

# 30 प्र० राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

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



127



इन्दिरा गाँधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय

उत्तर प्रदेश राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

## UGCHE-10 स्पेक्ट्रमिकी

प्रथम खण्ड : मूल संकल्पनाएँ और घूर्णन स्पेक्ट्रम

द्वितीय खण्ड : अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमिकी

तृतीय खण्ड : इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम और यंत्रीकरण

चतुर्थ खण्ड : अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति



उत्तर प्रदेश  
राजर्षि टण्डन मुक्त विश्वविद्यालय

UGCHE-10

स्पेक्ट्रमिकी

खंड

1

मूल संकल्पनाएँ और घूर्णन स्पेक्ट्रम

इकाई 1

परमाणु के स्पेक्ट्रम

7

इकाई 2

अणुओं की सममिति

41

इकाई 3

घूर्णन स्पेक्ट्रम

71

## स्पेक्ट्रमिकी

आधुनिक समय में स्पेक्ट्रमिकी का अध्ययन रसायनज्ञों के लिए अत्यंत महत्वपूर्ण है। स्पेक्ट्रमी तकनीकें ऐसा विश्वसनीय साधन हैं जिनका उपयोग रोगियों की संरचना निर्धारण के लिए किया जाता है। निम्नलिखित कारणों से परम्परागत वैश्लेषिक तकनीकों की अपेक्षा इन तकनीकों को प्राथमिकता दी जाती है।

- पदार्थ की अत्यल्प मात्रा का भी निर्धारण संभव
- शीघ्र विश्लेषण
- अधिक प्रामाणिकता
- प्रतिदर्श की पुनर्प्राप्ति (अधिकोश विधियों में)
- सूक्ष्मतर संरचनात्मक विवरण जैसे त्रिविम समावयव आदि, संभव ।

स्पेक्ट्रमिकी पाठ्यक्रम को, इस तकनीक की आधुनिक रसायन प्रयोगशालाओं में विस्तृत उपयोगिता को ध्यान रखते हुए तैयार गया है। इस पाठ्यक्रम में स्पेक्ट्रमी विधियों के सैद्धांतिक पहलुओं और अनुप्रयोगों, दोनों की चर्चा की गई है। इस पाठ्यक्रम का अध्ययन करते हुए आप प्रत्येक स्पेक्ट्रमिकी विधि के महत्व और अद्वितीयता के बारे में भी जानेंगे। इन पहलुओं के अतिरिक्त आप मंत्रीकरण के बारे में भी पढ़ेंगे।

यह सच है कि इस पाठ्यक्रम में आप जिन संकल्पनाओं का अध्ययन करेंगे वे कुछ कठिन हैं। इसलिए यहाँ उनकी व्याख्या विस्तार पूर्वक की गई है।

इस पाठ्यक्रम को चार खंडों में विभाजित किया गया है जिनमें कुल तेरह इकाइयाँ हैं। स्पेक्ट्रम-संरचना संबंध का भंती-भक्ति समझने के लिए आपको "परमाणु और अणु" (सी.एच.ई.-01), "अकार्बनिक रसायन" (सी.एच.ई.-02), और "कार्बनिक रसायन" (सी.एच.ई.-05), पाठ्यक्रम संबंधी सामग्री की पुनरावृत्ति कर लेनी चाहिए। ऐसा अध्ययन इसलिए आवश्यक है क्योंकि इससे आपको अकार्बनिक और कार्बनिक रोगियों के आत्म-सिद्धांतों के बारे में जानकारी ताजा हो जाएगी तथा आपको स्पेक्ट्रमिकी पाठ्यक्रम में वर्णित संकल्पनाओं को समझने में सुविधा होगी।

यह चार क्रेडिट का पाठ्यक्रम है, अतः इसके अध्ययन के लिए 120 घंटों के अध्ययन की आवश्यकता है। किन्तु निरुत्साहित होने की आवश्यकता नहीं है क्योंकि आपकी अध्ययन की गति अलग-अलग हो सकती है। आपको कुछ अधिक (अथवा कुछ कम) समय भी लग सकता है। आप अपने अध्ययन समय को निम्न प्रकार वितरित की अध्ययन की योजना बना सकते हैं।

- प्रत्येक इकाई के अध्ययन के लिए औसतन 7 घंटे और इस प्रकार इकाइयों के लिए लगभग 90 घंटे।
- दो शिक्षक जाँच सत्रीय कार्यों के लिए 10 घंटे, जिन्हें संतत आकलन के लिए प्रस्तुत करना है।
- शेष 20 घंटों का समय परामर्श सत्रों (counselling sessions) में उपस्थित होने, अथवा पाठ्यक्रम-सामग्री को दोहराने, अथवा प्रत्येक खंड के अंत में उल्लिखित पुस्तकों का अतिरिक्त अध्ययन करने के लिए प्रयुक्त हो सकता है। ये पुस्तकें आपके अध्ययन केन्द्र में उपलब्ध रहेंगी। उल्लेखनीय है कि ये पुस्तकें केवल अतिरिक्त पठन के लिए हैं अर्थात् यदि आप किसी पहलू का विस्तार से अध्ययन करना चाहें तो आप उन्हें पढ़ सकते हैं अन्यथा यह पाठ्यक्रम-सामग्री पर्याप्त है।

यदि आपको कोई कठिनाई हो अथवा आप कोई सुझाव देना चाहें तो आप अपनी टिप्पणियों को नीचे दिए गए पते पर पाठ्यक्रम समन्वयकर्ता के पास भेजें। आपके

द्वारा भेजी गई टिप्पणियाँ, इस पाठ्यक्रम के संशोधन में सहायक होंगी।

शुभ कामनाओं के साथ,

पाठ्यक्रम समन्वयकर्ता  
स्पेक्ट्रमिकी (सी.एच.ई-10)  
विज्ञान विद्यापीठ, इ.ग.रा.मु.वि.  
मैदान गढ़ी, नई दिल्ली-110068

### उद्देश्य

यह पाठ्यक्रम आपको यौगिकों के अभिनिर्धारण में प्रयुक्त स्पेक्ट्रमी विधियों के सैद्धांतिक और अनुप्रयोगात्मक पहलुओं से परिचित कराता है। इस पाठ्यक्रम के अध्ययन के बाद, आप

- परमाणु-और आण्विक-स्पेक्ट्रमों की मूल संकल्पनाओं की व्याख्या कर सकेंगे।
- सममिति और समूह सिद्धांत के विचारों का उपयोग विभिन्न स्पेक्ट्रमी विधियों की व्याख्या करने में कर सकेंगे।
- विभिन्न स्पेक्ट्रमी विधियों जैसे घूर्णन-, कंपनिक-, रामन- और इलेक्ट्रॉनिक-स्पेक्ट्रमिकी आदि के सैद्धांतिक लक्षणों का वर्णन कर सकेंगे,
- उपर्युक्त स्पेक्ट्रमी तकनीकों से संबंधित यंत्रीकरण की चर्चा कर सकेंगे,
- अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी की तकनीकों जैसे नाभिकीय चुम्बकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी और इलेक्ट्रॉन प्रचरण अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी की व्याख्या कर सकेंगे और उनके अनुप्रयोगों को बता सकेंगे,
- द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति के अनुप्रयोगों को बता सकेंगे, और
- सरल अणुओं के स्पेक्ट्रमों का उनकी संरचना के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे।

### अध्ययन निर्देशिका

इस पाठ्यक्रम जिन संकल्पनाओं की व्याख्या की गई है वे एक बार पढ़ने में आपको कठिन लग सकती हैं, अतः आप उन्हें दुबारा पढ़ें। आप अपने अध्ययन की योजना इस प्रकार बनाइए कि एक इकाई के लिए आप 6-7 घंटे अध्ययन कर सकें। संकल्पनाओं के बारे में अपनी जानकारी की जाँच करने के लिए आप इकाईयों में दिए गए बोध प्रश्नों का उत्तर देने का प्रयत्न कीजिए।

आप हाशिए में दी गई टिप्पणियों को भी सावधानीपूर्वक पढ़ें क्योंकि उनसे आपको रोचक और महत्वपूर्ण सूचना प्राप्त होगी। यदि आप इस पाठ्यक्रम में दिए गए विषयों के बारे में और अधिक जानकारी प्राप्त करना चाहें तो खंड के अंत में सूचीबद्ध पुस्तकों को पढ़ सकते हैं। अन्यथा आपको भेजे गए खंड स्वतः पूर्ण हैं।

पाठ्यक्रम-सामग्री के अतिरिक्त आपको दो शिक्षक जाँच सत्रीय कार्य भी प्राप्त होंगे।

सत्रीय कार्य-1, खंड 1 और 2 पर आधारित है और सत्रीय कार्य-2, खंड 3 और 4 पर आधारित है। आप पाठ्यक्रम सामग्री के अध्ययन के साथ-साथ सत्रीय कार्य करना भी आरंभ कर दीजिए।

यदि आपको पाठ्यक्रम में दी सामग्री को समझने में कोई कठिनाई हो अथवा आपको कोई सुझाव हो तो आप अपनी टिप्पणियाँ पाठ्यक्रम समन्वयकर्ता को भेज दें।

शुभ कामनाओं के साथ !



## मूल संकल्पनाएँ और घूर्णन स्पेक्ट्रम

यह स्पेक्ट्रमिकी पाठ्यक्रम का प्रथम खंड है। इसमें स्पेक्ट्रमिकी और घूर्णन स्पेक्ट्रम की मूल संकल्पनाओं का वर्णन किया गया है। इसमें तीन इकाईयाँ हैं।

इकाई 1 का संबंध "परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों" से है। परमाणु-स्पेक्ट्रम क्यों और कैसे प्राप्त होते हैं, आरंभ में ऐसी ही मूल संकल्पनाओं के बारे में बताया गया है। हाइड्रोजन के परमाणु-स्पेक्ट्रम की विस्तृत चर्चा की गई है जबकि He, C आदि बहुइलेक्ट्रॉन निकायों के स्पेक्ट्रमों की संक्षिप्त चर्चा की गई है।

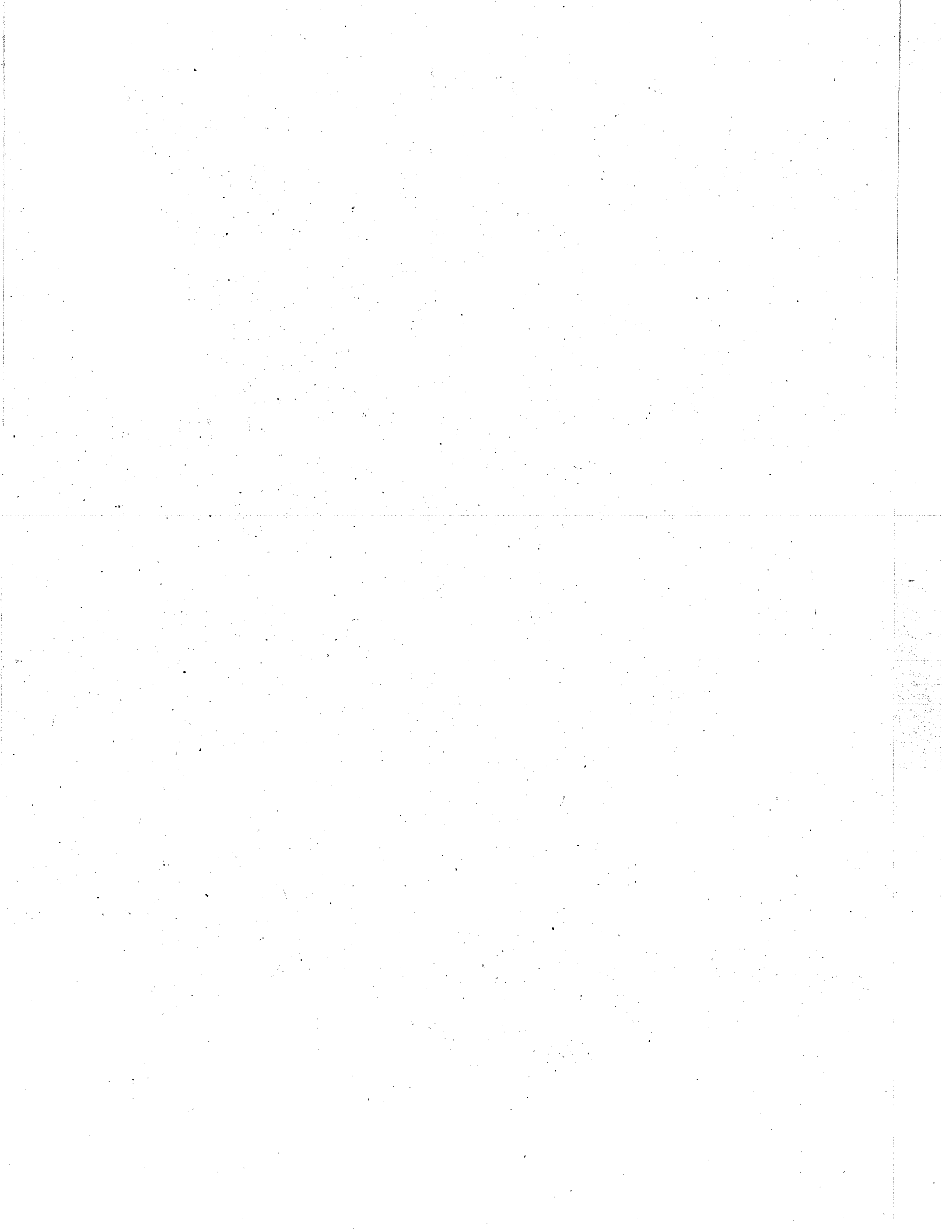
इकाई 2 में "अणुओं की सममिति" की चर्चा की गई है। अणुओं की सममिति के अध्ययन से अणु के आकार और उसके स्पेक्ट्रम के बीच संबंध स्थापित करने में सहायता मिलती है। यह इकाई वी. एस. डी. पी. आर. सिद्धांत के संक्षिप्त वर्णन से आरंभ होती है जिसके बारे में अणु "परमाणु और अणु" (सी.एच.ई.-01) पाठ्यक्रम की इकाई 3 में पढ़ चुके हैं। उसके बाद सममिति तत्वों और सममिति सक्रियाओं का उल्लेख किया गया है। फिर सममिति का उपयोग करते हुए करते हुए अणुओं को बिन्दु समूहों में वर्गीकृत किया गया है। इस वर्गीकरण से द्विध्रुव घूर्णन, आण्विक-स्पेक्ट्रम आदि विभिन्न भौतिक गुणधर्मों को समझने में सहायता मिलती है। सममिति के कुछ पहलुओं की चर्चा इकाई 2 के परिशिष्ट में समूह सिद्धांत के रूप में की गई है। समूह सिद्धांत के अध्ययन से स्पेक्ट्रमिकी की उन्नत संकल्पनाओं की भली भांति समझने में सहायता मिलेगी।

इकाई 3 में "घूर्णन स्पेक्ट्रमों" की चर्चा की गई है। इस इकाई से आण्विक स्पेक्ट्रमों का अध्ययन आरंभ होता है। अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन से आबंध-लंबाई, आबंध-कोण आदि आण्विक प्राचलों के मानों को ज्ञात करने में सहायता मिलती है। इस इकाई के आरंभ में विभिन्न प्रकार की आण्विक गतियों की व्याख्या की गई है। आप दृढ़ द्वि-परमाणुक अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों के बारे में विस्तारपूर्वक पढ़ेंगे। उसके बाद इस प्रकार के अध्ययन के अनुप्रयोगों के बारे में बताया जाएगा। फिर घूर्णन स्पेक्ट्रमों पर अदृढ़ता के प्रभाव की व्याख्या की जाएगी। बहुपरमाणुक अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों का वर्णन भी संक्षेप में किया जाएगा।

### उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद आप

- विद्युत-चुम्बकीय विकिरण का वर्णन कर सकेंगे
- हाइड्रोजन के परमाणु-स्पेक्ट्रम की विस्तृत चर्चा कर सकेंगे
- हाइड्रोजन के समान अन्य परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों की प्रत्यापन कर सकेंगे
- जेमान प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे
- सममिति तत्वों और सममिति सक्रियाओं का वर्णन कर सकेंगे
- अणु के सममिति तत्वों से उसके बिन्दु-समूह का अभिनिर्धारण कर सकेंगे
- आण्विक-सममिति के महत्व को बता सकेंगे
- जडत्व-आघूर्ण की परिभाषा दे सकेंगे
- रेखिक द्वि-परमाणुक और त्रि-परमाणुक अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा कर सकेंगे
- घूर्णन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन के अनुप्रयोग बता सकेंगे
- अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों पर समस्थानिक प्रतिस्थापन और अदृढ़ता के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे
- जडत्व-आघूर्ण के आधार पर विभिन्न प्रकार के अणुओं का वर्गीकरण कर सकेंगे और
- ऊर्जा-स्तरीयों की संख्या का स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे।



## इकाई की रूपरेखा

- 1.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 1.2 विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण
- 1.3 विकिरण की द्रव्य के साथ अन्योन्यक्रिया
- 1.4 हाइड्रोजन का परमाणु-स्पेक्ट्रम
- 1.5 हाइड्रोजन परमाणु-स्पेक्ट्रम की सूक्ष्म संरचना
- 1.6 हाइड्रोजन-सदृश परमाणुओं के स्पेक्ट्रम
- 1.7 बहुइलेक्ट्रॉन निकाय
- 1.8 हीलियम का परमाणु स्पेक्ट्रम
- 1.9 कार्बन की स्पेक्ट्रमी अवस्थाएँ
- 1.10 जेमान प्रभाव
- 1.11 ऐक्स-किरण प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रमिकी
- 1.12 प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी
- 1.13 स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता
- 1.14 सारांश
- 1.15 अंत में कुछ प्रश्न
- 1.16 उत्तर

## 1.1 प्रस्तावना

यह इकाई "स्पेक्ट्रमिकी" पाठ्यक्रम की पहली इकाई है। जैसाकि आपको पहले सुझाव दिया गया था, आशा है अब तक आपने "परमाणु और अणु" (CHE-01) पाठ्यक्रम पढ़ लिया होगा। इस बीच समय का कुछ अंतर आ गया होगा, अतः यह उपयोगी होगा कि "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के अंतर्गत जिन संकल्पनाओं की चर्चा की गई थी पहले उन्हें दोहरा लिया जाए।

इस इकाई में आप परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करेंगे। "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम की इकाई 1 से आप जानते हैं कि परमाणुओं के साथ विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की अन्योन्यक्रिया से परमाणु-स्पेक्ट्रम प्राप्त होते हैं। अतः हम अपना अध्ययन विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की परिभाषा से आरंभ करेंगे और उसके साथ ही यह भी पढ़ेंगे कि वह त्रिविम में कैसे संचरण करता है। हम विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण के कुछ अभिलक्षणों की भी चर्चा करेंगे और उसके बाद परमाणुओं के साथ उसकी अन्योन्यक्रिया की व्याख्या करेंगे। इसके बाद आप हाइड्रोजन और हाइड्रोजन-सदृश परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों के बारे में विस्तार से पढ़ेंगे। इसके अतिरिक्त आप हीलियम और सोडियम के परमाणु-स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करेंगे। फिर हम कार्बन की स्पेक्ट्रमी अवस्थाओं की व्याख्या करेंगे। उसके बाद आप जेमान प्रभाव के बारे में पढ़ेंगे। अंत में परमाणु-स्पेक्ट्रमों के निर्धारण में प्रयुक्त दो तकनीकों—ऐक्स-किरण प्रतिदीप्ति-और प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी की व्याख्या की जाएगी।

## उद्देश्य

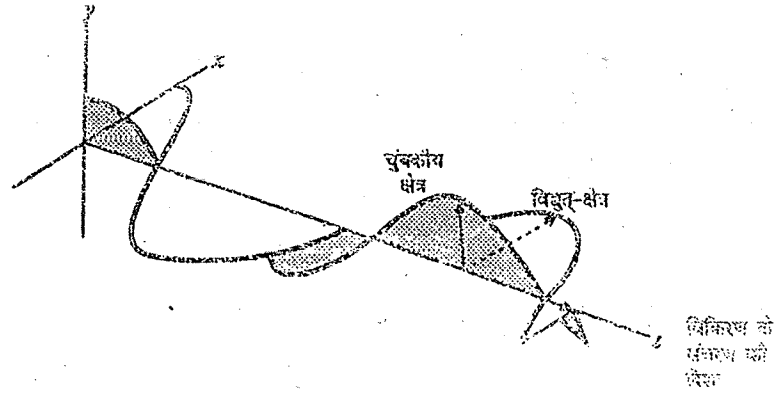
इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप—

- विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की व्याख्या कर सकेंगे

- आदि की परिभाषा दे सकेंगे और उनके आपसी संबंध को बता सकेंगे,
- हाइड्रोजन के परमाणु-स्पेक्ट्रम में स्पेक्ट्रमी रेखाओं की विभिन्न श्रेणियों की उत्पत्ति की चर्चा कर सकेंगे,
  - हाइड्रोजन परमाणु-स्पेक्ट्रम की सूक्ष्म संरचना की व्याख्या कर सकेंगे,
  - हाइड्रोजन सदृश परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या कर सकेंगे,
  - हीलियम के परमाणु-स्पेक्ट्रम में संभावित संक्रमणों की चर्चा कर सकेंगे,
  - सरल परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन-विन्यास से उनके स्पेक्ट्रमी पद लिख सकेंगे,
  - जेमान प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे, और
  - ऐक्स-किरण प्रतिदीप्ति-और प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन-स्पेक्ट्रमिकी का महत्व बता सकेंगे।

## 1.2 विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण

चूंकि परमाणु और अणु दिखाई नहीं देते हैं, इसलिए उनकी संरचना का ज्ञान विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण के साथ उनकी अन्योन्यक्रिया द्वारा प्राप्त किया जाता है। "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम की इकाईयों 1 और 6 से आपको याद होगा कि विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण में दोलायमान विद्युत्-और चुम्बकीय क्षेत्र होते हैं जो एक-दूसरे पर लम्बतः दिष्ट रहते हैं और साथ ही विकिरण की संचरण दिशा पर भी लम्बतः दिष्ट रहते हैं जैसाकि चित्र 1.1 में दिखाया गया है।

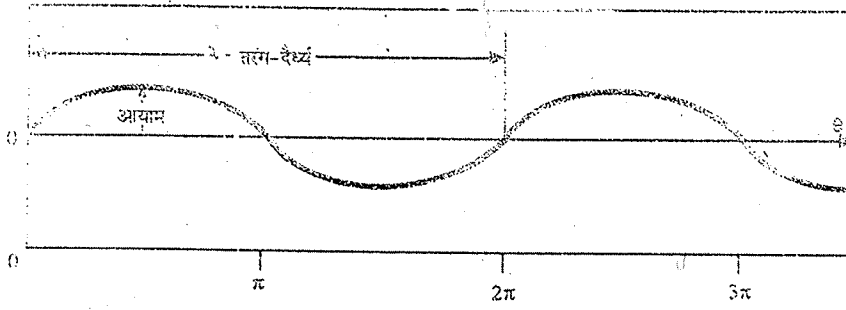


चित्र 1.1: विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण के विद्युत्- और चुम्बकीय क्षेत्र।

