा इलेक्ट्रॉनिक स्तरों, में परिवर्तन ला सकती है।

द्रव्य की संरचना-II

अवचूषणॉक तथा प्रतिशत प्रेषणॉक के संबंध को निम्न प्रकार से अभिव्यक्त कर सकते हैं : $A = \text{लॉग} \left(\frac{100}{\%T} \right)$
 $= 2 - \text{लॉग} (\%T)$

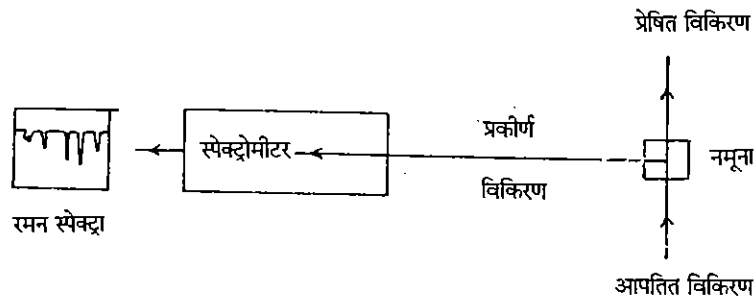
अवशोषण स्पेक्ट्रम में देखा जा सकता है कि अणु विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों की केवल कुछ तरंग दैर्घ्यों (या आवृत्तियों या तरंग संख्याओं) पर अवशोषण करता है जबकि शेष विकिरण प्रेषित (transmitted) हो जाते हैं। अवशोषण स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए हम अवचूषणॉक (absorbance), A , या प्रतिशत प्रेषणॉक (transmitted), $\%T$, तथा तरंग दैर्घ्य या आवृत्ति या तरंग संख्या के बीच प्लॉट खींचते हैं। अवचूषणॉक (A) तथा तरंग दैर्घ्य या आवृत्ति या तरंग संख्या के बीच प्लॉट उदाहरणार्थ चित्र 7.6 (क) में दिया गया है। इस चित्र में आप देख सकते हैं कि, बिंदु (i) तथा (ii) के अनुरूप दो उच्चिष्ठ (maxima) हैं जो कि गहन अवशोषणों को तरंग दैर्घ्य, आवृत्ति या तरंग संख्या के अनुरूप (corresponding) निर्दिष्ट करते हैं। अवशोषण को यदि प्रतिशत प्रेषणॉक ($\%T$) के रूप में निरूपित कर, तरंग दैर्घ्य या आवृत्ति या तरंग संख्या के साथ उसका आरेख खींचे तो वह चित्र 7.6 (ख) की भाँति लगेगा। चित्र 7.6 (क) के उच्चिष्ठ के तुल्य, चित्र 7.6 (ख) में अल्पस्थ हैं। इकाई 8 में हम अवचूषणॉक तथा प्रेषणॉक के विषय में विस्तृत रूप से चर्चा करेंगे।



चित्र 7.6 : अवशोषण स्पेक्ट्रा के आंकड़ों का प्रस्तुतीकरण।

(iii) रमन स्पेक्ट्रा

उपर्युक्त दो स्पेक्ट्रा के अतिरिक्त एक और प्रकार का स्पेक्ट्रा भी प्रेषित होता है। जब किसी पदार्थ को विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों द्वारा किरणित करते हैं तो कुछ विकिरण प्रकीर्ण हो सकते हैं जैसा कि चित्र 7.7 में दिखाया गया है।



चित्र 7.7 : रमन स्पेक्ट्रा का उद्गम प्रकीर्ण प्रकाश में।

लेसर एक ऐसी युक्ति है जो एकवर्णी संबद्ध प्रकाश (monochromatic coherent light) के गहन किरण पुंज को उत्पन्न करती है। लेसर अधिक दृढ़ी तप करने के बाद भी प्रकाश की एक संकुचित पुंज ही रहता है। लेसर शब्द का अर्थ है विकिरण का उद्दीपित उत्सर्जन द्वारा प्रकाश प्रवर्धन (light amplification by the stimulated emission and radiation)।

प्रकीर्ण विकिरण में आपतित विकिरण की तुलना में कुछ अधिक तथा कुछ कम आवृत्ति की रेखाएँ होती हैं। इसका कारण आपतित विकिरणों द्वारा अणु को उत्तेजित करने में ऊर्जा का ह्रास या फिर विकल्पतः (alternatively) उसका उत्तेजित अणु से ऊर्जा को ले सकना है। इन प्रकीर्ण विकिरण से प्राप्त स्पेक्ट्रम को रमन स्पेक्ट्रम कहते हैं। कम आवृत्ति वाली रेखाओं को स्टोक (Stokes) रेखाएँ, तथा अधिक आवृत्ति वाली रेखाओं को प्रति स्टोक (anti-stokes) रेखाएँ कहते हैं। रमन स्पेक्ट्रा को प्रायोगिक विधि से प्राप्त करना जरा भिन्न होता है, इसका कारण रेखाओं की अधिक क्षीणता है। लेकिन आपतित विकिरण के लिए लेसर के उपयोग से इस विधि को काफी सरल बना दिया है, जिसका विस्तृत अनुप्रयोग हो सकता है।

अणु संरचनाओं को और अधिक स्पष्ट करने के लिए अवशोषण स्पेक्ट्रा का व्यापक अध्ययन किया गया है। इस इकाई तथा अगली इकाई में हम अपना ध्यान केवल अवशोषण स्पेक्ट्रमिकी पर ही केंद्रित रखेंगे। अणु

स्पेक्ट्रा, परमाणु स्पेक्ट्रा की अपेक्षा अधिक जटिल है, यह विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के विस्तृत क्षेत्र में परिसर करते हैं तथा इनकी व्याख्या करना अत्यन्त जटिल कठिन होता है। हम अवशोषित विकिरणों के आधार पर अवशोषण स्पेक्ट्रा को विभिन्न प्रकारों में विभाजित कर सकते हैं। इस तथा आगली इकाई में हम नीचे दिए गए तीन प्रकार के अणु अवशोषण स्पेक्ट्रा के विषय में चर्चा करेंगे।

सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रा (Microwave Spectra) : विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के क्षेत्र (3×10^{10} से 3×10^{12} हर्ट्ज़ या 1 से 100 सेन्टीमीटर⁻¹) 0.01 से 1 किलोजूल मोल⁻¹ क्रम के घूर्णन स्तरों में होने वाले ऊर्जा परिवर्तनों से संबद्ध है। सूक्ष्म तरंग विकिरण कंपन तथा इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों को प्रभावित नहीं करते हैं। ये केवल घूर्णन ऊर्जा स्तरों में परिवर्तन करते हैं, अतः इसके परिणाम स्वरूप उत्पन्न अणु स्पेक्ट्रा को घूर्णन स्पेक्ट्रा कहा जाता है। घूर्णन स्पेक्ट्रा के नियम एवं उससे मिलने वाली सूचना को भाग 7.6 से 7.8 तक में विस्तार से विचार किया जायेगा।

अवरक्त स्पेक्ट्रा (Infrared Spectra) : विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के अवरक्त क्षेत्र (3×10^{12} से 3×10^{14} हर्ट्ज़ या 100 सेन्टीमीटर⁻¹ से 10 सेन्टीमीटर⁻¹) के विकिरण अणुओं की कंपन ऊर्जाओं में परिवर्तन करते हैं। आणविक कंपन के लिए आवश्यक, ऊर्जा परिवर्तन 1 से 100 किलोजूल मोल⁻¹ के क्रम का होता है। कंपन ऊर्जाओं के परिवर्तनों के साथ-साथ घूर्णन ऊर्जाओं में भी संक्रमण होते हैं। अतः कंपन स्पेक्ट्रम में प्रत्येक रेखा की संगत घूर्णन सूक्ष्म संरचनाएं के साथ होती है। स्पष्टतः ऐसे स्पेक्ट्रम को कंपन-घूर्णन स्पेक्ट्रम कहते हैं। अगर घूर्णन सूक्ष्म संरचनाएं स्पेक्ट्रम में स्पष्ट न हो, तब अवशोषण स्पेक्ट्रम को कंपन स्पेक्ट्रम कहते हैं।

पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा (Ultraviolet and Visible Spectra) : विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्रों (3×10^{14} से 3×10^{16} हर्ट्ज़ या 1000 से 10 नैनोमीटर) के विकिरणों के अवशोषण फलस्वरूप अणु में इलेक्ट्रॉनिक संरचना में परिवर्तन होता है। इस क्षेत्र में होने वाले ऊर्जा परिवर्तन 100 से 10^4 किलोजूल मोल⁻¹ के क्रम के होते हैं। इस प्रकार के अवशोषण स्पेक्ट्रा को इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा भी कहते हैं। इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों के साथ कंपन तथा घूर्णन संक्रमण भी होते हैं और ये संक्रमण विस्तृत बैंड (broad band) अवशोषण स्पेक्ट्रा के रूप में प्रत्यक्ष होते हैं। व्यावहारिक रूप में, $200 - 800$ नैनोमीटर का क्षेत्र, साधारणतयः रसायनज्ञ इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा को प्रेक्षित करने में प्रयोग करते हैं। तालिका 7.2 में हम अवशोषण स्पेक्ट्रा के प्रकारों तथा उनसे प्राप्त होने वाली सूचनाओं का संक्षिप्त व्यौरा दे रहे हैं।

तालिका 7.2 : अवशोषण स्पेक्ट्रा के प्रकार एवं उनसे प्राप्त होने वाली सूचनाएं

अवशोषित विकिरण	अणु पर उसका प्रभाव	प्राप्त सूचना
<p>सूक्ष्म तरंग</p> <p>$\nu = 3 \times 10^{10} - 3 \times 10^{12}$ हर्ट्ज़</p> <p>$\bar{\nu} = 1 - 100$ सेन्टीमीटर⁻¹</p> <p>$\lambda = 1 - 0.01$ सेन्टीमीटर</p> <p>$E = 0.01 - 1$ किलोजूल मोल⁻¹</p>	<p>अणु के घूर्णन ऊर्जा स्तरों में परिवर्तन</p>	<p>आबंध लंबाई, आबंधक कोण, आदि का परिकलन</p>
<p>अवरक्त</p> <p>$\nu = 3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$ हर्ट्ज़</p> <p>$\bar{\nu} = 100 - 10^4$ सेन्टीमीटर⁻¹</p> <p>$\lambda = 0.01$ सेन्टीमीटर - 1000 नैनोमीटर</p> <p>$E = 1 - 100$ किलोजूल मोल⁻¹</p>	<p>अणु के कंपन तथा घूर्णन ऊर्जा स्तरों में परिवर्तन</p>	<p>योगिकों में अभिलक्षकीय ग्रुपों की पहचान, बल स्थिरांक, आबंध लंबाई, आबंधक कोण, आदि का परिकलन और मात्रात्मक विश्लेषण में</p>
<p>पराबैंगनी तथा दृश्य</p> <p>$\nu = 3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$ हर्ट्ज़</p> <p>$\bar{\nu} = 10^4 - 10^6$ सेन्टीमीटर⁻¹</p> <p>$\lambda = 1000 - 10$ नैनोमीटर</p> <p>$E = 100 - 10^4$ किलोजूल मोल⁻¹</p>	<p>अणु के अंदर इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर में परिवर्तन। कंपनक, तथा घूर्णन संक्रमण भी होते हैं, पर उनका ठोस तथा द्रव अवस्था में वियोजन संभव नहीं।</p>	<p>मात्रात्मक तथा गुणात्मक विश्लेषण में</p>

उपर्युक्त चर्चा पर आधारित निम्न बोध प्रश्नों को हल करें।

बोध प्रश्न 2

एक गैसीय अणु को जब निम्नलिखित विकिरणों में रखते हैं तो, किस प्रकार का ऊर्जा परिवर्तन होगा है। अपना उत्तर दी हुई जगह में लिखें।

- (क) अवरक्त
- (ख) पराबैंगनी
- (ग) सूक्ष्मतरंग
- (घ) दृश्य

7.4 स्पेक्ट्रमी रेखाओं या बैंडों की तीव्रता

पिछले भाग में हमने स्पेक्ट्रम में स्पेक्ट्रमी रेखाओं के उद्गम की चर्चा की है। अब इस भाग में हम अपना ध्यान उन कारणों पर केन्द्रित करेंगे जो स्पेक्ट्रमी रेखाओं की संख्या तथा उनकी तीव्रता के लिए उत्तरदायी है।

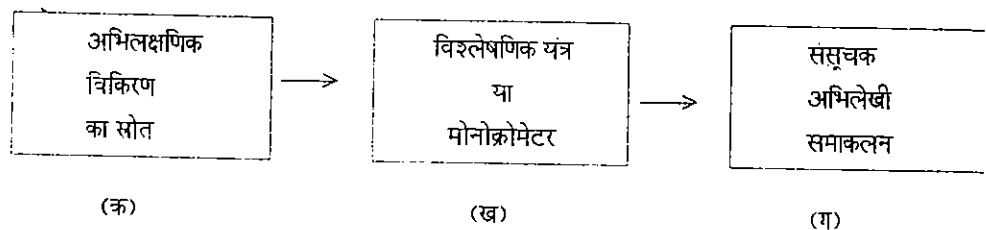
किसी स्पेक्ट्रम में प्रकट होने वाली रेखाओं या बैंडों की संख्या तथा उनकी तीव्रता ऊर्जा स्तरों की समष्टि (population) तथा क्वांटित यंत्रिक वरण नियम (selection rule) द्वारा निर्धारित होती है।

प्रत्येक ऊर्जा स्तर पर प्रस्तुत अणुओं की संख्या को उस ऊर्जा स्तर की समष्टि कहते हैं। किसी विशेष स्तर पर अणुओं की एक बड़ी संख्या इस बात को इंगित (indicate) करती है कि अणुओं की एक बड़ी संख्या का विशिष्ट (particular) संक्रमण हो सकता है जिससे एक तीव्र अवशोषण बैंड का जन्म होता है।

क्वांटित यंत्रिक वरण नियम यह निश्चित करने में सहायक होता है कि विशेष संक्रमण की अनुमति है या नहीं अणु, जो वरण नियम द्वारा अनुमत संक्रमण से गुजर रहा है एक तीव्र अवशोषण रेखा या बैंड को जन्म देता है। जिन संक्रमण की वरण नियम अनुमति नहीं देता हैं उन्हें वर्जित संक्रमण कहते हैं तथा ये क्षीण अवशोषण आकारों को उत्पन्न करते हैं। हम अपने आण्विक स्पेक्ट्रामिकी के अध्ययन में, स्पेक्ट्रल संक्रमण की तीव्रता पैटर्न के विस्तृत विवेचन में नहीं जायेंगे बल्कि इसकी जगह हम भिन्न प्रकार के स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोगों पर अधिक ध्यान देंगे। सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रम के विस्तृत विवरण से पूर्व हम अवशोषण स्पेक्ट्रोमीटर के कुछ लक्षणों के विषय में जानकारी प्राप्त करेंगे।

7.5 अवशोषण स्पेक्ट्रोमीटर के सामान्य लक्षण

अब हम उन यंत्रों का अध्ययन करेंगे जिनसे अणु स्पेक्ट्रा प्राप्त करते हैं। अणु स्पेक्ट्रा को अंकित करने वाले यंत्र को स्पेक्ट्रोमीटर कहते हैं। यंत्र का डिजाइन परीक्षण हेतु स्पेक्ट्रल क्षेत्र के अनुसार परिवर्तित होता है, हालाँकि सारे स्पेक्ट्रोमीटरों के मूल लक्षण समान होते हैं। चित्र 7.8 में स्पेक्ट्रोमीटर का एक व्यापक व्यवस्थात्मक निरूपण (generalised schematic representation) दिखाया गया है।



चित्र 7.8 : स्पेक्ट्रोमीटर का व्यवस्थात्मक आरेख।

अवशोषण स्पेक्ट्रोमीटर के अनिवार्य लक्षण बहुत साधारण हैं। इसमें एक उचित स्रोत, विकिरण के विश्लेषण के लिए एक पद्धति या मोनोक्रोमेटर तथा अवशोषित विकिरणों की उग्रता मापने का एक उचित संसूचक (detector) होता है। तकनीक के अनुरूप, नमूने (sample) को (क) तथा (ख) या (ख) तथा (ग) के मध्य स्थित करते हैं। इन फीचरों को तालिका 7.3 में भिन्न स्पेक्ट्रल प्रकारों के लिए संक्षिप्त में दिया गया है।

अतिम अवशोषण स्पेक्ट्रम या तो वीडियो स्क्रीन पर प्रदर्शित करते हैं या प्रायः चार्ट पेपर पर अंकित करते हैं। इस प्रकार हम यह नाप सकते हैं कि कौन सा पदार्थ, प्रत्येक तरंग दैर्घ्य या आवृत्ति या तरंग सख्या पर विकिरणों का किस सीमा तक अवशोषण करता है।

तालिका 7.3; अवशोषण स्पेक्ट्रोमीटर के सामान्य लक्षण

	पारवैगनी	दृश्य	अवरक्त	सूक्ष्मतरंग
स्रोत (क)	हाइड्रोजन विसर्जन लैम्प	टंगस्टन तंतु-लैम्प	दुर्लभ मृदु ऑक्साइड की वद्युत् उष्मित छड़ी	क्लाइस्ट्रॉन वाल्व
विश्लेषण पद्धति (ख)	विशिष्ट तरंग लंबाई के चुनाव के लिए दर्पण तथा घूर्णी ग्रेटिंग पद्धति		दर्पण तथा घूर्णी ग्रेटिंग पद्धति	इलेक्ट्रॉनिकतः द्वारा परिवर्तित आवृत्ति
नमूना (sample)	साधारणतः तंतु घोल, लेकिन गैस का प्रयोग भी कर सकते हैं		गैस द्रव, तंतु घोल ठोस के साथ पिसा तथा डिस्क में संपीडित	गैस या वाष्प
संसूचक (ग)	फोटोचित्रण युक्त या प्रकाश इलेक्ट्रॉनी	अधिक सामान्यतः संवर्धन नलिका	उष्मा संवेदक या प्रकाश चालकना साधन	रेडियो आवृत्ति के लिए क्रिस्टली संसूचक

उच्च आवृत्ति रेडियो वाल्व को क्लाइस्ट्रॉन वाल्व कहते हैं जिसके घुमाने से आवृत्ति के सीमित क्षेत्र में एकवर्णी विकिरण निकल सकती है।

चौदह तत्वों Ce से Lu में को दुर्लभ मृदा तत्व कहते हैं

इस पृष्ठ भूमि के साथ अब हम इकाई में सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रा का अध्ययन करेंगे। हम अवरक्त, दृश्य तथा पारवैगनी स्पेक्ट्रा का अध्ययन आगली इकाई में करेंगे।

7.6 सूक्ष्म तरंग अवशोषण हेतु आवश्यकता

हम पहले ही बता चुके हैं कि विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के सूक्ष्म तरंग क्षेत्र के अवशोषण से, अवशोषी अणु का संक्रमण एक घूर्णन स्तर से दूसरे स्तर में हो सकता है। अतः सूक्ष्मतरंग स्पेक्ट्रा को घूर्णन स्पेक्ट्रा भी कहते हैं। अणु द्वारा घूर्णन स्पेक्ट्रा प्रस्तुत करने की शर्त है कि उसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए। जब स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण वाला अणु घूमता है तो विद्युत् क्षेत्र उत्पन्न होता है, जो कि सूक्ष्म तरंग विकिरण के विद्युत् घटक के साथ पारस्परिक क्रिया कर सकता है। इस पारस्परिक क्रिया के दौरान ऊर्जा का अवशोषण या उत्सर्जन हो सकता है और तब अणु घूर्णन स्पेक्ट्रम को जन्म दे सकता है। यदि अणु में स्थायी द्विध्रुव न हो तो पारस्परिक क्रिया प्रमुख (prominent) नहीं होती और तब ऐसे अणुओं को "सूक्ष्म तरंग निष्क्रिय" कहते हैं। उदाहरणार्थ, सूक्ष्म तरंग निष्क्रिय अणु H_2 , Cl_2 , आदि हैं। दूसरी ओर अणु जैसे HCl , CH_3Cl , हैं, जिनमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होता है और वे "सूक्ष्म तरंग सक्रिय" होते हैं।

बिना द्विध्रुव आघूर्ण वाले अणुओं के भी घूर्णन स्पेक्ट्रा हो सकते हैं, हालाँकि वे बहुत बंधनपूर्ण होते हैं। इस इकाई में हम केवल स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण वाले अणुओं के स्पेक्ट्रा के विषय में ही चर्चा करेंगे।

अब हम देखेंगे कि किस प्रकार सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रम का प्रयोग आबंध लंबाई के विषय में सूचना प्राप्त करने में सहायक होता है। इसके पूर्व निम्न बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित में से कौन से अणु सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में अवशोषण कर सकते हैं। दी हुई जगह में हाँ या ना में उत्तर दीजिए।

- (क) CO (घ) Cl_2
- (ख) SO_2 (ङ) HCl
- (ग) N_2

7.7 घूर्णन स्पेक्ट्रा का सिद्धांत

हम पहले ही बता चुके हैं कि दूसरी अणु ऊर्जाओं की भाँति, घूर्णन ऊर्जा भी क्वांटित होती है। श्रोडिन्गर समीकरण को हल करके किसी भी अणु के लिए अनुमत ऊर्जा मानों (ऊर्जा स्तरों) को परिकलित कर सकते हैं। सरल अणुओं के लिए संबद्ध व्युत्पत्ति कुछ आसान है पर बड़ी पद्धति (large system) के लिए यह अधिक जटिल है और इसमें कुछ सन्निकटनों (approximation) की आवश्यकता होती है। हम निशपीडन जैसे

समीकरण 7.4 की जटिल व्युत्पत्ति के विषय में चिन्तित नहीं है, वरन् हम उसे सरल प्रकरणों जैसे विषयनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु पर ही प्रयोग करना चाहते हैं। इस प्रकार की प्रणाली के लिए घूर्णन ऊर्जा स्तरों, जिन्हें श्रोडिन्गर समीकरण का हल करने के बाद प्राप्त किया गया है, इस समीकरण द्वारा दिखाया गया है

$$E_{rot} \text{ का मात्रक} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \text{ का} \quad E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \dots\dots(7.4)$$

मात्रक = जूल सेकेन्ड²/किलोग्राम मीटर²
ध्यान दें J (निर्यक्त अक्षर) घूर्णन क्वांटम संख्या है जबकि J (रोमन) उर्जा के मात्रक, जूल को प्रदर्शित करता है।
घूर्णन क्वांटम संख्या J केवल एक संख्या है, बिना किसी मात्रक के।

यहाँ h = प्लांक स्थिरांक है $(6.626 \times 10^{-34}$ जूल सेकेन्ड)
 I = जड़त्व आघूर्ण (किलोग्राम मीटर²), तथा
 J = घूर्णन क्वांटम संख्या, जिसके मान 0, 1, 2, 3 आदि हैं, यह विमाहीन (dimensionless) होती है।

अतः E_{rot} का मात्रक

$$= \frac{\text{जूल}^2 \text{ सेकेन्ड}^2}{\text{कि.ग्रा.मी.}^2}$$

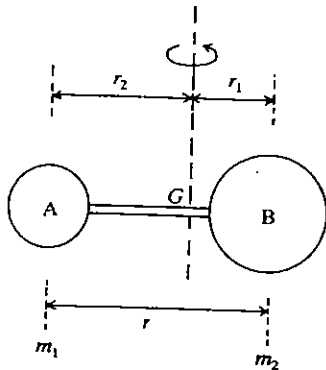
$$= \frac{\text{जूल} \cdot \text{जूल सेकेन्ड}^2}{\text{कि.ग्रा.मी.}^2}$$

$$= \frac{\text{जूल} \cdot \text{कि.ग्रा.मी.}^{-2} \text{सेकेन्ड}^{-2} \text{सेकेन्ड}^2}{\text{कि.ग्रा.मी.}^2}$$

$$= \text{जूल}$$

∴ (1 जूल = कि.ग्रा.मी.²(सेकेन्ड⁻²))

सरल यंत्र विज्ञान के अनुप्रयोग से हम जड़त्व आघूर्ण की परिभाषा कर सकते हैं। माना कि एक द्विपरमाणुक अणु AB, जिसमें A तथा B परमाणुओं का द्रव्यमान क्रमशः m_1 तथा m_2 है। दो परमाणु एक लंबाई r के दृढ़ आवंध से बंधे हैं। परमाणु A तथा B की, अणु के गुरुत्वाकर्षण केन्द्र G से दूरी क्रमशः r_1 तथा r_2 हैं और अणु इस केन्द्र के चारों ओर उल्टा हुआ घूर्णन करता है, जैसा चित्र 7.9 में दिखाया गया है।



चित्र 7.9 : द्विपरमाणुक अणु की घूर्णन गति का सामान्य मॉडल।

यह स्पष्ट है कि आवंध लंबाई r , r_1 तथा r_2 के योग के बराबर होनी चाहिए। अर्थात्

$$r = r_1 + r_2 \quad \dots\dots(7.5)$$

इस स्थिति में घूर्णन अक्ष के चारों ओर, जड़त्व आघूर्ण की परिभाषा निम्न प्रकार से दी जा सकती है।

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad \dots\dots(7.6)$$

चूँकि G गुरुत्वाकर्षण केन्द्र है अतः आघूर्ण $m_1 r_1$ तथा $m_2 r_2$ एक दूसरे के बराबर होने चाहिए, यानि,

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \dots\dots(7.7)$$

इस समीकरण को पुनर्व्यवस्थित करने पर,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{m_2}{m_1}$$

समानुपात के अभिलक्षण को प्रयोग कर हम लिख सकते हैं,

$$\frac{r_1}{(r_1 + r_2)} = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)}$$

यानि, $r_1 = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} (r_1 + r_2) = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) r \quad \dots\dots(7.8)$

इसी भाँति समीकरण 7.7 को पुनर्व्यवस्थित करने से,

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{m_1}{m_2}$$

मिलता है और इससे हमें निम्न समीकरण प्राप्त होता है,

$$\frac{r_2}{(r_1 + r_2)} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

$$\text{यानि, } r_2 = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} (r_1 + r_2) = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) r \quad \dots\dots(7.9)$$

समीकरण 7.8 तथा 7.9 को समीकरण 7.6 में प्रतिस्थापित करने पर हमें निम्न समीकरण प्राप्त होता है,

$$I = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 r^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 r^2 \quad \dots\dots(7.10)$$

इसे पुनर्व्यवस्थ करने पर,

$$\begin{aligned} I &= \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 (m_1 + m_2) \\ &= \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 \\ \text{or } I &= \mu r^2 \quad \dots\dots(7.11) \end{aligned}$$

यहाँ μ द्विपरमाणुक अणु का समानीत द्रव्यमान है और इसका मान $\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$ है। समानीत द्रव्यमान का मात्रक किलोग्राम है। समीकरण 7.11 परमाणु द्रव्यमान तथा आबंध लंबाई द्वारा जड़त्व आघूर्ण को परिभाषित करता है।

अब समीकरण 7.4 को पुनः निरूपित करते हैं जो कि स्वीकार्य ऊर्जा को जूल में अभिव्यक्त करता है, हालांकि हम सामान्यतः घूर्णन ऊर्जाओं को तरंग संख्या से वर्णित करते हैं। चूंकि $E = hc\bar{\nu}$, अतः समीकरण 7.4 को हम निम्न प्रकार से लिख सकते हैं,

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{h^2}{8\pi^2 I hc} J(J+1) \\ &= \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) \quad \dots(7.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\nu} \text{ का मात्रक} &= \frac{h}{8\pi^2 I} (J+1) \text{ के मात्रक} \\ &= \frac{\text{जूल सेकेन्ड}}{\text{कि.ग्रा.मी.}^2 \text{मीटर सेकेन्ड}^{-1}} \\ &= \frac{\text{कि.ग्रा.मी.}^2 \text{सेकेन्ड}^{-2} \text{सेकेन्ड}}{\text{कि.ग्रा.मी.}^3 \text{सेकेन्ड}^{-1}} \\ &= \text{मीटर}^{-1} \end{aligned}$$

ध्यान रखिए कि घूर्णन क्वांटम संख्या, J की कोई मात्रक नहीं है। $\bar{\nu}$ का मात्रक =

यहाँ c प्रकाश का वेग है जिसे मीटर सेकेन्ड⁻¹ में अभिव्यक्त किया गया है और तरंग संख्या का मात्रक व्युत्क्रम मीटर या मीटर⁻¹ है।

$\frac{h}{8\pi^2 I c}$ को हम सामान्यतः B लिखते हैं। अतः समीकरण 7.12 को हम इस प्रकार अभिव्यक्त करते हैं,

$$\bar{\nu} = BJ(J+1) \quad \dots(7.13)$$

यहाँ B को घूर्णन स्थिरांक कहते हैं। इसके किताबी मान (literature value) सेन्टीमीटर⁻¹ मात्रक में होते हैं। आप सेन्टीमीटर⁻¹ को मीटर⁻¹ में बदल सकते हैं, यदि आपको उनके आपसी संबंधों का ज्ञान हो,

$$1 \text{ मीटर}^{-1} = (10^2 \text{सेन्टीमीटर})^{-1} = 10^{-2} \text{सेन्टीमीटर}^{-1}$$

इस रूपांतरण की हम भाग 7.8 में व्याख्या करेंगे।

समीकरण 7.13 में J की समाकल मान (integral values) 0, 1, 2, 3, 4, 5, आदि का प्रयोग कर हम स्वीकृत घूर्णन ऊर्जा स्तरों को आकृति द्वारा दिखा सकते हैं, जैसा चित्र 7.10 में दिखाया गया है।

घूर्णन क्वांटम संख्या (J)	स्वीकृत घूर्णन ऊर्जा के मान $\bar{\nu}$ मात्रक में
5	30B
4	20B
3	12B
2	6B
1	2B
0	0

चित्र 7.10 : दृढ़ द्विपरमाणुक अणु के स्वीकृत घूर्णन ऊर्जा स्तर।

घूर्णन स्पेक्ट्रम का पूर्वानुमान लगाने के लिए घूर्णन ऊर्जा स्तरों के अंतर को समझने की आवश्यकता होती है। दो स्तरों के बीच के ऊर्जा अंतर को इस प्रकार दे सकते हैं,

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_{J'} - E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J'(J+1) - \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \dots\dots(7.14)$$

यहाँ J निम्न क्वांटम संख्या, J' = उच्च क्वांटम संख्या।

जब कोई अणु एक ऊर्जा स्तर से दूसरे ऊर्जा स्तर में जाता है तो ऊर्जा का अवशोषण या उत्सर्जन होता है। इस ऊर्जा का स्पेक्ट्रल रेखाओं के रूप में स्पेक्ट्रोमीटर द्वारा संसूचन कर लिया जाता है। चूंकि हम घूर्णन संक्रमण को तरंग संख्या में व्यक्त करने को प्राथमिकता (preference) देते हैं अतः हम समीकरण 7.14 को पुनः निम्न रूप में लिख सकते हैं :

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{J \rightarrow J'} &= \frac{\Delta E_{\text{rot}}}{hc} \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 I hc} [J'(J+1) - J(J+1)] \\ &= \frac{h}{8\pi^2 I c} [J'(J+1) - J(J+1)] \\ &= B [J'(J+1) - J(J+1)] \quad \dots\dots(7.15) \end{aligned}$$

$$(\because B = h / 8\pi^2 I c)$$

जब $J = 0$ तथा $J' = 1$ हो, तो समीकरण 7.15 निम्न तरह से लिखा जाएगा,

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} &= B [1(1+1) - 0(0+1)] \\ &= 2B \end{aligned}$$

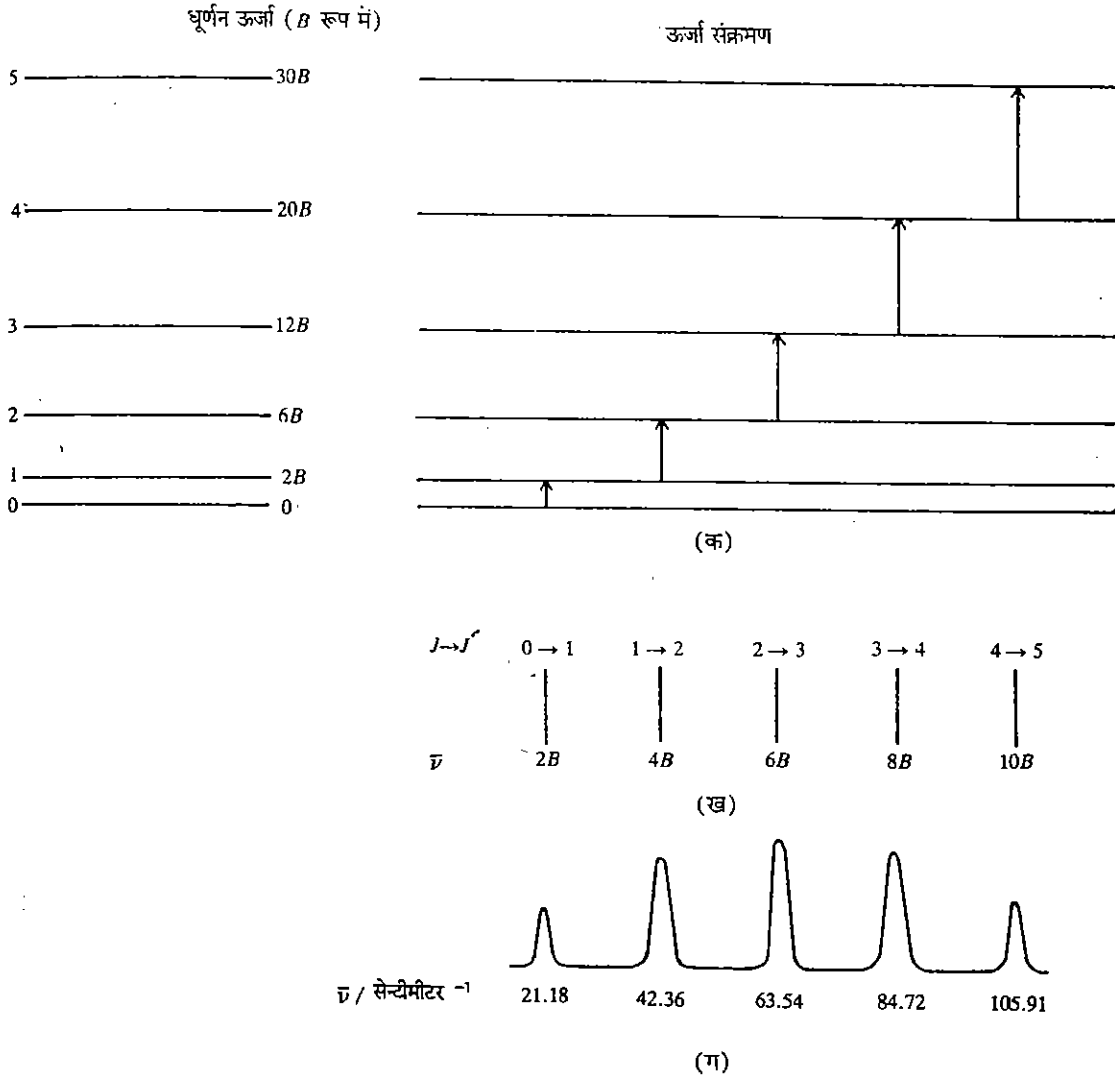
अतः $J = 0$ से $J' = 1$ के संक्रमण में अवशोषण रेखा $2B$ पर प्रकट (appear) होगी। अगर अणु $J = 1$ से $J' = 2$ स्तर पर सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में और ऊर्जा का अवशोषण करके जाए, तब तरंग संख्या इस संक्रमण के तदनु रूप दी जाएगी,

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{1 \rightarrow 2} &= B [2(2+1) - 1(1+1)] \\ &= 4B \end{aligned}$$

इसका अर्थ यह हुआ कि संक्रमण $J' = 1$ से $J' = 2$ होने पर अवशोषण रेखा पर $4B$ पर प्रकट होगी। सामान्यतः जब अणु J स्तर से $J+1$ स्तर पर जाता है तो संक्रमण के लिए तरंग संख्या निम्न होगी,

$$\begin{aligned} \nu_{J \rightarrow J+1} &= B [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= B [(J+1)(J+2-J)] \\ \nu_{J \rightarrow J+1} &= 2B (J+1) \quad \dots\dots(7.16) \end{aligned}$$

समीकरण 7.16 से यह स्पष्ट है कि घूर्णन ऊर्जा के क्रमशः बढ़ने के फलस्वरूप अवशोषण स्पेक्ट्रम बनता है, जिसमें रेखाएं $2B, 4B, 6B$, आदि पर होती हैं। स्वीकृत ऊर्जा संक्रमण, घूर्णन स्पेक्ट्रम का सामान्य पैटर्न तथा हाइड्रोजन क्लोराइड के संदर्भ में अवशोषण स्पेक्ट्रम की घूर्णन रेखाएं चित्र 7.11 में दिखाई गई हैं।



चित्र 7.11 : घूर्णन स्पेक्ट्रम : (क) स्वीकृत घूर्णन संक्रमण; (ख) अवशोषण स्पेक्ट्रम में घूर्णन रेखाएँ ; (ग) हाइड्रोजन क्लोराइड का घूर्णन स्पेक्ट्रम ।

ध्यान दीजिए कि निकटवर्ती रेखाओं के बीच स्थिर अंतर (constant difference) है। जिसे हम घूर्णन अंतराल कहते हैं। $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ अणु के स्पेक्ट्रम में घूर्णन अंतराल 2118 मीटर^{-1} या $21.18 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$ होता है। यहाँ यह धारणा है कि अणु दृढ़ है। इस प्रकार की पद्धति को घूर्णन रोटेटर भी कहते हैं।

घूर्णन स्पेक्ट्रा के वरण नियम (selection rule)

उपर्युक्त चर्चा में हमने कुछ संक्रमणों जैसे $J = 0 \rightarrow J' = 2$, आदि पर विचार नहीं किया है। हमने आसन्न प्रतिवेशी ऊर्जा स्तरों (immediate neighbouring energy level) के बीच संक्रमण पर ही विचार किया है। क्वांटम यंत्रिकी द्वारा यह दिखाया जा सकता है कि केवल वे ही संक्रमण जिनमें J के मान में केवल एक इकाई परिवर्तन होता है, संभव है, बाकी सारे संक्रमण स्पेक्ट्रमिकियतः द्वारा वर्जित है। इस तरह के परिणाम को वरण नियम कहते हैं। अतः दृढ़ द्विपरमाणु रोटेटर के लिए वरण नियम है,

$$\Delta J = \pm 1$$

अवशोषण स्पेक्ट्रा के लिए $\Delta J = +1$ है, इसी भाँति उत्सर्जन के लिए $\Delta J = -1$ यानि अवशोषण के लिए स्वीकृत संक्रमण $J \rightarrow J + 1$ है।

अभी तक हमने सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रम के सिद्धांत की ही चर्चा की है। अगले भाग में हम, HCl अणु को उदाहरण रूप में लेते हुए घूर्णन स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोगों के विषय में चर्चा करेंगे।

7.8 HCl अणु का घूर्णन स्पेक्ट्रा

चित्र 7.11 में HCl अणु का घूर्णन स्पेक्ट्रा दिखाया गया है। अब हम समीकरण 7.16 तथा इस स्पेक्ट्रम की सहायता से घूर्णन स्थिरांक, जड़त्व आघूर्ण तथा अणु की आबंध लंबाई का परिकलन करेंगे।

$J=0$ से $J'=1$ के संगत प्रथम रेखा, HCl के घूर्णन स्पेक्ट्रम में 21.18 सेन्टीमीटर⁻¹ पर दृष्टिगत होती है। अतः समीकरण 7.16 से,

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 21.18 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1} = 2B \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$$

$$\text{या } B = 10.59 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$$

चूंकि B का किताबी मान (literature value) सेन्टीमीटर⁻¹ होता है, जबकि सब जगह हम SI मात्रक का प्रयोग करते हैं। अतः B को भी मीटर⁻¹ मात्रक में परिवर्तित करना ही अच्छा रहेगा।

$$B = 1059 \text{ मीटर}^{-1} \quad (\because 1 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1} = 10^2 \text{ मीटर}^{-1})$$

$$\text{जबकि, } B = \frac{h}{8\pi^2 I c} \quad \text{अतः, } I = \frac{h}{8\pi^2 B c}$$

h, π, B तथा c के मानों को प्रतिस्थापित करने पर,

$$\begin{aligned} I_{\text{HCl}} &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ (जूल सेकेन्ड)}}{8 \times 3.142^2 \times 1059 \text{ (मीटर}^{-1}) \times 2.998 \times 10^8 \text{ (मीटर सेकेन्ड}^{-1})} \\ &= 2.646 \times 10^{-47} \text{ किलोग्राम मीटर}^2 \end{aligned}$$

अब चूंकि HCl का जड़त्व आघूर्ण ज्ञात है, अतः हम इसकी आबंध लंबाई को निम्न प्रकार से परिकलित कर सकते हैं,

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

$$m_1 = \text{H परमाणु का द्रव्यमान} = \frac{1.008 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ किलोग्राम}$$

$$m_2 = \text{Cl परमाणु का द्रव्यमान} = \frac{35.45 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ किलोग्राम}$$

अतः समानीत द्रव्यमान,

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} = \frac{1.008 \text{ (किलोग्राम)} \times 35.45 \text{ (किलोग्राम)} \times 10^{-3}}{(1.008 + 35.45) \text{ (किलोग्राम)} \times 6.022 \times 10^{23}} \\ &= 1.627 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{\frac{I}{\mu}} \\ &= \sqrt{\frac{2.646 \times 10^{-47} \text{ (किलोग्राम मीटर}^2)}{1.627 \times 10^{-27} \text{ (किलोग्राम)}}} \\ &= 127 \text{ पीकोमीटर} \end{aligned}$$

उपरोक्त चर्चा से यह भंती प्रकार से समझ में आ सकता है कि घूर्णन स्पेक्ट्रा का प्रयोग सामान्य अणु पैरामीटरों जैसे जड़त्व आघूर्ण, आबंध लंबाई आदि के परिकलन में किया जा सकता है। इसके अतिरिक्त हम आणविक सममिति (symmetry) तथा आबंध कोण के विषय में भी सूचना प्राप्त कर सकते हैं।

इस चर्चा के पश्चात् अपने अर्जित ज्ञान की परीक्षा इस बोध प्रश्न को हल करके करें।

बोध प्रश्न 4

$^1\text{H}^{19}\text{F}$ के घूर्णन स्पेक्ट्रम में निम्नतम तरंग संख्या अवशोषण रेखा 41.11 सेन्टीमीटर⁻¹ पर है। निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर लिखें,

- HF के घूर्णन स्पेक्ट्रम में अवशोषण आवृत्ति का निम्नतम मान क्या है ?
- इस संक्रमण में कौन से दो ऊर्जा स्तर सम्मिलित हैं ?
- HF के लिए घूर्णन स्थिरांक (B) का मान क्या है ?
- HF अणु के लिए जड़त्व आघूर्ण का परिकलन करें।
- HF अणु की आबंध लंबाई का परिकलन करें।

7.9 सारांश

इस इकाई में हमने आण्विक स्पेक्ट्रमिकी के नियमों का संक्षेप में तथा घूर्णन स्पेक्ट्रा को विशेष संदर्भ सहित वर्णन किया है। अब तक हमने जो पढ़ा है उसका संक्षेपण नीचे दे रहे हैं,

- अणुओं में विभिन्न प्रकार की क्वांटित ऊर्जा होती है, जैसे घूर्णन, कंपन एवं इलेक्ट्रॉनिक।
- अणु स्पेक्ट्रा, परमाणु स्पेक्ट्रा की अपेक्षा अधिक जटिल होते हैं, अणु स्पेक्ट्रा को, उनके प्राप्त करने की विधि के आधार पर हम तीन प्रकार में वर्गीकृत कर सकते हैं जैसे उत्सर्जन स्पेक्ट्रा, अवशोषण स्पेक्ट्रा तथा रमन स्पेक्ट्रा।
- भिन्न अवशोषण स्पेक्ट्रा के लिए विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण के भिन्न क्षेत्रों का प्रयोग करते हैं।
- अणु के घूर्णन स्पेक्ट्रा प्रदर्शन की शर्त यह है कि उसके पास स्थायी जड़त्व आघूर्ण होना चाहिए।
- द्विपरमाणुक अणु का घूर्णन स्पेक्ट्रम, समान दूरी पर स्थित रेखाओं जिनकी तरंग संख्या 2B, 4B, 6B आदि है, की एक श्रृंखला है। घूर्णन रेखाओं की तरंग संख्या का प्रयोग आबंध लंबाई के यथार्थ मान की जानकारी प्राप्त करने में हो सकता है।

7.10 अंत में कुछ प्रश्न

- 800 नैनोमीटर तरंग लंबाई वाले दृश्य विकिरणों के लिए ΔE , ν तथा ν का परिकलन करें।
- CO विद्युत्-चुम्बकीय विकिरणों का लगभग 6.4×10^{13} हर्ट्ज़ पर अवशोषण करती है।
 - यह आवृत्ति विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के किस क्षेत्र में स्थित होती है ?
 - किस प्रकार की अणु ऊर्जा से प्रभावित होने की संभावना है ?
- सूक्ष्म तरंगी अवशोषण स्पेक्ट्रा के लिए वरण नियम क्या है ?
- निम्न तालिका को पूर्ण कीजिए :

घूर्णन क्वांटम संख्या	ऊर्जा स्तर	ऊर्जा संक्रमण
0
1
2
3
4
5

- $^1\text{H}^{80}\text{Br}$ अणु की आबंध लंबाई 141 पीकोमीटर है। निम्नलिखित घूर्णन संक्रमणों के लिए तरंग संख्या की गणना सेन्टीमीटर⁻¹ में कीजिए :

(ड) HF अणु की आबंध लंबाई का परिकलन करने के लिए, पहले समानीत द्रव्यमान μ की गणना करें

आणविक स्पेक्ट्रमिकी-I

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{m_H \times m_F}{(m_H + m_F)} \times \frac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ किलोग्राम} \\ &= \frac{1 \times 19 \times 10^{-3}}{(1 + 19) \times 6.022 \times 10^{23}} \text{ किलोग्राम} \\ &= 1.578 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम}\end{aligned}$$

समीकरण 7.11 से आबंध लंबाई का निम्न तरह से परिकलित करें

$$\begin{aligned}r &= \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{1.363 \times 10^{-47} \text{ (किलोग्राम मीटर}^2\text{)}}{1.578 \times 10^{-27} \text{ (किलोग्राम)}}} \\ &= 92.94 \text{ पीकोमीटर}\end{aligned}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. $\Delta E = 149.5$ किलोजूल मोल⁻¹, $\nu = 3.748 \times 10^{14}$ हर्ट्ज़

$\bar{\nu} = 1.25 \times 10^6$ मीटर⁻¹ = 1.25×10^4 सेन्टीमीटर⁻¹

2. (क) अवक्षत

(ख) कंपन तथा घूर्णन

3. $\Delta J = \pm 1$

घूर्णन क्वांटम संख्या	ऊर्जा	ऊर्जा संक्रमण
0	0	$J = 0$ से $J = 1, 2B$
1	$2B$	$J = 1$ से $J = 2, 4B$
2	$6B$	$J = 2$ से $J = 3, 6B$
3	$12B$	$J = 3$ से $J = 4, 8B$
4	$20B$	$J = 4$ से $J = 5, 10B$
5	$30B$	

5. जड़त्व आघूर्ण का परिकलन करने के लिए समीकरण 7.11 का प्रयोग करें: $I = \mu r^2$

$$\mu = \frac{m_H m_{Br}}{(m_H + m_{Br})} \times \frac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ किलोग्राम} \quad (\text{हाइड्रोजन का परमाणु द्रव्यमान 1 तथा ब्रोमीन का 80 है})$$

$$= \frac{1 \times 80}{(1 + 80)} \times \frac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ किलोग्राम}$$

$$= 1.640 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम}$$

$$I = \mu r^2$$

$$= 1.640 \times 10^{-27} \text{ (किलोग्राम)} \times (141 \times 10^{-12})^2 \text{ (मीटर)}^2$$

$$= 3.260 \times 10^{-17} \text{ किलोग्राम मीटर}^2$$

एक बार I ज्ञात होने के बाद B का परिकलन दिए हुए समीकरण से कर सकते हैं।

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I \nu}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ (जूल सेकेंड)}}{8 \times (3.142)^2 \times 3.260 \times 10^{-47} \text{ (किलोग्राम मीटर}^2) \times 2.998 \times 10^8 \text{ मीटर सेकेंड}^{-1}}$$

$$= 858.4 \text{ मीटर}^{-1}$$

$$= 8.584 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$$

संक्रमण $J = 0$ से $J' = 1$ के लिए $\bar{\nu} = 2B = 17.17 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$

संक्रमण $J = 1$ से $J' = 2$ के लिए $\bar{\nu} = 4B = 34.34 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$

संक्रमण $J = 2$ से $J' = 3$ के लिए $\bar{\nu} = 6B = 51.50 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$

इकाई 8 आणविक स्पेक्ट्रमिकी - II

इकाई की रूपरेखा

- 8.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 8.2 अवरक्त अवशोषण हेतु आवश्यकता
- 8.3 द्विपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा
- 8.4 अवरक्त अवशोषण स्पेक्ट्रा का सिद्धांत
- 8.5 बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा
- 8.6 ग्रुप आवृत्तियाँ
- 8.7 अवरक्त स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोग
- 8.8 पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा के मुख्य लक्षण
- 8.9 इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण
- 8.10 पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोग
- 8.11 मात्रात्मक विश्लेषण
बियर-लैम्बर्ट नियम
मोल्डर विलोप गुणांक
बियर-लैम्बर्ट नियम से विचलन
- 8.12 सारांश
- 8.13 अंत में कुछ प्रश्न
- 8.14 उत्तर

8.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में हमने अणु के विभिन्न ऊर्जा स्तरों को स्पष्ट किया था। हमने इसकी भी चर्चा की थी कि किस प्रकार ऊर्जा स्तरों के बीच-संक्रमण विभिन्न प्रकार के अवशोषण स्पेक्ट्रा के लिये उत्तरदायी हैं। इसके बाद हमने घूर्णन स्पेक्ट्रा की संविस्तार चर्चा की थी और यह भी बताया था कि किस प्रकार उसके प्रयोग से द्विपरमाणुक अणु में जड़त्व आघूर्ण एवं आबंध लंबाई का परिकलन करते हैं।

प्रस्तुत इकाई में हम सर्वप्रथम द्विपरमाणु अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा का अध्ययन करेंगे। तदुपरांत बहुपरमाणु अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा के विषय में चर्चा करेंगे। ग्रुप आवृत्तियों के अभिलक्षणन में अवरक्त स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोग की चर्चा भी हम करेंगे। हम पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा को भी विस्तार से लेंगे। तदुपरांत किस प्रकार अणु में वर्ण मूलक को अभिनिर्धारित करने में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा सहायक होते हैं, स्पष्ट करेंगे। अंत में मात्रात्मक विश्लेषण में हम पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोगों की चर्चा करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप :

- अवरक्त विकिरण के अवशोषण की शर्तों की व्याख्या कर सकेंगे,
- द्विपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा का स्पष्टीकरण दे सकेंगे,
- सरल द्विपरमाणु अणु के बल स्थिरांक का उनके अवरक्त स्पेक्ट्रा द्वारा परिकलन को जान सकेंगे,
- बहुपरमाणुक अणु की कंपनिक विधा की संख्या का अनुकलन कर सकेंगे,
- कार्बनिक यौगिकों में कुछ विशिष्ट अभिलक्षकीय ग्रुपों को अवरक्त स्पेक्ट्रा के आधार पर अभिनिर्धारित कर सकेंगे,
- किसी यौगिक के $\lambda_{अधिकतम}$ (λ_{max}) तथा E के मानों की सार्थकता को स्पष्ट कर सकेंगे,
- अणु में विभिन्न प्रकार के इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों का वर्णन कर सकेंगे, और
- गुणात्मक एवं मात्रात्मक विश्लेषणों में पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा के सामान्य अनुप्रयोगों का वर्णन कर सकेंगे।

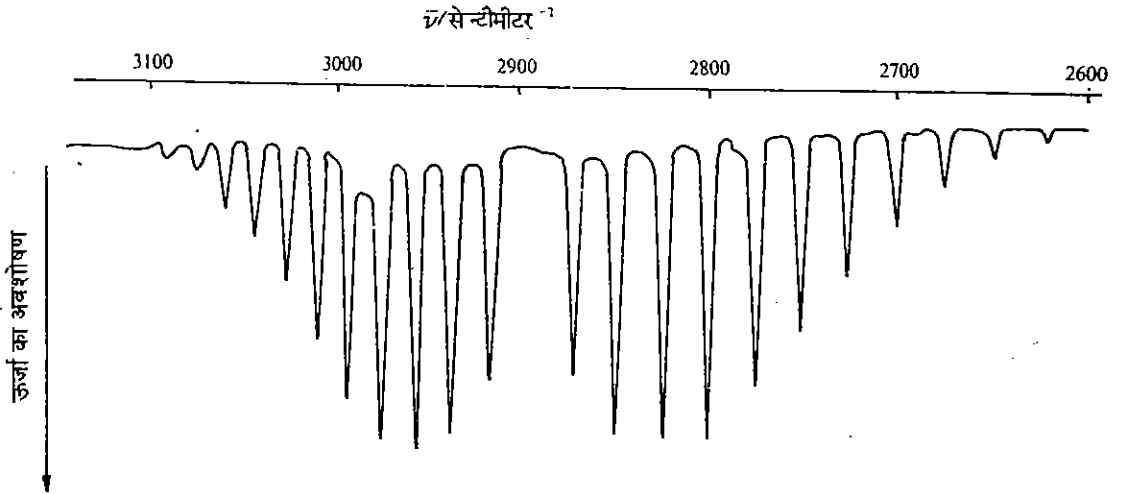
8.2 अवरक्त अवशोषण हेतु आवश्यकता

पिछली इकाई में हमने द्विपरमाणुक अणु के दृढ़ रोटेटर मॉडल का वर्णन यह कल्पना करते हुए किया था कि आबंध लचीले नहीं है। वास्तव में किसी अणु में परमाणु एक निश्चित स्थान पर नहीं रहता है बल्कि किसी मध्य स्थान (mean position) के आस-पास कंपन करता है। यह बात हमारे ध्यान में पहले से है कि अणु जब अवरक्त विकिरण का अवशोषण करता है तो उसकी कंपन ऊर्जा बढ़ जाती है। अतः अवरक्त अवशोषण स्पेक्ट्रम के अध्ययन से हमें स्वीकृत कंपन ऊर्जाओं के अंतरण (spacing) के विषय में सूचना मिल सकती है। घूर्णन स्पेक्ट्रा की भाँति सभी प्रकार के अणु अवरक्त विकिरण के साथ पारस्परिक क्रिया (interact) नहीं कर सकते हैं। केवल वे ही अणु जो कंपन के मध्य द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन दिखाते हैं, अवरक्त स्पेक्ट्रा देते हैं। समन्यूक्लीय द्विपरमाणुक अणु (homonuclear diatomic molecules) जैसे O_2 , N_2 या Cl_2 आदि कंपन के मध्य द्विध्रुव आघूर्ण में कोई परिवर्तन नहीं दिखाते हैं अतः वे अवरक्त स्पेक्ट्रा का प्रदर्शन भी नहीं करते हैं।

आपको ज्ञात होगा कि गैसीय अणु द्वारा अवरक्त विकिरण का अवशोषण अणु की दोनो ऊर्जाओं कंपन तथा घूर्णन में परिवर्तन लाता है तथा यह अवरक्त स्पेक्ट्रम की जटिलता को और अधिक बढ़ा देता है। सर्वप्रथम हम द्विपरमाणुक अणुओं पर विचार करेंगे जहाँ क्रमशः कंपन तथा घूर्णन ऊर्जाओं में समक्षणिक परिवर्तन हो रहे हैं, और फिर अपना ध्यान बहुपरमाणुक अणुओं की ग्रूप आवृत्तियों पर केंद्रित करेंगे।

8.3 द्विपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा

अब हम द्विपरमाणुक अणु के प्रारंभिक उदाहरण के रूप में गैसीय हाइड्रोजन क्लोराइड के अवशोषण स्पेक्ट्रम को विस्तार से समझने का प्रयास करेंगे। 2600-3100 सेटीमीटर⁻¹ क्षेत्र में गैसीय हाइड्रोजन क्लोराइड के अवशोषण स्पेक्ट्रम को चित्र 8.1 में दिखाया गया है। संलग्न रेखाओं के बीच लगभग 20 सेटीमीटर⁻¹ का नियमित अंतराल तथा स्पेक्ट्रम का लगभग 2890 सेटीमीटर⁻¹ पर केंद्रित रहना, ये तथ्य सबसे महत्वपूर्ण लक्षण हैं जिन पर ध्यान देना है।



चित्र 8.1 : गैसीय हाइड्रोजन क्लोराइड का अवरक्त स्पेक्ट्रम (2600-3100 सेटीमीटर⁻¹)।

हाइड्रोजन क्लोराइड अणु के स्पेक्ट्रम को स्पष्ट रूप से कंपन तथा घूर्णन संक्रमण द्वारा समझा जा सकता है। आप जानते ही हैं कि घूर्णन संक्रमण में, कंपन संक्रमण की तुलना में कम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अनेक कंपन संक्रमणों का घूर्णन संक्रमणों से संलग्न होना ही अवरक्त स्पेक्ट्रम में बहुबन्धी (multiple) रेखाओं के लिए उत्तरदायी है, जैसा कि चित्र 8.1 में दिखाया गया है। इसको अधिक विस्तार से अगले भाग में समझाया गया है।

8.4 अवरक्त अवशोषण स्पेक्ट्रा का सिद्धांत

क्वांटम सिद्धांत के अनुसार केवल कुछ कंपन ऊर्जाएँ (E_{vib}) ही अनुमत होती हैं। ये मान निम्न समीकरण से व्यक्त होते हैं,

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 \quad \dots\dots(8.1)$$

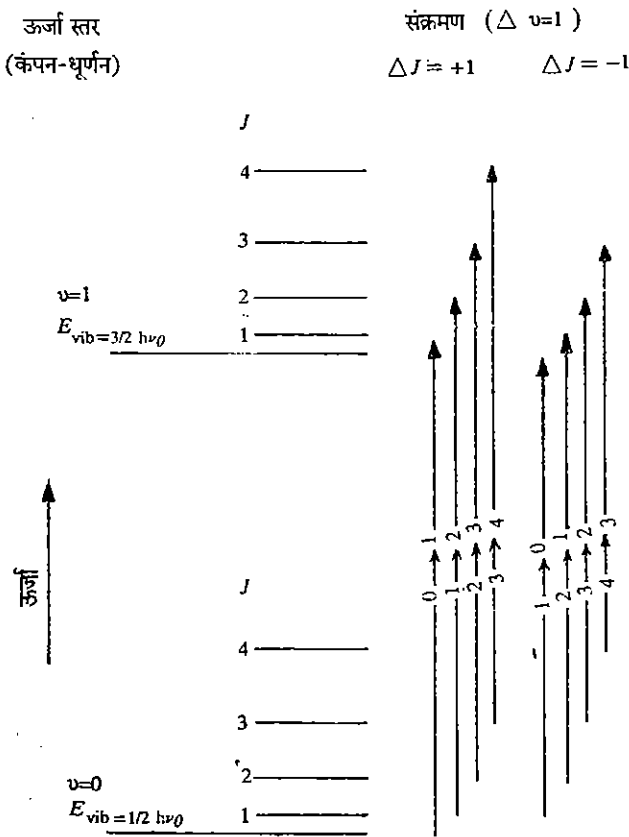
v कंपन क्वांटम संख्या है और जिसके संभाव्य मान 0, 1, 2, आदि हैं तथा ν_0 मूल आवृत्ति है। दो निम्नतम ऊर्जा स्तरों $v=0$ तथा $v=1$ में E_{vib} के मान क्रमशः $1/2 (h\nu_0)$ तथा $3/2 (h\nu_0)$ हैं जिससे उनके बीच अंतर (यानि $v=0 \rightarrow v=1$ ऊर्जा संक्रमण) $h\nu_0$ है। विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की विशिष्ट आवृत्ति जो इस ऊर्जा परिवर्तन से संबद्ध है वह मूल आवृत्ति ν_0 से व्यक्त की जाती है। यह भी ध्यान रहे कि निम्नतम कंपन अवस्था में भी अणु की कंपन ऊर्जा $1/2 (h\nu_0)$ है। इसको शून्य बिन्दु ऊर्जा कहते हैं।

जब किसी अणु में घूर्णन तथा कंपन परिवर्तन साथ-साथ हो रहे हों तो इस परिवर्तन से संबद्ध पूर्ण ऊर्जा, घूर्णन तथा कंपन ऊर्जाओं के योग के बराबर होती है, यानि,

$$E_{vib} + E_{rot} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \dots\dots(8.2)$$

चित्र 8.2 में स्वीकृत ऊर्जा स्तर दिखाए गए हैं। ध्यान दें कि कंपन ऊर्जा स्तर, घूर्णन ऊर्जा स्तरों की अपेक्षा दीर्घांतराली (widely spaced) हैं।

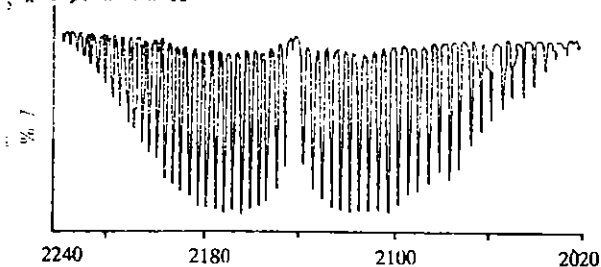
शून्य बिन्दु ऊर्जा इस बात को स्पष्ट करती है कि अणु को सदैव कंपन करना चाहिए तथा वह कभी भी स्थिर नहीं रह सकता। यह एक अभिप्रायपूर्ण या सार्थक तरंग यानिक परिणाम है, जो परीक्षण द्वारा पर्याप्त रूप से स्पष्ट है।



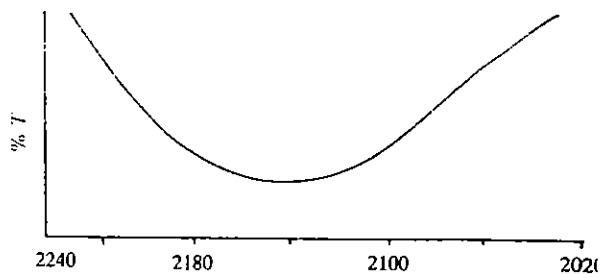
चित्र 8.2 : द्विपरमाणुक अणु के लिए घूर्णन उपस्तरों के साथ कंपन ऊर्जा स्तर।

जब एक अणु विद्युत्-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के अवरक्त क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण करता है तो वह उसके कंपन तथा घूर्णन स्तरों को बदल सकती है और ऊर्जा का यह परिवर्तन या बदलाव प्ररूपी (typical) स्पेक्ट्रम के लक्षणों का कारण बनता है (चित्र 8.1)।

गैस अवस्था में अवरक्त अवशोषण स्पेक्ट्रम घूर्णन सूक्ष्म संरचना के कारण बहुत जटिल होता है (चित्र 8.3 क)। स्पेक्ट्रम को द्रव में या ठोस में लेने से हम इस जटिलता से बच सकते हैं (चित्र 8.3 ख)। इन परिस्थितियों में घूर्णन सूक्ष्म संरचना दब जाती है और कंपन ऊर्जा परिवर्तन का एक विस्तृत शिखर दृष्टिगत होता है। इस से बहुपरमाणुक अणुओं में भी अवरक्त स्पेक्ट्रा का अर्थ लगाना बहुत सरल होता जाता है।



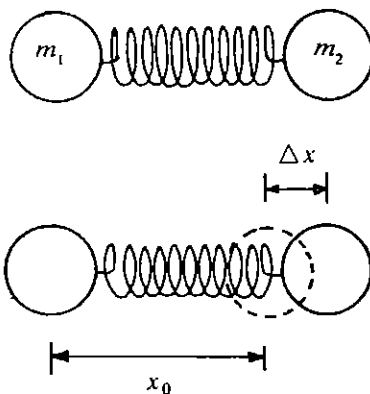
ν̄ / सेन्टीमीटर⁻¹



ν̄ / सेन्टीमीटर⁻¹

चित्र 8.3 : CO का स्पेक्ट्रम (क) गैस अवस्था में (ख) CCl₄ के घोल में ।

अब हम कंपन स्पेक्ट्रा के सैद्धांतिक आधार पर विचार करेंगे। द्विपरमाणुक अणु के कंपनों को क्वांटम यांत्रिकी (quantum mechanics) की अपेक्षा क्लासिकल यांत्रिकी (classical mechanics) द्वारा समझना अधिक सरल है। यदि अणु में केवल कंपनिक गति हो रही है तब हम उसके उद्गम को तथा कंपनिक स्पेक्ट्रा में परिवर्तनों को सरल आवर्ती दोलक मॉडल (simple harmonic oscillator model) के आधार पर स्पष्ट कर सकते हैं, उदाहरण के लिए चित्र 8.4 देखिए। इस मॉडल के अनुसार प्रत्येक रासायनिक आबंध एक स्प्रिंग की भाँति काम करता है तथा यह द्रव्यमान m_1 तथा m_2 के दो परमाणुओं को जोड़ता है जो सरल हार्मोनिक गति में संलग्न हैं।



चित्र 8.4 : द्विपरमाणुक अणु का बाल तथा स्प्रिंग के रूप में वर्णन ।

इस प्रकार की प्रणाली हुक (Hooke's law) नियम का पालन करती है। यानि जब द्रव्यमान विराम अवस्था से तानित या संपीडित (stretched or compressed) हो तब प्रत्यानयन बल (restoring force) उस स्थिति से विस्थापन (Δx) सीमा के बीजतः समानुपाती होता है इसको इस प्रकार स्पष्ट कर सकते हैं,

$$\text{प्रत्यानयन बल} = -k \Delta x \quad \dots(8.3)$$

यहाँ k समानुपाती स्थिरांक है जिसे बल स्थिरांक कहते हैं; यह प्रत्यानयन बल विराम अवस्था से प्रति एकांक विस्थापन है। समीकरण 8.3 में ऋण चिन्ह इस बात का सूचक है कि प्रत्यानयन बल स्प्रिंग को उसकी मूल स्थिति पर वापस लाना चाहता है। जब स्प्रिंग संपीडित होती है तो यह प्रसार के लिए बल प्रयोग करती है और जब यह तनित होती है तो पश्च अपकर्ष (pull back) के लिए बल लगाती है। एक स्प्रिंग द्वारा जुड़े द्रव्यमान समुच्चय (set of mass) में विक्षुब्ध (disturb) होने पर, वे प्राकृतिक रूप से एक विशिष्ट गति में स्थित होना चाहते हैं। द्रव्यमान एक ऐसी आवृत्ति से कंपन करते हैं जो द्रव्यमान तथा स्प्रिंग के बल पर निर्भर करती है ऐसे कंपन जो अभिलक्षणिक आवृत्तियों पर घटित होते हैं उनको हम अवरक्त स्पेक्ट्रा में मापते हैं। स्प्रिंग की सरल हार्मोनिक गति के लिए हम यह दिखा सकते हैं कि दोलन की आवृत्ति, ν , समीकरण 8.4 से दी जा सकती है

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad \dots(8.4)$$

जहाँ μ समानीत द्रव्यमान है जो $\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$ के बराबर है और k स्प्रिंग बल स्थिरांक है। इसी प्रकार रासायनिक आबंध को मूल आवृत्ति, ν_0 , के रूप में यदि व्याख्या करें (interpret) तो इसे समीकरण 8.5 से इस प्रकार स्पष्ट कर सकते हैं,

$$v_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots(8.5)$$

यहाँ μ दो जुड़े हुए परमाणुओं का समानीत द्रव्यमान है और अनुस्पता से k आबंध का बल स्थिरांक है। क्लासिकल दोलन की ऊर्जा $\frac{1}{2} kx^2$ या $2\pi^2\mu v_0^2 x^2$ (समीकरण 8.5 से, $k = 4\pi^2\mu v_0^2$) के बराबर है, अतः ऊर्जा लगातार परिवर्तित की जा सकती है। लेकिन यह दिखाया जा सकता है कि क्वांटम यांत्रिकीय दोलन की ऊर्जा, $(v + \frac{1}{2}) h v_0$ है जहाँ v_0 का मान वही है जो क्लासिकल दोलन से प्राप्त हुआ था। मूल आवृत्ति के मान को समीकरण 8.5 से 8.1 में प्रतिस्थापित करने पर हम निम्न समीकरण पाते हैं,

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots(8.6)$$

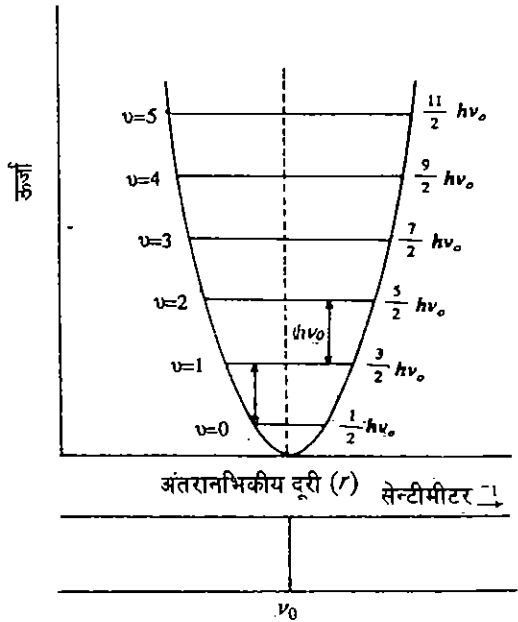
एक द्विपरमाणुक अणु के लिए समीकरण 8.6 द्वारा दी गई अनुमत कंपन ऊर्जाओं को चित्र 8.5 में व्यवस्थात्मक रूप से दिखाया गया है। यहाँ ऊर्जा को अंतरानाभिक दूरी के साथ आलेखित किया गया है। यह निरूपण, कंपन के दौरान होने वाले ऊर्जा स्तरों तथा ऊर्जा परिवर्तनों के विषय में सूचना रखता है। ऊर्जा स्तर समान दूरी पर

दिखाए गए हैं, जिनमें अंतराल $\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ या सरलता के लिए, $h v_0$ होता है। श्रोडिंजर समीकरण के

हल के अनुसार, एक हार्मोनिक कंपन संक्रमण के लिए वरण नियम $\Delta v = \pm 1$ है। इसका अर्थ यह हुआ कि कंपन क्वांटम संख्या में वृद्धि या ह्रास केवल एक इकाई का है। अर्थात् अणु ऊर्जा का अवशोषण कर उत्तेजित होने पर आगामी उच्च कंपन स्तर पर जा सकता है या फिर अपनी ऊर्जा के एक भाग का उत्सर्जन कर अगले निम्न कंपन स्तर पर स्थानांतरित हो सकता है। वरण नियम, $\Delta v = \pm 1$ यह भी स्पष्ट करता है कि संक्रमण से संबद्ध कंपनस्तरों के बीच ऊर्जा अंतर सदैव अंतराल $h v_0$ के बराबर होगा, तदनुसार हम यह आशा करेंगे कि स्पेक्ट्रम में सारी रेखाएँ एक ही स्थान पर बने (चित्र 8.5 के तल पर आरेख देखिए)।