अनुप्रस्थ तरंग-गति, जैसे कि तानित धागे अथवा जल-तरंग की गति, की भांति विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण भी ऊर्जा को एक स्थान से दूसरे स्थान तक ले जाते हैं। किन्तु दूसरी तरंग-गतियों से भिन्न इसके संचरण के लिए किसी माध्यम की आवश्यकता नहीं होती है।

विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण का विवरण तरंग-दैर्घ्य, आवृत्ति, तरंग-संख्या और ऊर्जा जैसे कुछ प्राचलों के रूप में दिया जा सकता है। यद्यपि इन प्राचलों की व्याख्या "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 1 के भाग 1.4 में की जा चुकी है फिर भी आइए, उन्हें दोहरा कर अपनी याद ताज़ा कर लें, क्योंकि आप उनका प्रयोग इस संपूर्ण पाठ्यक्रम में करेंगे।

**तरंग-दैर्घ्य ( $\lambda$ )** - तरंग के दो क्रमिक शिखरों (crest) अथवा गर्तों (trough) के बीच की दूरी को तरंग-दैर्घ्य (wavelength) कहते हैं (देखिए चित्र 1.2)। तरंग-दैर्घ्य उस गिकाय पर निर्भर करता है, जिसमें से विकिरण गुजरता है।



चित्र 1.2: विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण से संबंधित प्राचल।

आवृत्ति ( $\nu$ ) - प्रति सेकंड तरंगों की संख्या को आवृत्ति (frequency) कहते हैं।

तरंग-संख्या ( $\bar{\nu}$ ) - यह तरंग-दैर्घ्य का व्युत्क्रम होती है और यह प्रति इकाई लंबाई में तरंगों की संख्या होती है।

तरंग-दैर्घ्य, आवृत्ति और तरंग-संख्या के प्रतीक और एस.आई. मात्रक सारणी 1.1 में दिए गए हैं।

सारणी 1.1: विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण से संबंधित अभिलक्षण

प्राचल	प्रतीक	एस. आई. मात्रक
तरंग-दैर्घ्य	$\lambda$ (लैम्डा)	मीटर (m)
आवृत्ति	$\nu$ (न्यू)	हर्ट्ज (Hz)
तरंग-संख्या	$\bar{\nu}$ (न्यू बार)	मीटर <sup>-1</sup> (m <sup>-1</sup> )

ये प्राचल निम्नलिखित समीकरणों द्वारा परस्पर संबंधित होते हैं:

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

जिसमें  $c$ , माध्यम में विकिरण का वेग है। निर्वात में  $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  होता है

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

“परमाणु और अणु” पाठ्यक्रम की इकाई 1 से आपको याद होगा कि कृष्णिका विकिरण, उष्माधारिता परिवर्तन, प्रकाश-विद्युत् प्रभाव और परमाणु स्पेक्ट्रम जैसी कुछ परिघटनाओं की व्याख्या चिर प्रतिष्ठित यांत्रिकी की सहायता से की जा सकती है। चिर-प्रतिष्ठित यांत्रिकी में गतिक चरों (जैसे—ऊर्जा, संवेग आदि) के मान पर कोई प्रतिबंध नहीं होता है। सन् 1900 में मैक्स प्लांक द्वारा प्रस्तुत क्वांटम सिद्धांत के अनुसार ऊर्जा का उत्सर्जन अथवा अवशोषण संतत न होकर केवल विशिष्ट मात्रा में होता है जिसे क्वांटम कहते हैं। साथ ही जब हम द्रव्य के साथ विकिरण की अन्योन्यक्रिया पर विचार करते हैं तो उसकी तरंग सदृश प्रकृति द्वारा अन्योन्यक्रिया की व्याख्या नहीं की जा सकती है। इसलिए विकिरण का स्वरूप कण जैसा माना जा सकता है। इन कणों को फोटॉन कहते हैं। फोटॉन की ऊर्जा ( $E$ ) का संबंध विकिरण की आवृत्ति  $\nu$  के साथ निम्न व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$E = h \nu \quad \dots \dots \dots (1.3)$$

तरंग-दैर्घ्य जितनी अधिक होगी, आवृत्ति उतनी ही कम होगी और तरंग-दैर्घ्य जितनी कम होगी, आवृत्ति उतनी ही अधिक होगी।

इन परिघटनाओं की विस्तृत जानकारी के लिए “परमाणु और अणु” पाठ्यक्रम की इकाई 1 के भाग 1.5 और 1.6 को पढ़ें।

जिसमें  $h$  प्लांक नियतांक है जिसका मान  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$  होता है।

समीकरण 1.1 से हम कह सकते हैं कि  $v = \frac{c}{\lambda}$ ।

समीकरण 1.3 में  $v$  का उपर्युक्त मान प्रतिस्थापित करने पर,

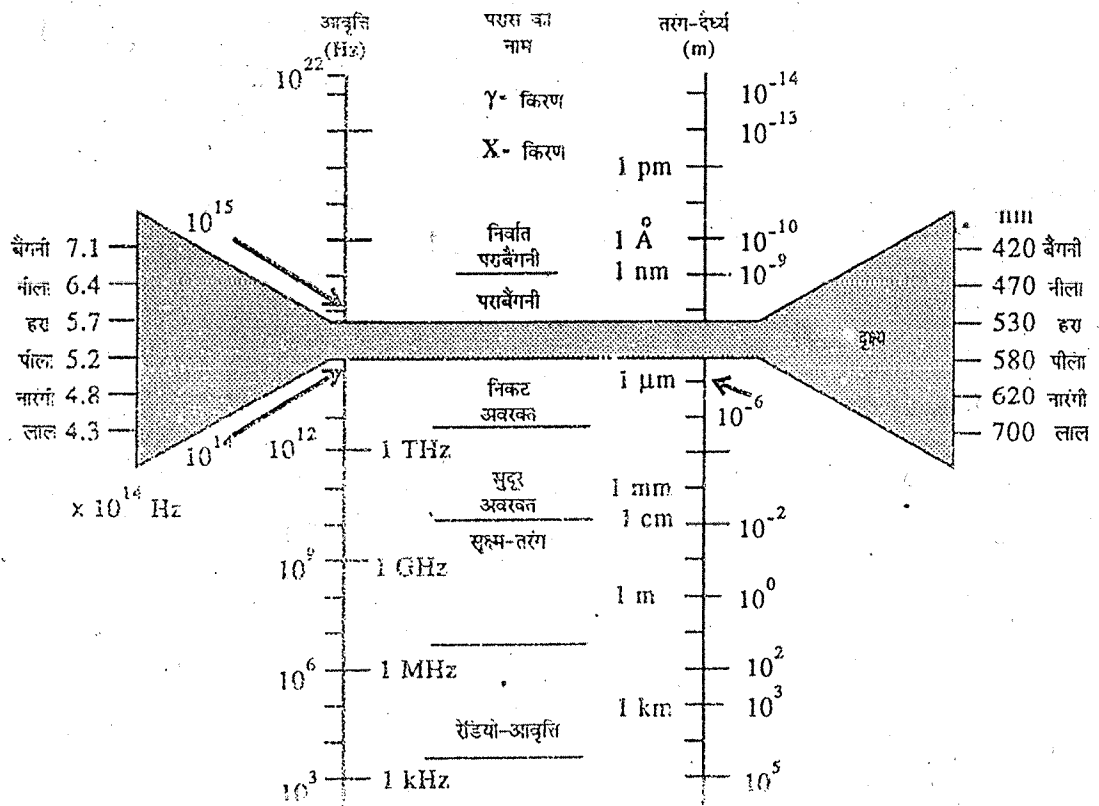
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

समीकरण 1.2 से  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ । इसे समीकरण 1.4 में प्रतिस्थापित करने पर हम लिख सकते हैं,

$$E = hc \bar{\nu} \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

आप उपर्युक्त संबंधों को अच्छी तरह समझ लीजिए और भ्रमवश एक की जगह दूसरे का प्रयोग मत कीजिए। यदि आपको ये समीकरण पूरी तरह याद न हुए हों, तो एक बार फिर से उन्हें दोहरा लीजिए।

चित्र 1.3 में उपर्युक्त प्राचलों के रूप में विद्युत-चुम्बकीय विकिरण के परास को दिया गया है। विभिन्न क्षेत्रों के मानों को ध्यानपूर्वक समझिए। उपर्युक्त संबंधों (समीकरण 1.1 से समीकरण 1.5) को विद्युत-चुम्बकीय विकिरण के भिन्न मानों के लिए प्रयोग करके आप उनकी जांच कर सकते हैं।



चित्र 1.3: विद्युत-चुम्बकीय विकिरण का परास।

उपर्युक्त भाग की समझ लेने के बाद आप निम्नलिखित बाय प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

किसी विकिरण का तरंग-दैर्घ्य 400 nm है। उससे सम्बन्ध ऊर्जा परिवर्तित कीजिए।

बोध प्रश्न:

सामान्यतया ऊर्जा को प्रति मोल में व्यक्त किया जाता है। आप ऊपर दिये ऊर्जा-मान को प्रति मोल में कैसे परिवर्तित करेंगे?

आवृत्त संख्या =  $5.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

यद्यपि 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम (CHE-01) की इकाई 1 से आप निम्नलिखित रूपांतरणों से परिचित हैं अपितु आप इन्हें एक बार फिर दोहरा लें ताकि आपको उनकी याद ताजा हो जाए।

1 मिलीमीटर = 1 mm =  $10^{-3}$  m

1 माइक्रोमीटर = 1  $\mu$ m =  $10^{-6}$  m

1 नैनोमीटर = 1 nm =  $10^{-9}$  m

1 पिकोमीटर = 1 pm =  $10^{-12}$  m

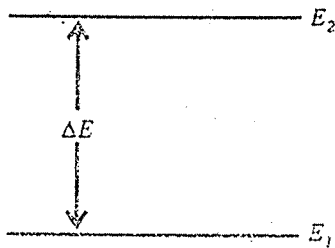
1 ऐंस्ट्रॉम = 1 Å =  $10^{-10}$  m

### 1.3 विकिरण की द्रव्य के साथ अन्योन्यक्रिया

उपर्युक्त चर्चा में आपने विकिरण के बारे में जानकारी प्राप्त की। आप इस तथ्य को भी जानते हैं कि द्रव्य परमाणुओं और अणुओं का बना होता है। जब विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण द्रव्य के संपर्क में आता है, तो फोटॉन और द्रव्य के बीच ऊर्जा विनिमय होता है। जैसाकि पिछले भाग में बताया गया था, प्लांक के अनुसार, ऊर्जा-परिवर्तन केवल क्वांटमों के रूप में हो सकता है। इस प्रकार कोई निकाय ऊर्जा का अवशोषण करके निम्न ऊर्जा अवस्था,  $E_1$ , से उच्च ऊर्जा अवस्था,  $E_2$ , में जा सकता है। वैकल्पिक रूप से, आरंभ में उच्च ऊर्जा अवस्था,  $E_2$ , वाला कोई भी निकाय अपनी ऊर्जा खोकर निम्न ऊर्जा अवस्था,  $E_1$ , में जा सकता है। इन दो अवस्थाओं के बीच का ऊर्जा-अंतर,  $\Delta E$ , निम्नलिखित समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

जिसमें  $h\nu$  अवशोषित अथवा उत्सर्जित ऊर्जा है। इसे चित्र 1.4 में भी दिखाया गया है।

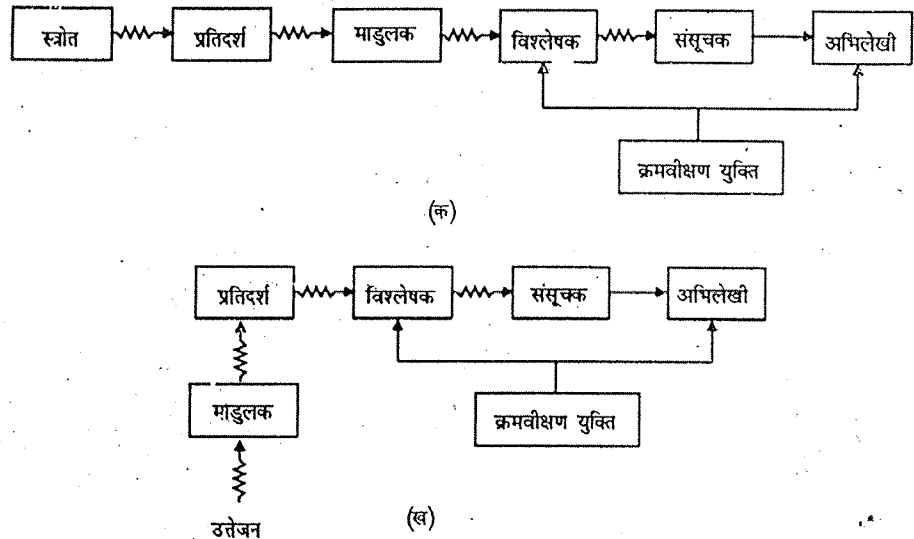


चित्र 1.4: किसी निकाय के ऊर्जा-स्तर।

निम्न ऊर्जा अवस्था को मूल-अवस्था (ground state) कहते हैं जबकि ऊर्जा के अवशोषण से प्राप्त उच्च ऊर्जा अवस्था को उस निकाय की उत्तेजित अवस्था (excited state) कहते हैं।

क्या आप ऊपर चर्चित निकाय द्वारा अवशोषित अथवा उत्सर्जित ऊर्जा के महत्व का अनुमान लगा सकते हैं? स्पष्ट है कि अवशोषित अथवा उत्सर्जित ऊर्जा का निर्धारण करके आप किसी परमाणु अथवा अणु में उपस्थित ऊर्जा-स्तरों के बारे में जानकारी प्राप्त कर सकते हैं। दूसरे शब्दों में, हम इन ऊर्जा-परिवर्तनों को परमाणु अथवा अणु की संरचना से संबंधित कर सकते हैं।

अब आपके मन में अगला प्रश्न यह आएगा कि यह कैसे निर्धारित किया जाए कि कितनी मात्रा में ऊर्जा का अवशोषण अथवा उत्सर्जन हुआ है। ऊर्जा-परिवर्तन निर्धारित करने के लिए अवशोषण अथवा उत्सर्जन की विधा के अनुसार अवशोषण अथवा उत्सर्जन स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी (spectrophotometer) का उपयोग किया जाता है। किरणन करने पर किसी प्रतिदर्श द्वारा अवशोषित अथवा उत्सर्जित विकिरण की आवृत्तियों को नापने के लिए इन यंत्रों का निर्माण किया जाता है। अवशोषण स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी (देखें चित्र 1.5(क)) में एक स्रोत होता है जिससे ज्ञात आवृत्ति-परास के विकिरण प्राप्त होते हैं। इन विकिरणों को प्रतिदर्श में प्रविष्ट किया जाता है। प्रतिदर्श कुछ आवृत्तियों को अवशोषित कर लेता है और अन्य को पारगत (transmit) कर देता है। पारगत विकिरण का विश्लेषण और संसूचन (पहचान) कर लिया जाता है और अवशोषित आवृत्तियों को रिकॉर्ड कर लिया जाता है। उत्सर्जन स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी (चित्र 1.5(ख)) में एक उत्तेजन स्रोत होता है जो प्रतिदर्श को ऊर्जित कर देता है। उसके बाद प्रतिदर्श अभिलाक्षणिक विकिरण उत्सर्जित करता है जिसे उसके घटकों में वियोजित कर अंततः संसूचित कर लिया जाता है।

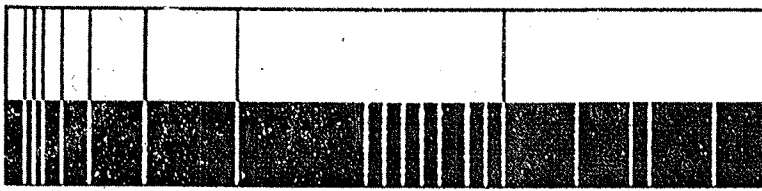


चित्र 1.5: (क) अवशोषण स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी और (ख) उत्सर्जन स्पेक्ट्रमी प्रकाशमापी का व्यवस्था-निरूपण।

यहाँ दिए गए यंत्रों की विस्तृत जानकारी की चिन्ता न करें। उनका अध्ययन आप इस पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 3 की इकाई 9 में विस्तार से तथा अन्य उपयुक्त स्थानों पर करेंगे।

अब आप यह जानने को उत्सुक होंगे कि अवशोषण-स्पेक्ट्रम और उत्सर्जन-स्पेक्ट्रम कैसे दिखाई देते हैं? अवशोषण स्पेक्ट्रमों में प्रेक्षणाधीन प्रतिदर्श द्वारा कुछ विशेष आवृत्तियों का अवशोषण होता है। जब पारगत विकिरण का विश्लेषण किया जाता है, तो ये विशिष्ट आवृत्तियाँ लुप्त हो जाती हैं और यदि संसूचक के रूप में किसी फोटोग्राफी प्लेट का उपयोग किया जाए तो प्रत्येक अवशोषण के लिए अदीप्त रेखाएँ प्राप्त होती हैं। इसे चित्र 1.6 (क) में दिखाया गया है। चित्र 1.6 (ख) में उत्सर्जन-स्पेक्ट्रम दिखाया गया है जिसमें स्पेक्ट्रमी रेखाओं के कई सेट दृष्टिगोचर होते हैं। प्रत्येक सेट, विकिरण (ऊर्जा) के उत्सर्जन को व्यक्त करता है जबकि निकाय उच्च ऊर्जा अवस्था से निम्न ऊर्जा अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। इस संक्रमण में परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास बदल जाता है। इन संक्रमणों के फलस्वरूप प्रतिदर्श के स्पेक्ट्रम में संकेत प्राप्त होते हैं।





सोडियम वाष्प का अवशोषण स्पेक्ट्रम

सोडियम वाष्प का उत्सर्जन स्पेक्ट्रम

चित्र 1.6: एक प्रकृपी (क) अवशोषण स्पेक्ट्रम और  
(ख) उत्सर्जन स्पेक्ट्रम।

इस इकाई में हम अपनी चर्चा परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों तक सीमित रखेंगे।

अतः मुख्यतः हम अपना ध्यान इलेक्ट्रॉनों के एक परमाणु ऊर्जा स्तर से दूसरे में संक्रमणों पर केन्द्रित करेंगे। आइए, हम अपना अध्ययन सरलतम परमाणु अर्थात् हाइड्रोजन से आरंभ करें।

#### 1.4 हाइड्रोजन का परमाणु-स्पेक्ट्रम

हाइड्रोजन परमाणु में केवल एक इलेक्ट्रॉन होता है। “परमाणु और अणु” पाठ्यक्रम (CHE-01) के खंड 1.0 की इकाई 1 के भाग 1.10 से आपको याद होगा कि हाइड्रोजन परमाणु की  $n$ वीं कक्षा में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा,  $E_n$  निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त की जा सकती है:

$$E_n = \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad \dots \dots \dots (1.7)$$

जिसमें  $Z$  परमाणु क्रमांक है,

$e$  इलेक्ट्रॉन का आवेश है,

$m$  इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है,

$\epsilon_0$  निर्वात में परावैद्युतांक है, जिसका मान  $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$  होता है,

$h$  प्लांक नियतांक है और

$n$  कक्षा की संख्या है।

ध्यान दीजिए कि समीकरण 1.7 में दिया गया  $E_n$  मान केवल तब सही है जब नाभिक का द्रव्यमान अपरिमित हो। परंतु जब नाभिक की गति को भी ध्यान में रखा जाता है तो  $E_n$  इस प्रकार दिया जाता है:

$$E_n = \frac{-Z^2 e^4 \mu}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad \text{जिसमें } \mu \text{ हाइड्रोजन}$$

परमाणु का समानीत द्रव्यमान है।

आइए, पहली कक्षा और दूसरी ऊर्जा-अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर पर विचार करें जिसे इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$= \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2 n_2^2} - \frac{-Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2 n_1^2}$$

$$= \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots \dots \dots (1.8)$$

समीकरण 1.5 के उपयोग से हम कह सकते हैं कि उपर्युक्त ऊर्जा-अंतर से संबद्ध विकिरण की तरंग संख्या इस प्रकार व्यक्त की जा सकती है:

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots \dots \dots (1.9)$$

$\frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$  पद को रिडबर्ग नियतांक (Rydberg constant) कहते हैं और हाइड्रोजन के

लिए उसे  $R_H$  द्वारा व्यक्त किया जाता है। इस प्रकार हम समीकरण 1.9 को दुबारा

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots \dots \dots (1.10)$$

स्पेक्ट्रमी आंकड़ों के अनुसार रिडबर्ग स्थिरांक का प्रायोगिक मान  $1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  प्राप्त होता है।

रिडबर्ग नियतांक के सैद्धान्तिक मान को विभिन्न पदों के मानों को प्रतिस्थापित कर परिकलित किया जा सकता है, जैसाकि नीचे दिया गया है:

$$\begin{aligned} R_H &= \frac{Z^2 e^4 m}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \\ &= \frac{(1)^2 \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^4 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}}{8 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2})^2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^3 \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \\ &= 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

रिडबर्ग नियतांक का सैद्धान्तिक मान  $R_\infty$  द्वारा व्यक्त किया जाता है।

रिडबर्ग नियतांक के प्रायोगिक मान  $R_H$  और सैद्धान्तिक मान  $R_\infty$  में अंतर लगभग  $60 \text{ cm}^{-1}$  है। इसका कारण यह है कि परिकलन नाभिक को अनन्त भारी मानकर किया गया था। यदि नाभिक का द्रव्यमान परिमित मानें तो हाइड्रोजन परमाणु को दो कणों वाला निकाय मान सकते हैं जिनके द्रव्यमान  $m_1$  और  $m_2$  हैं।

इस प्रकार की गति का इकाई 3 में भी वर्णन किया गया है।

$m_1$  और  $m_2$  द्रव्यमान वाले दो-कणों के निकाय की गति गुरुत्व-केन्द्र के चारों ओर होती है। यदि गुरुत्व-केन्द्र विराम पर हो तो इस दो-कणों वाले निकाय की गति को उनके गुरुत्व-केन्द्र के चारों ओर,  $\mu$  द्रव्यमान के एकल (कल्पित) कण की गति द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। इस द्रव्यमान  $\mu$  को समानीत द्रव्यमान (reduced mass) कहते हैं जो निम्न समीकरण द्वारा प्राप्त होता है।