अणु को अवस्था $(v+1)$ से v में स्थानांतरण के लिए आवश्यक ऊर्जा को निम्न समीकरण से दर्शा सकते हैं:

$$E_{(v+1) \rightarrow v} = (v + 1 + \frac{1}{2}) h v_0 - (v + \frac{1}{2}) h v_0 = h v_0$$



चित्र 8.5 : अनुमत कंपन ऊर्जा स्तर और उनके मध्य संक्रमण।

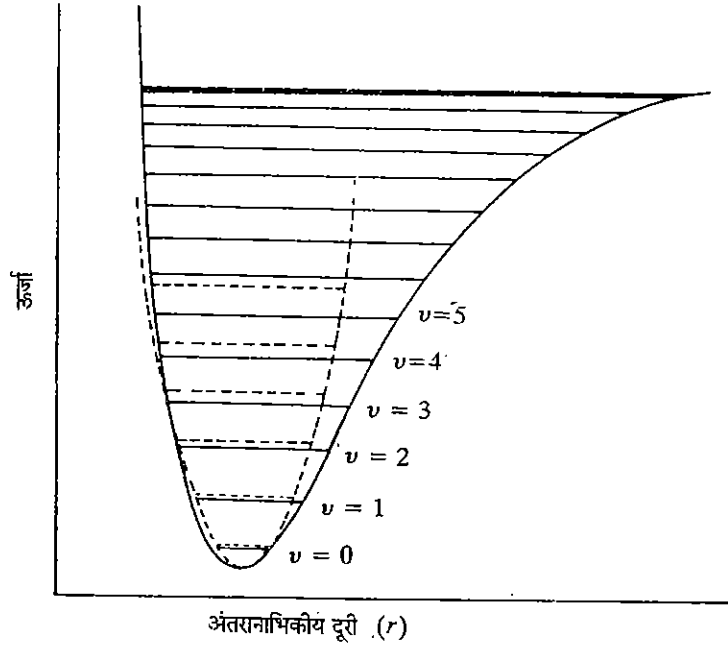
अतः एक आदर्श हार्मोनिक दोलक के लिए स्पेक्ट्रल अवशोषण, समीकरण 8.6 द्वारा परिकलित कंपन आवृत्ति $\bar{\nu}$ होना चाहिए। स्पेक्ट्रमी बैंड की स्थिति को तरंग संख्या के मात्रक (मीटर⁻¹) में व्यक्त करने के लिए समीकरण 8.7 का प्रयोग करते हैं,

$$\bar{\nu} = \frac{E_{vib}}{hc} = (v + \frac{1}{2}) \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots(8.7)$$

स्पेक्ट्रल बैंड की स्थिति को व्यक्त करने के लिए साहित्यिक मान सेन्टीमीटर⁻¹ (cm⁻¹) मात्रक में है। चूँकि मीटर⁻¹ = 10⁻² सेन्टीमीटर⁻¹ है, अतः $\bar{\nu}$ को निम्न समीकरण द्वारा सेन्टीमीटर⁻¹ में प्राप्त कर सकते हैं।

$$\bar{\nu} = (v + \frac{1}{2}) \frac{10^{-2}}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots\dots(8.8)$$

समीकरण 8.7 या 8.8 के प्रयोग द्वारा कंपन स्पेक्ट्रम से आप एक ऊर्जा स्तर आरेख की रचना कर सकते हैं, विकल्पतः आप ऊर्जा स्तर आरेख से स्पेक्ट्रम के विषय में निष्कर्ष निकाल सकते हैं। वास्तविक रूप में अणु सरल हार्मोनिक गति को ठीक-ठीक प्रदर्शित नहीं करता है। अर्थात् परिणामतः कंपन की गति प्राकृतिक रूप से **अनहार्मोनिक (anharmonic)** है और कंपन ऊर्जा स्तरों का गणितीय परिकलन आवश्यक तौर पर अधिक जटिल होता है। चित्र 8.6 में दिखाए गए तरीके से संगत वक्र को स्पंशित करते हैं। इस आरेख में हम देखते हैं कि कंपन की अनहार्मोनिक प्रकृति होने के कारण ऊर्जा बढ़ने (या बढ़ती कंपन क्वांटम संख्या) के साथ, कंपन ऊर्जा स्तरों का अंतराल कम होता जाता है।



चित्र 8.6 : अनहार्मोनिक कंपन करते हुए एक द्विपरमाणुक की अणु ऊर्जा। इस वक्र की तुलना बिंदु चिन्हित हार्मोनिक दोलक के वक्र से कीजिए।

अनहार्मोनिक दोलक के सभी संक्रमणों के लिए वरन नियमों को निम्न रूप से दर्शाया जा सकता है,

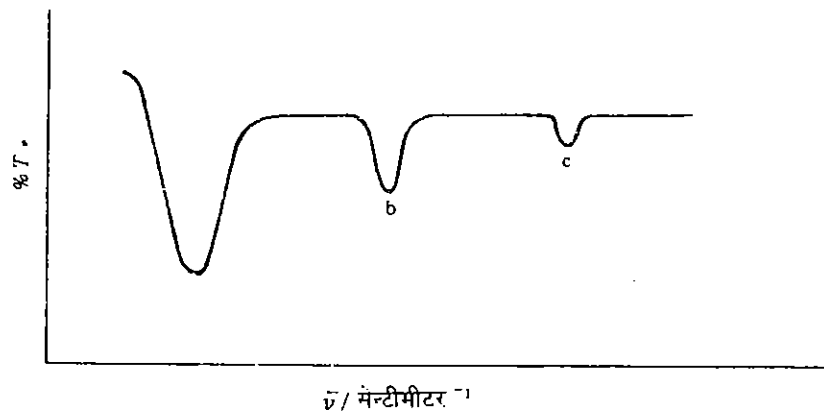
$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

संक्रमण जिनमें

- (i) $v=0$ से $v=1$ मूल बैंड देता है;
- (ii) $v=0$ से $v=2$ प्रथम अधिस्वरक देता है;
- (iii) $v=0$ से $v=3$ द्वितीय अधिस्वरक देता है।

अनहार्मोनिक दोलक में, ऊर्जा स्तर बराबर दूरी पर नहीं होते हैं, अतः प्रथम अधिस्वरक के लिए आवश्यक ऊर्जा मूल बैंड की ठीक दुगुनी नहीं होती है।

चित्र 8.7 में एक प्ररूपी (typical) कंपन स्पेक्ट्रम दो अधिस्वरक के साथ दिखाया गया है। मूल बैंड की तुलना में अधिस्वरक को घटती उग्रता (प्रतिशत ग्रेषणांक के निम्न मान द्वारा दर्शाया है) को ध्यान में रखा जाए।



चित्र 8.7 : द्विपरमाणुक अणु का घोल में अवरोक्त स्पेक्ट्रम (a) मूल बैंड, (b) प्रथम अधिस्वरक, (c) द्वितीय अधिस्वरक।

उपरोक्त जानकारी के प्रयोग से हम मूल आवृत्ति (ν_0) या बल स्थिरांक (k) का परिकलन कर सकते हैं, यदि सरल द्विपरमाणुक अणु के लिए उनमें से एक ज्ञात हो। बल स्थिरांक का मान आबंध की प्रबलता को दर्शाता है। उदाहरणार्थ $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ का बल स्थिरांक 480 न्यूटन मीटर⁻¹ है। यदि इसका समानीत द्रव्यमान ज्ञात हो तो हम उसकी मूल आवृत्ति का परिकलन कर सकते हैं।

$$^1\text{H}^{35}\text{Cl} \text{ का समानीत द्रव्यमान} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1 \times 35}{(1+35)} \times \frac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ किलोग्राम}$$

$$= 1.615 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम}$$

अब समानीत द्रव्यमान तथा बल स्थिरांक के मानों को समीकरण 8.5 में प्रतिस्थापित करने पर,

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \frac{1}{2 \times 3.142} \sqrt{\frac{480 \text{ (न्यूटन मीटर}^{-1}\text{)}}{1.615 \times 10^{-27} \text{ (किलोग्राम)}}$$

$$= 8.676 \times 10^{13} \text{ हरट्ज़}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu_0}{c} = \frac{8.676 \times 10^{13} \text{ (सेकेन्ड}^{-1}\text{)}}{2.998 \times 10^8 \text{ (मीटर सेकेन्ड}^{-1}\text{)}}$$

$$= 2.894 \times 10^5 \text{ मीटर}^{-1}$$

$$= 2.894 \times 10^3 \text{ सेंटीमीटर}^{-1} \quad (\because 1 \text{ मीटर}^{-1} = 10^{-2} \text{ सेंटीमीटर}^{-1})$$

$$= 2894 \text{ सेंटीमीटर}^{-1}$$

यह स्मरण करने योग्य है कि चित्र 8.1 में दिए गए हाइड्रोजन क्लोराइड का स्पेक्ट्रम 2890 सेंटीमीटर⁻¹ पर केंद्रित है। अब हम अपना ध्यान बल स्थिरांक की सार्थकता पर केन्द्रित करते हैं। पुनः चित्र 8.4 में दिए गए मॉडल पर विचार करते हैं। ध्यान दीजिए कि किस प्रकार आवृत्ति, k तथा द्रव्यमान m_1 एवं m_2 के साथ-साथ परिवर्तित होती है। यदि स्प्रिंग दृढ़ हो तो k का मान अधिक होगा और तब आवृत्ति बढ़ती है परिणामतः कंपन तीव्र हो जाता है। विलोमतः यदि स्प्रिंग कमजोर हो तो k घटता है और आवृत्ति भी घट जाती है।

एक ही स्प्रिंग के लिए यदि उससे जुड़े किसी एक द्रव्यमान को घटाया जाए तो क्या होगा? उस हालत में μ का मान घटेगा। अतः $1/\mu$ मान बढ़ेगा और जैसा समीकरण 8.5 से स्पष्ट है कि मूल आवृत्ति बढ़ेगी। अतः द्रव्यमान के घटने से वही प्रभाव होगा जो स्प्रिंग की दृढ़ता बढ़ाने से होता है या उसका विलोमतः। इस अनुस्पता के आधार पर हम सामान्य रूप से अनुमान लगा सकते हैं कि कंपन मूल आवृत्ति अधिक होती है :

- शक्तिशाली या प्रबल रासायनिक आबंधों के लिए,
- हल्के परमाणुओं के बीच आबंधन के लिए।

उपवाक्य (i) के संकेत के आधार पर हम यह आशा कर सकते हैं कि $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ तथा $\text{C}\equiv\text{C}$ ग्रुपों और $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ एवं $\text{C}\equiv\text{N}$ ग्रुपों में आबंध क्रम के बढ़ने के साथ आवृत्ति में वृद्धि होगी। तालिका 8.1 में दिए गए मानों के अनुसार इस सरल मॉडल से इस प्रवृत्ति का अनुमान वस्तुतः प्रयोगात्मक रूप से सिद्ध होता है।

तालिका 8.1 : आबंध क्रम के साथ कंपन तरंग संख्या के मानों में परिवर्तन

ग्रुप	तरंग संख्या/सेंटीमीटर ⁻¹	ग्रुप	तरंग संख्या/सेंटीमीटर ⁻¹
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	900	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N} \\ \end{array}$	1200
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \end{array}$	1650	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{N}- \\ \end{array}$	1650
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}\equiv\text{C}- \\ \quad \end{array}$	2050	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}\equiv\text{N}- \\ \end{array}$	2100

उपवाक्य (ii) तथा पूर्व परिचर्चा से हम आशा करते हैं कि कंपन द्रव्यमानों के बढ़ने से आवृत्ति में ह्रास होगा। इसको समझने के लिए हम ^1HCl (जिसे हम अपने प्रस्तुत वर्णन में HCl से व्यक्त करेंगे) तथा ^2HCl (DCl) को उदाहरणार्थ लेंगे। HCl में आबंध का कंपन 2890 सेंटीमीटर⁻¹ तथा DCl में 2090 सेंटीमीटर⁻¹ पर केन्द्रित है। HCl तथा DCl के लिए बल स्थिरांक समान है।

समीकरण 8.5 के अनुसार $v_0(\text{HCl})/v_0(\text{DCI})$ उनके समानीत द्रव्यमान के अनुपात के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होना चाहिए।

$$\frac{v_0(\text{HCl})}{v_0(\text{DCI})} = \sqrt{\frac{\mu(\text{DCI})}{\mu(\text{HCl})}}$$

मान लो कि हाइड्रोजन, ड्यूटीरियम तथा क्लोरिन के द्रव्यमान क्रमशः 1, 2 तथा 35 है, तब

$$\begin{aligned} \frac{v_0(\text{HCl})}{v_0(\text{DCI})} &= \sqrt{\frac{2 \times 35}{2 + 35} \times \frac{10^{-3} \text{ (किलोग्राम)}}{6.022 \times 10^{23}} \times \frac{1 + 35}{35 \times 1} \times \frac{6.022 \times 10^{23}}{10^{-3} \text{ (किलोग्राम)}}} \\ &= 1.395 \end{aligned}$$

हम $v_0(\text{HCl})/v_0(\text{DCI})$ के अनुपात का परिकलन ऊपर दिए गए दोनों अणुओं के लिए v_0 के प्रायोगिक मानों से भी कर सकते हैं।

$$\begin{aligned} \frac{v_0(\text{HCl})}{v_0(\text{DCI})} &= \frac{2890 \text{ (सेन्टीमीटर}^{-1}\text{)}}{2090 \text{ (सेन्टीमीटर}^{-1}\text{)}} \\ &= 1.383 \end{aligned}$$

यह जानना रुचिकर है कि $v_0(\text{HCl})/v_0(\text{DCI})$ के अनुपात के मान दोनों विधियों से निकालने पर लगभग समान होते हैं। उपर्युक्त परिचर्चा से अर्जित ज्ञान को इस बोध प्रश्न को हल कर के परखिए।

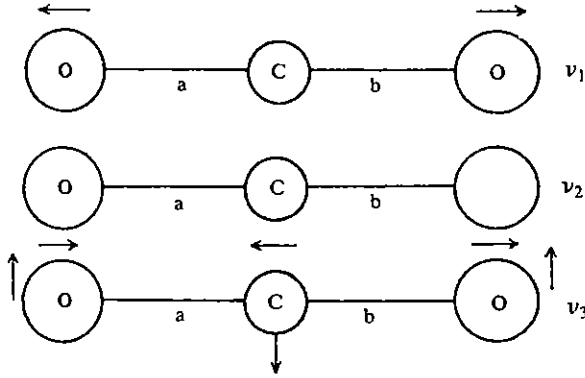
बोध प्रश्न 1

कार्बन मोनोऑक्साइड (CO) के लिए बल स्थिरांक का परिकलन करो। यह यौगिक 2.143×10^5 मीटर⁻¹ पर अवशोषण करता है तथा इसका समानीत द्रव्यमान 1.139×10^{-26} किलोग्राम है।

8.5 बहुपरमाणुक अणुओं की अवरक्त स्पेक्ट्रा

अभी तक हमने द्विपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा की ही चर्चा की है। अब हम बहुपरमाणुक अणुओं के कंपन स्पेक्ट्रा पर विचार करेंगे। एक बहुपरमाणुक अणु में आबंध कंपन के अनेक संभव तरीके हैं। इनको **कंपनिक विधायें (vibrational modes)** कहते हैं और प्रत्येक कंपन विधा एक मूल आवृत्ति (v_0) से सम्बद्ध होती है। उदाहरणार्थ, रेखिक अणु CO_2 की मूल विधायें चित्र 8.8 में दी गई हैं। इनमें से v_1 **सममित तनन विधा (symmetric stretching)** में द्विध्रुव आघूर्ण परिवर्तन नहीं होता है, और यह अवरक्त क्षेत्र में "निष्क्रिय" है, अतः इसके अनुरूप कोई ऊर्जा अवशोषण नहीं होती है। परन्तु, अवशोषण शिखर v_2 (2349 सेन्टीमीटर⁻¹) तथा v_3 (667 सेन्टीमीटर⁻¹) पर दिखते हैं क्योंकि कंपन की ये विधायें द्विध्रुव आघूर्ण

परिवर्तन से संबद्ध हैं। इनको असममित तनन (asymmetric stretching), ν_2 तथा बंकन (bending), ν_3 विधाएँ कहते हैं। हमने देखा कि बंकन में तनन को अपेक्षा कम ऊर्जा प्रयुक्त होती है। इसका कारण यह है कि स्प्रिंग को मोड़ना, इसको तानने की अपेक्षा आसान है। सममित तनन में (a तथा b) दोनों ही आबंध एक ही समय के समान रूप से लघुकृत या दीर्घित होते हैं, असममित तनन में एक आबंध (a या b) लघुकृत तथा दूसरा दीर्घित होता है।



चित्र 8.8 : कार्बन डाइऑक्साइड के लिए कंपन विधाएँ।

जैसे-जैसे हम द्विपरमाणुक से त्रिपरमाणुक तथा बहुपरमाणुक अणुओं की ओर अग्रसर होते हैं वैसे-वैसे अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रा की जटिलता भी बढ़ती जाती है, कारण, संभव कंपनों की संख्या का बढ़ना है। एक n परमाणुओं वाले अरेखिक अणु में कंपन विधाओं की संख्या $(3n-6)$ होती है, अतः सैद्धांतिक रूप से मीथेन में 9 तथा एथेन में 18 होती हैं। दूसरी ओर रैखिक अणु में कंपन विधाओं की संख्या $(3n-5)$ है। अणु के प्रेक्षित बैंडों की वास्तविक संख्या सामान्यतः उसकी परिकल्पित संख्या से भिन्न होती है, क्योंकि अधिस्वरक तथा अधिस्वरकों के संयोग, कंपन बैंडों की संख्या में वृद्धि कर सकते हैं या कोई दूसरी परिघटना (phenomenon) कंपन की संख्या को घटा सकती है। इन जटिलताओं के बावजूद जटिल अणुओं (complex molecules) की संरचना के विषय में अवरक्त स्पेक्ट्रा से लाभदायक सूचना मिलना, प्रायः संभव होता है। इसकी विस्तृत व्याख्या हम अगले भाग में करेंगे। इससे पूर्व निम्न बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें।

बोध प्रश्न 2

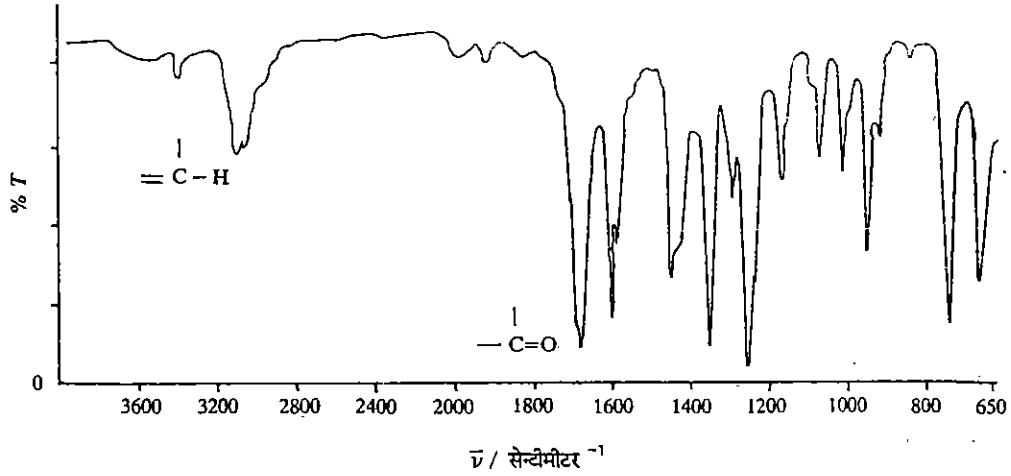
निम्नलिखित यौगिकों के लिए आप कितने सामान्य (normal) कंपन विधाओं की आशा करते हैं ?

(संकेत : इकाई 3 तथा 4 में दी सामग्री से पता करो कि संरचना रैखिक है या नहीं)।

(क) CO_2 (ख) SO_2 (ग) CHCl_3

8.6 ग्रुप आवृत्तियाँ

हम इस बात की चर्चा पहले कर चुके हैं कि बहुपरमाणुक अणु का अवरक्त स्पेक्ट्रा जटिल होता है। अतः प्रत्येक कंपन बैंड के लिए विधा को निर्दिष्ट करना सरल नहीं है। ऐसी स्थिति में सर्वाधिक आवश्यक सूचना हमें ग्रुप आवृत्तियों की पहचान से मिलती है। ग्रुप आवृत्तियों को समझने के लिए हम कार्बनिक यौगिकों को लेते हैं।



चित्र 8.9 : एसीटोफीनोन का अवशोषण स्पेक्ट्रम

कार्बनिक यौगिकों के स्पेक्ट्रा में अनेक बैंड एक चौड़े क्रमवीक्षण रेंज (scan range) (4000-600 सेटीमीटर⁻¹) पर फैले होते हैं। प्रत्येक बैंड एक विशिष्ट कंपन के साथ संलग्न होता है (या उनके संयोगों से)। स्पेक्ट्रम की जटिलता को चित्र 8.7 द्वारा दर्शाया गया है, यह कंपन की एक बड़ी संख्या को व्यक्त करता है जो अणु की संरचना पर निर्भर करती है। भाग्यवश हम कुछ सीमा तक कुछ अवशोषणों को तनन या बंकन कंपन के साथ जोड़ सकते हैं जो कि अणु के एक विशिष्ट अभिलक्षकीय ग्रुपों के लक्षण हैं, में संबंध स्थापित कर सकते हैं। उदाहरणार्थ एसीटोफीनोन के स्पेक्ट्रम में 3050 सेटीमीटर⁻¹ और 1700 सेटीमीटर⁻¹ पर अवशोषण क्रमशः C-H (ऐरोमेटिक) तथा C=O ग्रुपों के तनन विधा के प्रासंगिक हैं। इन आवृत्तियों को हम **समूह या ग्रुप आवृत्तियाँ** कहते हैं। इस प्रकार, अवशोषण स्पेक्ट्रा, कार्बनिक अणु में उपस्थित अभिलक्षकीय ग्रुपों की पहचान करवाता है। कुछ अभिलक्षकीय ग्रुप आवृत्तियों की सूची तालिका 8.2 में दी गई है।

तालिका 8.2 : अभिलक्षकीय ग्रुप आवृत्तियाँ

ग्रुप	(आबंध तनन कंपन) सेटीमीटर ⁻¹	ग्रुप	(आबंध तनन कंपन) सेटीमीटर ⁻¹
$\equiv \text{C}-\text{H}$	3300	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$	1700
$\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$	3020	$-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$	1150
$-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$	2960	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100
$-\text{O}-\text{H}$	3680 (पैस)	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050
	3400 (द्रव)	$-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-$	1650
$-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{H}$	3350	$-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$	900

निम्नलिखित कारणों से, ग्रुप आवृत्तियाँ अणुओं में स्थिर रहती हैं :

- एक विशिष्ट आबंध के लिए बल स्थिरांक स्थिर है;
- समानित द्रव्यमान भी लगभग स्थिर है। उदाहरण के लिए हाइड्रोजन के लिए, $m_{\text{H}} \approx m_{\text{H}}$

$$\mu = \frac{m_{\text{H}} \times m_{\text{अणु}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{अणु}}} \approx m_{\text{H}}$$

बोथ प्रश्न 3

प्रत्येक अवशोषण बैंड को अभिलक्षकीय ग्रुपों से मिलाएँ।

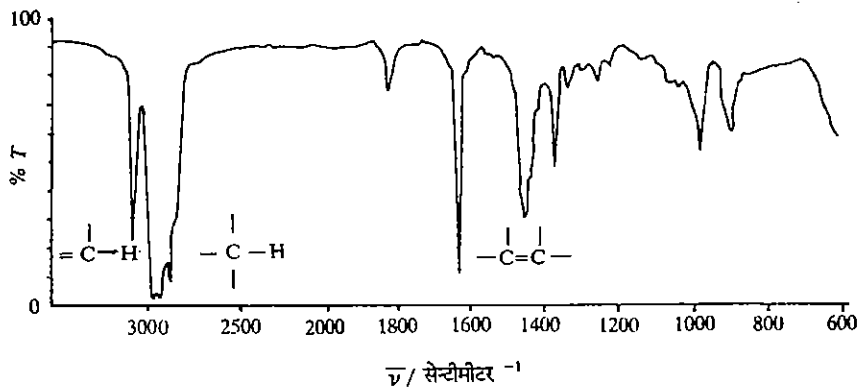
अभिलक्षकीय ग्रुप	तरंग संख्या/सेटीमीटर ⁻¹
(क) $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$	2050
(ख) $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{H}$	3400
(ग) $\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$	1700
(घ) $-\text{C}\equiv\text{C}-$	3350
(ङ) $-\text{O}-\text{H}$	3020

8.7 अवरक्त स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोग

अवरक्त स्पेक्ट्रा की उपयोगिता केवल छोटे अणुओं के आण्विक पैरामीटरों में परिकल्पना में ही नहीं बरन् कार्बनिक अणुओं के अभिलक्षण में भी होती है। कार्बनिक यौगिकों की संरचना अभिनिर्धारित करने में अवरक्त स्पेक्ट्रा के महत्व को समझने के लिए हम कुछ और उदाहरणों को लेते हैं।

उदाहरण 1 : पेन्ट-1-ईन, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$

इस यौगिक का अवरक्त स्पेक्ट्रम चित्र 8.10 में दिया गया है।

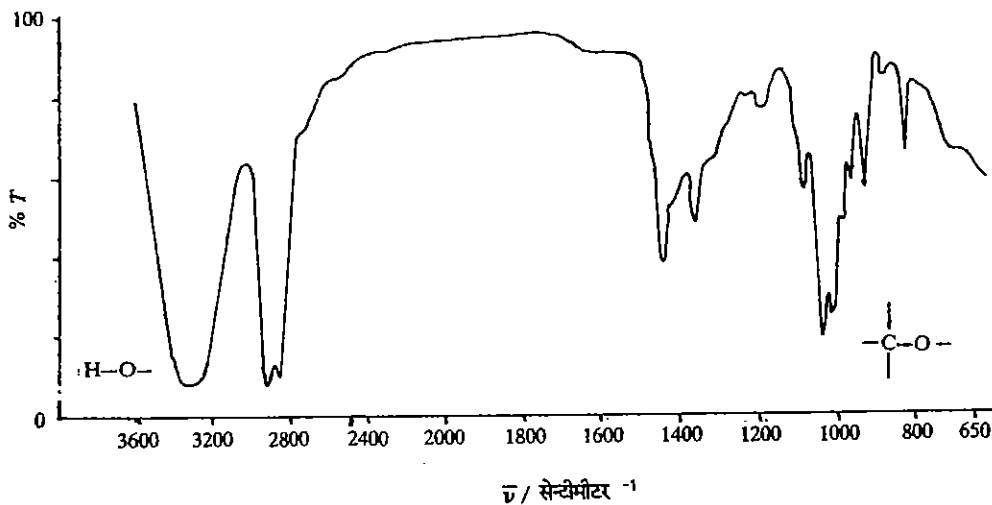


चित्र 8.10 : पेन्ट-1-ईन का अवरक्त स्पेक्ट्रम।

$3080 \text{ सेटीमीटर}^{-1}$, $2950 \text{ सेटीमीटर}^{-1}$ तथा $1640 \text{ सेटीमीटर}^{-1}$ पर जो बैंड दिखते हैं वे क्रमशः

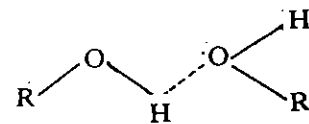
$=\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$, $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$ तथा $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$ ग्रुपों के तनन के कारण हैं।

उदाहरण 2 : 1-ब्यूटेनॉल, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



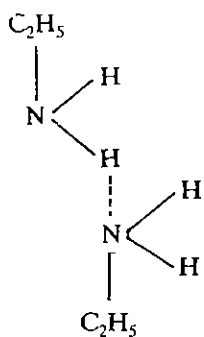
चित्र 8.11 : 1-ब्यूटेनॉल का अवरक्त स्पेक्ट्रम।

चित्र 8.11 में 1-ब्यूटेनॉल का अवरक्त स्पेक्ट्रम दिया गया है। $3400 \text{ सेटीमीटर}^{-1}$ पर चौड़े बैंड की उपस्थिति अणु में $\text{O}-\text{H}$ ग्रुप की सूचक है। यह $\text{O}-\text{H}$ ग्रुप के तनन के कारण होती है। बैंड का चौड़ापन इस बात का सूचक है कि इसमें अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंधन है। यहाँ अंतरा-अणु हाइड्रोजन आबंधन एक अणु के हाइड्रॉक्सिल ग्रुप के हाइड्रोजन तथा दूसरे अणु के हाइड्रॉक्सिल ग्रुप के ऑक्सीजन के बीच बनता है।

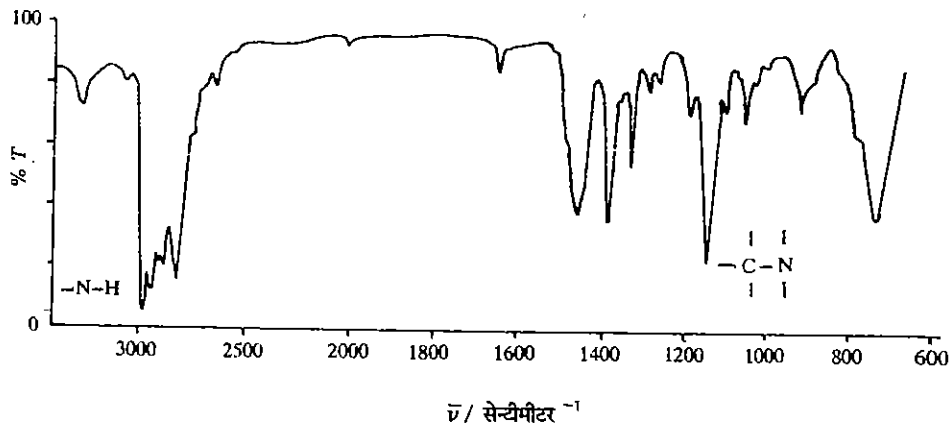


एल्कोहल के अणु में अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंधन

उदाहरण 3 : डाइएथिल एमीन, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$



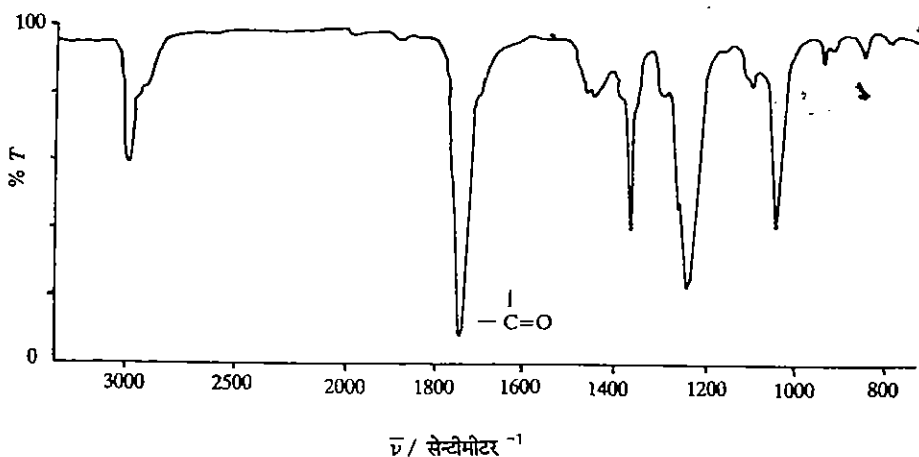
डाइएथिल एमीन में अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंधन



चित्र 8.12 : डाइएथिल एमीन का अवरक्त स्पेक्ट्रम ।

चित्र 8.12 में डाइएथिल एमीन का अवरक्त स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। अल्कोहॉल की भाँति एमीन में भी चौड़ा बैंड होता है, हालाँकि यह कम तरंग संख्या क्षेत्र (3350 सेन्टीमीटर⁻¹) में होता है। इसका विस्तार इस बात का संकेत करता है कि हाइड्रोजन परमाणु, $\text{—N—H} \cdots \text{N—}$ प्रकार के अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंधन में भाग लेता है।

उदाहरण 4 : एथिल एसिडेट, CH₃COOC₂H₅



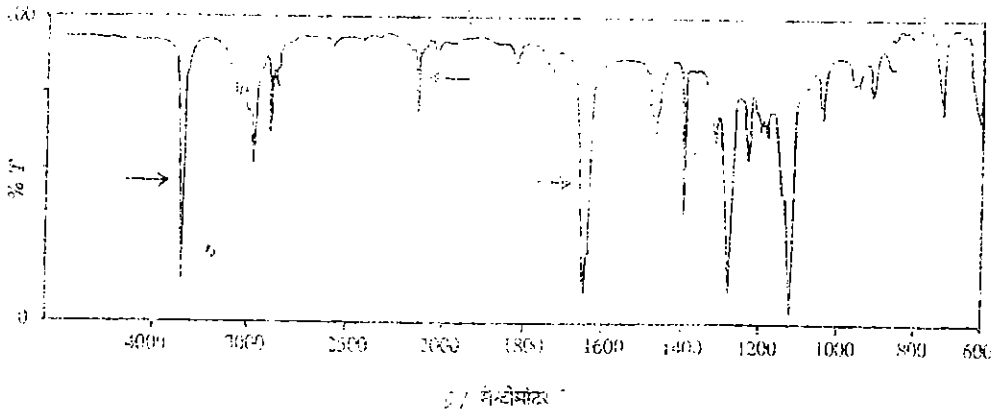
चित्र 8.13 : एथिल एसिडेट का अवरक्त स्पेक्ट्रम ।

एथिल एसिडेट का अवरक्त स्पेक्ट्रम, कार्बोनिल यौगिक के उदाहरण के रूप में चित्र 8.13 में दिखाया गया है। 1700 सेन्टीमीटर⁻¹ के समीप (around), उग्र बैंड पर ध्यान दें जो कि —C=O के तनन का अभिलक्षणिक (characteristic) है। कार्बोनिल यौगिकों जैसे, ऐसिड, एस्टर, कीटोन तथा ऐल्डिहाइड में यह एक मुख्य बैंडों में से है।

अंत में अवरक्त स्पेक्ट्रा को यौगिकों के मिश्रण के शीघ्र मात्रात्मक विश्लेषण में भी प्रयुक्त कर सकते हैं। अवरक्त स्पेक्ट्रा का विस्तृत प्रयोग प्रदूषण की पहचान तथा दुग्ध के विश्लेषण आदि में भी करते हैं। अवरक्त स्पेक्ट्रा से मिले मात्रात्मक परिणाम, पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा (जिन्हें हम भाग 8.11 में पढ़ेंगे) द्वारा मिले परिणामों की तुलना में उतने यथार्थ (accurate) नहीं होते हैं। अगले भाग में जाने से पूर्व निम्न बोध प्रश्न को हल करो।

बोध प्रश्न 4

चित्र 8.14 में दिए अवरक्त स्पेक्ट्रम में तीर द्वारा इंगित शिखरों के अनुरूप संभव अभिलक्षकीय ग्रुपों को अभिनिर्धारित करें।