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

जिसमें  $m_1$  और  $m_2$  दो कणों के द्रव्यमान हैं।

हाइड्रोजन परमाणु का समानीत द्रव्यमान इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_n m_e}{m_n + m_e} \\ &= m_e \cdot \frac{m_n}{m_n + m_e} \\ &= m_e \left( \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_n}} \right) \end{aligned}$$

जिसमें  $m_n$  नाभिक का द्रव्यमान है और  $m_e$  इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है।

इस प्रकार रिडबर्ग नियतांक के सिद्धांततः परिकलित मान  $R_\infty$  में,  $\frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_n}}$  का संशोधन प्रयुक्त करना आवश्यक है। अतः हाइड्रोजन के लिए रिडबर्ग स्थिरांक का मान इस

प्रकार होना चाहिए:

$$R_H = R_\infty \left( \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \right)$$

$$= 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left( \frac{1}{1 + \frac{1.109 \times 10^{-31} \text{ kg}}{1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \right)$$

$$= 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

इस प्रकार हम हाइड्रोजन परमाणु के लिए समीकरण 1.10 को दुबारा इस प्रकार लिख सकते हैं:

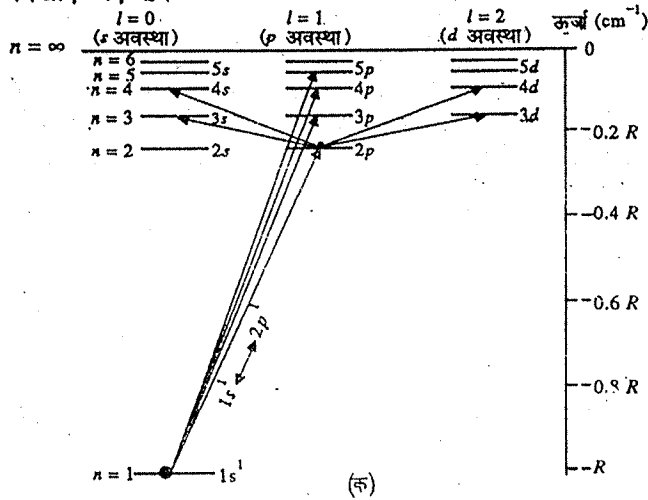
$$\bar{\nu}_H = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots \dots \dots (1.12)$$

जिसमें  $R_H$  समीकरण 1.11 के अनुसार है।

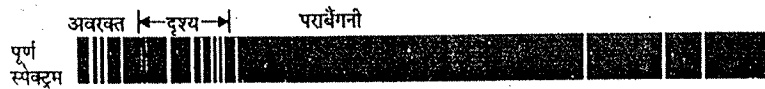
इसलिए हम यह कह सकते हैं कि जब हाइड्रोजन परमाणु, मूल अवस्था  $H(1s^1)$  से उत्तेजित अवस्था  $H(1s^0 2s^1)$  अथवा  $1s^0 2p^1$  में गमन करता है अर्थात् हाइड्रोजन परमाणु में जब इलेक्ट्रॉन पहली कक्षा  $n=1$  से दूसरी कक्षा  $n=2$  में जाता है, तो समीकरण 1.12 से प्राप्त तरंग-संख्या को संगत विकिरण का अवशोषण होना चाहिए। विपरीत प्रक्रम में, जब परमाणु उत्तेजित अवस्था से मूल अवस्था में गमन करता है, तो समीकरण 1.12 से प्राप्त तरंग-संख्या का संगत विकिरण उत्सर्जित होना चाहिए। किन्तु उच्च ऊर्जा स्तरों में क्या होता है? आइए, चित्र 1.7 को देखें जिसमें  $n=1$  से  $n=5$  के लिए ऊर्जा-स्तर दिखाए गए हैं।

स्पेक्ट्रमी निर्धारण द्वारा इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान के साथ प्रोटॉन के द्रव्यमान का निम्न अनुपात प्राप्त होता है:

$$\frac{m_p}{m_e} = 1836.15$$



ध्यान देने की बात है कि वरण नियमों के अनुसार  $1s^1 \rightarrow 2s^1$  संक्रमण वर्जित है किन्तु  $1s^1 \rightarrow 2s^0 2p^1$  संक्रमण अनुमत है।



चित्र 1.7: (क) हाइड्रोजन परमाणु में मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्थाओं में संभावित संक्रमण और (ख) हाइड्रोजन का परमाणु-स्पेक्ट्रम।

चित्र में आप स्पष्ट रूप से देख सकते हैं कि  $n$  के विशिष्ट मान के लिए  $s$ ,  $p$  और  $d$  तीनों एक ही स्तर पर होते हैं अर्थात् तीनों स्तरों की एकसमान ऊर्जा होती है। यह समीकरण 1.7 से भी स्पष्ट है। यदि आप, समीकरण 1.7 को ध्यानपूर्वक देखें तो पाएंगे कि उसमें  $n$  के अतिरिक्त सभी पद अचर (constant) हैं। इस प्रकार किसी विशिष्ट परमाणु के लिए ऊर्जा,  $n$  पर निर्भर करती है। “परमाणु और अणु” पाठ्यक्रम

एकसमान ऊर्जा वाले ऊर्जा-स्तरों को अपभ्रंश (degenerate) कहते हैं।

आपको याद होगा कि आपने "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 2 में जिन चार क्वांटम संख्याओं का अध्ययन किया था, वे इस प्रकार हैं: मुख्य क्वांटम संख्या ( $n$ ), दिगंशी क्वांटम संख्या (azimuthal quantum number) ( $l$ ), चुंबकीय क्वांटम संख्या (magnetic quantum number) ( $m_l$ ) और प्रचक्रण क्वांटम संख्या (spin quantum number) ( $m_s$ )। मुख्य क्वांटम संख्या ( $n$ ) मुख्य ऊर्जा स्तर को व्यक्त करती है। दिगंशी अथवा कोणीय संवेग क्वांटम संख्या ( $l$ ), कोणीय संवेग और कक्षक के आकार को व्यक्त करती है। चुंबकीय क्वांटम संख्या ( $m_l$ ) त्रिविम में कोणीय संवेग और कक्षक के संभावित क्वांटित अभिविन्यासों (orientations) को निर्धारित करती है। प्रचक्रण कोणीय क्वांटम संख्या ( $m_s$ ) इलेक्ट्रॉन के प्रचक्रण को व्यक्त करती है।

आपको स्मरण होगा कि श्रोडिंगर समीकरण की चर्चा "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 2 में की गई थी। हम श्रोडिंगर समीकरण को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$H\Psi = E\Psi$$

$$\text{जिसमें } H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V$$

$$\text{यहाँ } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ है।}$$

श्रोडिंगर समीकरण का यह रूप काल-अनाश्रित (time-independent) है और इसका उपयोग ऊर्जा स्तरों की ऊर्जा परिकलित करने के लिए किया जाता है। किन्तु स्पेक्ट्रमी संक्रमणों के लिए वरण नियमों की व्युत्पत्ति के लिए हमें कालाश्रित (time-dependent) श्रोडिंगर समीकरण का उपयोग करना पड़ता है। कालाश्रित श्रोडिंगर समीकरण को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t)$$

$$= \frac{\hbar^2 \partial \Psi}{4\pi^2 i \partial t}$$

चित्र 1.7 (क) में आप यह भी देख सकते हैं कि अनेक ऊर्जास्तर संभव होते हैं। किन्तु चित्र 1.7 (ख) के विश्लेषण से आप पाएंगे कि स्पेक्ट्रमी रेखाएं केवल विविक्त (discrete) तरंग-दैर्घ्यों (अथवा तरंग संख्याओं) पर दिखाई देती हैं। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि सब स्तरों से सब संक्रमण अनुमत नहीं हैं। दूसरे शब्दों में, हम कह सकते हैं कि केवल कुछ संक्रमण अनुमत हैं और अन्य अनुमत नहीं हैं। कौन-से संक्रमण अनुमत हैं, यह निश्चित करने के लिए हम (काल-आश्रित; time dependent) श्रोडिंगर समीकरण की सहायता से कुछ वरण नियमों की व्युत्पत्ति की जा सकती है।

इस पाठ्यक्रम में हम इस बात की विस्तृत चर्चा नहीं करेंगे कि श्रोडिंगर समीकरण से इन वरण नियमों की व्युत्पत्ति कैसे की जाती है। हम केवल यह पढ़ेंगे कि ये नियम क्या हैं और विभिन्न परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों को समझने के लिए उन्हें कैसे प्रयोग किया जाता है।

हाइड्रोजन परमाणु के लिए वरण नियम इस प्रकार होते हैं:

$$(i) \Delta n = \text{कोई भी मान}$$

$$\text{और } (ii) \Delta l = \pm 1$$

इन नियमों को लागू करने के लिए आइए, निम्नतम संभावित स्तर अर्थात्  $1s$  स्तर से आरंभ करें। इस स्तर के लिए  $n = 1$  और  $l = 0$  है। इस प्रकार, इस स्तर ( $n = 1$ ) से इलेक्ट्रॉन किसी भी उच्च स्तर, अर्थात्  $n = 2, 3, 4, \dots$  आदि में जा सकता है किन्तु प्रतिबंध यह है कि  $\Delta l$  का मान  $\pm 1$  होना चाहिए। यहाँ  $\Delta l$  केवल  $+1$  होगा। इसलिए उत्तेजित अवस्था के लिए  $l = 1$  होना चाहिए जिसका अर्थ यह हुआ कि यह  $s$  इलेक्ट्रॉन, उच्च स्तरों की  $p$  अवस्थाओं में जा सकता है। इन संक्रमणों को चित्र 1.7 (क) में दिखाया गया है। आइए, इन संक्रमणों के लिए समीकरण 1.12 से  $\bar{\nu}$  का मान भी ज्ञात करें। यहाँ  $n_1 = 1$  और  $n_2 = 2, 3, 4, \dots$ । इसलिए हम कह सकते हैं कि

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{(1)^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots (1.13)$$

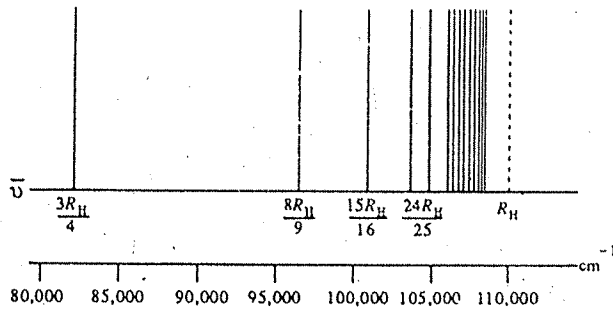
जब  $n_2$  के उपर्युक्त मानों को समीकरण 1.13 में प्रतिस्थापित किया जाता है तो  $\bar{\nu}$  के मान प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए,

$$\text{यदि } n_2 = 2, \text{ तब } \bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{(1)^2} - \frac{1}{(2)^2} \right) = R_H \left( 1 - \frac{1}{4} \right) = R_H \times \frac{3}{4} = \frac{3}{4} R_H$$

इस प्रकार,  $n_2 = 2, 3, 4, 5, \dots$  के लिए  $\bar{\nu}$  के मान क्रमशः,  $\frac{3}{4} R_H, \frac{8}{9} R_H, \frac{15}{16} R_H,$

$$\frac{24}{25} R_H, \dots \text{cm}^{-1} \text{ आदि प्राप्त होते हैं।}$$

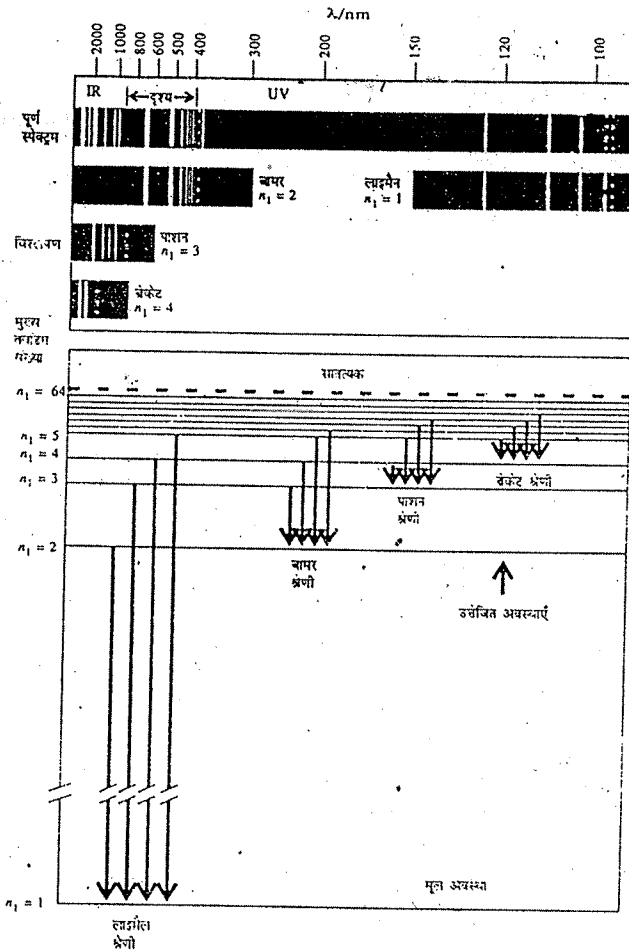
उपर्युक्त तरंग संख्याओं वाली रेखाओं की श्रेणी को सर्वप्रथम लाइमैन (Lyman) ने हाइड्रोजन के परमाणु-स्पेक्ट्रम में देखा था। अतः उनके नाम पर इस श्रेणी को लाइमैन श्रेणी (Lyman series) कहते हैं। प्रयोगात्मकतः इस श्रेणी को विद्युत-चुंबकीय स्पेक्ट्रम के पराबैंगनी क्षेत्र में देखा गया था। आप इस श्रेणी की संगत रेखाओं को चित्र 1.9 में और विस्तारपूर्वक चित्र 1.8 में देख सकते हैं।



चित्र 1.8: लाइमैन श्रेणी जिसमें  $\bar{\nu} = R_H$  पर अभिसरण (convergence) होता है।

चित्र 1.8 में आप देख सकते हैं कि जब  $\bar{\nu} = R_H$  हो जाता है तो स्पेक्ट्रम में इस बिन्दु के बाद सांतत्यंक (continuum) रहता है। समीकरण 1.13 से आप देख सकते हैं कि  $\bar{\nu} = R_H$  केवल तब होता है जब  $n_2 = \infty$  होता है। दूसरे शब्दों में, यह परमाणु से इलेक्ट्रॉन के निष्कासन को व्यक्त करता है जिसका अर्थ हुआ कि परमाणु का आयनीकरण हो जाता है। इस प्रकार  $R_H$  अथवा  $\bar{\nu}$  ज्ञात होने पर इलेक्ट्रॉन की आयनन ऊर्जा मापी जा सकती है।

स्पेक्ट्रमी रेखाओं की ऊपर दी गई प्रकार की श्रेणियाँ  $n_1 = 2, 3, 4, 5$  और  $n_2 = (n_1 + 1), (n_1 + 2), (n_1 + 3) \dots$  आदि के लिए भी प्रेक्षित की गई जिन्हें क्रमशः बाल्मर (Balmer), पाशन (Paschen), ब्रेकेट (Brackett), और फुट (Pfund) श्रेणियाँ कहते हैं। इन श्रेणियों के संगत ऊर्जा स्तर, इलेक्ट्रॉन संक्रमण और स्पेक्ट्रमी रेखाएँ चित्र 1.9 में दिखाई गई हैं।



चित्र 1.9: हाइड्रोजन के परमाणु-स्पेक्ट्रम में प्रेक्षित स्पेक्ट्रमी रेखाओं की विभिन्न श्रेणियों के लिए ऊर्जा-स्तरों का रेखाचित्र।

ध्यान देने की बात है कि वरण नियमों के अनुसार  $1s^1$  से  $2s^1$  में संक्रमण वर्जित है।

स्मरणीय है कि  $l$  दिगशी क्वांटम संख्या को निरूपित करता है और इसके मान 0 से  $n-1$  तक हो सकते हैं।

हाइड्रोजन के प्रेक्षित स्पेक्ट्रम से निर्धारित  $\bar{\nu}$  मान से  $R_H$  का परिशुद्ध मान भी परिकलित किया गया जो  $109677.581 \text{ cm}^{-1}$  होता है।

तरंग-संख्या और ऊर्जा का संबंध इस प्रकार होता है,

$$1 \text{ cm}^{-1} = 1.987 \times 10^{-23} \text{ J}$$

आयनन ऊर्जा को प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी की मदद से ज्ञात किया जा सकता है जिसका विस्तृत अध्ययन आप इस इकाई के भाग 1.12 में करेंगे।

हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम की बामर श्रेणी के लिए स्पेक्ट्रमी रेखाओं के बीच घटता अंतराल

$n_2$	प्रेक्षित $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	परिकलित $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	अंतराल $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
3	15230	15233	5340
4	20570	20565	
5	23030	23032	2460
6	24370	24373	
7	25180	25181	1340
8	25710	25706	

जाता है, ऊर्जा स्तरों के बीच की दूरी कम होती जाती है। दूसरे शब्दों में,  $n_2$  के बढ़ते मान के साथ स्पेक्ट्रमी रेखाओं के बीच की दूरी घटती जाती है और यह तब तक होता रहता है, जब तक वह  $n_2 = \infty$  पर अभिसरण-सीमा तक न पहुंच जाए। जैसाकि आप जानते हैं यह अभिसरण-सीमा इलेक्ट्रॉन के आयनन को निरूपित करती है और यदि निकाय को इस सीमा से अधिक ऊर्जा दी जाए तो उससे निष्कासित इलेक्ट्रॉन की केवल गतिज ऊर्जा में वृद्धि होगी। क्योंकि गतिज ऊर्जा क्वान्टित नहीं होती है, अतः इलेक्ट्रॉन को ऊर्जा देकर उसकी गतिज ऊर्जा को किसी भी मात्रा में बढ़ाया जा सकता है। यही कारण है कि इस क्षेत्र में स्पेक्ट्रम सातत्यक प्रदर्शित करता है।

इस स्थिति तक हाइड्रोजन के परमाणु-स्पेक्ट्रम में विभिन्न रेखाओं की उत्पत्ति की व्याख्या सफलतापूर्वक की जा सकती है। किन्तु यदि हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम को ध्यानपूर्वक देखा जाए तो सूक्ष्म संरचना दृष्टिगोचर होती है। उदाहरण के लिए, लाइमैन श्रेणी में यह देखा गया कि प्रत्येक रेखा में दो रेखाएं (द्विक) होती हैं जो एक-दूसरे के अत्यंत समीप स्थित रहती हैं। और जब तक ठीक प्रकार विभेदित (resolve) न की जाएं ये रेखाएं एक रेखा के समान लगती हैं। अन्य श्रेणियों के लिए स्पेक्ट्रम अधिक जटिल होता है क्योंकि उनमें प्रत्येक रेखा बहुक संरचना (multiplet structure) प्रदर्शित करती है।

हाइड्रोजन परमाणु स्पेक्ट्रम की सूक्ष्म संरचना का कारण जानने के लिए आइए, आगामी भाग का अध्ययन करें। किन्तु उससे पहले उपर्युक्त भाग के संबंध में अपने ज्ञान की जाँच करने के लिए आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए:

### बोध प्रश्न-3

यदि ड्यूटीरियम के नाभिक के द्रव्यमान और उसके इलेक्ट्रॉन के द्रव्यमान का अनुपात 0.00027148 हो, तो ड्यूटीरियम के लिए रिडबर्ग स्थिरांक का मान परिकलित कीजिए। (ड्यूटीरियम के लिए  $R_\infty$  का मान वही लीजिए जो हाइड्रोजन के लिए प्रयुक्त किया गया था)। ड्यूटीरियम की पहली बामर रेखा के लिए तरंग-संख्या भी परिकलित कीजिए।

## 1.5 हाइड्रोजन परमाणु स्पेक्ट्रम की सूक्ष्म संरचना

अभी तक हमारी चर्चा समीकरण 1.7 पर आधारित थी जो ऊर्जा-स्तर की ऊर्जा ( $E$ ) का मुख्य क्वांटम संख्या ( $n$ ) के साथ संबंध बतलाता है। किन्तु सूक्ष्म संरचना को समझने के लिए हमें ऊर्जा स्तरों पर दूसरी क्वांटम संख्याओं के प्रभाव को भी ध्यान में रखना होगा।

इलेक्ट्रॉन का कक्षीय कोणीय संवेग (orbital angular momentum) ( $l$ ) और प्रचक्रण कोणीय संवेग (spin angular momentum) ( $s$ ) होता है। इन संवेगों के परिमाण  $|\mathbf{l}|$  और  $|\mathbf{s}|$  निम्न समीकरणों द्वारा व्यक्त किए जा सकते हैं:

$$\text{कक्षीय कोणीय संवेग, } |l| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \dots\dots\dots(1.14 \text{ क})$$

$$\text{प्रचक्रण कोणीय संवेग } |s| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad \dots\dots\dots(1.14 \text{ ख})$$

ध्यान दें कि  $\hbar$  का प्रयोग  $\frac{h}{2\pi}$  के लिए किया गया है :

उपर्युक्त दो समीकरणों में  $l$ , कोणीय संवेग क्वांटम संख्या (angular momentum quantum number) को निरूपित करता है और इसके मान 0 से  $n=1$  तक हो सकते हैं तथा  $s$  प्रचक्रण क्वांटम संख्या (spin quantum number) को निरूपित करता है। इन संवेगों को सदैव  $\frac{h}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , के गुणज के रूप में व्यक्त किया जाता है। अतः हम  $\frac{h}{2\pi}$  को एक इकाई मान सकते हैं और उसे  $\hbar$  के रूप में निरूपित कर सकते हैं। अतः समीकरण 1.14(क) और 1.14(ख) को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$|l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \text{ की इकाइयों में} = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad \dots\dots\dots(1.15)$$

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \text{ की इकाइयों में} = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad \dots\dots\dots(1.16)$$

इलेक्ट्रॉन के पूर्ण कोणीय संवेग,  $\vec{j}$  में कक्षीय कोणीय संवेग और प्रचक्रण कोणीय संवेग दोनों का योगदान होता है और उसे इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad \dots\dots\dots(1.17)$$

किन्तु यहाँ  $\vec{l}$  और  $\vec{s}$  दोनों सदिश हैं और समीकरण 1.17 से प्राप्त उनका योग भी सदिशतः योग होता है।

आइए, अब कक्षीय कोणीय संवेग और प्रचक्रण कोणीय संवेग की सदिश प्रकृति का अध्ययन करें।