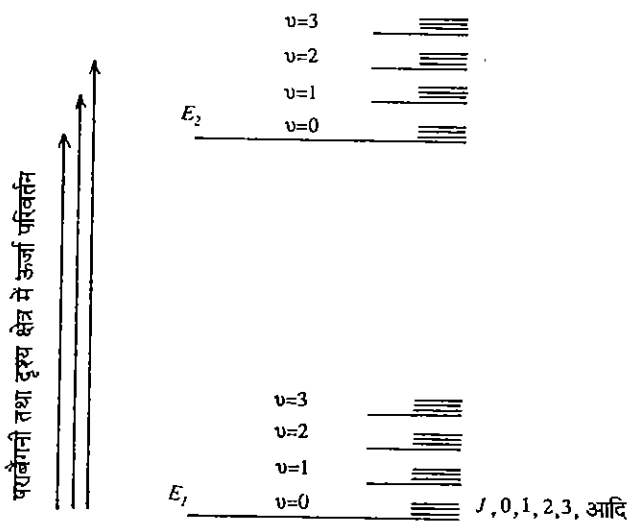


चित्र 8.14 : शोध प्रश्न 4 में अर्चित यौगिक का अवशोषण स्पेक्ट्रम।

8.8 पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा के मुख्य लक्षण

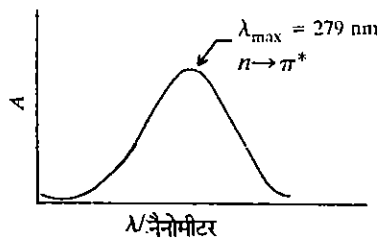
हम इकाई 7 में पहले ही बता चुके हैं कि विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्र में विकिरण के अवशोषण के परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों के बीच संक्रमण होता है। अतः दृश्य तथा पराबैंगनी स्पेक्ट्रा को इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रा भी कहते हैं। ऊर्जा परिवर्तन $100-10^4$ किलोजूल मोल⁻¹ के अनुरूप सापेक्षतः बृहत् होते हैं। यह तरंग लंबाई रेंज 200-400 नैनोमीटर (विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रा का पराबैंगनी क्षेत्र) तथा 400-750 नैनोमीटर (विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रा का दृश्य क्षेत्र) के अनुरूप है। प्रत्येक अणु में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण हो सकते हैं, लेकिन कुछ प्रकरणों में अवशोषण 200 नैनोमीटर से कम पर होता है, जहाँ वायुमंडलीय अवशोषण निर्वात यंत्रिकरण (vacuum instrumentation) को प्रयोग में लाया जाता है।

इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा से संबद्ध दीर्घ ऊर्जा परिवर्तन अपने साथ-साथ घूर्णन तथा कंपन ऊर्जाओं में भी परिवर्तन करता है चूँकि $E_{elec} > E_{vib} > E_{rot}$ । इस कारण गैसीय अवस्था में सरल अणु के स्पेक्ट्रा में संकीर्ण अवशोषण शिखर (peaks) प्राप्त होती हैं, तथा प्रत्येक शिखर कंपन तथा घूर्णन स्तरों के एक विशिष्ट संयोजन के इलेक्ट्रॉनिक निम्नतम अवस्था से एक भिन्न संयोजन के उत्तेजित अवस्था में संक्रमण का प्रतिनिधित्व करती है। स्वीकृत ऊर्जा स्तरों को चित्र 8.15 में दिखाया गया है।



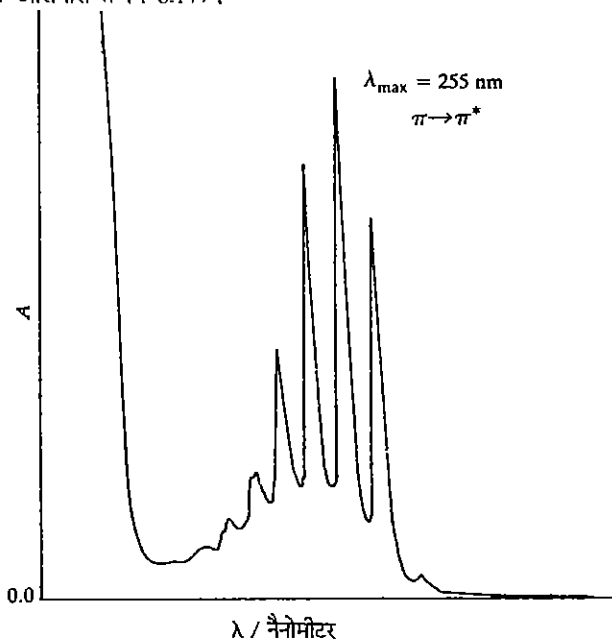
चित्र 8.15 : पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्रों में स्वीकृत ऊर्जा स्तर।

यदि स्पेक्ट्रम को द्रव में लिया जाए तो इस प्रकार की कंपन तथा घूर्णन सूक्ष्म संरचना रेखाएँ साधारणतः नहीं दिखती है क्योंकि विलेय और विलयन अणुओं के बीच भौतिक पारस्परिक क्रियाएँ होने से रेखाओं का संघट्टन पृथुलन (collisional broadening) होता है। परिणामी अतिव्यापन बैंड संलीन (coalesce) होकर एक या अधिक चौड़े बैंड आवरण बनाते हैं (चित्र 8.16)।



चित्र 8.16 : ऐसीटोन ((CH₃)₂C=O) का हेक्सेन के घोल में इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रम ।

हालाँकि कुछ केसेस में कंपन सूक्ष्म संरचना दृश्य होती है जैसा कि बेन्ज़ीन के स्पेक्ट्रम में $\lambda = 255$ नैनोमीटर के आसपास (चित्र 8.17) ।



चित्र 8.17 : बेन्ज़ीन का हेक्सेन में घोल का इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रम ।

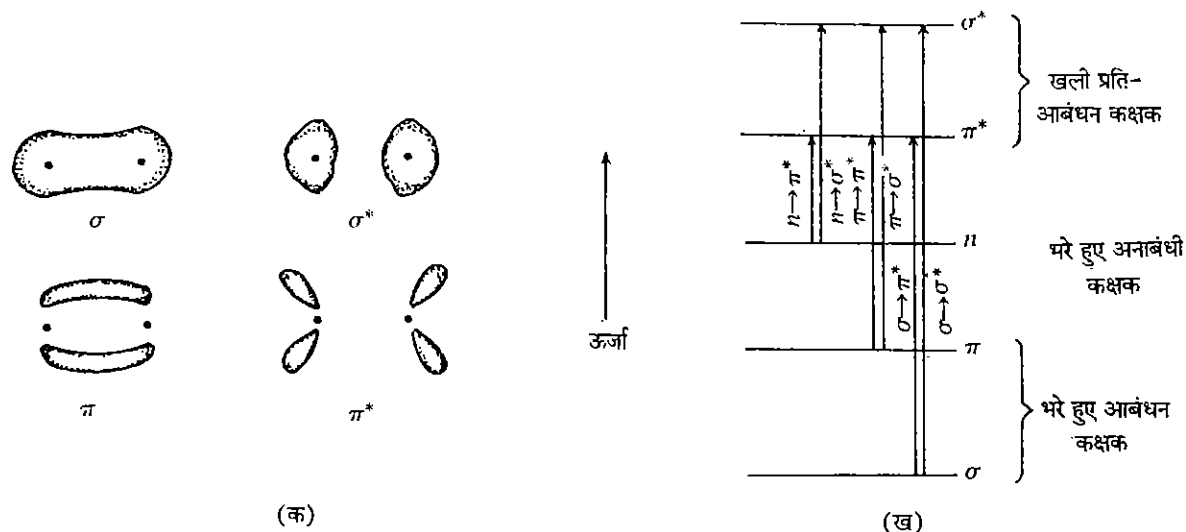
पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा में दृष्टिगत बैंड साधारणतः दो पैरामीटरों से अभिलक्षित होते हैं :

- (i) λ_{max} मान : जिस तरंग दैर्घ्य पर अधिकतम अवशोषण होता है उसके मान को λ_{max} या $\lambda_{\text{अधिकतम}}$ मान कहते हैं। चित्र 8.16 तथा 8.17 से आप समझ सकते हैं कि λ_{max} का मान भिन्न अणुओं के लिए भिन्न होता है। उदाहरणार्थ ऐसीटोन के लिए λ_{max} 279 नैनोमीटर है जबकि बेन्ज़ीन के लिए यह 255 नैनोमीटर है।
- (ii) ϵ मान : किसी दी हुई तरंग दैर्घ्य पर किसी यौगिक की दी हुई सान्द्रता पर अवशोषण की सीमा को हम मोलर अवशोषकता या मोलर विलोप गुणांक कहते हैं और इसे हम ' ϵ ' से इंगित करते हैं। यह अवशोषण बैंड को ऊँचाई से संबद्ध है इसकी परिभाषा हम सही प्रकार से भाग 8.11 में करेंगे। पैरामीटर λ_{max} (स्थान) (position) और ϵ (अवशोषण सीमा), अणु के अभिलक्षणिक गुण हैं। यह पैरामीटर अणुओं की संरचना तथा उनकी घोल में सान्द्रता पर निर्भर करते हैं। अतः हम पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा को अभिलक्षण में तथा मात्रात्मक पहचान में विस्तीर्णता से प्रयोग करते हैं। अब हम अवशोषण बैंडों के उद्गम पर आगामी भाग में विचार करेंगे।

8.9 इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण

जैसा हमने इकाई 5 में देखा है अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार परमाणु ऑर्बिटलों की प्रारंभिक क्रियाओं से आबंधन (bonding) तथा प्रति-आबंधन (antibonding) अणु कक्षक बनते हैं। अतिव्यापन (overlapping) परमाणु कक्षकों की प्रकृति पर निर्भर, आबंधन अणु कक्षक σ प्रकार का हो सकता है जिसमें इलेक्ट्रॉन घनत्व अंतर नाभकीय अक्ष के साथ-साथ केंद्रित है या फिर π प्रकार का हो सकता है जिसमें इलेक्ट्रॉन घनत्व, अंतरानाभकीय कक्ष के दोनों ओर केंद्रित होता है। σ तथा π (आबंधन), σ^* तथा π^* (प्रति-आबंधन) कक्षकों

में बसे इलेक्ट्रॉनों के लिए इलेक्ट्रॉन घनत्व, प्रायिकता कन्टूरों को चित्र 8.18 (क) में दिखाया गया है। इन कक्षकों तथा अनाबंधी कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जा चित्र 8.18 (ख) में दी गई है।



चित्र 8.18 : अणु कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जा तथा उनकी आकृतियाँ :

(क) आबंधन तथा प्रति-आबंधन कक्षक; (ख) कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जा और उनके मध्य संभव संक्रमण।

जब उत्तेजना होती है तो इलेक्ट्रॉन किसी एक पूरित (filled) ऑर्बिटल (σ, π या n) से उत्तेजित हो कर किसी एक रिक्त प्रति-आबंधन ऑर्बिटल (σ* या π*) में प्रवेश कर जाता है। चूंकि विभिन्न उत्तेजनाएँ संभव हैं, अतः इन संक्रमणों के तदनु रूप कई अवशोषण होते हैं :

$$\sigma \rightarrow \pi^*, \sigma \rightarrow \sigma^*, \pi \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^*, \text{ तथा } n \rightarrow \sigma^*$$

आशा के अनुसार σ इलेक्ट्रॉन को σ* स्तर में उत्तेजित होने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अवशोषण के लिए हासमान ऊर्जा क्रम (order of decreasing energy) इस प्रकार है :

$$\sigma \rightarrow \sigma^* > \sigma \rightarrow \pi^* \sim \pi \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* \sim n \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \pi^*$$

ऊपर दिए हुए सारे संभव संक्रमणों में, अत के तीन 200-800 नैनोमीटर क्षेत्र में अवशोषण करते हैं जबकि शेष बहुत अधिक ऊर्जा की माँग करते हैं। इस से यह बात स्पष्ट होती है कि क्यो केवल n तथा π इलेक्ट्रॉनों वाले अणु ही 200-800 नैनोमीटर क्षेत्र में अभिलक्षणिक स्पेक्ट्रा को जन्म देते हैं, जबकि उदाहरण के लिए ऐल्केन, 200 नैनोमीटर से कम क्षेत्र में अवशोषण करते हैं। कार्बनिक अणुओं के विषय में देखा गया है कि अणु का वह भाग जिसमें n या π इलेक्ट्रॉन है, पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्र में अवशोषण के लिए उत्तरदायी होते हैं, इन खंडों या भागों को वर्गमूलक (chromophores) कहते हैं। दो या अधिक π इलेक्ट्रॉन वाले वर्गमूलक यदि एकल आबंध से संयुक्त हो, तो ऐसी प्रणाली को संयुग्मी (conjugate) कहते हैं। उदाहरणार्थ 1,3 ब्यूटाडाइन, बेन्जीन तथा क्रोटन-एलिडहाइड संयुग्मी अणु हैं। यह पाया गया है कि संयुग्मी अणुओं में λ_{max} का मान कुछ अधिक ही होता है। यह भी पाया गया है कि जैसे जैसे संयुग्मन लंबाई बढ़ी है, वैसे वैसे λ_{max} भी बढ़ता है। यह तालिका 8.3 से स्पष्ट है, कुछ वर्गमूलकों के $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण में λ_{max} तथा ϵ के मान दिए गए हैं। ध्यान दें कि बेन्जीन में λ_{max} का मान इस में ब्यूटाडाइन को अपेक्षा अधिक है और ब्यूटाडाइन का एथिलीन की अपेक्षा अधिक है। पुनः क्रोटन-एलिडहाइड में λ_{max} का मान एसीटोन या एथिलीन की अपेक्षा अधिक है।

तालिका 8.3 : कुछ प्रासंगिक वर्गमूलकों तथा संयुग्म वर्गमूलकों के $\pi \rightarrow \pi^*$ अवशोषण अभिलक्षण

वर्गमूलक	उदाहरण	λ_{max} / नैनोमीटर	ϵ /मीटर ⁻¹ मोल ⁻¹
<chem>C=C</chem>	एथिलीन	165	1500
<chem>C=O</chem>	एसीटोन	188	90
<chem>c1ccccc1</chem>	बेन्जीन	255	215
<chem>C=C-C=C</chem>	ब्यूटाडाइन	217	2100
<chem>C=C-C=O</chem>	क्रोटन-एलिडहाइड	217	1600

तालिका 8.3 में बेन्जीन, ब्यूटाडाइन तथा क्रोटन-एलिडहाइड के मान का अध्ययन करते समय, आप को ध्यान रखना चाहिए कि संयुग्म अणुओं के लिए जैसे π आबंध बढ़ते हैं, तो संभव π-π संक्रमण भी बढ़ते हैं। सारणी 8.3 में λ_{max} के मान बेन्जीन, ब्यूटाडाइन तथा क्रोटन-एलिडहाइड के अभिलक्षणिक हैं।

अवशोषण बैंडों का स्थान (λ_{max}) तथा विलोप गुणांक (ϵ) वर्गमूलक के निकट के प्रतिस्थापी (substitutes) तथा प्रयुक्त विलायक के सुग्राही (sensitive) होते हैं।

पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा के विषय में अर्जित ज्ञान को निम्न बोध प्रश्नों द्वारा परखिए।

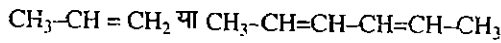
बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित यौगिकों में अवशोषण के प्रकार यानी $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ या $n \rightarrow \sigma^*$, को अभिनिर्धारित करें।

यौगिक	λ_{max} नैनोमीटर	संक्रमण का प्रकार
(क) CH_3OCH_3	184
(ख) CH_3SH	228
(ग) $CH_2 = CH - CH = CH_2$	217
(घ) $CH_2 = CH_2$	165

बोध प्रश्न 6

λ_{max} किस में अधिक होगा ? अपने उत्तर को तर्क संगत बनाओ।



8.10 पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा के अनुप्रयोग

इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रा, कार्बनिक तथा अकार्बनिक यौगिकों के अभिलक्षण में उपयोगी हैं, जो विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रा के पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्रों में अवशोषण को दर्शाते हैं। संक्रमण धातु संकर (transition metal complex) अधिक रंगीन होते हैं और दृश्य क्षेत्र में अवशोषण करते हैं।

पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा से यौगिकों का मात्रात्मक आकलन (estimation) भी संभव है। यह आकलन बियर-लैम्बर्ट नियम पर आधारित है। अगले भाग में हम इसकी विस्तृत व्याख्या करेंगे।

8.11 मात्रात्मक विश्लेषण

हमें ज्ञात है कि जब प्रकाश किसी अवशोषी माध्यम के नमूने (sample) से गुजरता है तो प्रेषित प्रकाश की तीव्रता आपतित प्रकाश की अपेक्षा कम होती है। यह विचार गणितीय रूप से बियर-लैम्बर्ट नियम द्वारा व्यक्त किया जाता है और यह यौगिकों के मात्रात्मक आकलन में उपयोगी है।

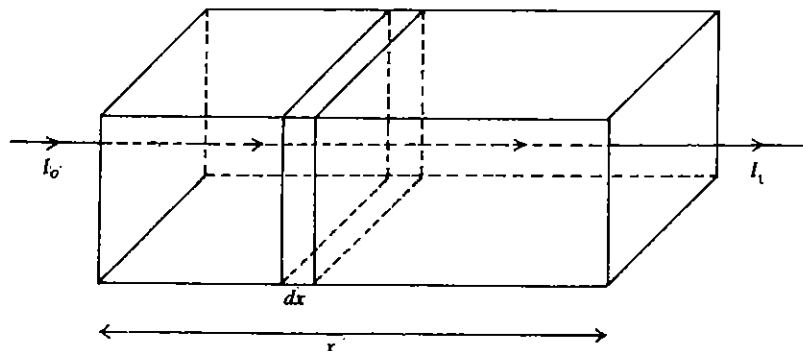
8.11.1 बियर-लैम्बर्ट नियम

बियर लैम्बर्ट नियम वास्तव में लैम्बर्ट नियम तथा बियर नियम का संयुक्त रूप है।

हम पहले लैम्बर्ट नियम को लेंगे।

लैम्बर्ट नियम

इस नियम के अनुसार जब एकवर्णी प्रकाश किरण पुंज, इसका अवशोषण करने वाले संभाग माध्यम से गुजरता है तो प्रत्येक अनंत सूक्ष्मतः वाले खंड द्वारा होने वाला अवशोषण, आपतित प्रकाश की तीव्रता तथा परत की मोटाई के समानुपाती होता है। इसे हम चित्र 8.19 की सहायता से स्पष्ट कर सकते हैं।



चित्र 8.19 : लैम्बर्ट नियम का निदर्श चित्र।

जब प्रकाश नमूने (sample) में प्रवेश करता है तो मान लीजिए कि इसकी तीव्रता I_0 है और जब यह नमूने में से निकलती है तो पारगत प्रकाश की तीव्रता I_1 है। नमूने के किसी एक छोटे अनुभाग, जिसकी मोटाई dx है, पर ध्यान देने हैं। यहाँ पर प्रकाश जब प्रवेश करता है तो उसकी तीव्रता I होती है और जब वह बाहर निकलता है तो तीव्रता होती है $I-dI$, तीव्रता में परिवर्तन,

$$I - dI - I = -dI \quad \dots\dots(8.9)$$

लैम्बर्ट नियम के अनुसार, यह इस भाग की तीव्रता I तथा मोटाई dx के समानुपाती होनी चाहिए, यानि

$$-dI = kI dx$$

$$\text{या } -\frac{dI}{I} = k dx \quad \dots\dots(8.10)$$

जहाँ k अनुपातिकता स्थिरांक है। यह जानते हुए कि तीव्रता I_0 से I_1 तथा नमूने की मोटाई 0 से x में परिवर्तित होती है, हम इसका समाकलन करते हैं। तब,

$$-\int_{I_0}^{I_1} \frac{dI}{I} = k \int_0^x dx$$

$$\text{या } \ln \frac{I_1}{I_0} = -kx$$

$$\text{या } \frac{I_1}{I_0} = e^{-kx}$$

$$I_1 = I_0 e^{-kx} \quad \dots\dots(8.11)$$

नमूने द्वारा अवशोषित प्रकाश की तीव्रता,

$$\begin{aligned} I_{\text{abs}} &= I_0 - I_1 = I_0 - I_0 e^{-kx} \\ &= I_0 (1 - e^{-kx}) \end{aligned} \quad \dots\dots(8.12)$$

यहाँ k आनुपातिकता स्थिरांक है। यह स्पष्ट है k का मान जितना अधिक होगा, अवशोषण भी उतना अधिक होगा।

बियर नियम

बियर (1852) ने लैम्बर्ट नियम को विस्तृत कर विलयन के लिए प्रयोग में लाया। इस नियम के अनुसार समीकरण 8.12 में k का मान, विलयन की सांद्रता के अनुपातिक है।

$$k = k'c \quad \dots\dots(8.13)$$

यहाँ k' एक दूसरा आनुपातिकता स्थिरांक है और c विलयन की सांद्रता है।

संयुक्त अवस्था में ये नियम बियर-लैम्बर्ट नियम कहलाता है। इस को, समीकरण 8.13 को समीकरण 8.11 में प्रतिस्थापन करके लिख सकते हैं।

$$\begin{aligned} I_1 &= I_0 e^{-k'cx} \\ &= I_0 10^{-k'cx / 2.303} \\ &= I_0 10^{-acx} \end{aligned}$$

जहाँ $a = \frac{k'}{2.303}$ को विलेय का अवशोषण-गुणांक कहते हैं।

$$\text{और } \log \frac{I_0}{I_1} = acx \quad \dots\dots(8.15)$$

पद $\log \frac{I_0}{I_1}$ को सामान्यतः अवचूर्णांक (absorbance) कहते हैं और इसे प्रतीक A से लिखते हैं। अतः

समीकरण 8.15 निम्न तरह से लिख सकते हैं :

$$A = acx \quad \dots\dots(8.16)$$

समीकरण 8.14 तथा 8.15 को बियर-लैम्बर्ट नियम का गणितीय प्रकथन कहते हैं।

यदि किसी पदार्थ का x मिलीग्राम एक डेसिमिटर³ विलयन में हो तो हम कहते हैं कि उसमें पदार्थ का x ppm (x भाग प्रति दस लाख) है और यदि x μ g (माइक्रोग्राम) विलयन के एक डेसिमिटर³ में हो तब विलयन की सांद्रता x ppb (x भाग प्रति 100 करोड़)

1 mg (मिलीग्राम) = 10^{-3} ग्राम

1 μ g (माइक्रोग्राम) = 10^{-6} ग्राम

8.11.2 मोलर विलोप गुणांक

विलोप गुणांक a का संख्यात्मक मान अवशोषी विलयन की सांद्रता के मात्रक के ऊपर निर्भर करता है। मोललता, प्रति दस लाख (पार्ट पर मिलियन, ppm जो मिलीग्राम डेसिमिटर⁻³ होती है) ग्राम प्रति 100 सेटीमीटर³ आदि, बहुदा प्रयुक्त होने वाले सांद्रता के मात्रक हैं। हालाँकि जब सांद्रता को अभिव्यक्त करने के लिए हम मोल मीटर⁻³ का मात्रक लेते हैं तो a के स्थान पर एक दूसरा प्रतीक ϵ (ऐपसाइलन) प्रयोग करते हैं। तब समीकरण 8.16 को हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$A = \epsilon c x$$

$$\text{या } \epsilon = \frac{A}{c x} \quad \dots\dots(8.17)$$

यदि x को मीटर तथा c को मोल मीटर⁻³ में अभिव्यक्त किया जाए तो ϵ का मात्रक होगा मीटर² मोल⁻¹ और तब इसको मोलर डिकेडिक अवशोषकता या मोलर विलोप गुणांक कहते हैं। ϵ का मान दिए गए तरंग दैर्घ्य पर, एक विशिष्ट यौगिक का अभिलक्षण है। सामान्यतः अधिकतम अवचूषण के तरंग दैर्घ्य (λ_{max}) पर मोलर डिकेडिक अवशोषकता ϵ , प्रायः ϵ_{max} से अभिव्यक्त की जाती है। कार्बनिक यौगिकों के ϵ_{max} के कुछ विशिष्ट मान पहले ही तालिका 8.3 में दिए गए हैं।

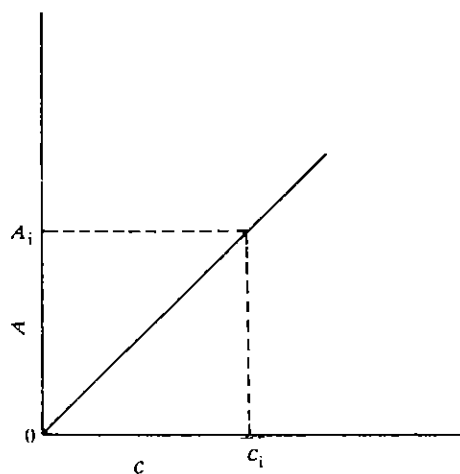
यदि x तथा c ज्ञात हो तो किसी यौगिक के ϵ के मान का परिकलन समीकरण 8.17 के प्रयोग से किया जा सकता है अगर A को प्रयोगात्मक विधि से ज्ञात कर लिया जाए। यह जानना महत्वपूर्ण है कि यदि एक बार ϵ का मान निर्धारित हो जाए तो किसी अज्ञात सांद्रता वाले विलयन की सांद्रता c_i उसके अवचूषणांक A_i को माप कर निकाली जा सकती है (उसी सेल के प्रयोग से)। यह आचरण बियर-लैम्बर्ट नियम के मात्रात्मक अनुप्रयोग का आधार है। अतः

$$c_i = \frac{A_i}{x \epsilon} \quad \dots(8.18)$$

हम प्रायः किसी यौगिक का मापन, एक सेटीमीटर मोटाई की सेल (cell) में करते हैं। किसी विशिष्ट तरंग दैर्घ्य के लिए ϵ स्थिर रहता है। ऐसी स्थिति में हम बियर-लैम्बर्ट नियम को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं।

$$A \propto c$$

अतः किसी पदार्थ के विलयन की भिन्न सांद्रता के लिए A के मान का मापन कर, उसको c के साथ प्लॉट किया जाय तो एक सीधी रेखा मिलेगी जो कि मूल बिन्दु से पास होगी, जैसा कि समीकरण 8.20 से स्पष्ट है। इस अंशांकन रेखा (calibration line) का प्रयोग अवचूषणांक निकालने के पश्चात् उसी पदार्थ के उसी विलायक के घोल की अज्ञात सांद्रता को ज्ञात करने में करते हैं। उदाहरणार्थ, अवचूषणांक A_i वाले विलयन के लिए, सांद्रता c_i चित्र 8.20 में दिए गए वक्र अंतर्वेशन से दी जाती है।

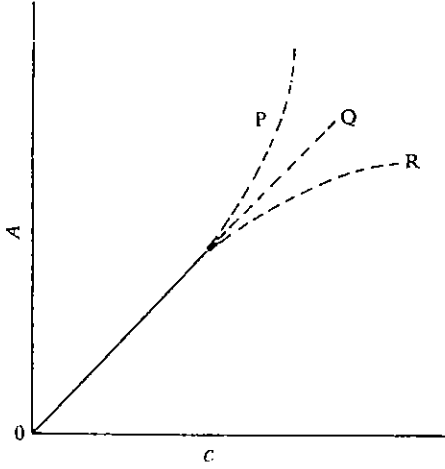


चित्र 8.20 : अंशांकन रेखा, अवचूषणांक तथा सांद्रता के बीच परस्पर संबंध दर्शाती है

बियर-लैम्बर्ट नियम पर निर्धारित, मात्रात्मक मापन पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा में बाहुल्यता से तथा अवरक्त स्पेक्ट्रा में अल्पता से प्रयुक्त होते हैं। इसका कारण पराबैंगनी दृश्य क्षेत्र में अणुओं के लिए ϵ मानों का अधिक होना, जबकि यह मान अवरक्त क्षेत्र में कम होते हैं।

8.11.3 बियर-लैम्बर्ट नियम से विचलन

जैसा कि पहले कहा जा चुका है, जब बियर-लैम्बर्ट नियम का पालन होता है तो अशोक्तन प्लॉट एक सीधी रेखा के रूप में जो मूल बिन्दु से गुजरता है, मिलता है। यदि बियर-लैम्बर्ट नियम से विचलन (deviation) है तो अशोक्तन प्लॉट या तो उपर की ओर (धनात्मक विचलन) या नीचे की ओर (ऋणात्मक विचलन) झुका हुआ होता है जैसा कि चित्र 8.21 में OP तथा OR द्वारा निरूपित है। आदर्श वक्र OQ द्वारा निरूपित है। इन विचलनों के कारण यंत्रीय तथा रासायनिक दोनों हैं। विचलन से बचाने के लिए हम तनु घोल को चुनते हैं।



चित्र 8.21 : बियर-लैम्बर्ट नियम से विचलन

बियर-लैम्बर्ट नियम की समझ को परखने के लिए आप निम्न बोध प्रश्न को हल करिए।

बोध प्रश्न 7

एक कार्बनिक यौगिक को λ_{max} 400 नैनोमीटर है। इसके घोल का अवचूषणांक ($c = 13.2$ मिलीग्राम सेन्टीमीटर⁻³) 0.465 पाया गया। यदि इस यौगिक को एक परीक्षा घोल का अवचूषणांक 0.501 है तो इसकी सांद्रता का परिकलन करो। (सांद्रता मात्रक न बदलें)

8.12 सारांश

इस इकाई में हमने अवरक्त, पराबैंगनी तथा दृश्य स्पेक्ट्रा की व्याख्या की है। हमने जितना अध्ययन किया है उसका सारांश नीचे दे रहे हैं।

- विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रा के अवरक्त क्षेत्र में कंपन संक्रमण सक्रिय होते हैं। जब कोई विशेष कंपन द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन करता है तभी हम कंपन बैंड पाते हैं।
- कार्बनिक यौगिकों के अभिलक्षणकीय ग्रुपों को, अभिलक्षणिक ग्रुप आवृत्ति के आधार पर अभिनिर्धारित किया जा सकता है।
- पराबैंगनी तथा दृश्य क्षेत्रों में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण दिखते हैं, यह प्रायः उन संक्रमणों के कारण होते हैं जिनमें σ , π या n कक्षकों के इलेक्ट्रॉन भाग लेते हैं।
- बियर-लैम्बर्ट नियम, उस नमूने (sample) में जिससे प्रकाश गुजरता है, अवशोषणांक का सांद्रता तथा मोटाई में सम्बन्ध दिखलाता है।

8.13 अंत में कुछ प्रश्न

1. यदि परमाणु युग्म का बल स्थिरांक तथा समानीत द्रव्यमान क्रमशः 770 न्यूटन मीटर⁻¹ तथा 1.563×10^{-27} किलोग्राम है तो O-H बैंड की आवृत्ति का परिकलन कीजिए।
2. एथेन तथा बेन्जीन में कितनी सामान्य कम्पनिक विधायें (modes) होती हैं ?
3. अभिलक्षणिक ग्रुप आवृत्तियाँ (सेटीमीटर⁻¹ में) तथा अभिलक्षणिकीय ग्रुप नीचे दिए गए हैं। उनका मिलान करिए।

- i) 1650 (क) $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C- \\ | \quad | \end{array}$
- ii) 2100 (ख) $\begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$
- iii) 2960 (ग) $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C=C- \\ | \quad | \end{array}$
- iv) 900 (घ) $-C \equiv N$
4. संक्रमण युग्मों के किस को कम ऊर्जा विकिरण की आवश्यकता होती है ?
- (क) $n \rightarrow \pi^*$ या $\pi \rightarrow \pi^*$, $CH_3-C \equiv N$ में
- (ख) ICl में तनन या घूर्णन संक्रमण में
- (ग) $\pi \rightarrow \pi^*$ या $N=O$ के तनन, $CH_3-N=O$ में
- (घ) $-C \equiv C-$ तनन या $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C=C- \\ | \quad | \end{array}$ तनन में
5. निम्नलिखित अणुओं में से प्रत्येक के लिए संभव इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजन को इंगित कीजिए :
- (क) $CH_3CH_2CH_3$ (ग) $CH_3CH=O$
- (ख) $CH_2CH=CH_2$ (घ) $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$
6. बियर-लैम्बर्ट नियम को प्रतिपादित करो।
7. यौगिक X का 450 नैनोमीटर पर, मोलर विलोप गुणांक $245 \text{ मीटर}^{-2} \text{ मोल}^{-1}$ है। विलयन को जब 0.01 मीटर अवशोषण सेल में रखते हैं तो X की क्या सांद्रता 450 नैनोमीटर विकिरण की तीव्रता में 25 प्रतिशत की कमी करती है।

8.14 उत्तर

बोध प्रश्न

1. बल स्थिरांक को निम्न समीकरण के प्रयोग से परिकलित कर सकते हैं

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

इसको पुनर्व्यवस्थित करने पर,

$$\begin{aligned} k &= 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}^2 \mu \\ &= 4 \times 3.142^2 \times [2.998 \times 10^8 \text{ (मीटर सेकेन्ड}^{-1}\text{)}]^2 \times \\ &\quad [2.143 \times 10^5 \text{ (मीटर}^{-1}\text{)}]^2 \times 1.139 \times 10^{-26} \text{ (किलोग्राम)} \\ &= 1857 \text{ (किलोग्राम मीटर}^2 \text{ सेकेन्ड}^{-2}\text{)} \text{ (मीटर}^{-2}\text{)} \\ &= 1857 \text{ (किलोग्राम मीटर सेकेन्ड}^{-2}\text{)} \text{ (मीटर}^{-1}\text{)} \\ &= 1857 \text{ न्यूटन मीटर}^{-1} \text{ (}\because 1 \text{ किलोग्राम मीटर सेकेन्ड}^{-2} = 1 \text{ न्यूटन)} \end{aligned}$$

2. कंपन के अनुमानित विधाएँ :

(क) CO_2 : रैखिक, $(3 \times 3 - 5) = 4$

(ख) SO_2 : अरैखिक, $(3 \times 3 - 6) = 3$

(ग) $CHCl_3$: अरैखिक, $(3 \times 5 - 6) = 9$

3. अभिलक्षकीय ग्रुप तरंग संख्या/सेटीमीटर⁻¹

(क) $\begin{array}{c} | \\ -C=O \end{array}$ 1700

(ख)	$\begin{array}{c} \\ -N-H \end{array}$	3350
(ग)	$\begin{array}{c} \\ =C-H \end{array}$	3020
(घ)	$-C \equiv C-$	2050
(ङ)	$-O-H$	3400

4. इस अवक्रत स्पेक्ट्रम में 3300, 2100 तथा 1640 सेन्टीमीटर⁻¹ पर शिखर (peaks),

$\equiv CH$, $-C \equiv C-$ तथा $\begin{array}{c} | \\ -C=C- \end{array}$ ग्रुपों की उपस्थिति को दर्शाते हैं। (वास्तव में यह 1-मिथोक्सी-ब्यूट-1-इन-3-आइन का अवक्रत स्पेक्ट्रम है)

5. (क) $n \rightarrow \pi^*$ (ख) $n \rightarrow \pi^*$ (ग) $\pi \rightarrow \pi^*$ (घ) $\pi \rightarrow \pi^*$

6. $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ का λ_{max} $CH_3-CH=CH_2$ की अपेक्षा अधिक होता है।

7. बियर-लैम्बर्ट नियम के अनुसार, $A \propto c$ यदि c_1 तथा c_2 सांद्रता वाले किसी यौगिक के विलयनों के

अवचूर्णक A_1 तथा A_2 है तो $A_1 \propto c_1$ और $A_2 \propto c_2$ या $\frac{A_1}{c_1} = \frac{A_2}{c_2}$

$$A_1 = 0.465, c_1 = 132 \text{ मिलीग्राम सेन्टीमीटर}^{-3}$$

$$A_2 = 0.501, c_2 = ? \text{ मिलीग्राम सेन्टीमीटर}^{-3}$$

$$c_2 = c_1 \times \frac{A_2}{A_1} = 132 \text{ (मिलीग्राम सेन्टीमीटर}^{-3}) \times \frac{0.501}{0.465}$$

$$= 142 \text{ मिलीग्राम सेन्टीमीटर}^{-3}$$

अंत में कुछ प्रश्न

1. $k = 770 \text{ न्यूटन मीटर}^{-1}$, $\mu = 1.563 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \times 3.142} \sqrt{\frac{770 \text{ (न्यूटन मीटर}^{-1})}{1.563 \times 10^{-27} \text{ (किलोग्राम)}}$$

$$= 1.117 \times 10^{14} \text{ हरटज़}$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = 3.726 \times 10^5 \text{ मीटर}^{-1}$$

$$= 3726 \text{ सेन्टीमीटर}^{-1}$$

2. एथेन में $3 \times 8 - 6 = 18$ सामान्य कम्पन विधाएँ (modes) होती हैं, बेन्जीन में $3 \times 12 - 6 = 30$ सामान्य कम्पन विधाएँ होती हैं।