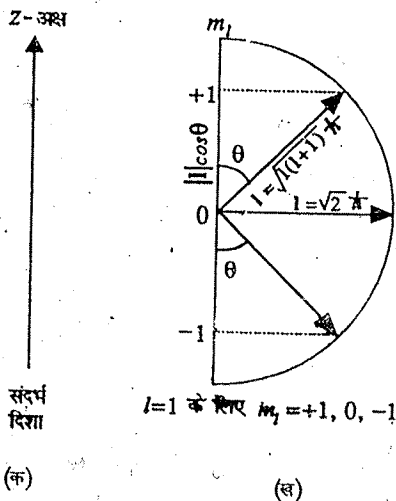
### कक्षीय कोणीय संवेग की सदिश प्रकृति

किसी सदिश मात्रा, जैसे इलेक्ट्रॉन का कक्षीय कोणीय संवेग, का पूर्ण उल्लेख करने के लिए उसकी दिशा और परिमाण दोनों विनिर्दिष्ट होने चाहिए। समीकरण 1.14 (या 1.15) द्वारा  $l$  का परिमाण विनिर्दिष्ट होता है और क्वांटित होता है। परंतु उसकी दिशा क्या होती है? क्वांटम सिद्धांत के अनुसार संदर्भ दिशा (reference direction) चुंबकीय अथवा विद्युत्-क्षेत्र को प्रयुक्त कर विनिर्दिष्ट की जा सकती है। कोणीय संवेग सदिश की केवल वे दिशाएँ होती हैं, जिनके घटक संदर्भ दिशा में  $\hbar$  के पूर्णांक गुणज (integral multiple) होते हैं। ऐसी संदर्भ दिशा चित्र 1.10 में दिखाई गई है जो उर्ध्वाधर दिशा की ओर संकेत करती है और उसका उपयोग  $z$ -अक्ष को निरूपित करने के लिए किया जाता है। चित्र 1.10 (क) देखें।

उल्लेखनीय है कि समीकरणों 1.14 (क) और 1.14 (ख) में सदिश के परिमाण को व्यक्त करने के लिए मॉड्युलस चिह्न ( $| |$ ) का उपयोग किया गया है। इस प्रकार  $l$  के परिमाण को  $|l|$  के रूप में निरूपित किया गया है। अन्य समीकरणों के लिए भी हम इसी परिपाटी का अनुसरण करेंगे।

ध्यान रखें कि हम  $s$  का उपयोग प्रचक्रण क्वांटम संख्या को व्यक्त करने के लिए कर रहे हैं।

परिपाटी के अनुसार सदिश मात्राओं को निरूपित करने के लिए उनके ऊपर तीर का चिह्न बनाया जाता है। उदाहरण के लिए, सदिश  $l$  को  $\vec{l}$  के रूप में निरूपित किया जाता है। किन्तु हम सदिश मात्राओं को व्यक्त करने के लिए मोटे अक्षरों का प्रयोग करेंगे।



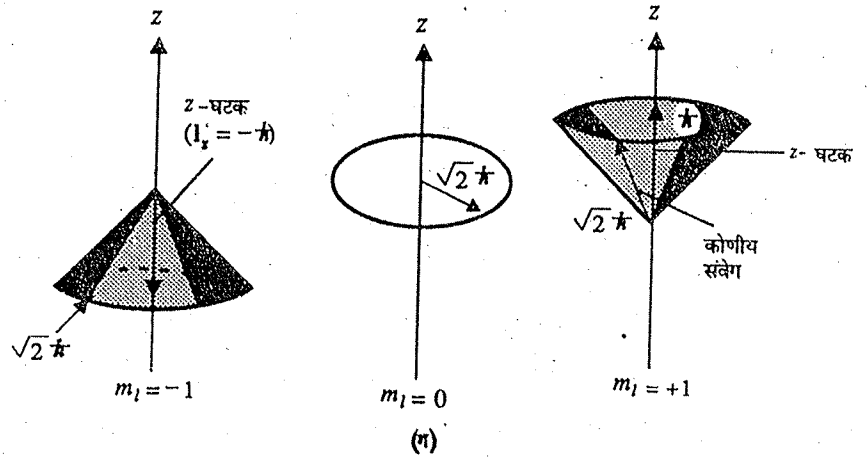
चित्र 1.10 (क) संदर्भ दिशा

(ख) कोणीय संवेग सदिश के लिए अनुमत दिशाएँ, और

ध्यान दीजिए कि कक्षक कोणीय संवेग का परिमाण इस प्रकार होता है:

$|l| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$  और उसके घटकों का किसी विशेष दिशा में अधिकतम मान  $l\hbar$  होता है। क्योंकि  $|l| > l_z$  अतः कोणीय संवेग सदिश अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में पूर्णतया निर्दिष्ट नहीं हो सकता है। कोणीय संवेग सदिश और चुंबकीय क्षेत्र की दिशा के बीच का कोण  $\theta$  होता है।

याद रखें कि मुक्त परमाणु के लिए कोई वरीयता दिशा नहीं होती है। श्रोडिंगर समीकरण से पता चलता है कि पूर्ण कोणीय संवेग क्वांटित होता है और उसके तीन घटकों में से एक घटक का मान निश्चित होता है। इसे  $I_x, I_y$  या  $I_z$  से दिखाया जा सकता है, परंतु परिपाटी के अनुसार इसे  $I_z$  से दिखाया जाता है। किन्तु जब परमाणु को चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है तो चुंबकीय क्षेत्र की संदर्भ दिशा होती है (जिसे  $z$ - दिशा कहा जाता है) और चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में कोणीय संवेग का घटक क्वांटित हो जाता है।



चित्र 1.10 : (ग) संदर्भ दिशा में कोणीय संवेग के घटक।

चित्र 1.10 (ख) में,

$$\cos \theta = \frac{I_z}{|I|} = \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)} \hbar}$$

$$= \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}$$

$l = 1$  के लिए

$$m_l = 1, \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{1(1+1)}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\therefore \theta = 45^\circ$$

$$m_l = 0, \cos \theta = 0 \therefore \theta = 90^\circ$$

$$m_l = -1, \cos \theta = \frac{-\hbar}{\sqrt{l(l+1)} \hbar}$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\therefore \theta = 135^\circ$$

चित्र 1.10(ग) में देखिए कि  $l=1$  के लिए  $I_z$  के मान  $-\hbar, 0$  और  $+\hbar$  होते हैं।

कोणीय संवेग। इस प्रकार दिष्ट होता है कि  $z$ - दिशा में उसके घटक  $\hbar$  के पूर्णांक गुणज हों, देखें चित्र 1.10(ख)। यदि  $z$ - दिशा में कोणीय संवेग  $(l)$  का घटक  $I_z$  हो, तो

$$|I_z| = m_l \hbar \quad \dots \dots \dots (1.18)$$

यहाँ  $m_l$  एक पूर्णांक संख्या है, जिसे चुंबकीय क्वांटम संख्या कहते हैं और इसके मान इस प्रकार हो सकते हैं:

$$m_l = l, (l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), -l \quad \dots \dots \dots (1.19)$$

आइए, अब देखें कि  $l=0$  के लिए  $m_l$  का मान क्या होगा? समीकरण 1.19 के अनुसार  $m_l$  का मान शून्य होगा और समीकरण 1.15 के अनुसार कोणीय संवेग भी शून्य होगा।

उसी प्रकार समीकरण 1.19 से  $l=1$  के लिए  $m_l = +1, 0, -1$  होता है। जब हम  $m_l$  के इन पूर्णांक मानों को समीकरण 1.18 में प्रतिस्थापित करते हैं, तो कोणीय संवेग  $I$  के  $z$ - घटक  $I_z$  प्राप्त होते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है:

$$\text{यदि } m_l = +1, \text{ तब } I_z = +1 \hbar = \hbar \quad \dots \dots \dots (1.20क)$$

$$m_l = 0, \text{ तब } I_z = 0 \hbar = 0 \quad \dots \dots \dots (1.20ख)$$

$$m_l = -1, \text{ तब } I_z = -1 \hbar = -\hbar \quad \dots \dots \dots (1.20ग)$$

कोणीय संवेग  $l$  और  $l=1$  ( $m_l = +1, 0, -1$ ) के लिए उसके  $I_z$  घटकों को चित्र 1.10 (ग) में दिखाया गया है।

स्मरणीय है कि कोणीय संवेग  $(l)$  का परिमाण, जिसके  $z$ - घटक समीकरण 1.20 (क), 1.20 (ख), 1.20 (ग) द्वारा प्राप्त होते हैं, समीकरण 1.15 द्वारा प्राप्त होता है।

$$\begin{aligned} I &= \sqrt{l(l+1)} \\ &= \sqrt{1(1+1)} \\ &= \sqrt{2} \quad (\hbar \text{ की इकाइयों में}) \quad \dots \dots \dots (1.21) \end{aligned}$$

ध्यान दीजिए कि  $l=1$  के लिए कोणीय संवेग सदिश का परिमाण  $\sqrt{2} \hbar$  है। इसे चित्र 1.10 (ख) में दिखाया गया है।



समीकरण 1.20 को देखकर हम कह सकते हैं कि कोणीय संवेग के  $z$ -घटक के परिशुद्ध (precise) मान होते हैं। यदि हम हाइज़ेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत को लागू करें तो उसके अनुसार  $z$ -अक्ष के चारों ओर सदिश का अभिविन्यास कोण पूर्णतया अनिश्चित होता है। अतः कोणीय संवेग सदिश की  $z$ -अक्ष के चारों ओर सभी दिशाओं में दिष्ट होने की समान संभावना रहती है। इस प्रकार यह सदिश शंकु का आकार ग्रहण कर लेता है जैसाकि चित्र 1.10 (ग) में दिखाया गया है। आप देख सकते हैं कि  $m_l = 0$  वाला सदिश  $xy$ -समतल में स्थित रहता है।

यहाँ यह भी उल्लेखनीय है कि इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा, कोणीय संवेग के परिमाण पर निर्भर करती है न कि उसकी दिशा पर। इससे यह परिणाम निकलता है कि  $l$  के किसी विशिष्ट मान के संगत  $m_l$  के सभी मान समान  $l$  मान वाले होते हैं और इसलिए अपभ्रंश (degenerate) होते हैं।

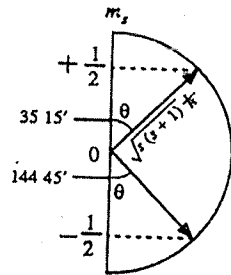
### प्रचक्रण कोणीय संवेग की सदिश प्रकृति

आप जानते हैं कि प्रचक्रण क्वांटम संख्या  $s$  का मान  $\frac{1}{2}$  होता है। क्वांटम नियम पुनः यह विनिर्दिष्ट करते हैं कि प्रचक्रण कोणीय संवेग,  $s$  की केवल वह दिशाएँ हो सकती हैं, जिनके लिए संदर्भ दिशा में उसके घटक  $s_z$ ,  $\hbar$  के अर्धपूर्णांक गुणज (half integral multiple) होते हैं। इस प्रकार,

$$s_z = m_s \hbar$$

जिसमें  $m_s = +\frac{1}{2}$  अथवा  $-\frac{1}{2}$  हो सकता है और इसे प्रचक्रण चुंबकीय क्वांटम संख्या कहते हैं।

प्रचक्रण कोणीय संवेग के सदिशों के लिए अनुमत दिशाएँ चित्र 1.11 में दिखाई गई हैं।



चित्र 1.11: इलेक्ट्रॉन के लिए प्रचक्रण कोणीय संवेग की अनुमत दिशाएँ।

अब आपको कक्षीय और प्रचक्रण कोणीय संवेगों का पर्याप्त ज्ञान हो गया है इसलिए अब हम पूर्ण कोणीय संवेग की संकल्पना पर विचार करेंगे जैसाकि समीकरण 1.17 में दिया गया है।

समीकरणों 1.15 और 1.16 के समान ही  $j$  को पूर्ण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या,  $j$  के रूप में इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है।  $j$  के परिमाण के निम्नलिखित मान हो सकते हैं

$$|j| = \sqrt{j(j+1)} \hbar = \sqrt{j(j+1)} \hbar \text{ की इकाइयों में} \quad \dots \quad (1.22)$$

जिसमें  $j$  के मान  $|(l+s)|, |(l+s-1)|, \dots, |(l-s)|$  हो सकते हैं।

आइए,  $s$  इलेक्ट्रॉन के लिए  $j$  ज्ञात करें।

भाग 1.10 में आप पढ़ेंगे कि यह अपभ्रंशता चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में समाप्त हो जाती है।

ध्यान दीजिए कि हाइज़ेनबर्ग परमाणु के लिए ऊर्जा केवल मुख्य क्वांटम संख्या ( $n$ ) पर निर्भर करती है, परन्तु बहु-परमाणुक अणुओं के लिए ऊर्जा  $n$  और  $l$  दोनों पर निर्भर करती है।

आपको  $s$  और  $m_s$  के बीच भ्रम नहीं होना चाहिए। किसी इलेक्ट्रॉन की प्रचक्रण क्वांटम संख्या ( $s$  जिसे प्रायः प्रचक्रण कहते हैं) का मान  $\frac{1}{2}$  होता

है। किंतु  $z$ -घटक की प्रचक्रण क्वांटम संख्या  $m_s$  के मान  $+\frac{1}{2}$  और  $-\frac{1}{2}$  हो सकते हैं।

$$\cos \theta = \frac{s_z}{|s|} = \frac{m_s \hbar}{\sqrt{s(s+1)} \hbar}$$

जब  $m_s = +\frac{1}{2}$ ,

मूल संकल्पनाएँ और घूर्णन स्पेक्ट्रम

$$\cos \theta = \frac{\frac{1}{2} \hbar}{\sqrt{s(s+1) \hbar}} = \frac{\frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\therefore \theta = 35^\circ 15'$$

$$\text{जब } m_z = -\frac{1}{2}, \cos \theta = \frac{-\frac{1}{2} \hbar}{\sqrt{s(s+1) \hbar}} =$$

$$\frac{-\frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}} = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\theta = 144^\circ 45'$$

इलेक्ट्रॉन,  $l = s = j = |l+s|, |l+s-1|, \dots, |l-s|$

$$s = 0 \quad \frac{1}{2} \quad j = |0 + \frac{1}{2}|, |0 + \frac{1}{2} - 1|, \dots, |0 - \frac{1}{2}| = \frac{1}{2}$$

$$n = 1 \quad 0 \quad j = |(1 + \frac{1}{2})|, |(1 + \frac{1}{2} - 1)|, \dots, |1 - \frac{1}{2}| = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

$d = 2 \quad 0 \quad j = |2 + \frac{1}{2}|, |2 + \frac{1}{2} - 1|, \dots, |2 - \frac{1}{2}| = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$

$$\dots, |2 - \frac{1}{2}| = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

$$\dots, |2 - \frac{1}{2}| = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

$$\text{यहाँ } l = 0 \text{ और } s = \frac{1}{2}$$

इस प्रकार,  $j = |l+s|, |l+s-1|, \dots, |l-s|$

$$= |0 + \frac{1}{2}|, |0 + \frac{1}{2} - 1|, \dots, |0 - \frac{1}{2}|$$

$$= |\frac{1}{2}|, |-\frac{1}{2}|$$

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

$$\text{इसलिए, } j = \sqrt{j(j+1)} \hbar$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} \hbar$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \hbar$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

अब हम यही क्रिया  $p$  इलेक्ट्रॉन के लिए करेंगे।  $p$  इलेक्ट्रॉन के लिए  $l = 1$  और  $s = \frac{1}{2}$  होता है।  $l$  और  $s$  के इन मानों को निम्नलिखित व्यंजक में प्रतिस्थापित करने पर,

$$|j| = |l+s|, |l+s-1|, \dots, |l-s|$$

हम पाते हैं कि

$$j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \text{ और}$$

$$j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

समीकरण 1.22 का उपयोग करते हुए  $j$  के इन दो मानों से हमें प्राप्त होता है कि

$$j = \frac{\sqrt{15}}{2} \hbar \text{ और } j = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$j$  के दो मान ऊर्जा के दो मानों को निरूपित करते हैं जो  $l = 1$  के संगत  $p$  इलेक्ट्रॉन के लिए दो ऊर्जा-स्तरों की विद्यमानता को व्यक्त करते हैं। यह बात भी महत्वपूर्ण है,

कि सभी  $p$  स्तर,  $j = \frac{1}{2}$  और  $j = \frac{3}{2}$  के संगत दो ऊर्जा-स्तरों में विभक्त हो जाएंगे

भले ही वे  $2p, 3p, 4p, \dots$  अवस्थाओं में से कोई भी हो। इसी प्रकार  $d$  स्तर के लिए, जबकि  $l = 2$  और  $s = \frac{1}{2}$  हो तो हम कह सकते हैं कि

$$j = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2} \text{ और } j = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

किसी  $s$  इलेक्ट्रॉन का पूर्ण कोणीय संवेग/कैवल प्रचक्रण कोणीय संवेग के कारण होता है।

साद रखिए कि  $l+s$  से  $j$  का अधिकतम मान प्राप्त होता है और  $l-s$  (अथवा  $s-l$ )

यदि  $s > l$  से  $j$  का न्यूनतम मान प्राप्त होता है।  $j$  के न्यूनतम से लेकर अधिकतम तक सभी ऐसे धनात्मक मान हो सकते हैं जिनका अंतर एक इकाई हो।

ध्यान रहे कि छोटे-तिरछे अक्षर  $j$  का उपयोग एकल इलेक्ट्रॉन वाले परमाणु की पूर्ण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या को व्यक्त करने के लिए किया गया है।

अब आप पद-प्रतीकों के उपयोग द्वारा इन अवस्थाओं की नाम-पद्धति के बारे में पढ़ेंगे।

### पद-प्रतीक (Term Symbols)

किसी परमाणु के ऊर्जा-स्तरों को पद (अथवा स्पेक्ट्रमी पद) कहते हैं। पद को पद-प्रतीक द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। पद-प्रतीक को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है:

$$2S+1L_j$$

इसमें  $L$  कक्षीय क्वांटम संख्या है, जिसके मान  $0, 1, 2, 3, 4, \dots$  आदि हो सकते हैं। इन मानों के तदनुसार  $L$  को क्रमशः  $S, P, D, F, G, \dots$  अक्षरों द्वारा निरूपित किया जा सकता है। मूर्धांक  $2S+1$  ऊर्जा स्तर की बहुकता (multiplicity) को बतलाता है जबकि पादांक  $J$  पूर्ण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या है (जैसा कि समीकरण 1.22 द्वारा व्यक्त किया गया है)।

आइए, पद-प्रतीक के निर्धारण के लिए हाइड्रोजन परमाणु का उदाहरण लें। हाइड्रोजन परमाणु की मूल अवस्था के लिए इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $1s^2$  होता है। उसमें  $s = \frac{1}{2}$  और  $l = 0$  होता है। इस प्रकार

$$j = l + s = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

अतः इसका पद प्रतीक इस प्रकार होगा:

$$2s+1L_j = 2 \times \frac{1}{2} + 1 S_{\frac{1}{2}} = {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

उसी प्रकार, हाइड्रोजन परमाणु के  $p$  इलेक्ट्रॉन के लिए

$$s = \frac{1}{2} \text{ और } l = 1$$

इस प्रकार,  $j = (l + s), (l + s - 1), \dots, (l - s)$

$$= (1 + \frac{1}{2}), (1 + \frac{1}{2} - 1), \dots, (1 - \frac{1}{2})$$

$$= \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

इसलिए हाइड्रोजन परमाणु की  $p$ -अवस्था के दो ऊर्जा-स्तरों के पद प्रतीक इस प्रकार होंगे :

$$2s+1L_j = {}^{2 \times \frac{1}{2} + 1} L_{\frac{1}{2}} \text{ और } {}^{2 \times \frac{1}{2} + 1} L_{\frac{3}{2}}$$

$$= {}^2P_{\frac{1}{2}} \text{ और } {}^2P_{\frac{3}{2}}$$

उपर्युक्त चर्चा के संदर्भ में आइए, चित्र 1.12 को देखें। इसमें हाइड्रोजन परमाणु के ऊर्जा-स्तरों की सूक्ष्म-संरचना दिखाई गई है।

विभिन्न  $p$  ऊर्जा अवस्थाओं के  $j$  मान भी चित्र में दिखाए गए हैं। अब, यदि  $1s$  ऊर्जा स्तर में कोई इलेक्ट्रॉन ऊर्जा का अवशोषण कर  $2p$  अवस्था में उत्तेजित हो जाता है, तो दो  $j$  स्तरों के संगत दो विकल्प उपलब्ध होते हैं। यहाँ वरण नियमों के अनुसार पिछले प्रतिबंधों,  $\Delta m = \text{कुछ भी और } \Delta l = \pm 1$  के अतिरिक्त एक और वरण नियम होता है जो इस प्रकार है:  $\Delta j = 0$  अथवा  $\pm 1$ .

इन वरण नियमों को ऊपर दिए गए  $1s$  से  $2p$  स्तर में होने वाले संक्रमण पर लागू करने से हमें निम्न परिणाम प्राप्त होते हैं:

$$1s (j = \frac{1}{2}) \rightarrow 2p (j = \frac{1}{2}); \Delta j = 0$$

$$\text{और } 1s (j = \frac{1}{2}) \rightarrow 2p (j = \frac{3}{2}); \Delta j = +1$$

परमाणु का स्पेक्ट्रम एक इलेक्ट्रॉन निकाय के लिए  $J$  को  $J$  द्वारा प्रतिस्थापित किया जा सकता है।

ध्यान देने की बात है कि बड़े अक्षरों  $S, P, D, F, \dots$  का उपयोग, परमाणु की अवस्था के संगत विभिन्न  $L$  मानों को व्यक्त करने के लिए किया गया है। जबकि छोटे अक्षरों  $s, p, d, f, \dots$  का उपयोग इलेक्ट्रॉनों की अवस्थाओं को निरूपित करने के लिए किया गया है।

ध्यान रहे कि पद-प्रतीक में  $L = 0$  को  $S$  द्वारा निरूपित किया गया है।

$1s^2 2p^1$  इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का अर्थ है कि इलेक्ट्रॉन  $p$  कक्षक में उपस्थित है और  $s$  कक्षक रिक्त है।

हाइड्रोजन परमाणु के  $1s^2 2p^1$  इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से दो स्तर प्राप्त होते हैं जिनके

$^2P_{1/2}$  और  $^2P_{3/2}$  पद-प्रतीक होते हैं। प्रत्येक स्तर  $(2j+1)$  गुणा अपभ्रंश होता है। अतः

$^2P_{1/2}$  स्तर  $(j = \frac{1}{2})$  और  $2j+1 =$

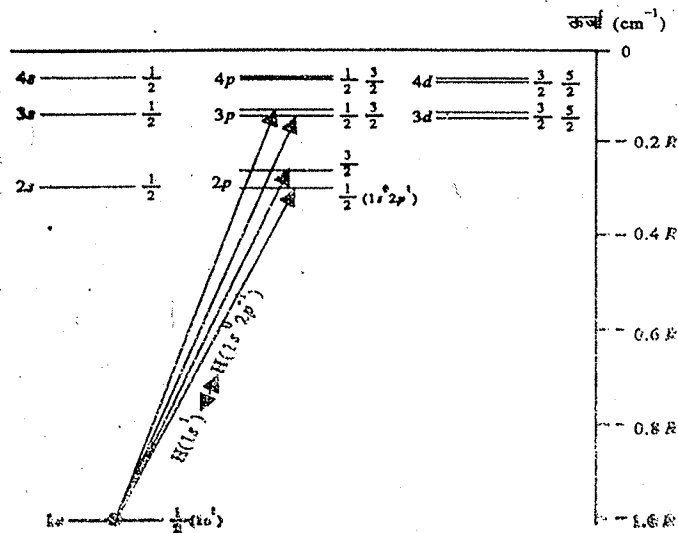
$2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$  दुहरा अपभ्रंश (doubly

degenerate) होता है और  $^2P_{3/2}$  स्तर,

$(j = \frac{3}{2})$  और  $2j+1 = 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$  चतुर्गुण

अपभ्रंश (four fold degenerate) होता है।

भाग 1.10 में आप पढ़ेंगे कि यह अपभ्रंशता चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में समाप्त हो जाती है।



चित्र 1.12:  $j$  के दो मानों के तदनुसार  $p$  अवस्थाओं का दो ऊर्जा स्तरों में विभाजन। कुछ विन्य परमाणु-अवस्थाओं का विन्यास कोष्ठक में दिया गया है। उसी प्रकार हम उच्च ऊर्जा स्तरों की संगत परमाणु अवस्थाओं का विन्यास भी लिख सकते हैं।

इसलिए दोनों संक्रमण अनुमत हैं और हाइड्रोजन का स्पेक्ट्रम इनमें से प्रत्येक संक्रमण के लिए एक रेखा ध्वनिशित करता है।

इस प्रकार किसी इलेक्ट्रॉन के  $s$  से  $p$  स्तर में संक्रमण के लिए एक द्विक (doublet) प्राप्त होता है। इसे हाइड्रोजन परमाणु स्पेक्ट्रम की सूक्ष्म संरचना (fine structure) कहते हैं। रेखाओं का यह पैटर्न, लाइमैन श्रेणी के समान होता है किन्तु अंतर यह है कि प्रत्येक प्राप्त रेखा एक द्विक होती है। हाइड्रोजन स्पेक्ट्रम में रेखाओं के बीच का अंतराल बहुत कम होता है और उन्हें विभेदित करना कठिन होता है। चित्र 1.12 में दिखाया गया अंतराल वास्तव में प्रेक्षित विपाटन (splitting) से कई गुना अधिक है।

वास्तव में रेखाओं के बीच का अंतर  $0.365 \text{ cm}^{-1}$  होता है और उनके विभेदन के लिए उच्च विभेदन वाले स्पेक्ट्रोमिटरों की चर्चा यहाँ नहीं करेंगे। आवश्यकता होती है।

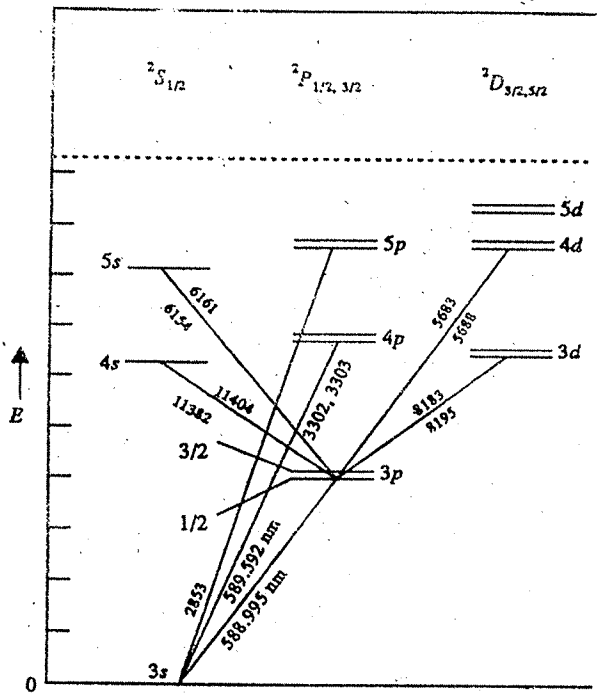
$P(^2P)$  अवस्था से  $^2D$  अथवा  $^2S$  अवस्थाओं में भी संक्रमण संभव है किन्तु हम उनकी

आगामी भाग में आप हाइड्रोजन-सदृश परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करेंगे।

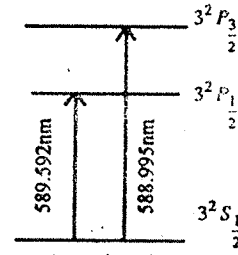
## 1.6 हाइड्रोजन-सदृश परमाणुओं के स्पेक्ट्रम

आवर्त सारणी में पहले समूह के तत्वों के परमाणुओं के बाह्यतम कोश में एक इलेक्ट्रॉन होता है। आंतरिक संवृत कोशों का पूर्ण कोणीय संवेग शून्य होता है। इसलिए जहाँ

सोडियम परमाणु का ऊर्जा-स्तर आरेख चित्र 1.13 में दिखाया गया है।



चित्र 1.13: सोडियम परमाणु का ऊर्जा-स्तर आरेख।



सोडियम की D-रेखाओं के संगत संक्रमणों का ऊर्जा-स्तर आरेख।

यहाँ प्रथम और द्वितीय कोश के भीतरी इलेक्ट्रॉनों की तुलना में  $3s$  इलेक्ट्रॉन को उत्तेजित होने के लिए सबसे कम ऊर्जा की आवश्यकता होगी। हाइड्रोजन परमाणु के सदृश ही उसमें  $3p, 4p, \dots$  आदि स्तरों पर ( $j = \frac{3}{2}$  और  $j = \frac{1}{2}$  के संगत) दो ऊर्जा-स्तर उपलब्ध रहते हैं।  $3s$  इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर इन दो  $3p$  स्तरों में से किसी में भी जा सकता है और इन उत्तेजनों के लिए क्रमशः 588.995 nm और 589.592 nm ऊर्जा की आवश्यकता होती है। सोडियम के परमाणु स्पेक्ट्रम की इन दो रेखाओं को D रेखाएँ कहा जाता है, (चित्र 1.13)। यह भी ध्यान देने की बात है कि ऊर्जा के और अवशोषण द्वारा इस इलेक्ट्रॉन को  $3p$  स्तरों से उच्चतर  $s$  और  $d$  स्तरों में ले जाया जा सकता है (इन संक्रमणों के लिए  $\Delta l = +1$ ) किंतु हम इन संक्रमणों का विस्तृत अध्ययन नहीं करेंगे और सोडियम स्पेक्ट्रम की अपनी चर्चा यहीं समाप्त कर देंगे।  $He^+, Be^+$  और  $B^{2+}$  आदि अन्य स्पीशीज़ का भी, जिनके बाह्यतम कोश में एक इलेक्ट्रॉन होता है, हाइड्रोजन के समान ही स्पेक्ट्रम होता है।

$3s$  से  $3p$  (अथवा  $4p, 5p, \dots$ ) संक्रमणों के लिए  $\Delta l = \dots$  होता है।

#### बोध प्रश्न-4

सोडियम के परमाणु-स्पेक्ट्रम में दो D-रेखाओं के संगत ऊर्जा स्तरों का ऊर्जा-अंतर,  $J$  मात्रकों में परिकलित कीजिए। दिया है  $\Delta v = 17.19 \text{ cm}^{-1}$ ।

### 1.7 बहुइलेक्ट्रॉन निकाय

अभी तक आपने उन परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों के बारे में पढ़ा जिनकी बाह्यतम कक्षा में एक इलेक्ट्रॉन होता है। इस भाग में हम बहुइलेक्ट्रॉन परमाणुओं के स्पेक्ट्रम की चर्चा करेंगे जिसकी बाह्यतम कक्षा में एक से अधिक इलेक्ट्रॉन होते हैं।

इस प्रकार के परमाणुओं में ऊर्जा-अवस्थाओं पर अंतरा-इलेक्ट्रॉनिक अन्योन्यक्रियाओं का प्रभाव भी पड़ता है। बहुइलेक्ट्रॉन निकायों के कक्षीय और प्रचक्रण कोणीय संवेग दो प्रकार से संयुक्त हो सकते हैं। पहली विधि को *L-S* युग्मन (*L-S coupling*) (अथवा रसेल-सॉन्डर्स युग्मन -Russell Saunders coupling) कहते हैं और दूसरी विधि को *j-j* युग्मन कहते हैं। आइए, इन दो पद्धतियों का अध्ययन करें। हम *L-S* युग्मन की विस्तृत चर्चा करेंगे क्योंकि वह कम परमाणु-संख्या वाले तत्वों से संबंधित हमारी चर्चा के लिए अधिक प्रासंगिक है।

#### *L - S* युग्मन

युग्मन की यह पद्धति उन तत्वों के परमाणु-स्पेक्ट्रमों की व्याख्या करती है, जिनका परमाणु क्रमांक 30 तक होता है। इस पद्धति में हम मान लेते हैं कि सभी इलेक्ट्रॉनों के कक्षीय कोणीय संवेगों के संयोजन से पूर्ण कक्षीय कोणीय संवेग, *L* प्राप्त होता है। उसी प्रकार विभिन्न इलेक्ट्रॉनों के प्रचक्रण कोणीय संवेगों के संयोजन से पूर्ण प्रचक्रण कोणीय संवेग, *S* प्राप्त होता है। अंत में पूर्ण कक्षीय कोणीय संवेग और पूर्ण प्रचक्रण कोणीय संवेग के योग से पूर्ण कोणीय संवेग, *J* प्राप्त होता है।

$$\text{पूर्ण कक्षीय कोणीय संवेग} = |L| = \sqrt{L(L+1)} \hbar \text{ की इकाइयों में} \quad (1.23)$$

समीकरण 1.24 को क्लेब्स-गॉर्डन श्रेणी (Clebsch-Gordan Series) कहते हैं।

जिसमें *L* पूर्ण कक्षीय संवेग क्वांटम संख्या है और यह इलेक्ट्रॉनों 1 और 2 के लिए निम्नलिखित समीकरण के अनुसार प्राप्त की जा सकती है

$$L = |(l_1 + l_2)|, |(l_1 + l_2 - 1)|, \dots, |(l_1 - l_2)| \quad (1.24)$$

जिसमें *l*<sub>1</sub>, *l*<sub>2</sub> ..... अलग-अलग इलेक्ट्रॉनों की क्वांटम संख्या को निरूपित करते हैं।

उसी प्रकार विभिन्न इलेक्ट्रॉनों 1, 2 ..... आदि के पूर्ण प्रचक्रण कोणीय संवेग *S* को इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} \hbar \text{ की इकाइयों में} \quad (1.25)$$

जिसमें *S* विभिन्न इलेक्ट्रॉनों की पूर्ण प्रचक्रण क्वांटम संख्या है। उसे इलेक्ट्रॉनों 1, 2 ..... आदि की अलग-अलग क्वांटम संख्याओं *s*<sub>1</sub>, *s*<sub>2</sub> ..... आदि के योग से प्राप्त किया जा सकता है और इसके मान निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त होते हैं:

$$S = |(s_1 + s_2)|, |(s_1 + s_2 - 1)|, \dots, |(s_1 - s_2)| \quad (1.26)$$

ध्यान दीजिए कि  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  जहाँ *l*<sub>i</sub> व्यष्टिगत इलेक्ट्रॉन का कोणीय संवेग है। इसी प्रकार  $M_L = \sum m_{l_i}$  जहाँ *m*<sub>l<sub>i</sub></sub> व्यष्टिगत इलेक्ट्रॉन के कोणीय संवेग का z- घटक है। ऐसे ही  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  जहाँ *s*<sub>i</sub> व्यष्टिगत इलेक्ट्रॉन का प्रचक्रण कोणीय संवेग है, और  $M_S = \sum m_{s_i}$  जिसमें *m*<sub>s<sub>i</sub></sub> व्यष्टिगत इलेक्ट्रॉन के प्रचक्रण कोणीय संवेग का z- घटक है और  $M_S$  पूर्ण प्रचक्रण कोणीय संवेग का z-दिशा में घटक है।

समीकरण 1.23 और 1.25 से *L* और *S* ज्ञात हो जाने पर *J* का मान परिकलित किया जा सकता है। इसके लिए *L* और *S* को समीकरण 1.24 और 1.26 से प्राप्त किया जाता है और उनके संयोजन से *J* निम्न समीकरण द्वारा प्राप्त होता है:

$$J = |(L + S)|, |(L + S - 1)|, \dots, |(L - S)| \quad (1.27)$$

यह पूर्ण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या, *J*, पूर्ण कोणीय संवेग, *J* के साथ इस प्रकार संबंधित रहती है,

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} \text{ } \hbar \text{ की इकाइयों में}$$

..... (1.28)

इस प्रकार उपर्युक्त समीकरण से हम  $J$  के विभिन्न मानों (जो कि किसी परमाणु के विभिन्न ऊर्जा-स्तरों के संगत होते हैं) के संगत  $J$  मानों को परिकलित कर सकते हैं।

इसके साथ ही हम  $L$ - $S$  युग्मन पर अपनी चर्चा समाप्त करते हैं। आगामी भाग को आरंभ करने से पहले, जिसमें आप हीलियम के परमाणु-स्पेक्ट्रम का अध्ययन करेंगे, आइए, संक्षेप में  $j$ - $j$  युग्मन की जानकारी प्राप्त कर लें।

अधिक परमाणु, क्रमांक वाले परमाणुओं के लिए, प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के कक्षीय और प्रचक्रण कोणीय संवेग को संयुक्त करके पूर्ण कोणीय संवेग,  $J$ , प्राप्त होता है, जैसाकि नीचे दिए गए हैं:

$$l_1 + s_1 = j_1$$

तदनुशात् सभी इलेक्ट्रॉनों के  $j_1, j_2$  को संयुक्त कर  $J$  प्राप्त हो जाता है।

$$J = j_1 + j_2 + \dots$$

आइए, अब हीलियम के परमाणु-स्पेक्ट्रम का अध्ययन करें।

## 1.8 हीलियम का परमाणु स्पेक्ट्रम

हीलियम सरलतम बहुइलेक्ट्रॉन निकाय होता है। आइए, पहले हीलियम परमाणु की मूल अवस्था के लिए पद प्रतीकों की व्युत्पत्ति करें। हीलियम का इलेक्ट्रॉन विन्यास  $1s^2$  है। इसमें 1 और 2 इलेक्ट्रॉनों की क्वांटम संख्याओं  $l_1$  और  $l_2$  के मान शून्य हैं। इसलिए  $L = l_1 + l_2 = 0$ । निम्नतम ऊर्जा अवस्था (अर्थात् मूल अवस्था) में ये दोनों इलेक्ट्रॉन  $1s$  कक्षक में विद्यमान रहते हैं। यदि इन दो इलेक्ट्रॉनों के लिए तीन क्वांटम संख्याओं  $n, l, m_l$  के मान समान हों, तो पाउली अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार उनका  $m_s$  का मान भिन्न होना चाहिए। इस प्रकार यदि  $m_{s_1} = +\frac{1}{2}$  हो, तो  $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$  होगा। अब  $S$  का मान परिकलित करने के लिए  $m_{s_1}$  और  $m_{s_2}$  का संकलन करके  $M_s$  प्राप्त कर सकते हैं अथवा समीकरण 1.26 का प्रयोग कर सकते हैं।

(i)  $m_{s_1}$  और  $m_{s_2}$  के संकलन द्वारा

$$M_s = m_{s_1} + m_{s_2} = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

क्योंकि  $M_s = 0$ , अतः  $S = 0$ ।

यदि  $L$  और  $S$  ज्ञात हों, तो हम  $J$  परिकलित कर सकते हैं क्योंकि  $J = L + S$ । इस प्रकार  $J = 0 + 0 = 0$ । अतः हीलियम की मूल अवस्था के लिए पद संकेत इस प्रकार होगा:

$$2s+1L_J = 2 \times 0 + 1L_0 = 1S_0$$

इसलिए हम कह सकते हैं कि हीलियम ( $1s^2$ ) की मूल अवस्था के लिए परमाणु अवस्था को  $1S_0$  पद प्रतीक द्वारा निरूपित किया जा सकता है।

आइए, हीलियम की उत्तेजित अवस्था पर विचार करें। यदि एक इलेक्ट्रॉन को उच्चतर ऊर्जा-स्तर के लिए उत्तेजित किया जाए तो इलेक्ट्रॉन विन्यास बदल जाएगा। उत्तेजित इलेक्ट्रॉन  $ns^1, np^1, nd^1, \dots$  आदि कक्षकों में विद्यमान रह सकता है, जिसमें  $n \geq 2$  होता है। उत्तेजित

पाउली अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार किन्हीं दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ समान नहीं हो सकती।

He के दो इलेक्ट्रॉनों की क्वांटम संख्याओं को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

	$n$	$l$	$m_l$	$s$	$m_s$
पहला इलेक्ट्रॉन	1	0	0	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
दूसरा इलेक्ट्रॉन	1	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

इलेक्ट्रॉन के  $s$  और  $m$  मानों के आधार पर उसकी अवस्था को  $\alpha$  अथवा  $\beta$  के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।

$$\alpha\text{-अवस्था के लिए } (s, m_s) = \left(\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right)$$

$$\beta\text{-अवस्था के लिए } (s, m_s) = \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$$

स्मरणीय है कि  $L = 0$  को  $S$  द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$1S_0$  का उच्चारण "एकक एस शून्य" किया जाता है।

ध्यान दीजिए कि बड़े और तिरछे अक्षर  $J$  का उपयोग एक से अधिक इलेक्ट्रॉन वाले परमाणु के पद प्रतीक में किया जाता है।

अवस्थाओं में हीलियम परमाणु का इलेक्ट्रॉन विन्यास इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$1s^1ns^1, 1s^1np^1, 1s^1nd^1, \dots \text{ आदि}$$

हम केवल एक इलेक्ट्रॉन के उत्तेजन पर विचार कर रहे हैं क्योंकि दोनों इलेक्ट्रॉनों को एक साथ उत्तेजित करने के बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

उपर्युक्त विन्यासों में प्रत्येक के संगत दो संभावनाएं होती हैं:

(i) दो इलेक्ट्रॉनों के प्रतिसमांतर प्रचरण (antiparallel spin) हो सकते हैं, अर्थात्  $m_{s_1} = +\frac{1}{2}$

$$\text{और } m_{s_2} = -\frac{1}{2} \mid \text{ इससे } M_s = m_{s_1} + m_{s_2} = +\frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0 \text{ प्राप्त होगा।}$$

(ii) दो इलेक्ट्रॉनों के समदिश (समांतर) प्रचरण (parallel spin) हो सकते हैं, अर्थात्

$$m_{s_1} = +\frac{1}{2} \text{ और } m_{s_2} = +\frac{1}{2} \mid$$

$$\text{इसलिए } M_s = m_{s_1} + m_{s_2} = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$M_s$  घटक का मान 1 तभी हो सकता है जब  $S = 1$  हो।

$S$  के उपर्युक्त मानों (0 और 1) से, जैसाकि पहले बताया गया है, हम  $2S + 1$  के रूप में अवस्था की बहुकता प्राप्त कर सकते हैं।

$$\text{जब } S = 0, \text{ तब } 2S + 1 = 2 \times 0 + 1 = 0 + 1 = 1$$

$$\text{और जब } S = 1, \text{ तब } 2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 2 + 1 = 3$$

इसलिए प्रत्येक विन्यास के लिए  $S$  के मान के अनुसार दो प्रचरण अवस्थाएँ प्राप्त होती हैं।

$S = 0$  के लिए जबकि बहुकता 1 होती है, प्राप्त अवस्था को एकक अवस्था (singlet state) कहते हैं। उसी प्रकार जब  $S = 1$  और बहुकता 3 होती है तो प्राप्त अवस्था को त्रिक-अवस्था (triplet state) कहते हैं। इन अवस्थाओं को चित्र 1.14 में दिखाया गया है।

(ii) समीकरण 1.26 के प्रयोग द्वारा

समीकरण 1.26 के अनुसार,

$$S = |(s_1 + s_2)|, |(s_1 + s_2 - 1)|, \dots, |(s_1 - s_2)|$$

$$= \left| \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \right|, \left| \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 \right) \right|, \dots, \left| \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) \right|$$

$$= 1, 0$$

इन अवस्थाओं में कौन-से संक्रमण अनुमत हैं, यह निश्चित करने के लिए हम बहुइलेक्ट्रॉन निकायों के लिए नीचे दिए गए वरण नियमों को लागू करते हैं:

$$\Delta S = 0, \Delta L = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$$

यहाँ  $S = 0$  का अर्थ है कि किसी अनुमत संक्रमण के लिए  $S$  में कोई परिवर्तन नहीं होना चाहिए। अतः

$$S = 1 \rightarrow S = 1$$

$$\text{अथवा } S = 3 \rightarrow S = 3$$

वाले संक्रमण अनुमत होंगे।

इसका तात्पर्य यह है कि एकक से एकक अवस्था में और त्रिक से त्रिक अवस्था में संक्रमण अनुमत होंगे। हीलियम की मूल अवस्था में  $2S + 1 = 1$  होता है और यह एकक अवस्था होती है। अतः अनुमत संक्रमण केवल उच्चतर एकक अवस्थाओं में ही होते हैं।



आइए, अब यह जानें कि  $\Delta L = \pm 1$  का क्या अर्थ है?  $\Delta L = \pm 1$  का अर्थ है कि यदि मूल अवस्था में  $L$  शून्य था, तो उत्तेजित अवस्था में  $L = 1$  हो सकता है जो बतलाता है कि वह  $P$  अवस्था होनी चाहिए।

अब  $J$  का मान कितना होगा?  $J$  को  $L + S$  द्वारा परिकलित किया जाता है। इस अवस्था के लिए,  $L = 1$ , और  $S = 0$ , इसलिए  $J = L + S = 1 + 0 = 1$

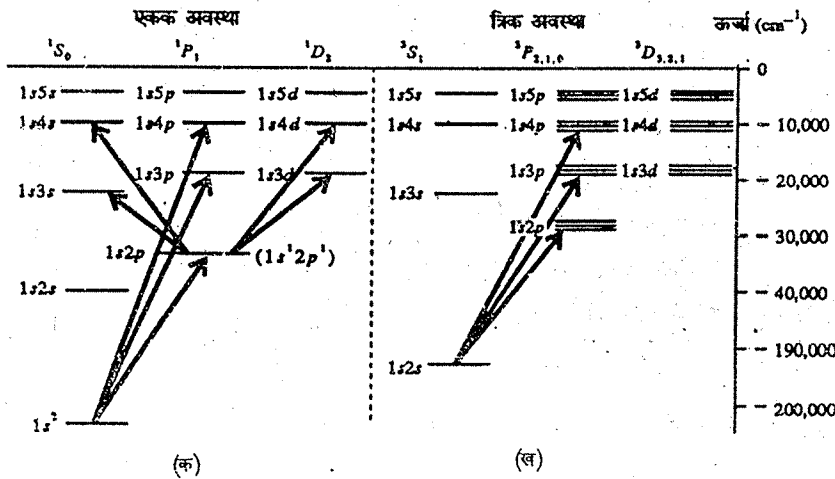
अतः इस अवस्था का पद प्रतीक इस प्रकार होगा:

$$2S+1L_J = 2 \times 0 + 1L_J = {}^1P_1 \text{ (स्मरणीय है कि } L=1 \text{ अवस्था } P \text{ अक्षर द्वारा व्यवहृत की जाती है)}$$