3. (i) ग (ii) घ (iii) ख (iv) क

4. (क) $n \rightarrow \pi^*$ (ख) घूर्णन (ग) $N=O$ तनन (घ) $\begin{array}{c} | \\ -C=C- \end{array}$ तनन

5. (क) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (ख) $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi^* \rightarrow \sigma$ तथा $\sigma \rightarrow \sigma^*$

(ग) $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma$ तथा $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (घ) $\pi \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma$ तथा $\sigma \rightarrow \sigma^*$

6. जैसा खण्ड 8.11.1 में दिया गया है।

7. यदि आपतित प्रकाश की तीव्रता (I_0) को 100 प्रतिशत मान लें तो सांद्रता वाले घोल से पास होने वाले पारगत प्रकाश की तीव्रता (I_1) 75 प्रतिशत होगी क्योंकि तीव्रता में 25 प्रतिशत हास होता है।

$$\text{यानि, } I_0/I_1 = 100/75$$

बियर-लैम्बर्ट नियम के अनुसार,

$$100 \frac{I_0}{I_1} = e^{2.303}$$

द्रव्य की संरचना-II

$$\varepsilon = 245 \text{ मीटर}^2 \text{ मोल}^{-1} \quad x = 10^{-2} \text{ मीटर}$$

$$c = ? \text{ मोल मीटर}^{-3}$$

$$c = \frac{\log I_0/I_t}{\varepsilon x} = \frac{\log 100/75}{245 (\text{मीटर}^2 \text{ मोल}^{-1}) \times 10^{-2} (\text{मीटर})}$$
$$= 0.0510 \text{ मोल मीटर}^{-3}$$

इकाई 9 नाभिकीय रसायन

इकाई की रूपरेखा

- 9.1 प्रस्तावना
उद्देश्य
- 9.2 नाभिकीय रसायन में प्रारंभिक विकास
- 9.3 नाभिकीय संरचना एवं स्थायित्व
परमाणु नाभिक
नाभिकीय आकार
बंधन ऊर्जा
नाभिकीय स्थायित्व
- 9.4 नाभिकीय अभिक्रियाएँ
नाभिकीय अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखना
रेडियोऐक्टिव क्षय
रेडियोऐक्टिव क्षय की बलगतिकी
प्राकृतिक रेडियोऐक्टिवता
नाभिकीय रूपांतरण
विखंडन
संलयन
- 9.5 नाभिकीय रसायन का अनुप्रयोग
परमाणु बम
नाभिकीय रिएक्टर
ट्रेसर (अनुज्ञापक)
रेडियोऐक्टिव दिनांकन
अन्य अनुप्रयोग
- 9.6 विकिरण का जैविक प्रभाव
- 9.7 सारांश
- 9.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 9.9 उत्तर

9.1 प्रस्तावना

खंड 1 में, हमने परमाणुओं तथा अणुओं में इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था का व्यापक अध्ययन किया है। इस खंड की 6, 7, तथा 8 इकाईयों में हम अणुओं की संरचना के निर्धारण में भौतिक विधियों के अनुप्रयोग का उल्लेख कर चुके हैं। जैसा कि आप जानते हैं कि मुख्य रूप से अभिक्रियाशीलता तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर निर्भर करती है, इसलिए हमने भौतिक विधियों तथा संरचना के अध्ययन के दौरान रचक परमाणुओं के चारों तरफ इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था पर विशेष महत्व दिया है। रासायनिक अभिक्रियाओं में संयोजक इलेक्ट्रॉन उधार दिए जाते हैं या कर्ज के रूप में लिए जाते हैं अथवा आबंध बनाने वाले परमाणुओं के मध्य उनकी साझेदारी होती है तथा परमाणुओं के नाभिक अपरिवर्तित रहते हैं। दूसरी तरफ नाभिकीय अभिक्रियाओं में, किसी तत्व के परमाणु के नाभिक दूसरे तत्व के परमाणु के नाभिक में परिवर्तित हो जाते हैं। नाभिकीय अभिक्रियाओं के दौरान ऊर्जा में परिवर्तन, रासायनिक अभिक्रियाओं के दौरान ऊर्जा में परिवर्तन की तुलना में बहुत अधिक होता है। परमाणु नाभिकों में निहित अत्यधिक ऊर्जा, जो नाभिकीय रूपांतरणों के दौरान निकलती है, का प्रयोग समाज की भलाई अथवा इसके सम्पूर्ण विनाश के लिए कर सकते हैं। नाभिकीय रसायन विभिन्न प्रकार की नाभिकीय अभिक्रियाएँ, उनके दर तथा उन अभिक्रियाओं के दौरान होने वाली ऊर्जा में परिवर्तनों का अध्ययन है।

इस इकाई में, हम नाभिकीय संरचना तथा नाभिकीय अभिक्रियाओं पर इसके प्रभाव की व्याख्या करेंगे। परमाणु नाभिक एवं बंधन ऊर्जा के वर्णन के पश्चात् हम नाभिक में प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन की संख्याओं के पदों में नाभिकीय स्थायित्व का उल्लेख करेंगे। फिर हम विभिन्न प्रकार के उन रेडियोऐक्टिव क्षयों का उल्लेख करेंगे जिनके द्वारा नाभिक स्वतः कणों तथा विकरणों का उत्सर्जन करते हैं। हम उन तत्वांतरण (transmutation) अभिक्रियाओं का उल्लेख करेंगे, जिनका प्रयोग नये तत्वों की उत्पत्ति के लिए किया जाता है। अंत में शक्ति उत्पादन, पुरातत्व दिनांकन तथा युद्ध में नाभिकीय रसायन की भूमिका की व्याख्या करेंगे।

उद्देश्य

इकाई को पढ़ने के बाद आप :

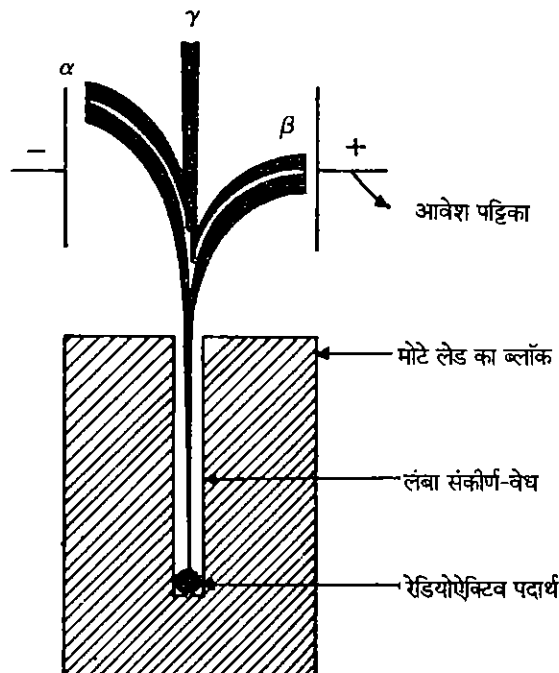
- समस्थानिक, समभारिक तथा समन्यूट्रॉनिक को परिभाषित कर सकेंगे,
- द्रव्यमान क्षति तथा बंधन ऊर्जा पदों की व्याख्या कर सकेंगे,
- विभिन्न प्रकार के रेडियोऐक्टिव क्षय की व्याख्या तथा रेडियोऐक्टिव क्षय स्थिरांक की गणना कर सकेंगे,
- कृत्रिम रूपांतरण के सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- नाभिकीय विखंडन तथा संलयन अभिक्रियाओं की तुलना कर सकेंगे तथा उनकी उपयोगिता बता सकेंगे,
- युद्ध, शक्ति उत्पादन, दिनांकन (dating), औषधि तथा अभिक्रियाओं की क्रियाविधि के अध्ययन में नाभिकीय रसायन की भूमिका का वर्णन कर सकेंगे, और
- विकिरण के हानिकारक प्रभावों का वर्णन कर सकेंगे।

9.2 नाभिकीय रसायन में प्रारंभिक विकास

नाभिकीय रसायन का अध्ययन यूरेनियम तत्व से ऊर्जा के उत्सर्जन की आकस्मिक पहचान से प्रारंभ हुआ। 1896 में फ्रांस में, बेकरल (Becquerel) ने पाया कि यूरेनियम के यौगिक कुछ ऐसी उच्च ऊर्जायुक्त किरणें उत्सर्जित करते हैं जो रक्षक काले आवरण को वेध कर फोटोग्राफिक प्लेट को प्रभावित कर सकते हैं। मेरी क्यूरी (Marie Curie) ने सर्वप्रथम रेडियोऐक्टिवता के नाम का सुझाव विकिरण के इस स्वतः उत्सर्जन के लिए दिया।

इस आविष्कार के कुछ वर्षों के भीत जाने के पश्चात मेरी क्यूरी तथा उसके पति पीरे क्यूरी ने दो और रेडियोऐक्टिव तत्वों पोलोनियम (मेरी क्यूरी के मौलिक देश के नाम पर आधारित) तथा रेडियम (जिसका अर्थ देने वाला होता है) का आविष्कार किया। 1903 में, क्यूरी दंपति ने हेनरी बेकरल के साथ अपने आविष्कार के लिए भौतिक विज्ञान में नोबेल पुरस्कार साझेदारी में प्राप्त किया। उसी दौरान, इंग्लैंड में रेडियोऐक्टिव पदार्थों के अध्ययन से रदरफोर्ड ने दो मुख्य प्रकार के विकिरणों को पहचाना तथा इन विकिरणों को अल्फा (α) किरण तथा β किरण का नाम दिया। उनके प्रयोग ने यह भी प्रदर्शित किया कि ये दोनों प्रकार के नाभिकीय विकिरण नाभिक से कणों के उत्सर्जन के साथ संबंधित हैं। वैद्युत क्षेत्र में विक्षेपण से रदरफोर्ड ने यह प्रदर्शित किया कि α किरणें हीलियम नाभिक हैं तथा β किरणें इलेक्ट्रॉनों की एक धारा हैं।

विलार्ड (Villard) ने एक तीसरे प्रकार के विकिरण की उपस्थिति को प्रदर्शित किया जो कणों के उत्सर्जन से संबंधित नहीं होता। इस विकिरण को गामा विकिरण अथवा γ किरण कहते हैं। γ किरणें वैद्युत-चुंबकीय विकिरण हैं। इनका व्यवहार X किरणों के काफी समान होता है, परन्तु इनकी ऊर्जा उच्च तथा तरंग दैर्घ्य कम होता है। इन तीनों प्रकार के विकिरणों की अलग अलग पहचान कराने वाले प्रायोगिक व्यवस्थापन को चित्र 9.1 में दिखाया गया है।



ऋणात्मक तथा धनात्मक ध्रुवों की तरफ मुड़ जाते हैं। तीसरे पुंज को γ किरण कहते हैं। यह वैद्युत ध्रुवों से प्रभावित नहीं होता है तथा यह बिना विचलित हुए अपने पथ के अनुगत से गुजरता है। इस प्रकार α , β तथा γ किरणों के धनात्मक, ऋणात्मक तथा उदासीन अभिलक्षणों को स्पष्ट रूप से जाना गया।

प्रकृति में पाए जाने वाले रेडियोऐक्टिव पदार्थ अल्फा, बीटा तथा गामा किरणों का उत्सर्जन करते हैं। इन तीनों प्रकार के विकिरणों के अलावा और दो प्रकार के कण पाए जाते हैं जिनको पॉज़िट्रॉन तथा न्यूट्रॉन कहते हैं, जिनका उत्सर्जन मानवनिर्मित रेडियोऐक्टिव तत्वों से होता है। इन पांच प्रकार के विकिरणों के संकेत तथा गुणधर्म तालिका 9.1 में दिए गए हैं।

तालिका 9.1 : सामान्य रेडियोऐक्टिव उत्सर्जनों के अभिलक्षण

नाम	संकेत	पहचान	आवेश	आपेक्षिक द्रव्यमान (μ)	वेधन क्षमता	आयनीकरण प्रभाव
अल्फा किरण अथवा अल्फा कण		α , ${}^4_2\text{He}$, He^+		हीलियम नाभिक	2+	4.0026
	निम्न	उच्च				
बीटा किरण अथवा बीटा कण	β , β^- , ${}^0_{-1}\text{e}$	इलेक्ट्रॉन	1-	0.000585	निम्न एवं मध्यम	मध्यम
गामा किरण	γ , ${}^0_0\gamma$	उच्च ऊर्जा वाले विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण	0	0	बहुत अधिक	बहुत कम
पॉज़िट्रॉन	β^+ , ${}^0_{+1}\text{e}$	धनावेशित इलेक्ट्रॉन	1+	0.000585	निम्न	मध्यम
न्यूट्रॉन		उदासीन	0	1.0088	उच्च	कुछ भी नहीं

9.3 नाभिकीय संरचना एवं स्थायित्व

हम पहले इस बात का वर्णन कर चुके हैं कि नाभिकीय रसायन परमाणुओं के नाभिकों में होने वाले परिवर्तन से संबंधित है। अतः आप स्वभावतः रेडियोऐक्टिवता, कृत्रिम रूपांतरण तथा ट्रेसर तकनीक जैसे नाभिकीय रसायन के विभिन्न प्रकारों को जानने के लिए उत्सुक होंगे। इन प्रकारों के विश्लेषण करने से पूर्व हम नाभिक के बारे में संक्षेप में विचार करेंगे।

9.3.1 परमाणु नाभिक

इकाई 1 में आप यह समझ चुके हैं कि परमाणु नाभिक, प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों से मिलकर संघटित होते हैं। इन मौलिक कणों को न्यूक्लीऑन कहते हैं। नाभिक में प्रोटॉनों की संख्या को परमाणु क्रमांक (Z) कहते हैं। प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों की संख्या का योग द्रव्यमान संख्या (A) कहलाता है। परमाणु नाभिकों के वर्णन के लिए विकसित संकेत के अनुसार हम द्रव्यमान संख्या (A) को मूर्धांक (superscript) तथा परमाणु क्रमांक को पादांक (subscript) के रूप में तत्व के संकेत के बाँयी तरफ लिखते हैं, यानि ${}^A_Z\text{X}$, उदाहरणार्थ,

${}^1_1\text{H}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{16}_8\text{O}$, आदि।

समान संख्या के प्रोटॉन किंतु भिन्न संख्या के न्यूट्रॉन वाले विभिन्न परमाणुक स्पीशीज़एँ एक ही तत्व के समस्थानिक (isotope) कहलाते हैं। इस प्रकार ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{N}$, ${}^{18}_8\text{O}$ ऑक्सीजन के तीन समस्थानिक हैं। दूसरे शब्दों में समस्थानिक वे परमाणु हैं जिनमें नाभिकीय आवेशों की संख्या समान होती है परन्तु द्रव्यमान संख्या भिन्न-भिन्न होती है। समस्थानिक शब्द का सामान्यतया प्रयोग तब किया जाता है जब दो या दो से अधिक नाभिकीय स्पीशीज़ों का उल्लेख किया जा रहा हो। परन्तु जब हम (A) तथा (Z) के निश्चित मान वाली किसी एकल नाभिकीय स्पीशीज़ की बात करते हैं तो न्यूक्लाइड पद का प्रयोग वरीयतापूर्वक करते हैं। इस प्रकार हम यह कह सकते हैं कि ऑक्सीजन के दो समस्थानिक ${}^{16}_8\text{O}$ तथा ${}^{18}_8\text{O}$ अलग-अलग न्यूक्लाइड कहलाएँगे।

नाभिक के रचक न्यूक्लिऑन कहलाते हैं।

समभारिक (isobar) समान A वाले परन्तु भिन्न-भिन्न Z वाले न्यूक्लाइड हैं। $^{235}_{92}\text{U}$ तथा $^{235}_{94}\text{Np}$ समभारिक हैं। समान संख्या के न्यूट्रॉन परन्तु भिन्न-भिन्न Z वाले न्यूक्लाइड समन्यूट्रॉनिक (isotones) कहलाते हैं। उदाहरणार्थ, $^{14}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$ तथा $^{16}_8\text{O}$ समन्यूट्रॉनिक हैं क्योंकि प्रत्येक नाभिक में आठ न्यूट्रॉन हैं।

अब तक हमने नाभिक के मौलिक कणों पर विचार किया है तथा नाभिक के Z तथा A के मानों के आधार पर इनको वर्गीकृत किया है। अब हम यह देखेंगे कि ये कण नाभिक के आकार को कैसे प्रभावित करते हैं। इसके पश्चात हम उन बलों का अध्ययन करेंगे जो इन कणों को आपस में बांधने के लिए उत्तरदायी हैं। इससे पू-आप ऊपर उल्लेखित विचारों को समझकर निम्नलिखित बोध प्रश्नों को हल करने का प्रयत्न करें।

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित में से प्रत्येक न्यूक्लाइड में न्यूट्रॉनों की संख्या प्रदर्शित कीजिए : ^7_3Li , $^{22}_{10}\text{Ne}$, $^{239}_{94}\text{Pu}$ और $^{194}_{78}\text{Pt}$.

.....

बोध प्रश्न 2

नीचे कुछ न्यूक्लाइड दिए गए हैं। आप उनके नाम समस्थानिक अथवा समभारिक अथवा समन्यूट्रॉनिक के रूप में लिखें :

(क) $^{14}_7\text{N}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{16}_7\text{N}$

(ख) $^{233}_{90}\text{Th}$, $^{233}_{91}\text{Pa}$, $^{233}_{92}\text{U}$

(ग) $^{32}_{16}\text{S}$, $^{33}_{16}\text{S}$, $^{34}_{16}\text{S}$

(घ) $^{30}_{14}\text{Se}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{32}_{16}\text{S}$

9.3.2 नाभिकीय आकार

सर्वप्रथम नाभिक के आकार के बारे में सूचना रदरफोर्ड के α कण विकिरण प्रयोग से प्राप्त हुई। इकाई 1 में हमने इसका वर्णन किया था। रदरफोर्ड ने इस प्रयोग से निष्कर्ष निकाला कि परमाणु का संपूर्ण द्रव्यमान उसके नाभिक में केंद्रित रहता है, जो पूरे परमाणु के आकार की तुलना में बिल्कुल छोटा होता है। उन्होंने यह परिकल्पना की कि नाभिक एक गोले के समान होता है। रदरफोर्ड ने यह भी गणना की कि नाभिक एवं परमाणु की त्रिज्याएँ क्रमशः 10^{-14} तथा 10^{-10} मीटर कोटि की होती हैं। न्यूट्रॉन प्रकीर्णन प्रयोग से अब और अधिक जानकारी प्राप्त की जा सकती है। संक्षेप में परिणामों को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है

$$R = r_0 A^{1/3}$$

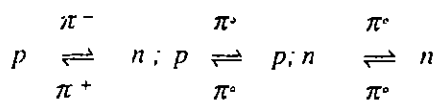
जहाँ R नाभिक की त्रिज्या, A उसकी द्रव्यमान संख्या तथा r_0 अनुपातिकता स्थिरांक है। r_0 का संख्यात्मक मान लगभग 1.3×10^{-15} मीटर होता है। इस प्रकार आप समझ सकते हैं कि नाभिकीय त्रिज्या R , A के घनमूल के अनुक्रमानुपाती होती है।

9.3.3 बंधन ऊर्जा

आप जानते हैं कि नाभिक में प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन होते हैं जो क्रमशः धनावेशित तथा उदासीन होते हैं। क्या यह दिलचस्प बात नहीं है कि पारस्परिक प्रतिकर्षण के बावजूद भी प्रोटॉन नाभिक के छोटे से स्थान में ही सीमित रहते हैं। इससे यह पता चलता है कि नाभिक में कुछ आकर्षण बल कार्यरत हैं जो प्रोटॉनों के मध्य प्रतिकर्षण बल से अधिक प्रबल हैं। यूकावा (1935) ने यह सुझाव दिया था कि नाभिकीय कण, जिन्हें π -मेसान कहते हैं, का न्यूक्लियऑनों के मध्य तीव्र विनिमय के कारण इसमें एक आकर्षण बल कार्य करता है जो सहसंयोजक आबन्ध में नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉनों की साझेदारी से उत्पन्न बल की भाँति है। घन संकुलित प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन π -मेसान का तेजी से विनिमय करते हैं। ये मेसान, π^+ , π^- अथवा π^0 हो सकते हैं, इनका द्रव्यमान इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान का 275 गुना होता है।

न्यूट्रॉन प्रकीर्णन प्रयोग को वरीयता इसलिए दी जाती है कि जब न्यूट्रॉन नाभिक के समीप पहुँचता है, तो भी उस पर क्लॉम प्रतिकर्षण नहीं लगता और यह नाभिकीय सतह के अधिक नजदीक पहुँच जाता है।

कुछ विनिमय प्रतिक्रियाएँ नीचे दी गई हैं :



जहाँ n तथा p संकेत क्रमशः न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन को प्रदर्शित करते हैं।

ऊर्जा की दृष्टि से भी नाभिकों के स्थायित्व पर विचार किया जा सकता है। आपेक्षिक परमाणु द्रव्यमान को सावधानीपूर्वक मापने से यह ज्ञात होता है कि उसका मान न्यूक्लियोनों के द्रव्यमानों के योगफल से कुछ कम होता है। इस अन्तर को द्रव्यमान क्षति (Δm) कहते हैं।

$$\Delta m = \{ \text{न्यूक्लियोनों के द्रव्यमान का योगफल (अथवा परिकल्पित द्रव्यमान)} \} - \{ \text{मापित न्यूक्लीय द्रव्यमान} \} \quad \dots (9.1)$$

द्रव्यमान क्षति के तुल्यार्थक ऊर्जा को बंधन ऊर्जा (ΔE) कहते हैं। यह उस ऊर्जा के बराबर होती है जो नाभिक में न्यूक्लियोनों को एक साथ लाने में मुक्त होती है। बंधन ऊर्जा को उस ऊर्जा से भी परिभाषित करते हैं जो किसी नाभिक को उसके घटक न्यूक्लियोनों में तोड़ने के लिए आवश्यक होती है। हम आइंस्टीन समीकरण का प्रयोग करके द्रव्यमान क्षति से बंधन ऊर्जा की गणना कर सकते हैं।

$$\Delta E = \Delta m c^2 \quad \dots (9.2)$$

जहाँ ΔE बंधन ऊर्जा, Δm द्रव्यमान क्षति है तथा c प्रकाश की गति है। नाभिकीय पैमाने पर ऊर्जा का मात्रक मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट, MeV है। जिसका मान लगभग 1.602×10^{-13} जूल के बराबर होता है। द्रव्यमान का मात्रक परमाणु संहति मात्रक (u) है जिसका मान कार्बन के द्रव्यमान के 1/12 वें हिस्से के बराबर होता है।

$$1 \text{ परमाणु संहति मात्रक (u)} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम} \quad \dots (9.3)$$

आइए अब हम उदाहरण के लिए हीलियम नाभिक में द्रव्यमान क्षति तथा बंधन ऊर्जा की गणना करें। हीलियम नाभिक का मापित द्रव्यमान 4.00150 u है। हीलियम नाभिक का परिकल्पित द्रव्यमान दो प्रोटॉनों तथा दो न्यूट्रॉनों के आपेक्षिक द्रव्यमानों के जोड़ से ज्ञात किया जा सकता है।

$$\text{दो प्रोटॉनों का द्रव्यमान} = 2 \times 1.00728 \text{ u} = 2.01456 \text{ u}$$

$$\text{दो न्यूट्रॉनों का द्रव्यमान} = 2 \times 1.00867 \text{ u} = 2.01734 \text{ u}$$

$$\text{अतः हीलियम नाभिक का परिकल्पित द्रव्यमान} = 4.03190 \text{ u}$$

समीकरण 9.1 के प्रयोग से हीलियम नाभिक में द्रव्यमान क्षति,

$$\Delta m = 4.03190 \text{ u} - 4.00150 \text{ u} = 0.03040 \text{ u}$$

हीलियम नाभिक के बंधन ऊर्जा की गणना करने के लिए समीकरण 9.3 के प्रयोग से द्रव्यमान क्षति की गणना किलोग्राम में की जाती है।

$$\begin{aligned} \text{हीलियम की द्रव्यमान क्षति (किलोग्राम में)} &= 0.03040 \times 1.661 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम} \\ &= 5.04944 \times 10^{-29} \text{ किलोग्राम} \end{aligned}$$

समीकरण 9.2 में इस मान को प्रतिस्थापित करने पर, किसी एक हीलियम नाभिक की बंधन ऊर्जा निम्न प्रकार होती है,

$$\begin{aligned} \Delta E &= 5.04944 \times 10^{-29} \text{ (किलोग्राम)} \times [2.998 \times 10^8 \text{ (मीटर सेकंड}^{-1}\text{)}]^2 \\ &= 4.53844 \times 10^{-12} \text{ किलोग्राम मीटर}^2 \text{ सेकंड}^{-2} \\ &= 4.53844 \times 10^{-12} \text{ जूल} \end{aligned}$$

$$(\because 1 \text{ जूल} = 1 \text{ किलोग्राम मीटर}^2 \text{ सेकंड}^{-2})$$

मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट मात्रक में,

$$\Delta E = \frac{4.53844 \times 10^{-12} \text{ (जूल)} \times 1 \text{ (मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट)}}{1.602 \times 10^{-13} \text{ (जूल)}}$$

$$= 28.3 \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट } (\because 1 \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ जूल})$$

अभी तक हमने जो गणना की है वह एक हीलियम नाभिक की बंधन ऊर्जा है।

कम दूरी पर न्यूक्लियोनों के मध्य आकर्षण बल बहुत ही प्रबल होता है परन्तु दूरी बढ़ने के साथ यह तेजी से घटता है।

ऊर्जा का अन्तर्राष्ट्रीय मात्रक जूल (J) है, परन्तु नाभिकीय रसायन में, हम परिपाटी के तौर पर मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट (MeV) का प्रयोग नाभिकीय ऊर्जा के मात्रक के रूप में करते हैं।

$$\begin{aligned} \text{परमाणु संहति मात्रक (u)} &= 931.9 \\ \text{मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट नाभिक}^{-1} &= 1.493 \times 10^{-10} \text{ जूल नाभिक}^{-1} \\ &= 8.990 \times 10^{10} \text{ किलो जूल मोल}^{-1} \end{aligned}$$

द्रव्य की संरचना-II

आबंध ऊर्जा अणुओं में आबंध के स्थायित्व का माप है। बंधन ऊर्जा किसी परमाणु में नाभिक के स्थायित्व का माप है।

नाभिकीय रसायन में बंधन ऊर्जा उतनी ही महत्वपूर्ण है जितनी आणविक संरचना में आबंध ऊर्जा (इकाई 3 में उल्लिखित)। बंधन ऊर्जा रचक न्यूक्लियानों से एक नाभिक बनने में निकली हुई ऊर्जा है तथा रचक परमाणुओं से आबंध के बनने में निकली हुई ऊर्जा आबंध ऊर्जा है। आबंध ऊर्जा का उच्च मान किसी रासायनिक बंध के स्थायित्व को बनाता है, जबकि बंधन ऊर्जा का उच्च मान किसी नाभिक के स्थायित्व को बताता है। नाभिकीय अभिक्रिया की बंधन ऊर्जा तथा रासायनिक अभिक्रिया की आबंध ऊर्जा के मानों पर आधारित तुलनात्मक अध्ययन ऊर्जा के क्षेत्र में नाभिकीय अभिक्रियाओं के महत्व को स्पष्ट रूप से व्यक्त करते हैं, जिसका उल्लेख भाग 9.5 में पुनः किया गया है।

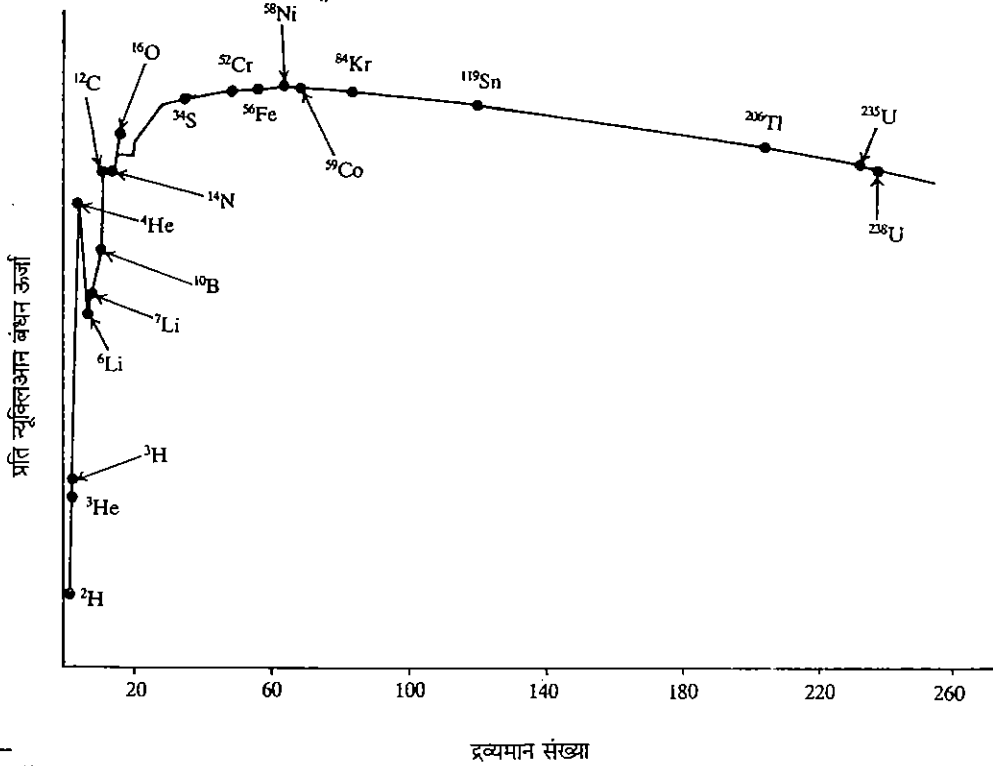
हम बंधन ऊर्जा तथा आबंध ऊर्जा के मानों की तुलना तब कर सकते हैं जब बंधन ऊर्जा के मोलर मान प्राप्त हों, जैसा कि हम आबंध ऊर्जा में करते हैं। उदाहरणार्थ, एक मोल हीलियम नाभिकों की बंधन ऊर्जा की गणना के लिए, हम उपरोक्त मानों को आवोगाद्रो संख्या (6.022×10^{23}) से गुणा करते हैं। हीलियम के एक मोल नाभिक की बंधन ऊर्जा

$$= 6.022 \times 10^{23} \times 4.53844 \times 10^{-12} \text{ जूल मोल}^{-1}$$

$$= 2.733 \times 10^9 \text{ किलो जूल मोल}^{-1}$$

इकाई 3 की तालिका 3.9 से हमें यह ज्ञात होता है कि रासायनिक आबंध ऊर्जाओं के मान लगभग 100 से 950 किलो जूल के मध्य होते हैं। इस प्रकार यह स्पष्ट है कि नाभिकीय बंधन ऊर्जा रासायनिक आबंध ऊर्जा की तुलना में कम से कम $10^6 - 10^7$ गुना अधिक होती है।

न्यूक्लाइडों के मध्य बंधन ऊर्जाओं के मानों की तुलना आसानी से तब हो जाती है जब प्रति न्यूक्लियान बंधन ऊर्जा ज्ञात हो। प्रति न्यूक्लियान बंधन ऊर्जा ज्ञात करने के लिए न्यूक्लाइडों में उपस्थित न्यूक्लियानों की संख्या से नाभिकीय बंधन ऊर्जा को भाग करते हैं। चूंकि हीलियम नाभिक में 4 न्यूक्लियान (2 प्रोटॉन तथा दो न्यूट्रॉन हैं), इसलिए इस न्यूक्लाइड के लिए प्रति न्यूक्लियान बंधन ऊर्जा 1.13461×10^{-12} जूल अथवा 7.08 मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट होगी। चित्र 9.2 में कुछ न्यूक्लाइडों के लिए प्रति न्यूक्लियान बंधन ऊर्जा को द्रव्यमान संख्या के सम्मुख अंकन किया गया है।



चित्र 9.2 : प्रति न्यूक्लियान बंधन ऊर्जा का द्रव्यमान संख्या के सापेक्ष वक्र।

चित्र 9.3 : वे प्रभाग, जिसमें संलयन एवं विखंडन सैद्धांतिक रूप से संभव हैं।

आरेखित वक्र के प्रारंभ में, प्रति न्यूक्लियान बंधन ऊर्जा तेजी से बढ़ती है। इसका अर्थ यह हुआ कि बढ़ती हुई न्यूक्लियानों की संख्या उनको अधिक मजबूती से एक साथ बांधे रखने में सहायक होती है। आयरन, कोबाल्ट तथा निकेल के पास वक्र अधिकतम पर पहुँच जाता है। ये नाभिक सबसे अधिक स्थायी होते हैं। अधिकतम बिन्दु तक पहुँचने के पश्चात्, वक्र धीरे-धीरे नीचे आने लगता है, जिससे यह ज्ञात होता है कि भारी नाभिक उतने स्थायी नहीं होते जितने मध्यवर्ती नाभिक। औसत बंधन ऊर्जा में इस अन्तर के कारण हल्के नाभिकों में संलयन (fusion) अभिक्रिया तथा भारी नाभिकों में विखंडन (fission) अभिक्रिया होती है। चित्र 9.3 देखें। हम विखंडन तथा संलयन अभिक्रियाओं का विस्तारपूर्वक विचार क्रमशः भाग 9.4.6 तथा 9.4.7 में करेंगे।

बोध प्रश्न 3

नीचे दिए गए आँकड़ों के प्रयोग से ${}^6_3\text{Li}$ के लिए प्रति न्यूक्लियॉन बंधन ऊर्जा की गणना जूल (J) तथा मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट (MeV) में कीजिए।

प्रोटॉन का द्रव्यमान = 1.00728 परमाणु सहानि मात्रक में; न्यूट्रॉन का द्रव्यमान = 1.0086 परमाणु सहानि मात्रक में, ${}^6_3\text{Li}$ की वास्तविक परमाणु द्रव्यमान = 6.01348 परमाणु सहानि मात्रक में।

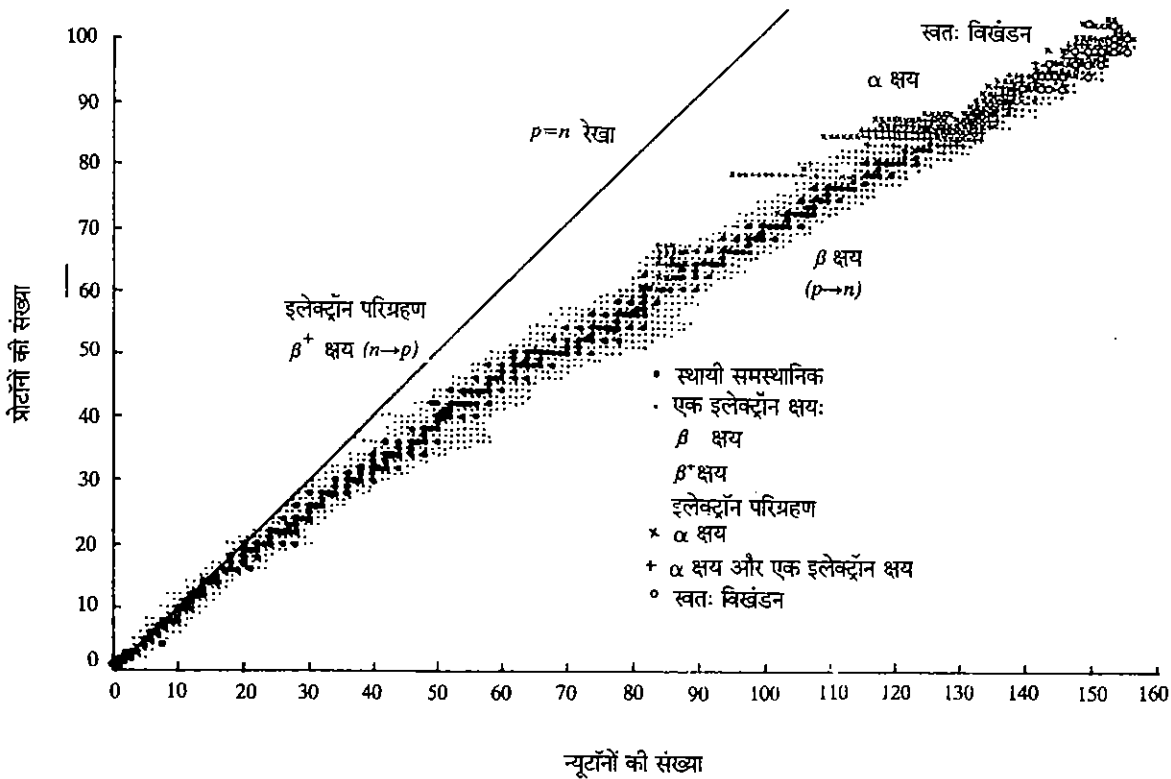
.....

संलयन एवं विखंडन दोनों ही उष्माक्षेपी अभिक्रियाएँ हैं तथा इनमें द्रव्यमान, ऊर्जा में परिवर्तित होता है।

9.3.4 नाभिकीय स्थायित्व

नाभिक के स्थायित्व में विभिन्न कारक सहयोग देते हैं। एक मुख्य कारक नाभिकीय संघटन अर्थात्, प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों की संख्या है। नाभिकीय स्थायित्व तथा नाभिकीय संघटन के मध्य संबंध का प्रदर्शन प्रोटॉनों की संख्या का न्यूट्रॉनों की संख्या के सापेक्ष आरेख से किया जा सकता है (देखिए चित्र 9.4)। इस चित्र से यह ज्ञात होता है कि स्थायी समस्थानिक एक संकीर्ण पट्टी में पड़ते हैं जिसे **स्थायित्व पट्टी (band of stability)** कहते हैं। इससे यह भी ज्ञात होता है कि सामान्यतया हल्के स्थायी नाभिकों में प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों की संख्या समान होती है। भारी स्थायी नाभिकों में प्रोटॉनों की तुलना में न्यूट्रॉनों की संख्या थोड़ी अधिक होती है। उदाहरणार्थ, ${}^{16}_8\text{O}$ न्यूक्लाइड में 8 न्यूट्रॉन तथा 8 प्रोटॉन हैं, ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ में 125 न्यूट्रॉन तथा 82 प्रोटॉन हैं। ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ न्यूक्लाइड में, न्यूट्रॉन, प्रोटॉन का अनुपात (n/p) लगभग 1.5 के बराबर होता है

हम यह समझ सकते हैं कि परमाणु क्रमांक के साथ न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन का अनुपात नाभिकीय स्थायित्व प्राप्त करने के लिए क्यों बढ़ता है। यदि हम इस बात पर विचार करें कि जैसे-जैसे नाभिक में प्रोटॉनों की संख्या बढ़ती है वैसे-वैसे उसमें उपस्थित न्यूट्रॉनों की संख्या अधिक होने लगती है ताकि प्रोटॉनों के मध्य कार्य कर रहे प्रबल प्रतिकर्षण बल पर काबू पाने में सहायता मिल सके। प्रयोगिक तौर पर यह पाया गया है कि Z = 83 तक के ही न्यूक्लाइड स्थायी होते हैं, अर्थात् प्रोटॉनों के संख्या की एक अधिकतम सीमा होती है और उतने ही तक प्रोटॉन एक स्थायी नाभिक में रह सकते हैं।



चित्र 9.4 : स्थायी नाभिकों तथा रेडियोरेक्टिव समस्थानिकों के लिए न्यूट्रॉनों की संख्या के फलन के रूप में प्रोटॉनों की संख्या।

स्थायित्व पट्टी के सापेक्ष नाभिक की दूरी के आधार पर उसके स्थायित्व का पूर्वानुमान कर सकते हैं। उन समस्थानिकों में जो स्थायित्व पट्टी के बायीं अथवा दायीं तरफ स्थित हैं, नाभिक अस्थायी होते हैं तथा रेडियोऐक्टिव होते हैं। ध्यान रहे कि 83 से अधिक परमाणु क्रमांक वाले सभी समस्थानिक रेडियोऐक्टिव होते हैं। रेडियोऐक्टिव नाभिक उन नाभिकों में स्वतः परिवर्तित हो जाते हैं जो या तो स्थायित्व पट्टी में होते हैं अथवा इसके समीप होते हैं। इन परिवर्तनों से स्थायी नाभिकों के बनने की प्रवृत्ति का उल्लेख अगले भागों में किया जाएगा।

स्थायित्व पर प्रबल प्रभाव डालने वाला एक दूसरा मुख्य कारक भी है। सम संख्या के प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों वाले नाभिक, विषम संख्या के प्रोटॉनों तथा न्यूट्रॉनों वाले नाभिकों की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं। उदाहरणार्थ, 157 सम-सम, 55 सम-विषम, 50 विषम-सम तथा केवल 5 विषम-विषम ज्ञात स्थायी नाभिक हैं।

प्रोटॉन न्यूट्रॉन	सम सम	सम विषम	विषम सम	विषम विषम
स्थायी नाभिक	157	52	50	5

इलेक्ट्रॉनों के युग्मन तथा न्यूक्लियनों के युग्मन के मध्य समानता दिखलायी जा सकती है। स्थायित्व में वृद्धि जिस प्रकार विपरीत स्पिन के इलेक्ट्रॉनों के युग्मों से संबंधित है, ठीक उसी प्रकार स्थायित्व में वृद्धि भी समान न्यूक्लियनों के युग्मों से संबंधित होती है।

निश्चित मैजिक संख्याओं के प्रोटॉन अथवा न्यूट्रॉन वाले नाभिक विशेष रूप से स्थायी होते हैं। ऐसा स्थायित्व 2, 8, 20, 28, 50 तथा 126 वाले प्रोटॉन अथवा न्यूट्रॉन से संबंधित होता है। उदाहरणार्थ, 2 प्रोटॉन तथा 2 न्यूट्रॉन वाला ${}^4_2\text{He}$ नाभिक अत्यधिक स्थायी होता है। इसी प्रकार ${}^{16}_8\text{O}$ नाभिक (आठ प्रोटॉन, आठ न्यूट्रॉन) तथा ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ नाभिक (20 प्रोटॉन, 20 न्यूट्रॉन) भी स्थायी होते हैं।

सन् 1949 में नाभिकीय कोश मॉडल (nuclear shell model) का विकास मैजिक संख्याओं की व्याख्या के लिए किया गया था। ये संख्याएँ उसी प्रकार महत्वपूर्ण हैं जिस प्रकार उत्कृष्ट गैसों में इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या, 2, 10, 18, 36, 54, 86।

आगे बढ़ने से पूर्व, निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित नाभिकों में, स्थायित्व पट्टी के अन्तर्गत आने वालों के लिए "हाँ" तथा शेष के लिए "नहीं" लिखिए। चित्र 9.4 का प्रयोग करें।

- (i) ${}^{14}_7\text{N}$
- (ii) ${}^{12}_6\text{C}$
- (iii) ${}^{35}_{16}\text{S}$
- (iv) ${}^1_1\text{H}$
- (v) ${}^{31}_{15}\text{P}$
- (vi) ${}^{39}_{20}\text{Ca}$
- (vii) ${}^{233}_{90}\text{Th}$

9.4 नाभिकीय अभिक्रियाएँ

इस भाग में, हम उन नाभिकों की अभिक्रियाओं का वर्णन करेंगे जिन में परमाणु संख्या में परिवर्तन होता है। ऐसी अभिक्रियाओं को नाभिकीय अभिक्रियाएँ कहते हैं। नाभिकीय अभिक्रियाएँ निम्नलिखित प्रकार की होती हैं :

- (1) प्रकृति में पाए जाने वाले अथवा कृत्रिम रूप से तैयार रेडियोऐक्टिव नाभिकों में स्वतः परिवर्तन।
- (2) अस्थायी भारी नाभिकों का विखंडन।
- (3) हल्के नाभिकों का संलयन।
- (4) नाभिकों पर दूसरे नाभिकों अथवा दूसरे तीव्रगामी कणों की वजह से होने वाली नाभिकीय अभिक्रियाएँ।

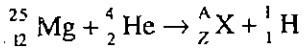
नाभिकीय अभिक्रियाओं के विस्तृत अध्ययन को शुरू करने से पूर्व हम आप को इन नाभिकीय अभिक्रियाओं के समीकरणों के लिखने की विधियों के बारे में कुछ विचार प्रस्तुत करना चाहते हैं।

9.4.1 नाभिकीय अभिक्रियाओं के लिए समीकरण लिखना

किसी नाभिकीय अभिक्रिया का समीकरण इस प्रकार लिखा जाता है कि समीकरण के दोनों तरफ द्रव्यमान संख्या तथा परमाणु क्रमांक में संतुलन बना रहे, अर्थात् अभिकारकों की द्रव्यमान संख्याओं का योग निश्चित रूप से उत्पादों की द्रव्यमान संख्याओं के योग के बराबर होना चाहिए, इसी प्रकार अभिकारकों के परमाणु क्रमांकों का योग उत्पादों की परमाणु क्रमांकों के योग के बराबर होना चाहिए। यदि किसी नाभिकीय अभिक्रिया में सभी कणों का परमाणु क्रमांक तथा द्रव्यमान संख्या ज्ञात हो, परन्तु किसी एक कण का ज्ञात न हो तो समीकरण को संतुलित करके उस कण को पहचाना जा सकता है। निम्नलिखित उदाहरण पर विचार कीजिए।

मैग्नीशियम $^{25}_{12}\text{Mg}$ के साथ α कण की अभिक्रिया से एक प्रोटॉन (^1_1H) तथा एक दूसरे तत्व का न्यूक्लाइड बनता है। आइए हम निर्मित न्यूक्लाइड की पहचान करें।

नाभिकीय अभिक्रिया को निम्नलिखित प्रकार से लिखा जाता है,



जहाँ A नये न्यूक्लाइड X की द्रव्यमान संख्या तथा Z परमाणु क्रमांक है।

चूँकि अभिकारकों के द्रव्यमान संख्याओं का योग उत्पादों के द्रव्यमान संख्याओं के योग के बराबर होता है। अतः $25 + 4 = A + 1$ अथवा $A = 28$ । इसी प्रकार परमाणु क्रमांकों को संतुलित करके, हम लिख सकते हैं कि $12 + 2 = Z + 1$ अतः $Z = 13$ । अब हम कह सकते हैं कि परमाणु क्रमांक 13 वाला तत्व ऐल्युमिनियम है। इसलिए उत्पाद $^{25}_{13}\text{Al}$ है।

उपर्युक्त सिद्धांत के प्रयोग से निम्न बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें।

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित नाभिकीय समीकरणों को पूरा कीजिए।

- (क) $^{135}_{53}\text{I} \rightarrow ^{135}_{54}\text{Xe} + ?$
- (ख) $^{245}_{97}\text{Bk} \rightarrow ^4_2\text{He} + ?$
- (ग) $^{238}_{92}\text{U} + ^n_6\text{C} \rightarrow ^{246}_{98}\text{Cf} + ?$
- (घ) $^{96}_{42}\text{Mo} + ^2_1\text{H} \rightarrow ^1_0n + ?$
- (ङ) $^{20}_8\text{O} \rightarrow ^{20}_9\text{F} + ?$

9.4.2 रेडियोऐक्टिव क्षय

हम पहले ही यह परिभाषित कर चुके हैं कि रेडियोऐक्टिवता अस्थायी नाभिकों से विकिरणों का स्वतः उत्सर्जन है। रेडियोऐक्टिवता को रेडियोऐक्टिव क्षय भी कहा जाता है। अस्थायी नाभिक को प्रायः जनक न्यूक्लाइड (parent nuclide) कहते हैं तथा क्षय से बनने वाले नाभिक को दुहिता न्यूक्लाइड (daughter nuclide) कहते हैं। दुहिता न्यूक्लाइड स्थायी हो सकता है अथवा इनका क्षय आगे भी हो सकता है।

रासायनिक अभिक्रियाओं के समान, सभी प्रकार की नाभिकीय अभिक्रियाओं में या तो ऊर्जा का अवशोषण होता है (ऊर्जाशोषी अभिक्रियाएँ) अथवा ऊर्जा मुक्त होती है (ऊर्जाउत्सर्जी अभिक्रियाएँ) नाभिकीय अभिक्रियाओं में अवशोषित अथवा मुक्त हुई ऊर्जा की मात्रा को सामान्यतया नाभिकीय अभिक्रियाओं का Q मान कहते हैं (जैसा कि रासायनिक अभिक्रियाओं में ΔH का प्रयोग होता है) Q के मान की गणना अभिकारकों तथा उत्पादों के द्रव्यमान के अंतर से करते हैं, यह बिल्कुल आबंध ऊर्जा की गणना के समान है।
 Q का मान = द्रव्यमान में परिवर्तन $\times c^2$ जूल

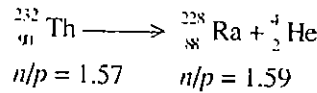
रेडियोऐक्टिवता वह शब्द (term) है जिसका प्रयोग किसी अस्थायी नाभिक से विकिरण के उत्सर्जन के वर्णन के लिए किया जाता है।

चित्र 9.4 की स्थायित्व पट्टी के संदर्भ से रेडियोएक्टिवता की उपलब्धता तथा प्रकृति के लिए कुछ सामान्य नियमों का सूत्रीकरण कर सकते हैं। अस्थायी नाभिकों का क्षय इस प्रकार होता है कि इनसे बने दुहिता नाभिक, जनक नाभिकों की अपेक्षा स्थायित्व पट्टी के अधिक समीप हों। विभिन्न प्रकार के रेडियोएक्टिव क्षय नीचे दिए गए हैं :

(i) α क्षय

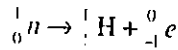
किसी रेडियोएक्टिव न्यूक्लाइड से α कण के उत्सर्जन को α क्षय कहते हैं। इस प्रकार का क्षय मुख्य रूप से भारी नाभिकों ($A > 200, Z > 83$) में पाया जाता है। α कण के निकलने से एक ऐसा दुहिता न्यूक्लाइड बनता है जिसकी द्रव्यमान संख्या जनक न्यूक्लाइड से 4 इकाई कम तथा परमाणु क्रमांकजनक न्यूक्लाइड से 2 इकाई कम होता है। इसके परिणामस्वरूप दुहिता न्यूक्लाइड में न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन का अनुपात जनक न्यूक्लाइड के न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन के अनुपात से अधिक होता है तथा यदि जनक न्यूक्लाइड स्थायित्व पट्टी के नीचे हो तो दुहिता न्यूक्लाइड पट्टी के समीप होगा।

एक समान α क्षय को एक समीकरण द्वारा निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं,



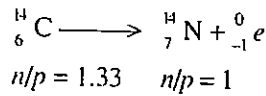
(ii) β क्षय

न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन अनुपात के अधिक मान वाला न्यूक्लाइड (जो स्थायित्व पट्टी के ऊपर स्थित होता है) इलेक्ट्रॉन उत्सर्जन अथवा β क्षय के द्वारा इस अनुपात को घटा सकता है। इस रूपान्तरण में एक न्यूट्रॉन, एक प्रोटॉन तथा एक इलेक्ट्रॉन में टूटता है तथा इलेक्ट्रॉन उत्सर्जित हो जाता है।



इस प्रकार, इलेक्ट्रॉन उत्सर्जन से किसी न्यूक्लाइड की द्रव्यमान संख्या परिवर्तित नहीं होती, अपितु इससे प्रोटॉन की संख्या बढ़ती है (परमाणु क्रमांक बढ़ता है) तथा न्यूट्रॉन की संख्या घटती है।

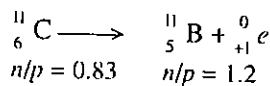
${}^6_6\text{C}$ का क्षय होकर ${}^7_7\text{N}$ का बनना इसका उदाहरण है।



(iii) β^+ क्षय

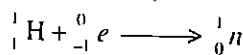
कुछ कृत्रिम रूप से बनाए गए न्यूक्लाइड जिनमें न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन का अनुपात कम होता है, अर्थात् ऐसे न्यूक्लाइड जो स्थायित्व पट्टी के नीचे पड़ते हैं। उनका क्षय पॉजिट्रॉन (β^+ or ${}^0_{+1}e$) के उत्सर्जन द्वारा होता है।

β^+ क्षय के दौरान, एक प्रोटॉन, पॉजिट्रॉन उत्सर्जन के साथ न्यूट्रॉन में परिवर्तित हो जाता है। न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन का अनुपात बढ़ता है तथा दुहिता न्यूक्लाइड जनक न्यूक्लाइड की तुलना में स्थायित्व पट्टी के अधिक समीप आ जाता है। ${}^{11}_6\text{C}$ का क्षय होकर ${}^{11}_5\text{B}$ का बनना ${}^0_{+1}e$ क्षय का एक उदाहरण है।

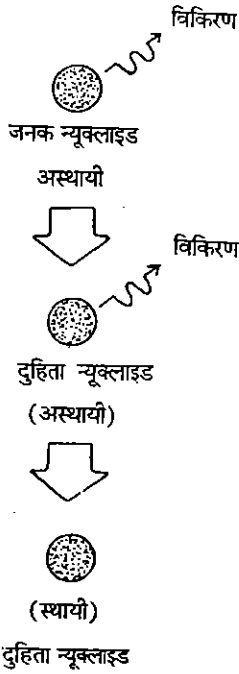
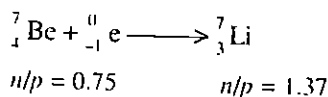


(iv) इलेक्ट्रॉन परिग्रहण

जब किसी परमाणु में कक्षक इलेक्ट्रॉनों में से एक इलेक्ट्रॉन का नाभिक द्वारा परिग्रहण होता है तब एक प्रोटॉन एक न्यूट्रॉन में परिवर्तित हो जाता है। इस प्रकार के इलेक्ट्रॉन परिग्रहण को K इलेक्ट्रॉन परिग्रहण भी कहते हैं और इससे परमाणु क्रमांक में 1 इकाई की कमी होती है।



इस प्रकार का उदाहरण ${}^7_4\text{Be}$ के क्षय से ${}^7_3\text{Li}$ का बनना है।



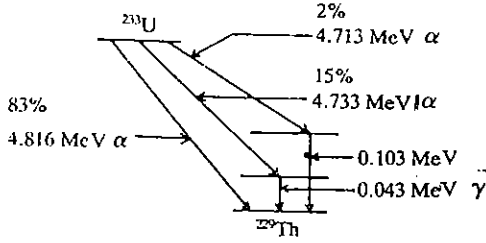
रेडियोएक्टिव क्षय के दौरान ऊर्जा मुक्त होती है क्योंकि उत्पाद, अभिकारकों की तुलना में अधिक स्थायी होते हैं।

इलेक्ट्रॉन 1s कक्षक (K कोश) से ग्रहण किया जाता है (जो नाभिक के सबसे करीब होता है)

इलेक्ट्रॉन परिग्रहण नाभिक का उसी प्रकार प्रभावित करता है जिस प्रकार पॉजिट्रॉन का उत्सर्जन। इससे न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन का अनुपात घटना है तथा पॉजिट्रॉन के क्षय के समान, जब न्यूट्रॉन तथा प्रोटॉन का अनुपात कम होता है तब भी इलेक्ट्रॉन परिग्रहण संभव है।

(ii) γ किरण का उत्सर्जन

दुर्हिता न्यूक्लाइड सर्वदा अपने निम्नतम अवस्था में ही उत्पन्न नहीं होते। ये उत्तेजित अवस्था में भी उत्पन्न हो सकते हैं तथा ये ऐसी स्थिति में γ किरणों के उत्सर्जन द्वारा निम्नतम अवस्था में आते हैं। चित्र 9.5 में तीन विभिन्न तरीकों का उल्लेख किया गया है जिनसे ${}^{235}_{92}\text{U}$, ${}^{229}_{90}\text{Th}$ में स्पान्तरित होता है। दो पदों से ${}^{229}_{90}\text{Th}$ की उत्तेजित अवस्थाएँ प्राप्त होती हैं जो γ किरणों के उत्सर्जन के फलस्वरूप क्षय होकर निम्नतम अवस्था में आ जाते हैं।



चित्र 9.5 : ${}^{233}_{92}\text{U}$ के क्षय से ${}^{229}_{90}\text{Th}$ का बनना।

ध्यान दें कि γ किरणों के उत्सर्जन के दौरान, द्रव्यमान संख्या में अथवा परमाणु क्रमांक में, किसी प्रकार का परिवर्तन नहीं होता। γ किरण का उत्सर्जन तभी होता है जब नाभिकीय अभिक्रियाओं में संतति न्यूक्लाइड उत्तेजित अवस्था में बनता है। अब तक वर्णन किए गये रेडियोऐक्टिव क्षयों का संक्षिप्त विवरण तालिका 9.2 में दिया गया है।

तालिका 9.2 : रेडियोऐक्टिव क्षय प्रक्रियाएँ

प्रक्रिया	नाभिकीय दशा	उत्सर्जित विकिरण	A तथा Z में परिवर्तन A Z	N = A - Z
α क्षय	भारी नाभिक	${}^4_2\text{He}$ (α कण)	-4 -2	-2
β क्षय	न्यूट्रॉन प्रोटॉन का अनुपात बहुत ही उच्च होता है	${}^0_{-1}e$ (इलेक्ट्रॉन)	0 +1	-1
β' क्षय	न्यूट्रॉन प्रोटॉन का अनुपात बहुत ही कम होता है	${}^0_{+1}e$ (पॉजिट्रॉन)	0 -1	+1
इलेक्ट्रॉन परिग्रहण	न्यूट्रॉन प्रोटॉन का अनुपात बहुत कम होता है	कुछ भी नहीं	0 -1	+1
γ उत्सर्जन	उत्तेजित नाभिकीय अवस्था	γ किरण	0 0	0

इस भाग को पढ़ने के बाद निम्न बोध प्रश्न को हल करें :

बोध प्रश्न 6

नीचे दिए गए प्रत्येक नाभिकीय दशाओं के लिए रेडियोऐक्टिव क्षय के प्रकार को ज्ञान करें, जिसकी आप को उम्मीद हो।

(क) न्यूट्रॉन, प्रोटॉन का अनुपात बहुत कम हो

(ख) न्यूट्रॉन, प्रोटॉन का अनुपात बहुत उच्च हो

(ग) भारी नाभिक

(घ) उत्तेजित नाभिकीय अवस्था

9.4.3 रेडियोऐक्टिव क्षय की बलगतिकी

इकाई समय में क्षय होने वाले नाभिकों की संख्या उपस्थित नाभिकों की कुल संख्या के समानुपाती होती है।

रासायनिक अभिक्रियाओं के समान नाभिकीय अभिक्रियाएं भी कुछ विशिष्ट दर से ही संपन्न होती हैं। रेडियोऐक्टिव क्षय की बलगतिकी प्रथम कोटि की होती है। इसका अर्थ यह हुआ कि किसी निश्चित समयान्तराल में क्षय होने वाले नाभिकों की कुल संख्या प्रारम्भ में उपस्थित नाभिकों के कुल संख्या के समानुपाती होती है। यदि किसी निश्चित समय पर नाभिकों की संख्या N हो, तथा dt समय के पश्चात् इस संख्या में परिवर्तन dN हो, तो क्षय की दर N के समानुपाती होती है तथा इसको निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते हैं,

$$\frac{-dN}{dt} \propto N$$

$$\text{अर्थात्, } \frac{-dN}{dt} = kN \quad \dots\dots(9.4)$$

उपरोक्त व्यंजक का बाँया भाग नाभिकीय क्षय के दर को प्रदर्शित करता है, ऋणात्मक चिन्ह यह प्रदर्शित करता है कि जैसे-जैसे समय व्यतीत होता है, वैसे-वैसे अवशेष नाभिकों की संख्या घटती जाती है। स्थिरांक k प्रथम कोटि का क्षय स्थिरांक है। किसी निश्चित समयान्तराल के पश्चात् शेष बचे नाभिकों की संख्या की गणना के लिए, समीकरण 9.4 का समाकलन यह मानते हुए किया जाता है कि रेडियोऐक्टिव क्षय के प्रारम्भ में ($t = 0$) नाभिकों की संख्या N_0 है, तथा t समय के पश्चात्, यह संख्या N_t के बराबर हो जाती है।

$$- \int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_0^t k dt$$

$$\text{अथवा } \ln \frac{N_0}{N_t} = kt \quad \dots\dots(9.5)$$

10 आधार के लघुगणक में इसको परिवर्तित करने पर, हम पाते हैं कि

$$2.303 \log \frac{N_0}{N_t} = kt \quad \dots\dots(9.6)$$

'ln' e आधार के लघुगणक को प्रदर्शित करता है, तथा 'log' 10 आधार के लघुगणक को प्रदर्शित करता है। ln को log में परिवर्तित करने के लिए, निम्नलिखित सूत्र का प्रयोग किया जाता है
 $\ln x = 2.303 \log x$

यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया का दर समीकरण है। रेडियोऐक्टिव क्षय का एक महत्वपूर्ण गुण दूसरे प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के समान यह है कि किसी विशेष पदार्थ के 50% भाग को अभिकृत होने में प्रयुक्त समय स्थिर होता है। इस समयान्तराल को अर्द्ध आयु काल कहते हैं तथा इसे $t_{1/2}$ से प्रदर्शित करते हैं। यह प्रारम्भ में लिए गए पदार्थ की मात्रा पर निर्भर नहीं करता है। $t_{1/2}$ पर, $N_t = N_0/2$ । समीकरण 9.6 में इस व्यंजक का प्रयोग करने पर,

$$2.303 \log \frac{N_0}{N_0/2} = kt_{1/2}$$

$$2.303 \log 2 = kt_{1/2}$$

किसी रेडियोधर्मी समस्थानिक का अर्द्ध आयु काल वह समय है जिसमें रेडियोऐक्टिव नाभिक की संख्या आधी घट जाती है।

$$\text{अथवा } t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

इस प्रकार अर्द्ध आयु काल अथवा प्रथम कोटि का दर स्थिरांक दोनों में से एक भी ज्ञात हो तो दूसरे की गणना की जा सकती है। तालिका 9.3 के प्रयोग से आप विभिन्न अर्द्ध-आयु बीतने के पश्चात् बचे हुए अभिकारक की मात्राओं की गणना कर सकते हैं।

अर्द्ध आयु की गणना	शेष बचे अभिकारक की मात्रा
0	1
1	1/2
2	1/4
3	1/8
4	1/16
5	1/32
n	(1/2) ⁿ

बोध प्रश्न 7

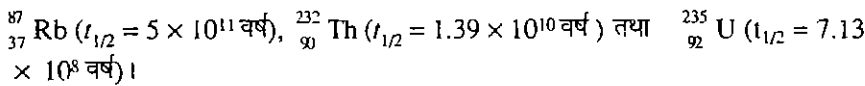
⁶⁰₂₇Co रेडियोएक्टिव विघटन के दर स्थिरांक की गणना कीजिए इस समस्थानिक का प्रयोग कैंसर की गोकथाम में किया जाता है। इसके क्षय का अर्द्ध-आयुकाल 5.26 वर्ष है तथा क्षय के पश्चात् ⁶⁰₂₈Ni बनता है।

9.4.4 प्राकृतिक रेडियोएक्टिवता

पृथ्वी पर प्राकृतिक रूप से पाए जाने वाले रेडियोएक्टिव न्यूक्लाइडों को तीन संवर्गों में विभक्त किया जा सकता है। न्यूक्लाइडों का प्रथम संवर्ग, जिसका एक महत्वपूर्ण सदस्य ¹⁴₆C है, जो कॉस्मिक किरणों के प्रभाव से निर्मित होता है। उदाहरणार्थ ¹⁴₇N से ¹⁴₆C के विरचन को निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं :



दूसरे संवर्ग में पृथ्वी के आयु के बराबर अर्द्ध आयु वाले न्यूक्लाइड शामिल हैं। उनके उदाहरण हैं



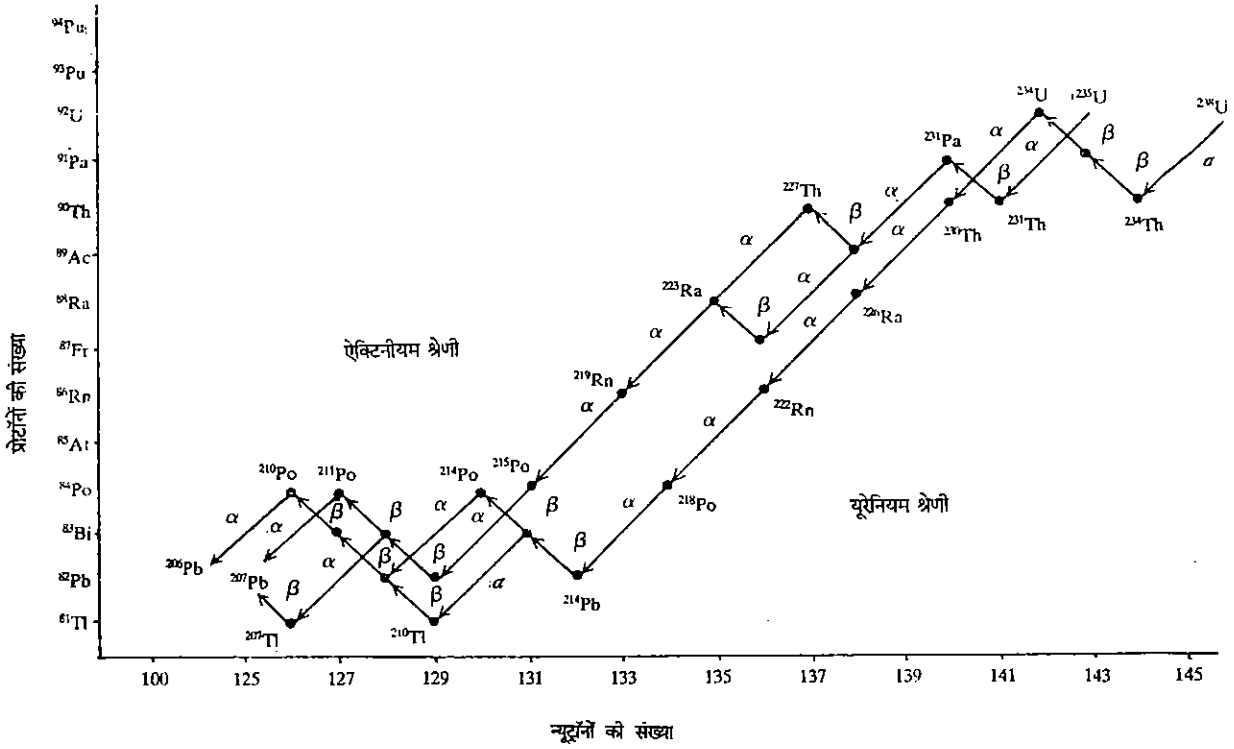
तृतीय संवर्ग के रेडियोएक्टिव न्यूक्लाइडों की अर्द्ध आयु कम होती है। ये दीर्घ आयु वाले न्यूक्लाइडों के रेडियोएक्टिव क्षय से बनते हैं। इस प्रकार की क्षय प्रक्रियाओं से रेडियोएक्टिव श्रेणियां बनती हैं। तालिका 9.4 में हम इन तीनों श्रेणियों के प्रारंभिक तथा अन्तिम नाभिकों का सारांश प्रस्तुत करेंगे।

तालिका 9.4 : प्राकृतिक रेडियोएक्टिव क्षय श्रेणी

जनक न्यूक्लाइड	अर्द्ध आयु (वर्ष)	अन्तिम उत्पाद	नाम
²³⁸ ₉₂ U	4.51 × 10 ⁹	²⁰⁶ ₈₂ Pb	यूरेनियम श्रेणी
²³⁵ ₉₂ U	7.31 × 10 ⁸	²⁰⁷ ₈₂ Pb	रेक्टिनियम श्रेणी
²³² ₉₀ Th	1.39 × 10 ¹⁰	²⁰⁸ ₈₂ Pb	थोरियम श्रेणी

कॉस्मिक किरण आमनकारी विकिरणों के एक प्राकृतिक स्रोत हैं। कॉस्मिक किरणें परमाण्वीय क्षय (इलेक्ट्रॉन, पॉजिट्रॉन, प्रोटॉन, न्यूट्रॉन, α कण तथा दूसरे भारी नाभिक) हैं जो लगभग प्रकाश के वेग से गति करते हैं। कॉस्मिक किरणों का मूल स्रोत हमारी आकाशगंगा में होने वाली बृहद् विस्फोटक अभिक्रियाएं हैं।

रेडियोऐक्टिव श्रेणियों में विभिन्न चरणों को व्यक्त करने के लिए, चित्र 9.6 में यूरेनियम तथा ऐक्टिनियम श्रेणियों को प्रदर्शित किया गया है।



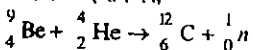
चित्र 9.6 : यूरेनियम तथा ऐक्टिनियम श्रेणियाँ।

फायान्स-सॉडी-रसेल ने समूह विस्थापन नियम के रूप में α तथा β क्षयों का सारांश प्रस्तुत किया। इस नियम के अनुसार जब एक जनक नाभिक α कण का उत्सर्जन करता है, तो इसकी परमाणु संख्या दो कम हो जाती है तथा नया तत्व आवर्त सारणी में जनक तत्व से दो स्थान बायीं तरफ विस्थापित हो जाता है। दूसरी तरफ जब जनक तत्व β कण का उत्सर्जन करता है, तो परमाणु क्रमांक एक बढ़ जाता है तथा नया उत्पाद आवर्त सारणी में एक स्थान दायीं तरफ विस्थापित हो जाता है।

कौमियागणों ने लेड को गोल्ड में तत्वान्तरित करने का प्रयास किया।

इयूटीरियम नाभिक को इयूट्रान कहते हैं तथा इनको ${}^2_1\text{H}$ से प्रदर्शित करते हैं।

चेडविक ने 1932 में न्यूट्रॉन की खोज बेरिलियम पर α कणों की बमबारी के दौरान की,



अगले भाग में, हम नाभिकीय रूपांतरण को परिभाषित करेंगे तथा इसके विभिन्न प्रकारों का अध्ययन करेंगे।

9.4.5 नाभिकीय रूपांतरण

नाभिकीय रूपांतरण एक नाभिकीय अभिक्रिया है जिसमें कणों की बमबारी के कारण किसी तत्व का नाभिक दूसरे तत्व के नाभिक में परिवर्तित हो जाता है। इसे तत्वान्तरण अभिक्रिया भी कहते हैं। रदरफोर्ड ने सर्वप्रथम इस तरह का रूपांतरण सन् 1919 में किया। उन्होंने नाइट्रोजन पर α कणों की बमबारी से ऑक्सीजन बनाया। इस अभिक्रिया को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है।