अतः  $1S_0 \rightarrow {}^1P_1$  अवस्था में संक्रमण अनुमत होगा। (स्मरणीय है कि एक इलेक्ट्रॉन अब भी  $1s$  कक्षक में उपस्थित है) और विन्यास  $1s^1 2p^1$  होता है।

उल्लेखनीय है कि यह  ${}^1P_1$  अवस्था  $n \geq 2$  स्तरों में से किसी में भी हो सकती है। इन संक्रमणों को चित्र 1.14 (क) में दिखाया गया है।

ध्यान दीजिए कि He की एकक (Singlet) उत्तेजित अवस्था का परमाणु विन्यास  $1s^1 2p^1$  होता है और उसका पद-प्रतीक  ${}^1P_1$  होता है।



जैसाकि चित्र 1.14 ख में दिखाया गया है, हीलियम की उत्तेजित त्रिक अवस्था में तीन  $2P$  स्तरों को इस प्रकार निर्दिष्ट किया जा सकता है:

$$2^3P_{2,1,0} \left\{ \begin{array}{l} 2^3P_0 \\ 2^3P_1 \\ 2^3P_2 \end{array} \right.$$

यह भी उल्लेखनीय है कि ये त्रिक स्तर परमाणु विन्यास  $1s^1 2p^1$  के संगत होते हैं। ये स्तर प्रचक्रण-कक्षक युग्मन के कारण प्राप्त होते हैं।

चित्र 1.14: हीलियम परमाणु के (इलेक्ट्रॉनों के लिए) ऊर्जा स्तर जिसमें (क) एकक से एकक संक्रमण और (ख) त्रिक से त्रिक संक्रमण दिखाए गए हैं।

इस उत्तेजित अवस्था से वरण नियम  $\Delta L = \pm 1$  के अनुसार और संक्रमण भी संभव होते हैं। यदि  $\Delta L = \pm 1$  हो तो संक्रमण उच्चतर  $S$  अथवा  $D$  अवस्थाओं में होंगे और यदि  $\Delta L = -1$ , हो तो निकाय मूल अवस्था में लौट आएगा (जिसमें  $L = 0$  होता है)।

किन्तु यदि हीलियम परमाणु पहले से उत्तेजित त्रिक अवस्था में हो तो निम्नतम स्तर में उसका विन्यास  $1s^1 2s^1$  होगा। इस स्तर से एक इलेक्ट्रॉन को उच्चतर त्रिक स्तरों में ( $\Delta S = 0$ ) उत्तेजित किया जा सकता है। इन संक्रमणों को चित्र 1.14 (ख) में दिखाया गया है। आइए, अब  $1s 2s$  से  $1s 2p$  स्तर में होने वाले संक्रमण का अध्ययन करें।

आरंभिक  $1s 2s$  त्रिक स्तर के लिए;

$$\begin{aligned} M_s &= s_1 + s_2 \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ &= 1; \text{ अतः } S = 1 \end{aligned}$$

$$L = l_1 + l_2 = 0 + 0 = 0$$

$$J = L + S = 0 + 1 = 1$$

इस परमाणु अवस्था का पद-प्रतीक  $^{2S+1}L_J = ^3S_1$  होगा।

$1s^2 2p$  स्तर के लिए (जो एक उत्तेजित अवस्था है),

$1s^2 2p^1$  विन्यास से  $^1P_1$  (एकक) और

$$M_S = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \text{ अतः } S = 1$$

$^3P_{2,1,0}$  (त्रिक) अवस्थाएँ प्राप्त होती हैं।

इसलिए  $2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (l_1 - l_2)$$

$$= (0 + 1), (0 + 1, -1) = 1, 0$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$$

$$= 1 + 1, 1 + 1 - 1, 1 - 1$$

$$= 2, 1, 0$$

अतः इस स्तर के पद-प्रतीक इस प्रकार होंगे:

$$^{2S+1}L_J = ^{2 \times 1 + 1}P_{2,1,0} = ^3P_{2,1,0}$$

अतः  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$  के तदनुसार इस स्तर की तीन अवस्थाएँ होती हैं। इसका त्रिक स्वभाव, परमाणु पद-प्रतीक में मूर्धांक के रूप में  $2S + 1 = 3$  मान द्वारा व्यक्त होता है। आपको यह भी ध्यान में रखना चाहिए कि पादांक  $J$  का मान किसी विशिष्ट अवस्था से संबद्ध पूर्ण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या को व्यक्त करता है।

आइए, अब  $^3S_1$  से  $^3P_2, ^3P_1$  और  $^3P_0$  अवस्थाओं में होने वाले संक्रमणों पर विचार करें।

$$^3S_1 \rightarrow ^3P_2 \text{ के लिए, } \Delta J = 2 - 1 = 1$$

$$^3S_1 \rightarrow ^3P_1 \text{ के लिए, } \Delta J = 1 - 1 = 0$$

और  $^3S_1 \rightarrow ^3P_0$  के लिए,  $\Delta J = 0 - 1 = -1$

इस प्रकार,  $\Delta J = +1, 0$  और  $-1$  है।

यह वरण-नियम,  $\Delta J = \pm 1, 0$  के अनुरूप है। अतः ये संक्रमण अनुमत हैं। इसलिए ये संक्रमण, परमाणु स्पेक्ट्रम में त्रिक प्रदर्शित करेंगे।

एकक अवस्थाओं में हीलियम परमाणु को पैरा-हीलियम कहते हैं और त्रिक अवस्थाओं में ऑर्थोहीलियम। साधारण हीलियम पैरा-हीलियम और ऑर्थोहीलियम का मिश्रण होता है। ऊर्जा विनिमय द्वारा पैरा-हीलियम और ऑर्थोहीलियम को एक-दूसरे में परिवर्तित किया जा सकता है।

इसके अतिरिक्त  $^3P$  अवस्थाओं से  $^3D$  अथवा  $^3S$  अवस्थाओं में भी संक्रमण संभव है और उनसे जटिल संतान प्राप्त होते हैं। हम इन संक्रमणों का विस्तृत अध्ययन नहीं करेंगे और यही कारण है कि इन संक्रमणों को चित्र 1.14 (ख) में नहीं दिखाया गया है।

यहाँ पर आपके लिए इतना जानना पर्याप्त है कि हीलियम का स्पेक्ट्रम दो प्रकार के संक्रमण प्रदर्शित करता है—एकक से एकक अवस्थाओं में तथा त्रिक से त्रिक अवस्थाओं में। क्योंकि  $\Delta S = 0$ , इसलिए एकक से त्रिक अथवा त्रिक से एकक अवस्थाओं में संक्रमण अनुमत नहीं होते हैं और इन्हें प्रचक्रण वर्जित संक्रमण कहते हैं।

बेरिलियम, मैग्नीशियम, कैल्सियम आदि क्षारीय मृदा धातुएँ तथा संयोजकता कोश में दो इलेक्ट्रॉन वाली अन्य स्पीशीज़ हीलियम के समान स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करती हैं।

आगामी भाग में आप बहुइलेक्ट्रॉन निकाय के अधिक जटिल उदाहरण अर्थात् कार्बन का अध्ययन करेंगे।

बोध प्रश्न - 5

हीलियम की मूल अवस्था, जिसका विन्यास  $1s^2$  है, में त्रिक अवस्था ( $S = 1$ ) क्यों संभव नहीं है?

.....

.....

.....

## 1.9 कार्बन की स्पेक्ट्रमी अवस्थाएँ

कार्बन का इलेक्ट्रॉन विन्यास  $1s^2 2s^2 2p^2$  है। हम  $2p$  कक्षक में दो इलेक्ट्रॉनों को तुल्य मान सकते हैं क्योंकि उनके  $n$  और  $l$  के मान समान हैं।  $1s$  और  $2s$  कक्षक पूर्णतः भरे होने के कारण कोणीय संवेग में योगदान नहीं करते हैं। इसलिए कोणीय संवेग के लिए केवल  $2p^2$  इलेक्ट्रॉन उत्तरदायी होंगे। इन दो इलेक्ट्रॉनों के लिए  $l_1=1$  और  $l_2=1$ ;

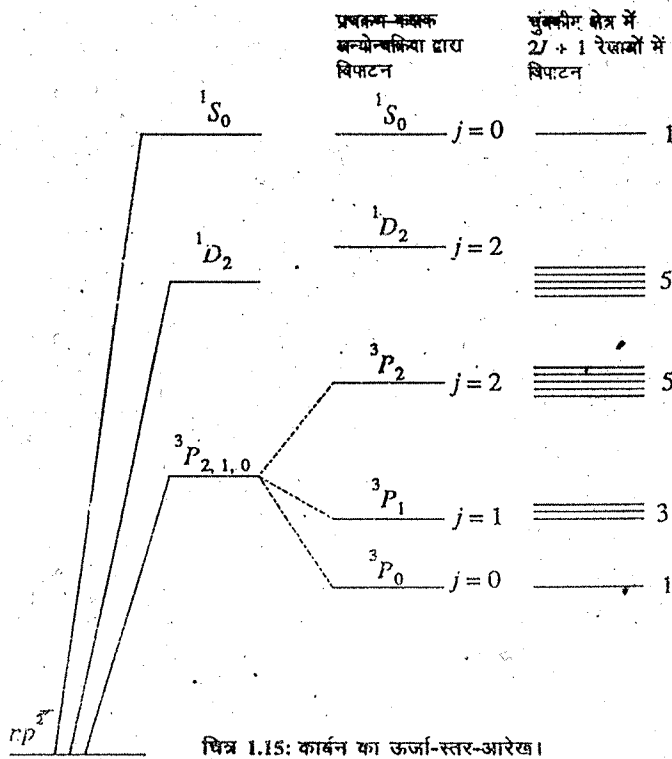
$$\begin{aligned} \text{इसलिए } L &= (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (l_1 - l_2) \\ &= (1 + 1), (1 + 1 - 1), \dots, (1 - 1) \\ &= 2, 1, 0 \end{aligned}$$

इसलिए संगत अवस्थाएँ  $D$ ,  $P$  और  $S$  द्वारा व्यक्त की जाएँगी। इसी प्रकार  $S$  के मान 0 और 1 भी हो सकते हैं जो इस बात पर निर्भर करता है प्रचक्रण युग्मित है अथवा नहीं। इसलिए  $D$ ,  $P$  और  $S$  अवस्थाओं में प्रत्येक के लिए एकक और त्रिक स्तर होते हैं। इस प्रकार संभावित अवस्थाएँ  $^3D$ ,  $^3P$ ,  $^3S$ ,  $^1D$ ,  $^1P$  और  $^1S$  हैं।

ये अनुमत ऊर्जा-अवस्थाएँ कैसे प्राप्त की जाती हैं, इसके बारे में आप इस पाठ्यक्रम में नहीं पढ़ेंगे।

पाउली अपवर्जन सिद्धांत द्वारा हम अनुमत ऊर्जा अवस्थाओं की व्युत्पत्ति कर सकते हैं जो  $^1D$ ,  $^1S$  और  $^3P$  अवस्थाएँ हैं। इन तीन अवस्थाओं में कौन-सी मूल अवस्था है, यह निर्धारित करने के लिए हुंड नियम का उपयोग किया जाता है। इस नियम के अनुसार,

- अधिकतम बहुकता की अवस्था, न्यूनतम ऊर्जा अवस्था होती है।
- यदि बहुकता समान हो तो अधिकतम  $L$  मान वाली अवस्था, न्यूनतम ऊर्जा अवस्था होती है। इस प्रकार  $^3P$  अवस्था की न्यूनतम ऊर्जा होती है और वह मूल अवस्था होती है। क्या आप इससे उच्चतर अवस्था की प्रागुक्ति कर सकते हैं? वह  $^1D$  है क्योंकि उसका  $L$  मान अधिक है। उसके बाद  $^1S$  अवस्था आती है। त्रिक होने के कारण  $^3P$  अवस्था के तीन ऊर्जा स्तर होते हैं,  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  और  $^3P_0$ । हुंड नियम यह भी बतलाता है कि
- आधे से कम भरे परमाणु कक्षकों के लिए, समान  $L$  मान वाली अवस्थाओं में वह अवस्था सबसे अधिक स्थायी होगी जिसका न्यूनतम  $J$  मान होगा। आधे से अधिक भरे कक्षकों में, अधिक  $J$  मान वाली अवस्थाओं की कम ऊर्जा होती है। इससे  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  और  $^3P_0$  अवस्थाओं में  $^3P_0$  की न्यूनतम ऊर्जा अवस्था होगी। इस प्रकार का ऊर्जा-स्तर-आरेख चित्र 1.15 में दिखाया गया है।



याद रखिए कि कोई आवेशित कण (इलेक्ट्रॉन अथवा नाभिक) जिसका

कोणीय संवेग होता है, एक लघु चुम्बक की तरह व्यवहार करता है। और इसका चुंबकीय आघूर्ण ( $\mu$ ) होता है जो कोणीय संवेग ( $J$ ) के समानुपाती होता है। अतः  $\mu \propto J$

या  $\mu = \gamma J$  जिसमें  $\gamma$  अनुपातिकता स्थिरांक है और उसे घूर्ण-चुंबकीय

अनुपात कहा जाता है।  $\gamma$  को  $\frac{g_e e}{2m}$  अथवा  $g_e \beta_e / \hbar$  के रूप में भी व्यक्त किया जाता है। अतः

$$|\mu| = \frac{g_e \beta_e \sqrt{J(J+1)} \hbar}{h}$$

$$= g_e \beta_e \sqrt{J(J+1)}$$

चुंबकीय क्षेत्र में आवेशित कण के चुंबकीय आघूर्ण और अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की अन्योन्यक्रिया के कारण

आवेशित कण बलआघूर्ण का अनुभव करता है जिससे कोणीय संवेग चुंबकीय क्षेत्र की दिशा के धारों ओर पुरस्सरण करता है। इसे चित्र 10.3 में दिखाया गया है। पुरस्सरण आवृत्ति (लारमोर आवृत्ति) अनुप्रयुक्त क्षेत्र के समानुपाती होती है:  $\omega = \gamma \beta$

समीकरण 1.31 को  $\gamma$  के रूप में इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$\mu_z = \gamma m_J \hbar$$

चूंकि कोणीय संवेग का चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में घटक क्वांटित होता है और  $m_J$  के विविक्त मान ले सकता है। अतः कोणीय संवेग के कुछ विशिष्ट अभिविन्यास अनुमत होते हैं। इन अभिविन्यासों की ऊर्जा अल्प रूप से भिन्न होती है जैसा चित्र 1.16 में दिखाया है।

उल्लेखनीय है कि  $\frac{eh}{2m}$  को बोर मैग्नेटॉन ( $\beta_e$ ) कहते हैं। आप इसका अध्ययन खंड 4 को इकाई 11 में भी करेंगे।

इस प्रकार इलेक्ट्रॉन विन्यास की मदद से हम अन्य परमाणुओं का समावर्त ऊर्जा अन्वेषण को ज्ञात कर सकते हैं।

आगामी भाग में आप ऊर्जा स्तरों के विपाटन (splitting) पर चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव के बारे में पढ़ेंगे।

## 1.10 जेमान प्रभाव

जब किसी परमाणु को चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो स्पेक्ट्रम की प्रत्येक रेखा अनेक घटकों में विपाटित हो जाती है। रेखाओं का यह विपाटन प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता के समानुपाती होता है। इस प्रभाव का प्रेक्षण सर्वप्रथम सन् 1896 में जेमान ने किया था और उन्हीं के नाम पर इसे जेमान प्रभाव (Zeeman effect) कहते हैं।

आइए, यह समझें कि ऐसा क्यों होता है? आप जानते हैं कि इलेक्ट्रॉनों में आवेश होता है। आवेश की गति (नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों की गति) से परिसंचारी (circulating) विद्युत्-धारा उत्पन्न होती है जिसके द्वारा एक चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है। परमाणु के चुंबकीय द्विध्रुव ( $\mu$ ) का पूर्ण कोणीय संवेग क्वांटम संख्या  $J$  के साथ संबंध निम्न व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$\mu = \frac{-g_e e}{2m} \sqrt{J(J+1)} \hbar J T^{-1} \quad \dots \dots \dots (1.29)$$

$$= -g_e \beta_e \sqrt{J(J+1)}$$

यहाँ,  $g_e$  लान्डे विपाटन गुणक (Lande's splitting factor) है जिसे इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है

$$g_e = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \dots \dots \dots (1.30)$$

यहाँ  $m$  इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है

और  $e$  इलेक्ट्रॉन का आवेश है।

$z$ -दिशा में इस चुंबकीय द्विध्रुव के घटकों  $\mu_z$  को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\mu_z = -g_e \beta_e m_J \quad \dots \dots \dots (1.31)$$

जिसमें  $m_J$ ,  $z$ -दिशा में  $J$  (पूर्ण कोणीय संवेग) के घटकों को निरूपित करता है और  $m_J$  के निम्नलिखित मान हो सकते हैं:

$$m_J = J, J-1, \dots, \frac{1}{2} \text{ अथवा } 0, \dots, -J \quad \dots \dots \dots (1.32)$$

दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि  $J$  के विशिष्ट मान के लिए  $z$ -दिशा में  $2J+1$  घटक होते हैं। यह भी उल्लेखनीय है कि यदि  $J$  पूर्णांक अथवा अर्ध पूर्णांक होगा तो उसके अनुसार  $m_J$  भी पूर्णांक अथवा अर्ध पूर्णांक होगा।

जब हम समीकरण 1.31 में  $m_J$  के विभिन्न मानों को प्रतिस्थापित करते हैं, तो  $\mu_z$  घटकों के विभिन्न मान प्राप्त होते हैं।

याहय चुंबकीय क्षेत्र ( $B_z$ ) के साथ विभिन्न  $\mu_z$  घटकों की अन्योन्यक्रिया की मात्रा भिन्न-भिन्न होगी जिसे निम्न समीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है:

$$\Delta E = \mu_z B_z = -g_e \beta_e m_J B_z \quad \dots \dots \dots (1.33)$$

इससे उपर्युक्त व्यंजक में  $\Delta E$  के लिए  $(2J+1)$  भिन्न-भिन्न मान प्राप्त होंगे। दूसरे शब्दों में, यह बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के अनुप्रयोग द्वारा अपभ्रंशता के समाप्त होने को व्यक्त करता है। इसका यह अर्थ हुआ कि बाह्य चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में जो ऊर्जा-स्तर पहले अपभ्रंश थे, वे  $2J+1$  स्तरों में विपाटित हो जाते हैं।

आइए, हाइड्रोजन (अथवा सोडियम) स्पेक्ट्रम पर फिर से विचार करें।

यहाँ निम्नतम पद  ${}^2S_{1/2}$  है। इसमें  $L=0, S=\frac{1}{2}$  है, इसलिए  $J=L+S=\frac{1}{2}$  है।

$$\text{अतः } m_J = +J, \dots, -J = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

इसलिए वह चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में  $(2J+1=2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2)$  दो स्तरों में विपाटित हो जाएगा।

आपको याद होगा कि द्विक  $P$  अवस्थाओं का  ${}^2P_{1/2}$  और  ${}^2P_{3/2}$  रूपों में अभिलक्षित किया गया था।

पहली अवस्था  ${}^2P_{1/2}$  में  $J=\frac{1}{2}$  है इसलिए  $m_J = +\frac{1}{2}$  और  $-\frac{1}{2}$  (समीकरण 1.32 से)

इसलिए, यदि  $m_J = +\frac{1}{2}$ , तब  $\mu_z = -g_e \beta_e \times \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} g_e \beta_e$  (समीकरण 1.31 से)

समीकरण 1.33 से

$$\Delta E = -\frac{1}{2} g_e \beta_e m_J B_z \quad \dots \dots \dots (1.34)$$

और उसी प्रकार  $m_J = -\frac{1}{2}$  के लिए  $\mu_z = -g_e \beta_e \times -\frac{1}{2} = \frac{1}{2} g_e \beta_e$  (समीकरण 1.31 से)

$$\text{तथा } \Delta E = \frac{1}{2} g_e \beta_e B_z \quad \dots \dots \dots (1.35)$$

इस प्रकार उपर्युक्त समीकरणों 1.34 और 1.35 के अनुसार चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में  ${}^2P_{1/2}$  स्तर, दो ऊर्जा-स्तरों में विपाटित हो जाता है। इन स्तरों में  $g_e \beta_e B_z$  का ऊर्जा-अंतर होता है।

आइए, अब जानें कि  ${}^2P_{3/2}$  अवस्था का क्या होता है? इसके लिए  $J=\frac{3}{2}$  और वह

$2J+1=2 \times \frac{3}{2} + 1 = 3 + 1 = 4$  स्तरों में विपाटित हो जाता है। इन चार स्तरों के  $m_J$  मान इस प्रकार होंगे:

$$\begin{aligned} m_J &= J, J-1, \dots, 0 \text{ अथवा } \frac{1}{2}, \dots, -J \\ &= \frac{3}{2}, \frac{3}{2}-1, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \\ &= \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \end{aligned}$$

इसे चित्र 1.16 में निरूपित किया गया है।

इस प्रकार निचले  ${}^2S_{1/2}$  स्तर से  ${}^2P_{1/2}$  स्तर में (जो चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में एकल रेखा थी) होने वाले संक्रमण द्वारा चार रेखाएँ प्रदर्शित होंगी जो चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में संभव चार संक्रमणों के तदनुसार होंगी। दूसरे शब्दों में, हम कह सकते हैं कि चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में विद्यमान आरंभिक एकल रेखा, चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में चार रेखाओं में विपाटित हो जाती है। यहाँ अतिरिक्त वरण नियम  $\Delta m_J = 0, \pm 1$  है। उसी प्रकार चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में  ${}^2S_{1/2}$  से  ${}^2P_{3/2}$  में संक्रमण से 6 रेखाएँ प्राप्त होती हैं।

चुंबकीय आघूर्ण के कोणीय संवेग के साथ अनुपात को घूर्ण-चुंबकीय अनुपात (gyromagnetic ratio) कहते हैं।

समीकरण 1.33 में यह दिखाया जा सकता है कि  $g_e \beta_e = \gamma \hbar$

इसलिए समीकरण 1.33 को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\Delta E = \gamma \hbar m_J B_z$$