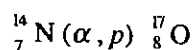


नाभिकीय रूपांतरणों के प्रकार

इलेक्ट्रॉन, न्यूट्रॉन तथा विभिन्न प्रकार के कम द्रव्यमान वाले धनावेशी कणों जैसे प्रोटॉन, ड्यूट्रॉन तथा अल्फा के प्रयोग से हम नाभिकीय अभिक्रियाओं का प्रारंभ करते हैं। उच्च ऊर्जा के त्वरित्रों के विकास से धनावेशी, भारी नाभिक जैसे ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$ अथवा और भी भारी न्यूक्लाइडों का प्रयोग बमबारी के लिए संभव हो सका है। त्वरित का प्रयोग उन धनावेशी कणों को आवश्यक वेग प्रदान करने के लिए किया जाता है जो पारस्परिक प्रतिकर्षण को पराभूत करके किसी नाभिक से सफलतापूर्वक अभिक्रिया कर सकें। नाभिकीय अभिक्रियाओं में एक्स किरणों, न्यूट्रॉनों, प्रोटॉनों तथा विभिन्न न्यूक्लाइडों का उत्सर्जन होता है।

किसी नाभिकीय अभिक्रिया को दिखाने के लिए सरल संकेत का प्रयोग किया जाता है। बमबार कण तथा उत्सर्जित कण के संकेतों को अभिकारकों तथा उत्पादों के संकेतों के मध्य कोष्ठक में लिखा जाता है।

उदाहरणार्थ, α कणों के बमबारी की उस अभिक्रिया को जिसमें नाइट्रोजन ऑक्सीजन में रूपांतरित होती है। निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते हैं,

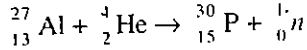


इसके संगत समीकरण को समीकरण 9.9 द्वारा प्रदर्शित किया गया है। तालिका 9.5 में, विभिन्न प्रकार के सामान्य स्पांतरणों के उदाहरण दिए गए हैं। इस तालिका में निम्नलिखित संकेतों का प्रयोग किया जाता है, न्यूट्रॉन के लिए n , प्रोटॉन के लिए p , इलेक्ट्रॉन के लिए e अल्फा कण के लिए α तथा गामा किरण के लिए γ ।

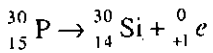
तालिका 9.5 : विभिन्न प्रकार के नाभिकीय स्पांतरण

प्रकार	उदाहरण	निरूपण
(α, n)	${}_{31}^{75}\text{As} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{35}^{78}\text{Br} + {}_0^1n$	${}_{31}^{75}\text{As} (\alpha, n) {}_{35}^{78}\text{Br}$
(α, p)	${}_{46}^{106}\text{Pd} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{47}^{109}\text{Ag} + {}_1^1\text{H}$	${}_{46}^{106}\text{Pd} (\alpha, p) {}_{47}^{109}\text{Ag}$
(p, n)	${}_3^7\text{Li} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_4^7\text{Be} + {}_0^1n$	${}_3^7\text{Li} (p, n) {}_4^7\text{Be}$
(p, γ)	${}_7^{14}\text{N} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_8^{15}\text{O} + \gamma$	${}_7^{14}\text{N} (p, \gamma) {}_8^{15}\text{O}$
(p, α)	${}_4^9\text{Be} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_3^6\text{Li} + {}_2^4\text{He}$	${}_4^9\text{Be} (p, \alpha) {}_3^6\text{Li}$
(d, p)	${}_{15}^{31}\text{P} + {}_1^2\text{H} \rightarrow {}_{15}^{32}\text{P} + {}_1^1\text{H}$	${}_{15}^{31}\text{P} (d, p) {}_{15}^{32}\text{P}$
(d, n)	${}_{83}^{209}\text{Bi} + {}_1^2\text{H} \rightarrow {}_{81}^{210}\text{Po} + {}_0^1n$	${}_{83}^{209}\text{Bi} (d, n) {}_{81}^{210}\text{Po}$
(n, γ)	${}_{27}^{59}\text{Co} + {}_0^1n \rightarrow {}_{27}^{60}\text{Co} + \gamma$	${}_{27}^{59}\text{Co} (n, \gamma) {}_{27}^{60}\text{Co}$
(n, p)	${}_{21}^{45}\text{Sc} + {}_0^1n \rightarrow {}_{20}^{45}\text{Ca} + {}_1^1\text{H}$	${}_{21}^{45}\text{Sc} (n, p) {}_{20}^{45}\text{Ca}$
(n, α)	${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_0^1n \rightarrow {}_{11}^{24}\text{Na} + {}_2^4\text{He}$	${}_{13}^{27}\text{Al} (n, \alpha) {}_{11}^{24}\text{Na}$

कई ऐसी स्पांतरण अभिक्रियाएँ ज्ञात हैं जिनमें उत्पाद नाभिक अस्थायी होता है तथा इसलिए प्रकृति में पाए जाने वाले रेडियोऐक्टिव न्यूक्लाइडों के समान ही उनका क्षय स्वतः होता है। रेडियोऐक्टिव पदार्थों के कृत्रिम उत्पादन की इस प्रक्रिया को हम कृत्रिम रेडियोऐक्टिवता कहते हैं। इस प्रकार का प्रथम न्यूक्लाइड (α, n) अभिक्रिया से उत्पन्न किया गया था :



${}_{15}^{30}\text{P}$ उत्पाद का क्षय पॉजिट्रॉन के उत्सर्जन से होता है।



नाभिकीय स्पांतरण अभिक्रियाओं का प्रयोग उन तत्वों के निर्माण में भी किया गया है जो प्रकृति में नहीं पाए जाते हैं। 92 से अधिक परमाणु संख्या वाले ट्रांसयूरैनिक तत्वों का संश्लेषण ऐसे नाभिकीय अभिक्रियाओं का उदाहरण है। इस प्रकार की बमबारी अभिक्रियाओं तथा उससे उत्पन्न तत्वों की एक सूची तालिका 9.6 में प्रस्तुत है। भारी तत्वों के निर्माण का प्रयास आज भी जारी है।

तालिका 9.6 : ट्रांसयूरैनियम तत्वों के निर्माण में होने वाली अभिक्रियाएँ

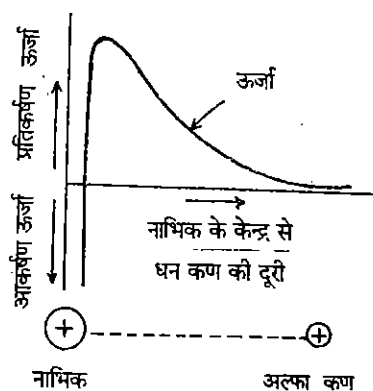
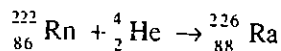
नाम	संकेत	परमाणु संख्या	अभिक्रिया
नेपच्यूरियम	Np	93	${}_{92}^{238}\text{U} + {}_0^1n \rightarrow {}_{93}^{239}\text{Np} + {}_0^0e$
प्लूटोनियम	Pu	94	${}_{93}^{238}\text{Np} \rightarrow {}_{94}^{238}\text{Pu} + {}_0^0e$
ऐमेरीशियम	Am	95	${}_{94}^{239}\text{Pu} + {}_0^1n \rightarrow {}_{94}^{240}\text{Am} + {}_0^0e$
क्यूरियम	Cm	96	${}_{94}^{239}\text{Pu} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{96}^{242}\text{Cm} + {}_0^1n$
बर्केलियम	Bk	97	${}_{95}^{241}\text{Am} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{97}^{243}\text{Bk} + 2 {}_0^1n$
कैलिफोर्नियम	Cf	98	${}_{96}^{242}\text{Cm} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{98}^{245}\text{Cf} + {}_0^1n$

नाम	संकेत	परमाणु संख्या	अभिक्रिया
आइन्सटाइनियम	Es	99	${}_{92}^{248}\text{U} + 15 {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{99}^{253}\text{Es} + 7 {}_0^{-1}\text{e}$
फर्मियम	Fm	100	${}_{94}^{239}\text{Pu} + 15 {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{100}^{254}\text{Fm} + 6 {}_0^{-1}\text{e}$
मेंडेलीवियम	Md	101	${}_{99}^{253}\text{Es} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{101}^{256}\text{Md} + {}_0^1\text{n}$
नोबेलियम	No	102	${}_{96}^{246}\text{Cm} + {}_6^{12}\text{C} \rightarrow {}_{102}^{254}\text{No} + 4 {}_0^1\text{n}$
लारेंसियम	Lr	103	${}_{98}^{250}\text{Cf} + {}_5^{11}\text{B} \rightarrow {}_{103}^{257}\text{Lr} + 4 {}_0^1\text{n}$
यून्निलक्वाडियम	Unq	104	${}_{98}^{249}\text{Cf} + {}_6^{12}\text{C} \rightarrow {}_{104}^{257}\text{Unq} + 4 {}_0^1\text{n}$
यून्निलपेटियम	Unp	105	${}_{98}^{249}\text{Cf} + {}_7^{15}\text{N} \rightarrow {}_{105}^{260}\text{Unp} + 4 {}_0^1\text{n}$
यून्निलहैक्सियम	Unh	106	${}_{98}^{206}\text{Pb} + {}_{24}^{54}\text{Cr} \rightarrow {}_{106}^{257}\text{Unh} + 3 {}_0^1\text{n}$ ${}_{98}^{249}\text{Cf} + {}_8^{18}\text{O} \rightarrow {}_{106}^{263}\text{Unh} + 4 {}_0^1\text{n}$

अब तक आप कुछ नाभिकीय स्पान्तरणों के बारे में पढ़ चुके हैं। इनमें से अधिकांश अभिक्रियाओं में हम परमाणुओं पर उच्च वेग वाले कणों की बमबारी करते हैं। अब हम तत्वान्तरण या स्पान्तरण अभिक्रियाओं के सिद्धांतों के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे।

भाग 9.3.3 में, हम इस बात का वर्णन कर चुके हैं कि नाभिकीय बल कम परासों (short range) में शक्तिशाली होते हैं। इसलिए किसी नाभिक के नाभिकीय स्पान्तरण में बमबारी कणों का नाभिक के समीप आना आवश्यक होता है। जिससे ये नाभिकीय बल के प्रभाव के अन्तर्गत आ जाएँ तथा नाभिक के साथ संलयित हो जाएँ। सामान्यतया, इस प्रकार के संलयन से अस्थायी मध्यवर्ती नाभिकीय कण बनता है जो कि नये तत्व में परिवर्तित हो जाता है। इस तत्व के बनने के दौरान α , β अथवा न्यूट्रॉन जैसे कणों का उत्सर्जन होता है। और अधिक स्पष्ट रूप से समझने के लिए आइए अब हम सर्वप्रथम न्यूट्रॉनों के बमबारी पर विचार करें जो नाभिकीय परिवर्तन करने के लिये बहुत ही प्रभावकारी साधन हैं। धनावेशी कण जो किसी परमाणु के धनात्मक नाभिक से प्रतिकर्षित होते हैं, इस के विपरीत, अनावेशित न्यूट्रॉन को नाभिक के समीप आने के लिए उच्च वेग की आवश्यकता नहीं होती है। वास्तव में नाभिक के समीप से गुजरने के दौरान धीमी गति वाले न्यूट्रॉन को अपनी तरफ आकर्षित करने का अवसर उच्च गति वाले न्यूट्रॉन की अपेक्षा ज्यादा होता है। उच्च गति वाले न्यूट्रॉन सीधे गुजर जाते हैं।

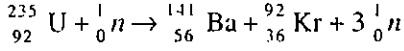
अब हम धनात्मक कणों की बमबारी पर विचार करते हैं। प्रयोगों से यह प्रदर्शित होता है कि उच्च आवेश वाला धनात्मक नाभिक धीमी गति से आने वाले धनात्मक कणों को प्रतिकर्षित करते हैं जिससे इन नाभिकों के साथ प्रभावकारी संघटन नहीं होता। गणनाओं से यह प्रदर्शित होता है कि अल्पा कण को रेडान जैसे नाभिक के पर्याप्त समीप आने के लिए 27 मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट ऊर्जा की आवश्यकता होती है जिससे कम दूरी के नाभिक बल प्रभावी हो जाते हैं तथा एक रेडियम नाभिक बन सकता है। देखें चित्र 9.7।



चित्र 9.7 : यदि किसी α कण के पास नाभिक के कूलामी प्रतिकर्षण को समाप्त करने के लिए पर्याप्त ऊर्जा हो तो धनात्मक नाभिक के पर्याप्त समीप से जा सकता है तथा वह लघु परासी नाभिकीय आकर्षण के प्रभाव के अन्तर्गत आ जाता है तथा अन्त में नाभिक में समा जाता है।

9.4.6 विखंडन

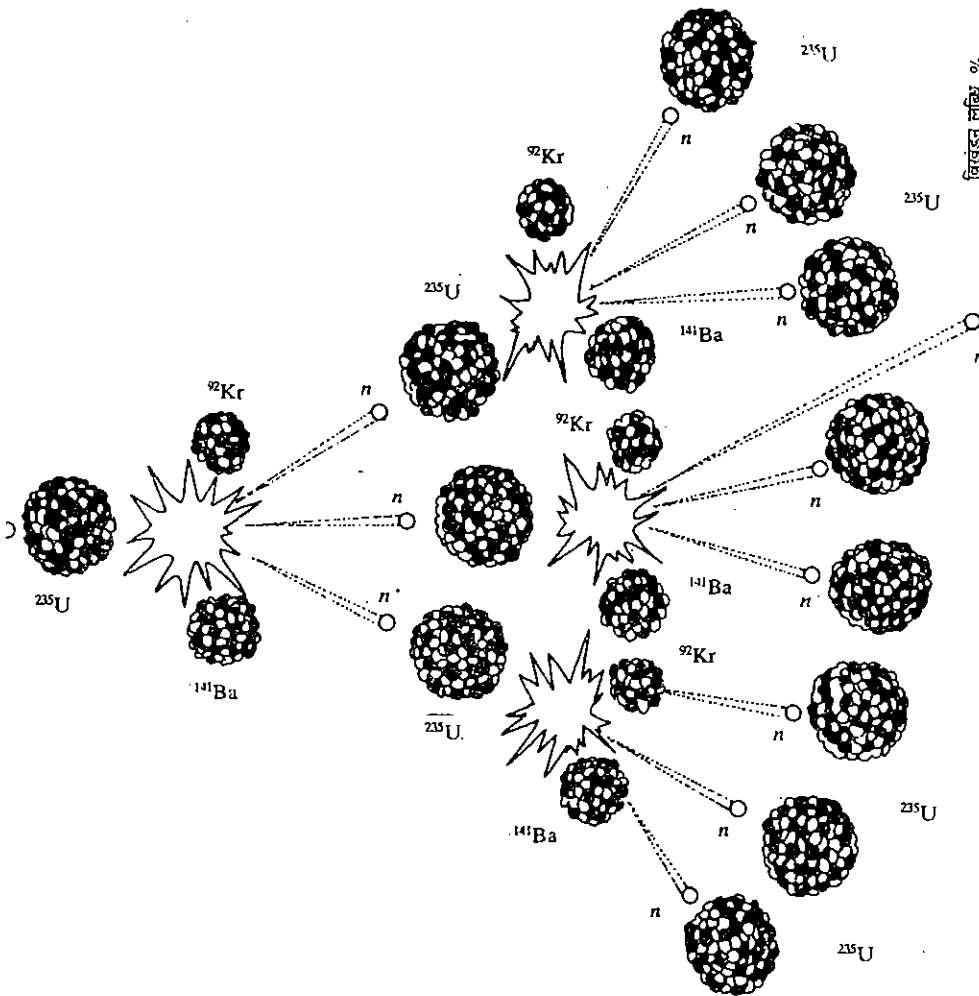
समाचारों में प्रायः सुनी जाने वाली नाभिकीय अभिक्रियाएँ नाभिकीय विखंडन ही हैं। नाभिकीय विखंडन वह प्रक्रिया है जिसमें बड़े नाभिक मध्यम आकार के दो अथवा दो से अधिक नाभिकों में टूटते हैं। विखंडन प्रक्रिया का प्रारम्भ उस विखंडनीय न्यूक्लाइड जिसमें टूटने की प्रवृत्ति होती है, के एक परमाणु से कम गति के न्यूट्रॉन के टकराने से होती है। प्रकृति में पाए जाने वाला विखंडनीय न्यूक्लाइड केवल $^{235}_{92}\text{U}$ है। $^{235}_{92}\text{U}$ के विखंडन के विभिन्न तरीके हैं। उन तरीकों में से एक निम्नलिखित है,



इस प्रक्रिया के दौरान निकलने वाली ऊर्जा 1.9×10^{10} किलोजूल मोल⁻¹ है। $^{235}_{92}\text{U}$ की सभी विखंडन अभिक्रियाओं के तीन सामान्य अभिलक्षण होते हैं।

- प्रत्येक अभिक्रिया से लगभग 90 – 95 द्रव्यमान संख्या का एक न्यूक्लाइड तथा लगभग 135 – 140 द्रव्यमान संख्या का दूसरा न्यूक्लाइड उत्पन्न होता है (देखें चित्र 9.8),
- प्रत्येक अभिक्रिया से एक उच्च मात्रा की ऊर्जा निकलती है, तथा
- प्रत्येक अभिक्रिया में एक से अधिक न्यूट्रॉन बनते हैं।

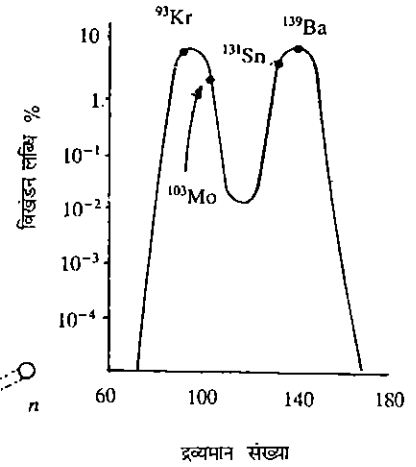
विखंडन में अधिक न्यूट्रॉनों के उत्पन्न होने से यह प्रक्रिया स्वतः चलते रहने में सक्षम है। इसका अर्थ यह हुआ कि विखंडन प्रक्रिया से बने न्यूट्रॉन अतिरिक्त विखंडन अभिक्रियाओं की शुरुआत कराते हैं, जैसा कि हम चित्र 9.9 में देख सकते हैं। ऐसी अभिक्रियाएँ शृंखला अभिक्रियाएँ (chain reaction) कहलाती हैं।



चित्र 9.9 : एक नाभिकीय शृंखला अभिक्रिया। जब एक नाभिक का विखंडन होता है तो दो अथवा तीन न्यूट्रॉन बनते हैं, जो दूसरे नाभिकों से अभिक्रिया करने में सक्षम होते हैं। यदि विखंडनी नाभिक का क्रान्तिक द्रव्यमान उपलब्ध हो तो शृंखला अभिक्रिया शुरू हो जाती है।

हम भाग 9.3.3 में पहले ही इस बात की व्याख्या कर चुके हैं कि विखंडन अभिक्रियाओं में अत्यधिक मात्रा में ऊर्जा क्यों मुक्त होती है। विखंडन अभिक्रियाओं में बनने वाले नाभिकों की औसत बंधन ऊर्जा मौलिक नाभिक

नाभिकीय विखंडन में, किसी परमाणु का एक भारी नाभिक दो अथवा दो से अधिक उन नाभिकों में टूटता है, जिनमें न्यूक्लियन जनक-नाभिक की अपेक्षा अधिक मजबूती से बंधे रहते हैं। विखंडन प्रक्रिया में ऊर्जा की अत्यधिक मात्रा मुक्त होती है।



चित्र 9.8 : $^{235}_{92}\text{U}$ के विखंडन से बने विभिन्न द्रव्यमान संख्याओं के न्यूक्लाइडों की प्रतिशतता। अधिकतर सामान्य विखंडन में 95 द्रव्यमान संख्या का एक नाभिक तथा 138 द्रव्यमान संख्या का दूसरा नाभिक बनता है।

की अपेक्षा अधिक होती है। अब, यदि हमें अभिकारक तथा उत्पाद नाभिकों की औसत बंधन ऊर्जा ज्ञात हो, तो हम विखंडन अभिक्रिया के दौरान मुक्त होने वाली ऊर्जा की गणना कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, $^{235}_{92}\text{U}$ की औसत बंधन ऊर्जा लगभग 7.6 मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट प्रति न्यूक्लियॉन होती है जबकि विखंडन उत्पाद, $^{141}_{56}\text{Ba}$ तथा $^{92}_{36}\text{Kr}$ की औसत बंधन ऊर्जा लगभग 8.5 मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट होती है। इसका अर्थ यह हुआ कि यूरेनियम नाभिक अपने न्यूक्लियॉनों द्वारा निर्मित होने में 235×7.6 मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट ऊर्जा मुक्त कर सकेगा, जबकि विखंडन उत्पादों के नाभिकों के निर्माण में $(141 \times 8.3 + 92 \times 8.5)$ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट ऊर्जा मुक्त हो सकेगी। इसलिए विखंडन द्वारा मुक्त हुई ऊर्जा,

$$\Delta E = (141 \times 8.5 + 92 \times 8.5) - (235 \times 7.6) \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट होती है}$$

$$\Delta E = (1198.5 + 782) - 1786 \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट}$$

$$= 194.5 \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट}$$

उत्पाद एवं अभिकारक नाभिकों की बंधन ऊर्जा पर निर्भर करते हुए, विखंडन की ऊर्जा भिन्न-भिन्न होती है। प्रायोगिक तौर पर औसत मान के रूप में प्रति विखंडन 200 मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट ऊर्जा का प्रयोग किया जाता है।

हम इससे भिन्न धारणा से भी विखंडन ऊर्जा के मान की गणना कर सकते हैं। वास्तव में, नाभिकीय विखंडन में औसत द्रव्यमान क्षति का मान प्रति यूरेनियम परमाणु 0.22 परमाणु संहति मात्रक होता है। समीकरण (9.2) तथा (9.3) के प्रयोग से

$$\Delta E = 0.22 \times 1.661 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम} \times (2.998 \times 10^8 \text{ मीटर सेकंड}^{-1})^2$$

$$= 3.284 \times 10^{-11} \text{ जूल}$$

$$= \frac{3.284 \times 10^{-11} \text{ जूल} \times 1 \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट}}{1.602 \times 10^{-13} \text{ जूल}} \quad (\because 1 \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ जूल})$$

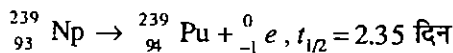
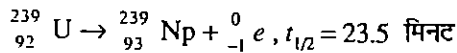
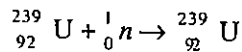
$$= 205 \text{ मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट}$$

विखंडन ऊर्जा के लिए ऊपर की गई गणना यूरेनियम के एक परमाणु के लिए है। विखंडन ऊर्जा का मोलर राशियों में मान निम्नलिखित है :

$$\Delta E = 3.284 \times 10^{-11} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ जूल मोल}^{-1}$$

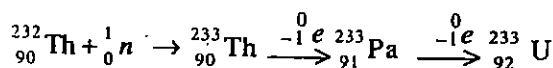
$$= 1.978 \times 10^{13} \text{ जूल मोल}^{-1}$$

केवल $^{235}_{92}\text{U}$ ही प्रकृति में पाए जाने वाला विखंडनीय न्यूक्लाइड है, दूसरे कई विखंडनीय न्यूक्लाइड संश्लेषित किए गए हैं। उदाहरणार्थ $^{239}_{94}\text{Pu}$ को अधिक बाहुल्य में पाए जाने वाले यूरेनियम के समस्थानिक $^{238}_{92}\text{U}$ पर न्यूट्रॉन की अभिक्रिया से प्राप्त करते हैं। प्रथम क्षण में $^{239}_{92}\text{U}$ बनता है तथा फिर इसके दो चरणों में क्षय से $^{239}_{94}\text{Pu}$ बनता है।



संसार के उपलब्ध थोरियम का 80% भाग भारत के समुद्री किनारों पर मोनाज़ाइट रेत के रूप में केरल प्रान्त में पाया जाता है।

$^{235}_{92}\text{U}$ न्यूक्लाइड के समान ही $^{239}_{94}\text{Pu}$ भी नाभिकीय विखंडन द्वारा अत्यधिक मात्रा में ऊर्जा की आपूर्ति कर सकता है। दूसरा संश्लेषित विखंडनीय न्यूक्लाइड $^{233}_{92}\text{U}$ है जो बाहुल्य में पाये जाने वाले $^{232}_{90}\text{Th}$ से प्राप्त किया जाता है।

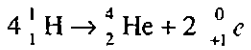
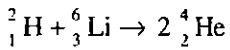
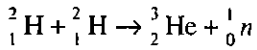


चित्र 9.9 में प्रदर्शित श्रृंखला अभिक्रियाएँ तभी सम्भव हैं जब प्रत्येक विखंडन अभिक्रिया से दूसरी विखंडन अभिक्रिया संपन्न होती हो। ऐसी प्रक्रियाओं के लिए किसी विखंडनी पदार्थ के न्यूनतम (अर्थात् “क्रान्तिक”) द्रव्यमान की आवश्यकता होती है जो **क्रान्तिक द्रव्यमान** (critical mass) के नाम से जाना जाता है।

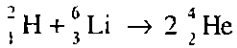
वास्तविक क्रान्तिक द्रव्यमान कई कारकों पर निर्भर करता है जैसे विखंडनीय पदार्थ की शुद्धता, विखंडनीय पदार्थ का आकार, न्यूट्रॉन को परावर्तित करने वाले आवरण (casing) की उपस्थिति तथा अनुपस्थिति, इत्यादि। विखंडन अभिक्रियाओं में अत्यधिक ऊर्जा मुक्त होती है जिसका प्रयोग परमाणु बम अथवा नाभिकीय रिएक्टर में किया जाता है। नाभिकीय ऊर्जा के अनुप्रयोग का विस्तृत विवरण भाग 9.5.1 में किया जाएगा।

9.4.7 संलयन

वह प्रक्रिया जिसमें दो छोटे न्यूक्लाइड एक साथ मिलकर एक बड़ा तथा अधिक स्थायी न्यूक्लाइड बनाते हैं, **नाभिकीय संलयन** (nuclear fusion) कहलाती है। यह प्रक्रिया विखंडन प्रक्रियाओं के विपरीत होती है। संलयन अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण निम्नलिखित हैं :



ऊर्जा का हमारा प्रधान स्रोत सूर्य है। सौर ऊर्जा चार हाइड्रोजन नाभिकों के हीलियम नाभिक में संलयन से उत्पन्न होती है। विखंडन अभिक्रिया के समान, संलयन अभिक्रियाओं में भी उच्च मात्रा में ऊर्जा मुक्त होती है। संलयन अभिक्रियाओं का ऊर्जा/द्रव्यमान अनुपात विखंडन अभिक्रियाओं के ऊर्जा/द्रव्यमान अनुपात से अधिक होता है, क्योंकि अभिकारकों के द्रव्यमान का बड़ा हिस्सा ऊर्जा में परिवर्तित हो जाता है। विखंडन अभिक्रिया के समान ही हम द्रव्यमान क्षति तथा बंधन ऊर्जा के विधियों से संलयन अभिक्रियाओं में ऊर्जा परिवर्तन की गणना कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, आइए अब हम निम्नलिखित संलयन अभिक्रिया के लिए द्रव्यमान क्षति विधि पर विचार करें :



गणनाओं से यह इंगित होता है कि इस उदाहरण में द्रव्यमान क्षति 0.0243 परमाणु संहति मात्रक है। इस अभिक्रिया में ऊर्जा में परिवर्तन को हम समीकरण 9.2 के प्रयोग से ज्ञात कर सकते हैं।

$$\begin{aligned} \Delta E &= 0.0243 \times 1.661 \times 10^{-27} \text{ (किलोग्राम)} \times 2.998 \times 10^8 \text{ मीटर सेकंड}^{-1})^2 \\ &= 3.6278 \times 10^{-12} \text{ जूल} \end{aligned}$$

यह ऊर्जा परिवर्तन ${}^4_2\text{He}$ के दो न्यूक्लाइडों के बनने में हैं, एक मोल हीलियम के लिए इसका मान होगा,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3.6278 \times 10^{-12} \text{ (जूल)} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ (मोल}^{-1})}{2} \\ &= 1.0923 \times 10^{12} \text{ जूल मोल}^{-1} \end{aligned}$$

यद्यपि संलयन अभिक्रियाएँ उच्च उष्माक्षेपी होती हैं, फिर भी इनमें अधिक सक्रियण ऊर्जा (energy of activation) की आवश्यकता होती है क्योंकि इसमें दो धनावेशी कणों को पास आना जरूरी है। इससे पहले कि कण पर्याप्त रूप से समीप आकर एक साथ संलयित हो जाएँ उनको स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षन को पराभूत (overcome) करना पड़ता है। इस प्रक्रिया के लिए उच्च सक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता से एक गंभीर समस्या उत्पन्न होती है; ऐसा आकलित किया है कि संलयन अभिक्रिया को प्रारम्भ करने में तापीय रूप से आवश्यक ऊर्जा की पूर्ति के लिए कम से कम कई मिलियन केल्विन ताप की आवश्यकता होती है।

ऐसा उच्च ताप केवल विखंडन अभिक्रिया से ही प्राप्त किया जा सकता है। इस प्रकार, हम किसी विखंडन बम में ड्यूटीरियम तथा ट्राइटियम का संलयन करा सकते हैं। इस समान्य प्रक्रिया का प्रयोग हाइड्रोजन बम में करते हैं। इस प्रकार का बम विखंडन बम की अपेक्षा कई गुना अधिक शक्तिशाली होता है।

प्रत्येक दिन सूर्य से 6.3×10^{18} किलो जूल ऊर्जा पृथ्वी की सतह पर पहुँचती है।

अब तक हमने नाभिक तथा नाभिकीय अभिक्रियाओं का वर्णन किया है। अगले भाग में, हम नाभिकीय रसायन के अनुप्रयोगों का वर्णन करेंगे।

9.5 नाभिकीय रसायन का अनुप्रयोग

आप पढ़ चुके हैं कि विखंडन अभिक्रियाओं में अत्यधिक ऊर्जा मुक्त होती है। इस ऊर्जा का प्रयोग परमाणु बम बनाने अथवा नाभिकीय रिएक्टर की सहायता से वैद्युत् उत्पादन में किया जाता है। नाभिकीय रिएक्टर, विखंडन प्रक्रिया पर नियंत्रण करते हैं। इसके अलावा ऐसा महसूस किया जाता है कि सामान्य तत्वों के रेडियोऐक्टिव समस्थानिक बहुत ही महत्वपूर्ण हैं। एक रेडियोऐक्टिव परमाणु एक लेवल परमाणु अथवा अंकित परमाणु के रूप में कार्य करता है, ये किसी अभिक्रिया में किसी बिंदु पर मिलाए जा सकते हैं, तथा उसके पश्चात् रासायनिक अभिक्रियाओं के जटिल पथ का पता लगाने के लिए इनका अध्ययन किया जाता है। रेडियो समस्थानिक भूतकाल के भू-भौतिक तथा ऐतिहासिक दोनों ही घटनाओं के यथार्थ दिनांकन का साधन प्रदान करते हैं। नाभिकीय रसायन ब्रह्माण्ड के उद्भव तथा विकास से संबंधित सिद्धांतों के प्रतिपादन में हमारी मदद करते हैं। अब हम नाभिकीय रसायन के अनुप्रयोगों की विस्तृत जानकारी देंगे।

9.5.1 परमाणु बम

परमाणु बम को नाभिकीय रसायन के अनुप्रयोग के रूप में पेश करना एक व्यंगात्मक बात है। फिर भी यह ऐतिहासिक सत्य है कि नाभिकीय ऊर्जा का सर्वप्रथम प्रयोग सैनिक हथियार के तौर पर ही हुआ था।

परमाणु बम दो खंडों से मिलकर बनता है। प्रत्येक खंड में $^{235}_{92}\text{U}$ अथवा $^{239}_{94}\text{Pu}$ होते हैं। प्रत्येक खंड अलग-अलग क्रान्तिक द्रव्यमान से कम होता है, दोनों एक दूसरे से अलग रखे जाते हैं। यद्यपि दोनों खंडों का योग क्रान्तिक द्रव्यमान से ज्यादा होता है। विस्फोट के ठीक पहले, पारम्परिक विस्फोटक के बल द्वारा दोनों टुकड़े पास लाए जाते हैं। द्वितीय विश्वयुद्ध के अंतिम चरण में हीरोशिमा (जापान) में गिराया गया बम इस प्रकार का ही विखंडन बम था। शायद आप उस ऊर्जा के आकलन के लिए उत्सुक होंगे जिसने हीरोशिमा को बर्बाद किया था। इसको जानने के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करें।

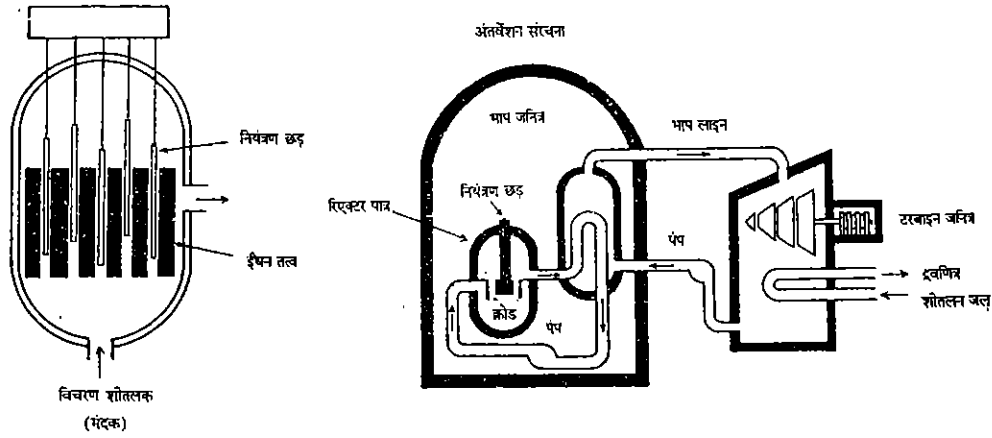
बोध प्रश्न 8

एक $^{235}_{92}\text{U}$ परमाणु के लिए इसकी विखंडन अभिक्रिया में द्रव्यमान क्षति लगभग 0.22 परमाणु संहति मात्रक होती है। द्वितीय विश्वयुद्ध में हीरोशिमा में बम विस्फोट के दौरान मुक्त ऊर्जा की गणना किलो जूल में कीजिए, यदि 0.45 किलोग्राम $^{235}_{92}\text{U}$ का प्रयोग विखंडन में हुआ हो।

1 परमाणु संहति मात्रक (u) = 1.661×10^{-27} किलोग्राम

9.5.2 नाभिकीय रिएक्टर

नाभिकीय रिएक्टर में विखंडन अभिक्रियाएँ नियंत्रित दर से होती हैं। इनमें विखंडन अभिक्रियाओं की दर इतनी धीमी होती है कि विस्फोट को रोका जा सके तथा इतनी तेज भी होती है कि निकली हुई ऊष्मा का पूरा-पूरा उपयोग हो सके। विखंडन अभिक्रियाएँ नियंत्रण छड़ों के प्रयोग से नियंत्रित की जाती हैं। ये छड़ें कैडमियम अथवा बोरॉन जैसे पदार्थों की बनी होती हैं, जो न्यूट्रॉनों को अवशोषित करती हैं तथा शृंखला अभिक्रियाओं को तेज होने से रोकती हैं (चित्र 9.10 देखें)। जैसा कि हम पहले बता चुके हैं कि, धीमी गति वाले न्यूट्रॉनों के नाभिक में आकर्षित होने की संभावना उच्च गति वाले (उच्च ऊर्जा वाले) न्यूट्रॉनों की अपेक्षा अधिक होती है। न्यूट्रॉन रिएक्टर में, विखंडन के फलस्वरूप उत्पन्न हुए न्यूट्रॉनों को धीमा करने के लिए इसके डिजाइन में मंदक का प्रयोग किया जाता है ताकि वे दूसरे विखंडनी नाभिकों द्वारा शीघ्रतापूर्वक ग्रहण किए जा सकें। भारी जल, ग्रेफाइट तथा बेरिलियम जैसे विभिन्न मंदक सामान्यतया प्रयोग में लाए जाते हैं। मंदकों की गुणता $\text{D}_2\text{O} > \text{C} > \text{Be} > \text{H}_2\text{O}$ के क्रम में घटती है।



चित्र 9.10 : विखंडन रिेक्टर का योजनाबद्ध चित्र । चित्र 9.11 : नाभिकीय वैद्युत उत्पादन स्टेसन का योजनाबद्ध चित्र ।

नियंत्रित नाभिकीय अभिक्रियाओं में उत्पन्न बड़ी मात्रा में ऊर्जा मुख्यतः ऊष्मा के रूप में निकलती है, तथा इसलिए, नाभिकीय रिेक्टर को ठंडा करना आवश्यक है। मुक्त तापीय ऊर्जा का एक मुख्य अनुप्रयोग विद्युत् का उत्पादन है। रिेक्टर से निकली ऊष्मा का प्रयोग जल को भाप में परिवर्तित करने के लिए किया जाता है। जिससे स्टीम टर्बाइन को घुमाकर (चित्र 9.11) विद्युत् का उत्पादन होता है।

1 किलोग्राम यूरेनियम अथवा 2.5×10^6 किलोग्राम कोयला अथवा 20 किलोवॉट टी.एन.टी. (2, 4, 6-ट्राईनाइट्रोटॉलुईन से उत्पन्न ऊर्जा $= 8.4 \times 10^{13}$ जूल किलोग्राम⁻¹)

पेट्रोलियम तथा कोयले के समान, विखंडनीय $^{239}_{92}\text{U}$ की केवल एक सीमित मात्रा है तथा नाभिकीय रिेक्टर को भी अनिश्चित भविष्य का सामना करना पड़ेगा, यदि दूसरे विखंडनीय समस्थानिकों को पैदा करना संभव न हो। प्रजनक रिेक्टर में कुछ नियंत्रण छड़ों के स्थान पर $^{238}_{92}\text{U}$ युक्त छड़ प्रयुक्त किए जाते हैं। $^{235}_{92}\text{U}$ के विखंडन अभिक्रिया में उत्पन्न न्यूट्रॉन $^{235}_{92}\text{U}$ के द्वारा अवशोषित हो जाते हैं तथा इस प्रकार $^{239}_{92}\text{U}$ न्यूक्लाइड बनता है और यह विखंडनीय न्यूक्लाइड $^{239}_{94}\text{Pu}$ में परिवर्तित हो जाता है जैसा कि पूर्व भाग 9.4.6 में प्रदर्शित किया गया है। प्रजनन रिेक्टरों का एक उपयोगी गुण यह है कि वे जितना विखंडनीय समस्थानिक खर्च करते हैं, उससे अधिक उत्पन्न करते हैं। यूरेनियम के अतिरिक्त, थोरियम का भी प्रयोग प्रजनक रिेक्टरों में नियंत्रक छड़ों के रूप में विखंडनीय $^{233}_{92}\text{U}$ उत्पन्न करने के लिए किया जाता है। भारत में थोरियम अपस्थ: मोनाजाइट के अच्छे भंडार हैं।

नाभिकीय ऊर्जा के प्रयोगों से उत्पन्न दूरगामी प्रभावों पर अवश्य ही विचार करना चाहिए। सामान्यतया नाभिकीय विखंडन अभिक्रियाएँ अवांछनीय प्रभाव के रूप में उच्च रेडियोऐक्टिव उपोत्पाद उत्पन्न करती हैं, जिनमें से कुछ की अर्द्ध आयु अत्यधिक लम्बी होती है तथा उनको सुरक्षा पूर्वक समाप्त करना बहुत ही कठिन है। इसके अतिरिक्त, पेनसिल्वानिया के थ्रीमाइल आइलैंड, संयुक्त राज्य अमेरीका (1979) तथा चेरनोबिल, संयुक्त सोवियत सोशलिस्ट गणराज्य (1986) में विद्युत् उत्पादक रिेक्टरों की दुर्घटनाओं के कारण नाभिकीय रिेक्टरों की सुरक्षा पर प्रश्न चिन्ह लग गया है। इसलिए नाभिकीय शक्ति के बढ़े हुए प्रयोगों में दुर्घटनाओं से बचने के लिए तीव्र प्रयासों की आवश्यकता होगी।

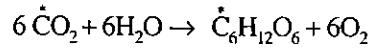
नाभिकीय भौतिकशास्त्री संलयन रिेक्टरों के विकास के तरीकों का पता करने का प्रयास कर रहे हैं। संलयन द्वारा शक्ति उत्पादन के लिए प्रस्तावित प्रधान ईंधन ड्यूटेरियम है। आपको यह जानकर आश्चर्य होगा कि यदि समुद्र में उपस्थित संपूर्ण ड्यूटेरियम का एक छोटा सा भी अंश पृथक करके प्राप्त किया जाए, तो इससे होने वाली संलयन अभिक्रियाओं से मुक्त ऊर्जा संसार भर के संपूर्ण जीवाश्म ईंधनों से मिलने वाली संपूर्ण ऊर्जा के 10^5 गुना से भी अधिक होगी। इसके अलावा संलयन अभिक्रियाओं का एक दूसरा लाभ यह है कि ये अपेक्षाकृत साफ होती हैं क्योंकि ये सामान्यता रेडियोऐक्टिव पदार्थ उत्पन्न नहीं करती हैं। अतः विखंडन रिेक्टरों की भांति इन अभिक्रियाओं में अपशिष्ट पदार्थ को दूर करने की भी समस्या नहीं है। इन सुविधाओं के अलावा, इनमें भी कुछ बड़ी तकनीकी रुकावटें हैं जिन पर, इससे पूर्व कि संलयन अभिक्रियाएँ वास्तविकता

वर्तमान समय में, संसार के 26 देशों में 114 नाभिकीय वैद्युत प्लांट कार्यरत हैं, जो 298,000 मेगावाट विद्युत् का उत्पाद करते हैं, जो संसार की कुल विद्युत् उत्पादन क्षमता का केवल 16% है।

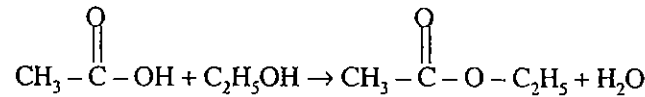
का रूप ले, विजय पाना आवश्यक है। जैसा कि हम पहले बता चुके हैं, उनमें से एक यह है कि संलयन अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा उच्च होती है। इन अभिक्रियाओं के लिए आवश्यक सक्रियण ऊर्जा प्रदान करने के लिए हाल ही में उच्च ऊर्जा युक्त लेजर का विकास किया गया है। कई मिलियन डिग्री केल्विन (10^8 K) के ताप पर संलयन अभिक्रियाओं को संपन्न कराने के लिए उपयुक्त पात्र का अभाव होना एक दूसरी समस्या है। इस ताप पर अभिक्रिया के सभी अणु परमाणुओं में टूट जाते हैं तथा परमाणु आपतित हो जाते हैं जिससे पदार्थ की एक ऐसी अवस्था बनती है जिसको प्लाज्मा कहते हैं। किसी प्रबल चुम्बकीय क्षेत्र (चुम्बकीय बोटल) में अभिकारकों की आयनों की मात्रा को प्लाज्मा के रूप में निलम्बित करने के प्रयास का परीक्षण किया जा रहा है।

9.5.3 ट्रेसर (अनुज्ञापक)

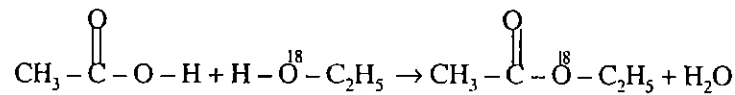
नाभिकीय रसायन का एक रासायनिक अनुप्रयोग अभिक्रिया विधि का अध्ययन है जिसमें रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों का प्रयोग ट्रेसर के रूप में किया जाता है। रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों का पता एक परीक्षण युक्ति, जिसे गाइगर मुलर काउण्टर कहते हैं, के प्रयोग से लगाया जाता है तथा इस विधि को ट्रेसर (tracer) अथवा अनुज्ञापन तकनीक से जानते हैं। इस प्रकार, रेडियोऐक्टिव समस्थानिक से किसी अणु को अंकित करके रासायनिक अथवा जैव रासायनिक परिवर्तनों में इनके भविष्य का पता लगाया जाता है। उदाहरणार्थ, केल्विन ने $^{14}_6\text{C}$ कार्बन के समस्थानिक से चिन्हित कार्बन डाइऑक्साइड का प्रयोग कर प्रकाश संश्लेषण में कार्बन डाइऑक्साइड से ग्लूकोज बनने में होने वाले विभिन्न चरणों तथा मध्यवर्तियों की पहचान की। रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों को प्रदर्शित करने के लिए हम स्टार का प्रयोग करते हैं।



रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों के अतिरिक्त, कभी-कभी कम बाहुल्य में पाए जाने वाले स्थायी समस्थानिकों का भी प्रयोग ट्रेसर के रूप में किया जाता है, उदाहरणार्थ ^2_1H , $^{18}_8\text{O}$ । इस प्रकार के प्रयोगों में, समस्थानिकों की पहचान द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति (mass spectrometry) से की जाती है। ऐसे ट्रेसरों के प्रयोग से किसी अभिक्रिया के यथार्थ क्रियाविधि (mechanism) के बारे में भविष्यवाणी कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, आइए हम ऐल्कोहॉल तथा अम्ल से एस्टर के बनने पर विचार करें



इस अभिक्रिया में बने जल अणु के ऑक्सीजन परमाणु के स्रोत पर प्रश्नचिन्ह लगा है। यह कहाँ से आता है, ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सिल ग्रुप से अथवा अम्ल से? इस प्रश्न का उत्तर चिन्हित ऑक्सीजन ($^{18}_8\text{O}$) युक्त ऐल्कोहॉल अथवा अम्ल के साथ अभिक्रिया को सम्पन्न कराकर दिया जा सकता है। यह पाया जाता है कि यदि ऐल्कोहॉल $^{18}_8\text{O}$ से चिन्हित किया जाए, तो सभी चिन्हित $^{18}_8\text{O}$ का समावेश एस्टर में हो जाता है। इसलिए यह स्पष्ट है कि अभिक्रिया में अम्ल से OH ग्रुप तथा ऐल्कोहॉल H निकलते हैं।



$^{32}_{15}\text{P}$ तथा $^{35}_{16}\text{S}$ जैसे रेडियोऐक्टिव ट्रेसर विशेषकर जैवरासायनिक अभिक्रियाओं के अध्ययन में उपयोगी हैं।

अधिकंश संख्या में चिकित्सा निदान विधियों में ट्रेसरों का प्रयोग होता है। शरीर की कुछ क्रियाओं के दर को ट्रेसर के प्रवाह की दर से निर्धारित करते हैं, जैसे कि हृदय से होकर बहने वाले स्थिर की दर, $^{131}_{53}\text{I}$ से चिन्हित स्थिर सीरम के अनुसरण द्वारा किया जाता है। कई ट्रेसर शरीर के विशिष्ट अंगों में संचयित हो जाते हैं। उदाहरण के लिए थायराइड में $^{131}_{53}\text{I}$ तथा हृदय में $^{201}_{81}\text{Tl}$, इनके विकिरणों की सामान्य तथा रोगग्रस्त ऊतकों में पहचान करने से अनियमितताओं के स्थान को निर्धारित करने में सहायता मिलती है। तालिका 9.7 में हम उन ट्रेसरों की सूची प्रस्तुत कर रहे हैं। जिनका प्रयोग सामान्यतया चिकित्सा निदान के रूप में किया जाता है।

ट्रेसर	अनुप्रयोग
⁵¹ ₂₄ Cr. क्रोमियम	सधिर आयतन, लाल सधिर कोशिका का जीवन काल
⁵⁹ ₂₆ Fe. आयरन	आयरन का उत्पादन
⁸⁵ ₃₈ Sr. स्ट्रॉन्शियम	मस्तिष्क स्कैन (Brain scan)
¹³¹ ₅₃ I. आयोडीन	थाइराइड के कार्य
¹⁹⁸ ₇₉ Au. गोल्ड	यकृत स्कैन

9.5.4 रेडियोएक्टिव दिनांकन

पदार्थों की आयु का आकलन उनमें उपस्थित रेडियोएक्टिव समस्थानिकों की सक्रियता के नाप से किया जा सकता है। ऐसी तकनीक को दिनांकन (dating) के नाम से जाना जाता है तथा अब हम इस तकनीक के लिए दो विवरणों को प्रस्तुत करते हैं।

खनिजों की आयु

खनिजों में उपस्थित रेडियोएक्टिव समस्थानिकों की सक्रियता के आधार पर पृथ्वी की सम्भावित आयु की गणना करना अत्यन्त ही महत्वपूर्ण है। यहाँ यह कल्पना की जाती है कि पृथ्वी कम से कम उतनी पुरानी अवश्य होगी, जितनी इसकी परतों में उपस्थित चट्टानें तथा खनिज हैं। एक विधि में चट्टानों में उपस्थित ²³⁸₉₂ U तथा ²⁰⁶₈₂ Pb की आपेक्षिक मात्राओं को मापा जाता है। ²³⁸₉₂ U से ²⁰⁶₈₂ Pb तक के रेडियोएक्टिव तत्वों के क्षय की अर्द्धआयु 4.15 × 10⁹ वर्ष है। मान लें कि हम उन चट्टानों के आयु की गणना करना चाहते हैं, जिनमें प्रत्येक 1.667 × 10⁻³ किलोग्राम ²³⁸₉₂ U के लिए 2.77 × 10⁻⁴ किलोग्राम ²⁰⁶₈₂ Pb है।

सर्वप्रथम हम मानते हैं कि ²⁰⁶₈₂ Pb की सम्पूर्ण मात्रा ²³⁸₉₂ U के क्षय से प्राप्त हुई है। तब ²³⁸₉₂ U का वह भार जो ²⁰⁶₈₂ Pb में परिवर्तित हो चुका है,

$$\frac{238}{206} \times 2.77 \times 10^{-4} \text{ किलोग्राम} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ किलोग्राम होगा।}$$

$$\begin{aligned} \text{}^{238}_{92}\text{U का प्रारंभ में उपस्थित भार} &= (1.667 \times 10^{-3} + 3.2 \times 10^{-4}) \text{ किलोग्राम} \\ &= 1.987 \times 10^{-3} \text{ किलोग्राम} \end{aligned}$$

²³⁸₉₂ U के 1.987 × 10⁻³ किलोग्राम क्षय होकर 1.667 × 10⁻³ किलोग्राम रह जाने में आवश्यक समय, चट्टान की आयु अर्थात् पृथ्वी की आयु के बराबर होता है। चूँकि ²³⁸₉₂ U की अर्द्धआयु t_{1/2}, 4.51 × 10⁹ वर्ष है, इसलिए समीकरण 9.7 के प्रयोग से इसके क्षय स्थिरांक की गणना की जा सकती है,

$$k = \frac{0.693}{4.51 \times 10^9 \text{ वर्ष}} = 1.54 \times 10^{-10} \text{ वर्ष}^{-1}$$

समीकरण 9.6 में k के मान को प्रतिस्थापित कर, चट्टान के आयु की गणना की जा सकती है,

$$N_0 = \text{चट्टान में } \text{}^{238}_{92}\text{U की प्रारम्भिक मात्रा} = 1.987 \times 10^{-3} \text{ किलोग्राम}$$

$$N_t = \text{वर्तमान समय में चट्टान में उपस्थित } \text{}^{238}_{92}\text{U की मात्रा} = 1.667 \times 10^{-3} \text{ किलोग्राम}$$

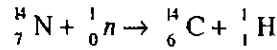
$$k = 1.54 \times 10^{-10} \text{ वर्ष}^{-1} = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{1.987 \times 10^{-3}}{1.667 \times 10^{-3}}$$

$$t = 1.14 \times 10^9 \text{ वर्ष}$$

इसलिए पृथ्वी की भी आयु 1.14 × 10⁹ वर्ष के बराबर होगी, क्योंकि इसको 1.987 × 10⁻³ किलोग्राम यूरेनियम से 1.667 × 10⁻³ किलोग्राम तक क्षय में प्रयुक्त आवश्यक समय के बराबर माना गया है, जैसा कि ऊपर दिया गया है।

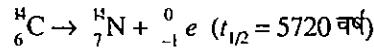
कार्बनिक पदार्थों की आयु

कार्बनिक स्रोत की प्राचीन वस्तुओं के दिनांकन की एक महत्वपूर्ण विधि इस तथ्य पर आधारित है कि यदि परिरक्षित वस्तु अधिक प्राचीन नहीं हो, तो उसमें मापने योग्य रेडियोऐक्टिव $^{14}_6\text{C}$ की मात्रा होती है। वायुमंडल में, कार्बनिक न्यूट्रॉनों की नाइट्रोजन के साथ अभिक्रिया से $^{14}_6\text{C}$ बनते हैं।



उपरोक्त प्रक्रिया से निर्मित रेडियोऐक्टिव, $^{14}_6\text{C}$ वायु की कार्बन डाइऑक्साइड में समावेशित हो जाते हैं। वायुमंडलीय CO_2 में $^{12}_6\text{C}$ के 10^{12} परमाणुओं में एक परमाणु $^{14}_6\text{C}$ की स्थिर सांद्रता कायम हो जाती है। कार्बन डाइऑक्साइड को ग्रहण करने वाले एक सजीव पौधे में $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ अनुपात का वही मान होता है, जो पौधों को खाने वाले प्राणी या मानव में होता है।

जब पौधे अथवा प्राणी की मृत्यु हो जाती है, तो रेडियोऐक्टिव कार्बन का अन्दर जाना भी रुक जाता है। परिणामस्वरूप, $^{14}_6\text{C}$ का रेडियोऐक्टिव क्षय होने लगता है तथा $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ अनुपात घटने लगता है,



कार्बनिक पदार्थ में $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ के अनुपात को मापकर तथा सजीव कोशिकाओं में प्राप्त इस मान से तुलना करके, उस काल का आकलन किया जा सकता है जब उस पौधे अथवा प्राणी (जो कार्बनिक पदार्थ का स्रोत है) की मृत्यु हुई।

उदाहरण के तौर पर आइए अब हम उस लकड़ी के टुकड़े के आयु की गणना करते हैं, जिसमें $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ अनुपात किसी सजीव कोशिका $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ के अनुपात का 0.4 गुना है। चूँकि यहाँ $t_{1/2} = 5720$ वर्ष है, इसलिए समीकरण 9.7 के प्रयोग से k का मान होगा,

$$k = \frac{0.693}{5720 \text{ वर्ष}} = 1.212 \times 10^{-4} \text{ वर्ष}^{-1}$$

चूँकि $N_t = 0.4 N_0$, इसलिए, $\frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{0.4} = 2.5$

समीकरण 9.6 में इन मानों को प्रतिस्थापित करने पर :

$$\begin{aligned} k = 1.212 \times 10^{-4} \text{ (वर्ष}^{-1}\text{)} &= \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N_t} \\ &= \frac{2.303}{t} \log 2.5 \\ &= \frac{2.303}{t} \times 0.3979 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t &= \frac{2.303 \times 0.3979}{1.212 \times 10^{-4} \text{ (वर्ष}^{-1}\text{)}} \\ &= 7564 \text{ वर्ष} \end{aligned}$$

इसका अर्थ यह हुआ कि वह लकड़ी का टुकड़ा उस पेड़ का है जो 7564 वर्ष पूर्व जीवित था। निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने का प्रयास करें जिससे इस बात का पता चल जायेगा कि आप उपरोक्त गणनाओं को कहाँ तक समझे हैं।

बोध प्रश्न 9

समुद्र से लिए गए कार्बनिक पदार्थों के एक छोटे टुकड़े में $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ अनुपात, वर्तमान समय में जीवित किसी पौधे में $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$ अनुपात का 0.795 गुना है। $^{14}_6\text{C}$ की अर्द्धआयु 5720 वर्ष है। इस टुकड़े की आयु का आकलन कीजिए।

.....

.....

.....

.....

9.5.5 अन्य अनुप्रयोग

ऊपर दिए गए अनुप्रयोगों के अतिरिक्त, नाभिकीय रसायन का प्रयोग दवाइयों तथा कृषि के क्षेत्र में भी किया जाता है। हम पहले ही भाग 9.5.3 में रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों के निदान संबंधी प्रयोगों का अध्ययन कर चुके हैं। बहुत समय से उच्च ऊर्जा वाले रेडियम के विकिरणों को कैंसर के निदान में प्रयोग किया जाता रहा है। आजकल $^{60}_{27}\text{Co}$ जो रेडियम से सस्ता है, तथा अधिक शक्तिशाली विकिरण उत्पन्न कर सकता है, का प्रयोग इन कार्यों के लिए किया जाता है। $^{32}_{15}\text{P}$ का ट्रेसर के रूप में प्रयोग करके हम इस बात की भविष्यवाणी कर सकते हैं कि पौधों में वृद्धि के दौरान किस समय पर फॉस्फेट उर्वरक की आवश्यकता होगी।

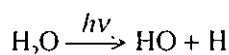
नाभिकीय रिक्टर में $^{60}_{27}\text{Co}$ का उत्पाद होता है।

हमारे देश में हरितक्रांति निश्चित रूप से उच्च गुण के बीजों की सहायता से सम्पन्न हुई। γ किरणों द्वारा बीजों का रक्षण भी इस क्रांति की सफलता में योगदान करने वाला कारक है। फिर भी, इन विकिरणों की अधिक मात्रा हानिकारक होती है।

9.6 विकिरण का जैविक प्रभाव

अब तक हमने नाभिकीय रसायन के कुछ अनुप्रयोगों का उल्लेख किया है। रेडियो समस्थानिकों का कदाचित् प्रयोग हानिकारक पार्श्व प्रभाव उत्पन्न करते हैं। रेडियोऐक्टिव पदार्थों से विकिरण के प्रयोग के दौरान सर्वदा खतरा बना रहता है। यहाँ हम इस बात का उल्लेख करेंगे कि ये विकिरण हमारे लिए किस प्रकार हानिकारक है।

एकस किरणों के समान ही रेडियोऐक्टिव न्यूक्लाइड से उत्सर्जित उच्च ऊर्जा वाले विकिरणों की वेधन क्षमता उच्च होती है। जब अणु ऐसे विकिरण का अवशोषण करते हैं, तब उनमें सहसंयोजक आबंध टूट जाते हैं। सजीव कोशिकाओं में जल की अत्यधिक मात्रा होने के कारण विकिरणों का प्रभाव इन्हीं अणुओं पर होता है। विकिरण के अवशोषण के फलस्वरूप जल के अणु हाइड्रॉक्सिल मूलक तथा हाइड्रोजन मूलक में टूट जाते हैं। (विकिरण को ऊर्जा के रूप में $h\nu$ से प्रदर्शित करते हैं)।



अत्यधिक ऊर्जा वाले हाइड्रॉक्सिल मूलक सजीव कोशिकाओं में अनेक अणुओं के साथ अभिक्रिया करके उनके आबंधों को नष्ट कर देते हैं। इन विकिरणों से होने वाले आबंध विखंडन के प्रबल जैविक प्रभाव का विवेचन नाभिकीय क्षेत्र में प्रारम्भिक कार्यकर्ताओं द्वारा नहीं किया गया था। इन विकिरणों से स्वास्थ्य की गम्भीर समस्याएँ उत्पन्न होती हैं, उनमें से कुछ घातक भी सिद्ध होती हैं। यदि जेनेटिक स्परेखा को नियंत्रित करने वाले अणुओं के आबंध टूटते हैं, तो उत्परिवर्तन (mutation) हो जाता है जिससे भविष्य की पीढ़ी के लक्षण जनक पीढ़ी से भिन्न हो जाते हैं। इस प्रकार विकिरण के स्तर को बढ़ाने वाले परिस्थितियों के विरुद्ध संबंधित कदम अवश्य ही उठाना चाहिए।

जैविक कोशिकाओं पर विकिरण के प्रभाव में वे परिवर्तन भी शामिल हैं जो प्रभावित कोशिकाओं में होने वाले प्रजनन को तुरत रूपांतरित करते हैं। ये कोशिकाएँ मर सकती हैं या परिवर्तित हो सकती हैं और इसके साथ ही वे दुर्दम (malignant) हो जाती हैं और कैंसर की कोशिकाओं की तरह इनका पुनरुत्पादन तेजी से होने लगता है। ट्यूमर को नियंत्रित करने के लिए विकिरण का प्रयोग किया जाता है परन्तु ये विकिरण सामान्य कोशिकाओं पर भी बुरा प्रभाव डाल सकते हैं। स्पष्ट रूप से, हमें सभी विकिरणों, सूर्य के प्रकाश तथा एकस किरणों के संदर्भ में भी उचित निर्णय लेने की क्षमता होनी चाहिए जिससे संभावी प्रबल खतरों के विरुद्ध लाभों को संतुलित कर सकें। परन्तु, हम उचित सावधानियों तथा सुरक्षात्मक उपायों से खतरों को उसी प्रकार कम कर सकते हैं जिस प्रकार रसायन विज्ञान की प्रयोगशालाओं में रसायनों के प्रयोग से संबंधित खतरों को कम किया जाता है।

रेडियोऐक्टिव पदार्थ के असावधानीपूर्वक प्रयोग का एक भली भाँति ज्ञात उदाहरण स्विस् कार्यकर्ताओं का है, जिसमें कई जाने गईं। ये कार्यकर्ता घड़ियों के डायल पर रेडियम की पेंटिंग करते थे। वे अपने दुश्नों के टिपों पर जीभ लगाकर तेज करते थे जिसके परिणामस्वरूप उनके शरीर में रेडियम की प्रभावी मात्रा एकत्रित हो गई तथा वे कैंसर के शिकार हो गए।

9.7 सारांश

इस इकाई में हमने सर्वप्रथम परमाणु नाभिक के विभिन्न लक्षणों की संक्षिप्त व्याख्या की है। हमने देखा है कि परमाणु नाभिक में दो प्रकार के कण, धनावेशी प्रोटॉन तथा वैद्युतीय रूप से उदासीन न्यूट्रॉन होते हैं। हमने समस्थानिकों, समभारिकों तथा समन्यूट्रॉनिकों की परिभाषा द्रव्यमान संख्या तथा परमाणु क्रमांक के आधार पर की है। तत्पश्चात्, हमने बंधन ऊर्जा तथा द्रव्यमान क्षति को परिभाषित किया तथा इस बात की व्याख्या भी की कि रासायनिक आबंध ऊर्जा की तुलना में नाभिकीय बंधन ऊर्जा का मान किस प्रकार इतना अधिक होता है।

हमने इस बात का भी उल्लेख किया है कि किसी नाभिक का स्थायित्व उसके n/p के अनुपात पर निर्भर करता है। तत्पश्चात् हमने विभिन्न प्रकार के नाभिकीय क्षय का वर्णन किया है।

हमने रेडियोऐक्टिव क्षय के बलगतिकी का भी उल्लेख किया है तथा विभिन्न प्रकार के तत्वान्तरण अभिक्रियाओं एवं नए तत्वों के विरचन में उनकी उपयोगिता का उल्लेख किया है। विखंडन एवं संलयन अभिक्रियाओं के विभिन्न लक्षणों की भी व्याख्या की गयी है। अन्त में नाभिकीय रसायन के विभिन्न क्षेत्रों में अनुप्रयोगों का भी जिक्र किया गया है।

9.8 अंत में कुछ प्रश्न

- निम्नलिखित अभिक्रियाओं में मुक्त ऊर्जा की गणना किलोजूल मोल⁻¹ में कीजिए।

$${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He}$$

$${}^2_1\text{H} \text{ तथा } {}^4_2\text{He} \text{ की उपयुक्त परमाणु द्रव्यमान क्रमशः 2.014102 तथा 4.0026034 परमाणु सहित मात्रक में है तथा 1 परमाणु संहित मात्रक} = 1.661 \times 10^{-27} \text{ किलोग्राम।}$$
- निम्नलिखित न्युक्लाइडों में प्रत्येक के स्थायित्व पर टिप्पणी लिखिए तथा संभावित क्षय विधि का पूर्वानुमान कीजिए,
 (क) ${}^{27}_{12}\text{Mg}$; (ख) ${}^{35}_{17}\text{Cl}$; (ग) ${}^{212}_{83}\text{Bi}$; (घ) ${}^{56}_{26}\text{Fe}$
- नीचे दी गई नाभिकीय अभिक्रियाओं के लिए संतुलित समीकरण लिखिए।
 (क) ${}^{11}_5\text{B}$ द्वारा α उत्सर्जन
 (ख) ${}^{90}_{38}\text{Sr}$ द्वारा β उत्सर्जन
 (ग) ${}^{107}_{47}\text{Ag}$ द्वारा न्यूट्रॉन अवशोषण
 (घ) ${}^{88}_{35}\text{Br}$ द्वारा न्यूट्रॉन का उत्सर्जन
 (ङ) ${}^{116}_{51}\text{Sb}$ द्वारा इलेक्ट्रॉन का अवशोषण
 (च) ${}^{70}_{33}\text{As}$ द्वारा पाजिट्रॉन का उत्सर्जन
 (छ) ${}^{41}_{19}\text{K}$ द्वारा प्रोटॉन का उत्सर्जन
- किसी नाभिकीय अभिक्रिया में γ विकिरण का उत्सर्जन उपयुक्त ढंग से क्यों नहीं दिखाया जाता है ?
- ${}^{60}_{27}\text{Co}$ का अर्द्धआयु काल 5.26 वर्ष है। यदि 1×10^{-3} किलोग्राम ${}^{60}_{27}\text{Co}$ का क्षय होता है, तो
 (क) एक अर्द्धआयु काल (ख) तीन अर्द्धआयु काल (ग) पांच अर्द्धआयु काल के पश्चात् कितना किलोग्राम उपस्थित होगा।
- ${}^{51}_{24}\text{Cr}$ का अर्द्धआयु काल 27.72 दिन है। ${}^{51}_{24}\text{Cr}$ के क्षय का सेकण्ड⁻¹ में दर स्थिरांक क्या होगा ?
 (नोट : दिन का प्रयोग मात्रक के तौर पर किया गया है।)
- विखंडन की तुलना में संलयन प्रक्रिया के कम से कम दो लाभ बताइए।
- किसी एक पथ का वर्णन कीजिए जिसमें रेडियोऐक्टिव समस्थानिकों का प्रयोग आयुर्विज्ञान में उपचार के लिए किया जाता है।
- गहराई तक गुड़े जीवाश्म में ${}^6_6\text{C}/{}^{12}_6\text{C}$ अनुपात किसी सजीव पौधे में इस अनुपात का केवल 0.25 गुना है। जीवाश्म कितना पुराना है (${}^{14}_6\text{C}$ का $t_{1/2} = 5720$ वर्ष)

9.9 उत्तर

बोध प्रश्न

	Li	Ne	Pu	Pt
1. प्रोटॉनों की संख्या	3	10	94	78
न्यूट्रॉनों की संख्या	4	12	145	116

2. (क) समस्थानिक (ख) समभारिक (ग) समस्थानिक (घ) समन्यूट्रॉनिक
3. सर्वप्रथम द्रव्यमान क्षति की गणना कीजिए। समीकरण 9.2 के प्रयोग से, ΔE की जूल तथा मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट प्रति नाभिक में गणना कीजिए। तब उपरोक्त उत्तर को प्रति न्यूक्लियॉन प्राप्त करने के लिए 6 से भाग दें। ${}^6_3\text{Li}$ के लिए प्रति न्यूक्लियॉन बंधन ऊर्जा = 8.552×10^{-13} जूल तथा 5.338 मिलियन इलेक्ट्रॉन वोल्ट।

4. चित्र 9.4 पर दृष्टि डालने पर यह स्पष्ट हो जाता है कि परमाणु क्रमांक 20 तक, स्थायी नाभिकों में $n/p = 1$ होता है, यदि $Z > 20$, तब $n/p > 1$

- (i) नहीं (ii) हाँ (iii) नहीं (iv) हाँ (v) नहीं
(vi) नहीं (vii) नहीं

5. (क) ${}^{135}_{53}\text{I} \rightarrow {}^{135}_{54}\text{Xe} + {}^0_{-1}e$
(ख) ${}^{245}_{97}\text{Bk} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^{241}_{95}\text{Am}$
(ग) ${}^{238}_{92}\text{U} + {}^{12}_6\text{C} \rightarrow {}^{246}_{98}\text{Cf} + 4 {}^1_0n$
(घ) ${}^{96}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^1_0n + {}^{97}_{43}\text{Tc}$
(ङ) ${}^{20}_8\text{O} \rightarrow {}^{20}_9\text{F} + {}^0_{-1}e$

6. (क) β^+ क्षय अथवा इलेक्ट्रॉन परिग्रहण
(ख) β क्षय
(ग) α क्षय
(घ) γ विकिरण

7. $k = \frac{0.693}{T_{1/2}} = \frac{0.693}{5.26 \text{ वर्ष}} = 0.1317 \text{ वर्ष}^{-1}$

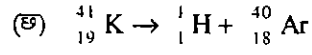
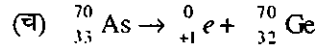
8. सर्वप्रथम Δm के 0.22 परमाणु संहति मात्रक मान के संगत, ΔE की गणना कीजिए। मोलर गणना के लिए, उपरोक्त उत्तर को 6.022×10^{23} से गुणा कीजिए। फिर ${}^{235}_{92}\text{U}$ के 0.450 किलोग्राम से निकलने वाली ऊर्जा की गणना के लिए उपरोक्त उत्तर को $\frac{0.450}{235}$ से गुणा कीजिए।

उत्तर : 3.79×10^{10} किलोजूल

9. $t = 1893$ वर्ष

अन्त में कुछ प्रश्न

1. 2.300×10^9 किलो मोल $^{-1}$
2. (क) अस्थायी, ${}^0_{+1}e$ का उत्सर्जन करता है।
(ख) स्थायी।
(ग) अस्थायी, α (अधिकांश में) तथा β दोनों का उत्सर्जन करता है।
(घ) स्थायी।
3. (क) ${}^{11}_5\text{B} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^7_3\text{Li}$
(ख) ${}^{90}_{38}\text{Sr} \rightarrow {}^0_{-1}e + {}^{90}_{39}\text{Y}$
(ग) ${}^{107}_{47}\text{Ag} + {}^1_0n \rightarrow {}^{108}_{47}\text{Ag}$
(घ) ${}^{88}_{35}\text{Br} \rightarrow {}^1_0n + {}^{87}_{35}\text{Br}$
(ङ) ${}^{116}_{51}\text{Sb} + {}^0_{-1}e \rightarrow {}^{116}_{50}\text{Sn}$



4. γ विकिरण न तो नाभिकीय आवेश और न ही द्रव्यमान को प्रभावित करता है।
5. (क) 5×10^{-4} किलोग्राम
(ख) 1.25×10^{-4} किलोग्राम
(ग) 3.125×10^{-5} किलोग्राम
6. 2.89×10^{-7} सेकण्ड⁻¹
7. (i) संलयन अभिक्रिया में विखंडन अभिक्रिया की अपेक्षा अधिक ऊर्जा मुक्त होती है।
(ii) संलयन में प्रयुक्त होने वाले प्रारंभिक पदार्थ विखंडनीय समस्थानिकों की अपेक्षा अधिक बाहुल्य में पाए जाते हैं।
(iii) संलयन अभिक्रिया के उत्पाद रेडियोएक्टिव नहीं होते हैं।
8. ${}_{27}^{60}\text{Co}$ का प्रयोग कैंसर की रोकथाम में किया जाता है।
9. 17, 160 वर्ष।