इस समीकरण में  $\Delta E$  के स्थान पर  $h\nu$  रख सकते हैं।

$$\text{अतः } h\nu = \gamma \hbar m_J B_z$$

$$= \frac{\gamma \hbar m_J B_z}{2\pi}$$

या

$$\nu = \frac{\gamma m_J B_z}{2\pi}$$

$$\text{या } 2\pi\nu = \gamma m_J B_z$$

जब दो ऊर्जा-स्तरों की भिन्नता  $m_J=1$  हो,

$$\text{तो } 2\pi\nu = \gamma B_z$$

$2\pi\nu$  पद कोणीय आवृत्ति है और इसे  $\omega$

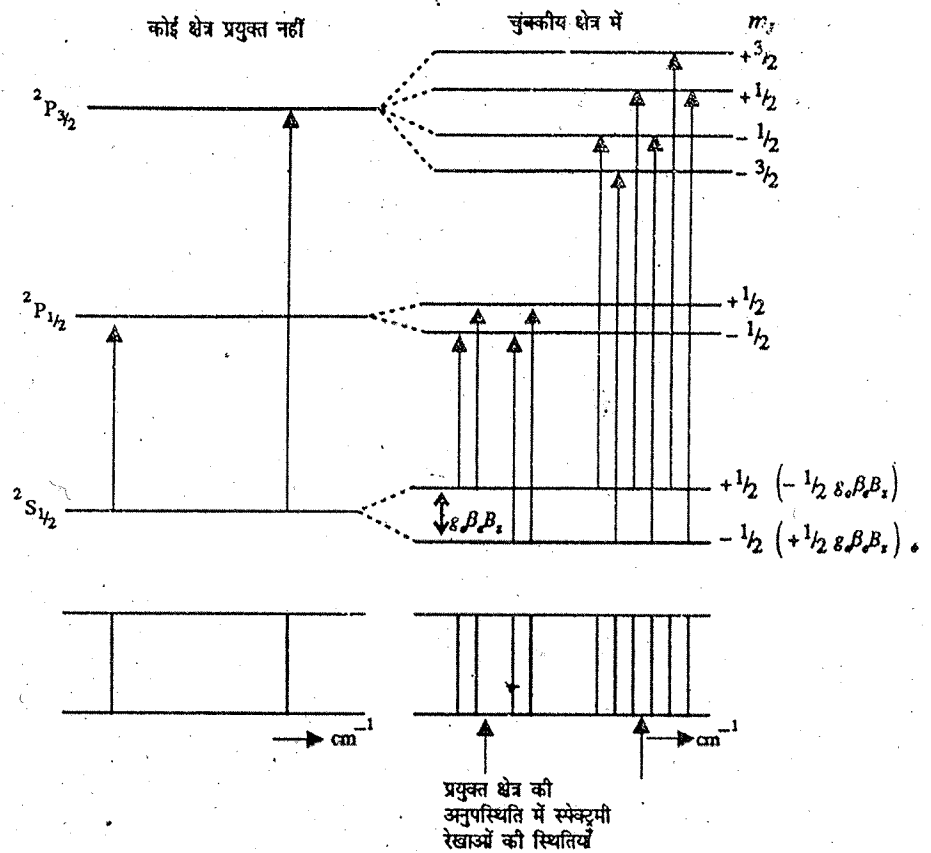
द्वारा दर्शाया जा सकता है और

रेडियन-सेकंड<sup>-1</sup> मात्रकों में व्यक्त किया

जाता है। जैसा कि आप खंड 4 की इकाई

10 के भाग 10.3 में पढ़ेंगे, कोणीय आवृत्ति

को लारमोर आवृत्ति भी कहते हैं।



चित्र 1.16: चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में विभिन्न ऊर्जा-स्तरों का विपाटन।

आइए, अब इन रेखाओं के विपाटन के परिमाण की जानकारी प्राप्त करें। यदि हम समीकरण

1.30 की सहायता से  $^2S_{1/2}$ ,  $^2P_{1/2}$  और  $^2P_{3/2}$  स्तरों के लिए  $g$  परिकलित करें तो क्रमशः  $g = 1, \frac{1}{3}$

और  $\frac{2}{3}$  प्राप्त होता है ये मान 3:1:2 के अनुपात में होते हैं। क्योंकि विपाटन  $g$  के समानुपाती होता है, अतः ये स्तर उपर्युक्त अनुपात में विपाटित हो जाते हैं। दूसरे शब्दों में, हम कह सकते हैं कि सभी स्तरों के लिए विपाटन एकसमान अथवा बराबर नहीं होता है। इसे असंगत (जटिल) जेमान प्रभाव (anomalous Zeeman effect) कहते हैं। अब आप यह जानने को उत्सुक होंगे कि सामान्य जेमान प्रभाव क्या होता है? यदि चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में स्तरों का विपाटन सर्वसम (identical) हो तो इस प्रभाव को सामान्य जेमान प्रभाव कहते हैं। उदाहरण के लिए, आइए हीलियम परमाणु में एकक अवस्थाओं को देखें। इन अवस्थाओं के लिए  $2S + 1 = 1$  है। इससे  $S = 0$  प्राप्त होता है। तब  $L = J$  होगा। इसलिए समीकरण 1.30 से,

$$\begin{aligned}
 g &= 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \\
 &= 1 + \frac{J(J+1) + 0 - L(L+1)}{2J(J+1)} \\
 &= 1 + \frac{J(J+1) - J(J+1)}{2J(J+1)} \\
 &= 1 + 0 \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

इसलिए समीकरण 1.33 से जब  $g = 1$  हो तो विपाटन केवल प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र के समानुपाती होगा और प्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र,  $B_z$ , के विशिष्ट मान के लिए उसका स्थिर मान होगा।

इस प्रकार जेमान प्रभाव अत्यंत उपयोगी सूचना प्रदान करता है जिसका उपयोग पद-प्रतीकों को व्युत्पत्ति के लिए इस प्रकार किया जा सकता है:

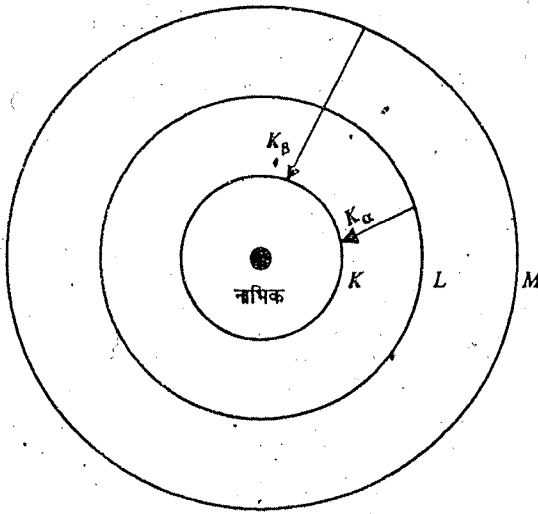
- (i) चुंबकीय क्षेत्र की उपस्थिति में प्राप्त रेखाओं की संख्या का संबंध उस विशिष्ट संक्रमण में सम्मिलित आरंभिक और अंतिम  $J$  मान से होता है।
- (ii) विपाटन से प्राप्त  $g$  मान से उस इलेक्ट्रॉन के  $L$  और  $S$  मानों की जानकारी मिलती है जिसका संक्रमण हो रहा हो।

आगामी दो भागों में आप ऐसी दो तकनीकों का अध्ययन करेंगे जो परमाणुओं के ऊर्जा स्तरों के प्रायोगिक निर्धारण में सहायक होती हैं।

### 1.11 ऐक्स-किरण प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रमिकी

जब कोई ऐक्स-किरण अथवा द्रुतगामी इलेक्ट्रॉन किसी परमाणु से टकराता है तो उसकी ऊर्जा परमाणु द्वारा अवशोषित हो जाती है। यदि परमाणु के भीतरी कोश ( $K, L, M$  आदि) से एक इलेक्ट्रॉन को बाहर निकालने के लिए यह ऊर्जा पर्याप्त हो तो यह इलेक्ट्रॉन पृथक हो जाता है और फलस्वरूप उसका स्थान रिक्त हो जाता है। इस रिक्त स्थान में बाह्य कक्षक से इलेक्ट्रॉन आता है और इस प्रक्रम में ऐक्स-किरण फोटॉन उत्सर्जित होते हैं। इस प्रकार उत्सर्जित ऐक्स-किरणें बमबारी किए गए तत्व की अभिलाक्षणिक होती हैं।

यहाँ आप जानते हैं कि कोश के अंदर अनेक ऊर्जा-स्तर होते हैं। इन्हें चित्र 1.17 में दिखाया गया है। इन स्तरों में से किसी से भी इलेक्ट्रॉन निकल सकता है (और इनके बीच भी संक्रमण हो सकते हैं) जिससे विकिरण-परास (range of radiation) प्राप्त होता है।

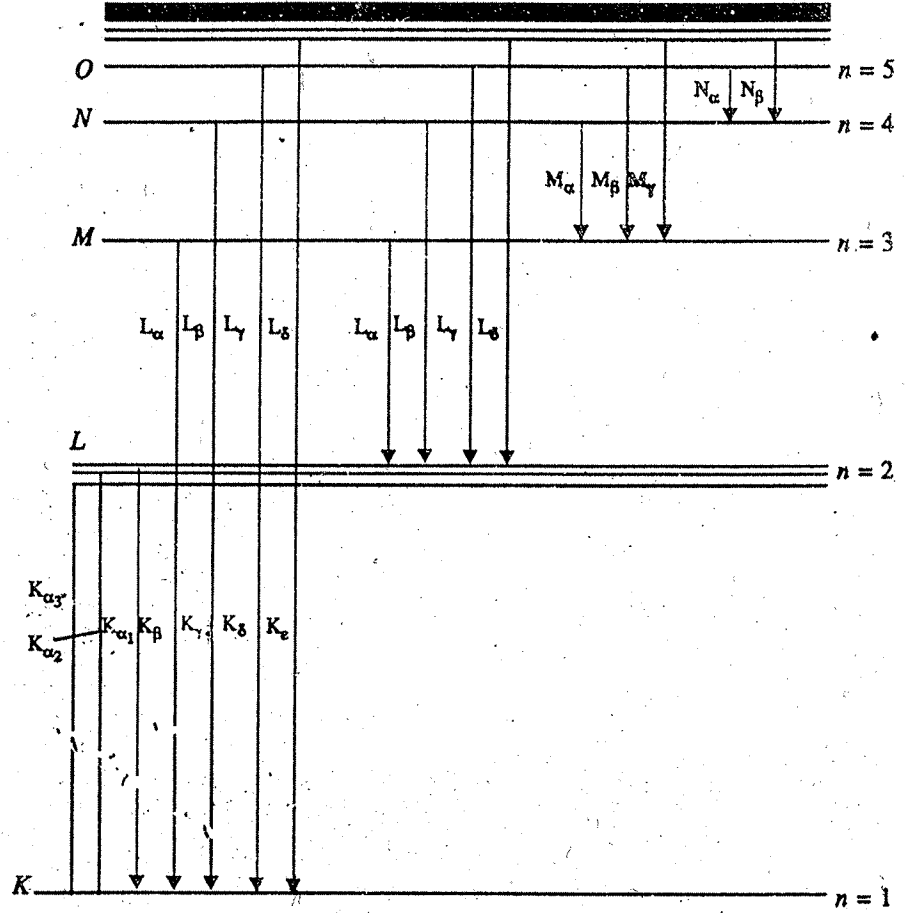


चित्र 1.17: परमाणु के विभिन्न कोश।

यदि आरंभिक उत्तेजन ऐक्स-किरणों द्वारा किया जाए तो इस परिघटना को प्रतिदीप्ति (fluorescence) कहते हैं। ऐसी स्थिति में प्राप्त स्पेक्ट्रम को ऐक्स-किरण प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रम कहते हैं। ऐसे स्पेक्ट्रम में उत्तेजित करने वाली ऐक्स-किरणों की अपेक्षा उत्सर्जित विकिरण की ऊर्जा सदैव कम होती है।

$K$  कोश सबसे भीतरी कोश होता है और इस कोश से इलेक्ट्रॉन के निष्कारण के लिए अधिकतम उर्जा की आवश्यकता होती है।

जब रिक्त स्थान को भरने के लिए इलेक्ट्रॉन का संक्रमण  $L$  से  $K$  कोश में होता है, तो स्पेक्ट्रम में प्रकट होने वाली रेखाओं को  $K_{\alpha}$  ऐक्स-किरण कहते हैं।  $L$  कोश के विभिन्न उपकोशों से आरंभ होने वाले इलेक्ट्रॉनों के तदनुसार इन्हें  $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}, \dots$  आदि में उपविभाजित किया जा सकता है। इसे चित्र 1.18 में दिखाया गया है।



चित्र 1.18: ऐक्स-किरण स्पेक्ट्रम में रेखाओं की उत्पत्ति के लिए उत्तरदायी विभिन्न संक्रमण।

उसी प्रकार जब रेखाएँ, इलेक्ट्रॉन के  $M$  से  $K$  स्तर में संक्रमण के कारण उत्पन्न होती है, तो उन्हें  $K_{\beta}$  रेखाएँ कहा जाता है।  $K_{\alpha}$  रेखाओं की भांति उन्हें भी  $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}, \dots$  आदि में उपविभाजित किया जा सकता है।

यदि कोई इलेक्ट्रॉन  $L$  कोश से निष्कासित हो और उसके रिक्त स्थान को भरने के लिए  $M$  कोश का कोई इलेक्ट्रॉन उसके स्थान पर आए तो स्पेक्ट्रम में इस उत्सर्जित ऐक्स किरण विकिरण की संगत रेखाओं को  $L$ -रेखाएँ कहेंगे।

इस प्रकार प्राप्त ऐक्स किरण उत्सर्जन स्पेक्ट्रम सभी तत्वों के लिए एकसमान होते हैं। किन्तु वे एक-दूसरे से इस बात में भिन्न होते हैं कि विभिन्न रेखाएँ विभिन्न तरंग-दैर्घ्यों पर प्रकट होती हैं जो तत्व के परमाणु क्रमांक पर निर्भर करती हैं। तरंग-दैर्घ्य और परमाणु क्रमांक के परस्पर इस संबंध को मोज़ले (Moseley) ने ज्ञात किया था जिस कारण इसे मोज़ले-नियम कहते हैं। उसे गणितीयतः इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = a(Z - \sigma)^2 \quad \dots \dots \dots (1.36)$$

इसमें  $Z$  परमाणु क्रमांक है और  $\sigma$  एक स्थिरांक है जो विचाराधीन रेखाओं की श्रेणी पर निर्भर करता है तथा  $a$  एक दूसरा स्थिरांक है।



क्योंकि एक्स-किरण प्रतिदीप्ति-स्पेक्ट्रम किसी विशिष्ट परमाणु का अभिलाक्षणिक होता है, अतः उसका उपयोग परमाणु के गुणात्मक और परिमाणात्मक अभिनिर्धारण में किया जा सकता है। परिमाणात्मक माप में रेखाओं की तीव्रता की माप की जाती है।

12 से 92 परमाणु क्रमांक वाले तत्वों का विश्लेषण वायु की उपस्थिति में किया जा सकता है। किन्तु 5 से 11 परमाणु क्रमांक वाले तत्वों के लिए प्रयोग को निर्वात में करना पड़ता है क्योंकि वायु प्रतिदीप्ति का अवशोषण कर लेती है।

तत्वों के पहचान की यह विधि अविनाशी है और इसमें प्रतिदर्श की अधिक मात्रा की आवश्यकता भी नहीं होती है। इसके अनेक अनुप्रयोग हैं जिनमें पादपों में सूक्ष्म मात्रिक (trace elements) तत्वों के निर्धारण, अयस्कों का विश्लेषण, रबर का वल्कनीकरण (रबर की उच्च कोटि सुनिश्चित करने के लिए गंधक का अभिज्ञान) से लेकर कला और पुरावशेषों के विश्लेषण तक शामिल हैं।

### 1.12 प्रकाशिक इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी

आप जानते हैं कि परमाणु में अनेक ऊर्जा स्तर होते हैं। इस भाग में आप एक ऐसी तकनीक का अध्ययन करेंगे जिसकी मदद से परमाणुओं और अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा-स्तर निर्धारित किए जा सकते हैं।

इस विधि में प्रतिदर्श का किरणन ज्ञात ऊर्जा की एकवर्णी एक्स किरणों से किया जाता है। इसके फलस्वरूप प्रतिदर्श से एक इलेक्ट्रॉन निष्कासित होता है। एक्स-किरणों की शेष अतिरिक्त ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन को गतिज ऊर्जा के रूप में प्राप्त हो जाती है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि,

$$\text{आपतित एक्स-किरण विकिरण की ऊर्जा} = \text{बंधन ऊर्जा} + \text{गतिज ऊर्जा} \quad \dots\dots\dots (1.37)$$

इसमें इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा माप ली जाती है। यदि आपतित एक्स किरणों की ऊर्जा और निष्कासित इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा ज्ञात हो, तो उपर्युक्त समीकरण द्वारा इलेक्ट्रॉन की बंधन-ऊर्जा ज्ञात की जा सकती है। प्रायोगिक रूप में निष्कासित इलेक्ट्रॉनों की संख्या उनकी गतिज ऊर्जा के अनुरूप ज्ञात की जाती है। इससे निकाय में विद्यमान सभी इलेक्ट्रॉनों की बंधन ऊर्जाओं की माप प्राप्त हो जाती है। यह सूचना किसी तत्व विशेष की अभिलाक्षणिक भी होती है। अतः इसका उपयोग तत्वों की पहचान करने के लिए किया जा सकता है।

1nm तरंग-दैर्घ्य वाली एक्स किरण की ऊर्जा  $2 \times 10^{-16} \text{J}$  होती है। इतनी ऊर्जा अनेक परमाणुओं के भीतरी कोशों से इलेक्ट्रॉनों का निष्कासन कर सकती है।

किसी इलेक्ट्रॉन की बंधन-ऊर्जा उसे परमाणु से निष्कासित करने के लिए आवश्यक ऊर्जा होती है। जैसाकि पहले बताया गया है इसे आयनन ऊर्जा भी कहते हैं।

### 1.13 स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता

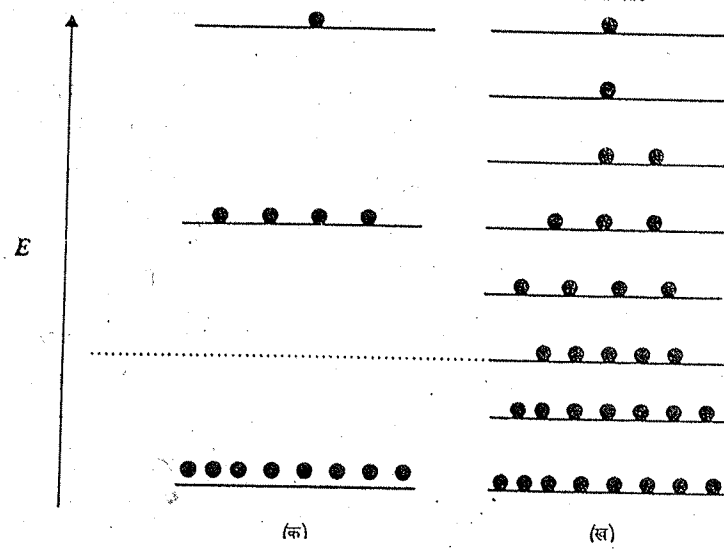
हमारी अधिकांश चर्चा अलग-अलग परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों पर आधारित थी। किन्तु यदि किसी निकाय में अनेक कण विद्यमान हों और उनके कई संभावित ऊर्जा-स्तर उपलब्ध हों, तो क्या होता है? क्या सभी कण निम्नतम ऊर्जा स्तर ग्रहण करते हैं? इस प्रश्न का उत्तर है नहीं। चित्र 1.19 में अधिक अंतराल और कम अंतराल वाले ऊर्जा-स्तरों में अणुओं या परमाणुओं का वितरण दिखाया गया है।

उच्च ऊर्जा अवस्था,  $E_j$  में परमाणुओं या अणुओं की संख्या,  $N_j$ , निम्न ऊर्जा अवस्था,  $E_i$  में परमाणुओं या अणुओं की संख्या,  $N_i$  से बोल्ट्समान वितरण द्वारा निम्न प्रकार संबंधित होती है:

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\Delta E/kT} \quad \dots\dots\dots (1.38)$$

जिसमें  $N_j$  ऊपरी ऊर्जा स्तर  $E_j$  में उपस्थित कणों की संख्या,  $N_i$  निचले ऊर्जा स्तर  $E_i$  में उपस्थित कणों की संख्या,  $\Delta E$  दो स्तरों का ऊर्जा-अंतर,  $T$  केल्विन में ताप और  $k$  बोल्ट्समान स्थिरांक है जिसका मान  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  है।

ऐक्स-किरण प्रकाश इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी के समान ही पराबैंगनी प्रकाश इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी की तकनीक भी होती है। पराबैंगनी प्रकाश इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी में पराबैंगनी विकिरण का आपतन-विकिरण के रूप में उपयोग किया जाता है। इस विकिरण की ऊर्जा एक संयोजकता इलेक्ट्रॉन के निष्कासन के लिए पर्याप्त होती है जिसकी गतिज ऊर्जा का निर्धारण उसी प्रकार किया जाता है जैसे ऐक्स-किरण प्रकाश इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी में किया गया था।



चित्र 1.19 : अणुओं या परमाणुओं का विभिन्न ऊर्जा-स्तरों में वितरण।

जैसे-जैसे ऊर्जा-स्तरों के बीच अंतर बढ़ता है, ऊपरी स्तर की समष्टि कम होती जाती है। क्योंकि स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता, स्तर में उपस्थित कणों की आरंभिक संख्या पर निर्भर करती है अतः अन्य कारक समान होने पर सर्वाधिक कणों की संख्या वाले स्तर से होने वाले संक्रमणों द्वारा सर्वाधिक तीव्र स्पेक्ट्रमी रेखा प्राप्त होगी।

### 1.14 सारांश

इस इकाई में आपने विद्युत-चुंबकीय विकिरण की प्रकृति और अभिलक्षणों के बारे में पढ़ा। इसमें विद्युत-चुंबकीय विकिरण से संबंधित अनेक प्राचलों, जैसे-आवृत्ति, तरंग-दैर्घ्य आदि को स्पष्ट किया गया और उनके पारस्परिक संबंध की चर्चा की गई। उसके बाद आपने विद्युत-चुंबकीय विकिरण के कण-स्वभाव के बारे में पढ़ा। हाइड्रोजन परमाणु के स्पेक्ट्रम का उदाहरण लेकर परमाणुओं के साथ विद्युत-चुंबकीय विकिरण की अन्योन्य क्रिया की व्याख्या की गई। हमने हाइड्रोजन परमाणु-स्पेक्ट्रम और उसकी सूक्ष्म संरचना की विस्तृत चर्चा की। इन संकल्पनाओं को हाइड्रोजन-सदृश परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों के लिए भी प्रयुक्त किया गया। उसके बाद आपने बहुइलेक्ट्रॉन निकायों के स्पेक्ट्रम का अध्ययन किया और इन निकायों के कोणीय संवेग की  $L-S$  और  $J-J$  युग्मन विधियों के बारे में भी पढ़ा। इन निकायों में पद-प्रतीकों द्वारा विभिन्न ऊर्जा अवस्थाओं की नामपद्धति की चर्चा भी की गई। बहु-इलेक्ट्रॉन निकायों के उदाहरण के रूप में हीलियम और कार्बन के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या की गई। अंत में जेमान प्रभाव के अंतर्गत परमाणु स्पेक्ट्रमों पर चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव के बारे में विचार किया गया। इसके बाद के भागों में परमाणु स्पेक्ट्रमों द्वारा तत्वों की पहचान करने के लिए प्रयुक्त प्रायोगिक तकनीकों की चर्चा की गई जिसमें ऐक्स-किरण प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रमिकी और प्रकाश-इलेक्ट्रॉन स्पेक्ट्रमिकी जैसी तकनीकें शामिल हैं। अंत में स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता का उल्लेख किया गया।

### 1.15 अंत में कुछ प्रश्न

1. हाइड्रोजन परमाणु के लिए बामर-श्रेणी की प्रथम स्पेक्ट्रमी रेखा के लिए  $\lambda$  परिकलित कीजिए।
2. निम्नलिखित तत्वों में से किन-किन के परमाणु स्तरों में एकक और त्रिक अवस्थाएँ होंगी?  
Ne, Mg, Cl, Ca, Cu, Ag, Ba
3. हाइड्रोजन परमाणु की  $D$  अवस्था के लिए पद-प्रतीक की व्युत्पत्ति कीजिए।

## 1.16 उत्तर

## बोध प्रश्न

$$1. E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{400 \text{ nm}}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{400 \times 10^{-19} \text{ m}}$$

$$= 4.966187 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 4.97 \times 10^{-19} \text{ J}$$

2. प्रति मोल ऊर्जा प्राप्त करने के लिए ऊर्जा के उपर्युक्त मान को आवोगाद्रो संख्या से गुणा करना होता है। इस प्रकार

$$\begin{aligned} E_{\text{प्रतिमोल}} &= 4.966187 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &= 299063.78114 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 299.06378114 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 2.99 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$3. \frac{m_e}{m_p} = 0.00027148$$

$$R_D = R_\infty \frac{1}{1 + 0.00027148}$$

$$= 1.09737 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \quad = 1.09707419 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 1.09707 \text{ cm}^{-1} \text{ (सार्थक अंकों में सन्निकटित)}$$

$$\bar{\nu}_{\text{बामर}} = R_D \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{36} R_D = 15237 \text{ cm}^{-1}$$

$$4. \Delta \bar{\nu} = 17.19 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E = hc \bar{\nu}$$

$$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \times 17.19 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 4.4 \times 10^{-24} \text{ J}$$

5. क्योंकि यह पाऊली अपवर्जन सिद्धांत के विरुद्ध है। यदि  $S=1$  हो तो  $m_{s_1}$  और  $m_{s_2} + \frac{1}{2}$  के बराबर होना चाहिए।

## अंत में कुछ प्रश्न

$$1. \bar{\nu}_{\text{बामर}} = R_H \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = R_H \left( \frac{9-4}{36} \right) = \frac{5}{36} R_H \text{ cm}^{-1}$$

$$= \frac{5}{36} \times 1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$= 15233 \text{ cm}^{-1}$$

2. Mg, Ca, Ba

3.  $D$  अवस्था के लिए,  $l=2$  और  $s = \frac{1}{2}$ 

$$\text{अतः } j = l + s = 2 + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

$$\text{और } j = l - s = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$\text{इस प्रकार } 2S + 1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$$

इसके पद-प्रतीक  ${}^2D_{\frac{5}{2}}$  और  ${}^2D_{\frac{3}{2}}$  प्राप्त होंगे।

रूपरेखा

- 2.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 2.2 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (वी.एस.इ.पी.आर.) सिद्धांत
- 2.3 सममिति अवयव और सममिति संक्रियाएँ
- 2.4 सममिति-अक्ष के चारों ओर घूर्णन
- 2.5 सममिति-तल में परावर्तन
- 2.6 व्यामिश्र घूर्णन अक्ष के चारों ओर व्यामिश्र घूर्णन
- 2.7 सममिति केन्द्र से प्रतिलोमन
- 2.8 तत्समक
- 2.9 अणुओं के बिन्दु समूह
- 2.10 अणु-सममिति के कुछ युगपत्  
द्विध्रुव आघूर्ण और अणु-सममिति  
सममिति और ध्रुवण-घूर्णकता  
स्पेक्ट्रम और अणु-सममिति
- 2.11 सारांश
- 2.12 अंत में कुछ प्रश्न
- 2.13 उत्तर
- 2.14 परिशिष्ट

2.1 प्रस्तावना

भिन्न संरचना वाले अणु भिन्न अभिक्रिया-पैटर्न और अणु-स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करते हैं। प्रश्न यह है कि क्या कोई ऐसी निधि है जिसके द्वारा संरचना, स्पेक्ट्रम और अभिक्रियाशीलता के बीच संबंध स्थापित किया जा सके। ऐसे संबंध से ज्ञात पदार्थों के स्वभाव को समझने और नए पदार्थों के गुणधर्मों की प्रागुक्ति करने में सहायता मिल सकती है। इस इकाई में हम अणुओं के सममिति (symmetry) संबंधी पहलुओं पर विचार करेंगे और बताएंगे कि सममिति द्वारा संरचना (अथवा आकार) और स्पेक्ट्रम (अथवा अनेक भौतिक गुणधर्मों) के बीच संबंध किस प्रकार स्थापित किया जा सकता है।

CHE-01 (परमाणु और अणु) पाठ्यक्रम की इकाई 3 में हमने चर्चा की थी कि,

- अणुओं (और आयनों) की लूइस संरचनाएँ कैसे लिखी जाती हैं, तथा
  - संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत के आधार पर उनके आकारों के बारे में प्रागुक्ति कैसे की जाती है।
- उसी को जारी रखते हुए हम इस इकाई में अणु के आकार और सममिति के बीच संबंध स्थापित करेंगे। हम दिखाएंगे कि सममिति पर आधारित बिन्दु-समूहों (point-groups) के रूप में अणुओं का वर्गीकरण कैसे किया जाता है। द्विध्रुव-आघूर्ण (dipole moment), ध्रुवण-घूर्णकता (optical activity) और स्पेक्ट्रम जैसे भौतिक गुणधर्मों को समझने में बिन्दु समूह वर्गीकरण की उपयोगिता का वर्णन करेंगे। सममिति के कुछ पहलुओं का उल्लेख इस इकाई के परिशिष्ट (Appendix) में समूह-सिद्धांत (group theory) के अंतर्गत किया गया है। अणुओं के रसायन को समझने में समूह-सिद्धांत के उपयोगों के बारे में भी बताया जाएगा। इस इकाई में अणु सममिति और समूह-सिद्धांत का गुणात्मक विवेचन किया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप:

- सममिति अवयवों (symmetry elements) और सममिति संक्रियाओं (symmetry operations) की परिभाषा दे सकेंगे,
- सरल अणुओं में सममिति अवयवों को सूचीबद्ध कर सकेंगे,

● समाप्ति अवयवों का सूचा से अणु के बिन्दु-समूह का आमानधारण कर सकेंगे, और

## 2.2 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (वी. एस. इ. पी. आर.) सिद्धांत

संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत को संक्षेप में दोहराना उचित होगा जिसकी चर्चा CHE-01 पाठ्यक्रम की इकाई 3 में की गई है। वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धांत द्वारा केन्द्रीय परमाणुओं के चारों ओर सहभाजित और एंकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या के आधार पर अणुओं के आकार और आबन्धकोण की व्याख्या की जा सकती है।

सारणी 2.1 में वी. एस. इ. पी. आर. सिद्धांत के अनुसार विभिन्न अणुओं और आयनों के आकार दिए गए हैं।

सारणी 2.1 : केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में इलेक्ट्रॉन-युग्मों की संख्या और अणु अथवा आयन का आकार

इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या				
कुल	आबंध युग्म	एकाकी युग्म	आकार	उदाहरण
2	2	0	रैखिक	HgCl <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub>
3	3	0	त्रिकोणी समतलीय	BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
3	2	1	कोणीय	SnCl <sub>2</sub> (gas), NO <sub>2</sub> , ClNO
4	4	0	चतुष्फलकीय	CH <sub>4</sub> , BF <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
4	3	1	त्रिसमनताक्ष पिरामिडी	NH <sub>3</sub> , PF <sub>3</sub>
4	2	2	कोणीय	H <sub>2</sub> O, ICl <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
5	5	0	त्रिसमनताक्ष द्विपिरामिडी	PCl <sub>3</sub> (gas), SnCl <sub>5</sub> <sup>-</sup>
5	4	1	ठैकुली आकार	TlCl <sub>4</sub> , IF <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SF <sub>4</sub>
5	3	2	T-आकार	ClF <sub>3</sub> , BrF <sub>3</sub>
5	2	3	रैखिक	XeF <sub>2</sub> , ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
6	6	0	अष्टफलकीय	SF <sub>6</sub> , PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
6	5	1	वर्ग पिरामिडी	IF <sub>5</sub> , SbF <sub>5</sub> <sup>2-</sup>
6	4	2	वर्ग समतली	BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>4</sub>

बोध प्रश्न 1

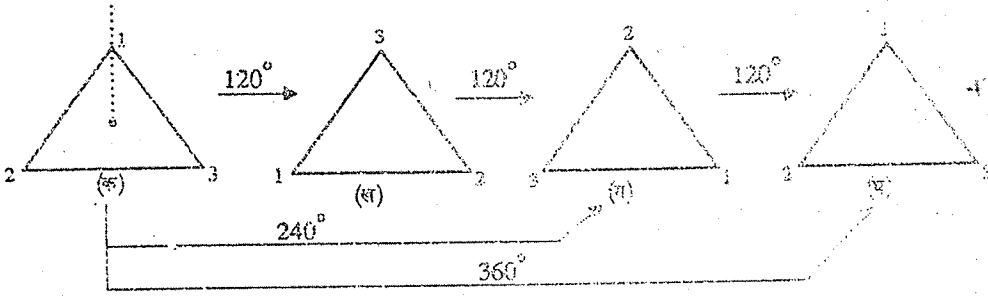
वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धांत द्वारा PCl<sub>3</sub> के आकार की प्रागुक्ति कीजिए। उसकी संरचना भी आरेखित कीजिए।

## 2.3 सममिति अवयव और सममिति संक्रियाएं

पिछले भाग में हमने पढ़ा कि आकार के अनुसार अणुओं का वर्गीकरण कैसे किया जाता है। अच्छा यह होगा

कि अणुओं का वर्गीकरण उनकी सममिति पर आधारित है। उससे हम, द्विध्रुव आघूर्ण, बुलण, घूर्णकता, स्पेक्ट्री अभिलक्षण आदि आणविक गुणधर्मों को समझने में सहायता मिलेगी। अणुओं को सममिति के आधार पर वर्गीकृत करने से पहले आइए, सममिति अवयवों और सममिति संक्रियाओं का अर्थ समझ लें।

किसी वस्तु की सममिति-संक्रिया उस गति को कहते हैं, जिसके बाद भी वह वस्तु पूर्ववत् दिखाई दे। सममिति-संक्रिया के फलस्वरूप अणु तुल्य (equivalent) अथवा सर्वसम विन्यास (identical configuration) प्राप्त कर लेता है। तुल्य और सर्वसम विन्यास को समझने के लिए समबाहु त्रिभुज के आकार का गत्ता लें (चित्र 2.1 क)। त्रिभुज के शीर्षों पर 1, 2 और 3 अंकित कर दें। त्रिभुजाकार गत्ते के वामावर्त दिशा में  $120^\circ$  ( $2\pi/3$ ) और  $240^\circ$  ( $4\pi/3$ ) घूर्णन (rotation) से तुल्य विन्यास प्राप्त होते हैं। अर्थात् प्रत्येक विन्यास, मूल विन्यास से अविभेद्य होता है (चित्र 2.1 ख और 2.1 ग)। जबकि  $360^\circ$  ( $2\pi$ ) घूर्णन से सर्वसम विन्यास प्राप्त होता है (चित्र 2.1 घ)। तुल्य विन्यास में त्रिविम में परमाणुओं की स्थितियाँ उसी सदृश रहती हैं, जैसी मूल विन्यास में थीं अर्थात् जैसी सममिति संक्रिया प्रयुक्त करने से पहले थीं उनसे मिलती-जुलती हैं। सर्वसम विन्यास में परमाणुओं की स्थितियाँ ठीक वही होती हैं, जो सममिति संक्रिया प्रयुक्त करने से पहले थीं (चित्र 2.1 क और 2.1 घ की तुलना कीजिए)।



चित्र 2.1 : (क) घूर्णन से पहले विन्यास। बिन्दुंकित रेखा अणु-समभल को लंब दिशा में घूर्णन अक्ष को निदर्शित करती है।

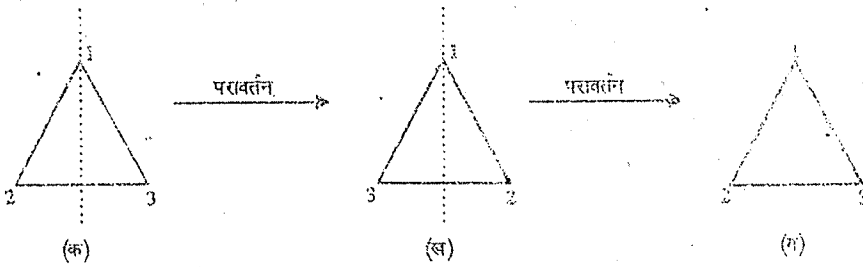
(ख) और (ग) तुल्य विन्यास (जो वामावर्त दिशा में  $120^\circ$  ( $2\pi/3$ ) और  $240^\circ$  ( $4\pi/3$ ) घूर्णन के बाद प्राप्त होता है)।

(घ) सर्वसम विन्यास (जो  $360^\circ$  ( $2\pi$ ) घूर्णन के बाद प्राप्त होता है)।

एक जल दो बार और तीन बार होने वाले  $120^\circ$  घूर्णन को क्रमशः  $C_3^1$ ,  $C_3^2$ ,  $C_3^3$  से व्यक्त किया जाता है।

$C_3$ , त्रिभुज घूर्णन अक्ष को भी व्यक्त करता है। आगामी पाठ में इसका विस्तृत अध्ययन किया जाएगा।

उसी प्रकार समबाहु त्रिभुज के आकार वाले अणु से गुजरते हुए समतल पर एक बार परावर्तन (reflection) से तुल्य विन्यास प्राप्त होता है। उदाहरणार्थ, माना समबाहु त्रिभुज (equilateral triangle) के आकार वाले गत्ते के शीर्ष 1 से एक लंब समतल गुजरता है। इस लंब समतल को चित्र 2.2 क और ख में बिन्दुंकित रेखा के रूप में दिखाया गया है। इस समतल पर एक बार होने वाला परावर्तन से (चित्र 2.2 ख) तुल्य विन्यास प्राप्त होता है। दूसरे बार होने वाला परावर्तन से सर्वसम विन्यास प्राप्त होता है (चित्र 2.2 ग)।



चित्र 2.2 : (क) परावर्तन से पहले का विन्यास

(ख) लंब समतल में परावर्तन से प्राप्त तुल्य विन्यास (जिसमें लंब समतल को शीर्ष 1 से गुजरते हुए बिन्दुंकित रेखा के रूप में दिखाया गया है)।

(ग) उसी समतल में दूसरे परावर्तन से प्राप्त सर्वसम विन्यास।

अभी हमने अक्ष के चारों ओर घूर्णन और समतल के पार परावर्तन, इन दो संक्रियाओं का अध्ययन किया। ये पांच सममिति संक्रियाओं में से दो हैं। सभी पांच सममिति संक्रियाओं को सारणी 2.2 में सूचीबद्ध किया गया है। प्रत्येक सममिति संक्रिया के संगत एक सममिति अवयव होता है। सममिति अवयव कोई रेखा अथवा

गुणधर्म होता है, जो सममिति संक्रिया उत्पन्न करता है। सारणी 2.2 में विभिन्न सममिति अवयवों और सममिति संक्रियाओं की सूची दी गई है।

सारणी 2.2 : सममिति अवयवों और सममिति संक्रियाओं की सूची

सममिति अवयवों और सममिति संक्रियाओं के प्रत्येक युग्म के लिए समान प्रतीकों का उपयोग किया जाएगा। इन संकेतों को सारणी 2.2 में "सममिति अवयव" स्तंभ के अंतर्गत छोटकों में दिखाया गया है।

सममिति अवयव कोई रेखा, समतल अथवा बिन्दु होता है जबकि सममिति संक्रिया, वस्तु का तुल्य विन्यास प्राप्त करने के लिए की गई क्रिया होती है।

क्रिस्टल सममिति में स्थानांतरण सममिति भी शामिल होती है जबकि अणु-सममिति में वह शामिल नहीं होती है।

क्रमांक	सममिति अवयव	सममिति संक्रिया
1.	सममिति का $n$ गुना अक्ष अथवा सममिति का उचित अक्ष ( $C_n$ )	$360^\circ/n$ अथवा $2\pi/n$ कोण द्वारा अक्ष के चारों ओर एक बार अथवा अनेक बार घूर्णन; $n$ पूर्णांक होना चाहिए।
2.	सममिति तल ( $\sigma$ )	समतल पर परावर्तन
3.	व्यामिश्र घूर्णन का अक्ष अथवा एकांतर सममिति अक्ष अथवा घूर्णी परावर्तन अक्ष ( $S_n$ )	$360^\circ/n$ अथवा $2\pi/n$ कोण द्वारा अक्ष के चारों ओर घूर्णन और उसके बाद घूर्णन अक्ष के लंब समतल पर परावर्तन
4.	सममिति केन्द्र ( $i$ )	सममिति केन्द्र से सभी परमाणुओं का प्रतिलोमन
5.	तत्समक अवयव ( $E$ )	वस्तु का कुछ न करना (तत्समक संक्रिया)

अणु में कम से कम एक बिन्दु सभी सममिति संक्रियाओं से अप्रभावित रहना चाहिए। साथ ही अणु के लिए सभी संभावित सममिति अभिक्रियाओं को इस बिन्दु पर प्रतिच्छेद करना चाहिए। इस प्रकार सममिति संक्रिया से किसी अणु की आकाश में स्थानांतरण-गति नहीं होनी चाहिए। अणु-सममिति और क्रिस्टल सममिति में यही मुख्य अंतर है।

इस पहलू को भाग 2.9 में और अधिक स्पष्ट किया जाएगा, जहाँ हम अणु बिन्दु समूहों (molecular point groups) और क्रिस्टलीय त्रिविम समूहों (crystallographic space groups) में अंतर बताएँगे। अगले भाग में हम सममिति संक्रियाओं और अवयवों की विस्तार से चर्चा करेंगे।

### बोध प्रश्न 2

एक वर्ग खींचिए और उसके चार किनारों को 1, 2, 3, 4 अंकित कर दीजिए। आरेख द्वारा वर्ग पृष्ठ के लंब पर स्थित अक्ष पर क्रमशः चार बार  $90^\circ$  घूर्णन के कारण उत्पन्न होने वाले तुल्य विन्यास और सर्वसम विन्यास को निदर्शित कीजिए।

## 2.4 सममिति अक्ष के चारों ओर घूर्णन

$n$ -गुना सममिति-अक्ष (अथवा उचित सममिति-अक्ष) ( $n$ -fold axis of symmetry or the proper axis of symmetry) एक रेखा होती है, जिसके चारों ओर अणु के  $360^\circ/n$  अथवा  $2\pi/n$  या  $\alpha$  घूर्णन से तुल्य विन्यास प्राप्त करते हैं।  $n$ -गुना सममिति-अक्ष का प्रतीक  $C_n$  है।  $C_n$  में पादाक्षर  $n$  अक्ष की कोटि कहलाती है जिसे 2.1 समीकरण द्वारा निर्धारित किया जा सकता है।

$$\text{अक्ष की कोटि} = \frac{360^\circ}{\text{तुल्य विन्यास प्राप्त करने के लिए न्यूनतम घूर्णन कोण } (\alpha)} \quad \dots (2.1)$$

जल अणु में  $180^\circ = 360^\circ/2$  घूर्णन द्वारा तुल्य विन्यास प्राप्त होता है।



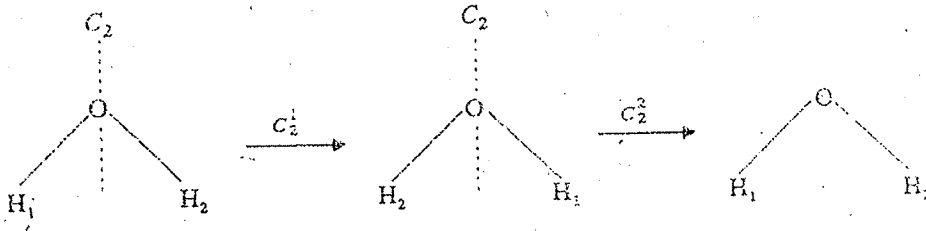
इसलिए,  $n = \frac{360}{180} = 2$

अर्थात्  $H_2O$  अणु का द्विगुण घूर्णन-अक्ष ( $C_2$  अक्ष) होता है।  $H_2O$  का  $C_2$  अक्ष को चित्र 2.3 में दिखाया गया है। साथ ही उसमें  $C_2$  अक्ष द्वारा एक बार घूर्णन ( $C_2^1$ ) और दो बार घूर्णन  $C_2^2$  भी दिखाया गया है।  $C_2^1$  एक बार  $180^\circ$  घूर्णन और  $C_2^2$  दो बार  $180^\circ$  घूर्णन को व्यक्त करता है। जल का द्विगुण-अक्ष उसी समतल में होता है, जिसमें ऑक्सीजन और हाइड्रोजन परमाणु होते हैं।

उल्लेखनीय है कि

$$\alpha = \frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n}$$

पदांक 1 अथवा 2 का उपयोग हाइड्रोजन परमाणुओं के विनियम के लिए किया जाता है।



चित्र 2.3 : जल-अणु में द्विगुण अक्ष ( $C_2$ ) : एक  $C_2$  घूर्णन ( $C_2^1$ ) के प्रभाव को एक  $H_1$  और  $H_2$  परमाणुओं द्वारा दिखाया गया है।  $C_2$  के दो बार अनुप्रयोग से अणु का सर्वसम विन्यास प्राप्त हो जाता है, जिसे बाईं ओर  $H_1$  से और दाईं ओर  $H_2$  से दिखाया गया है।

$C_2$  घूर्णन के लिए

$$\alpha = \frac{2\pi}{2} = 180^\circ$$

साधारणतया  $n$ -गुना सममिति-अक्ष  $C_n$  से  $C_n^1, C_n^2, \dots, C_n^n$  संक्रियाएं प्राप्त होती हैं, और

$$C_n^n = E \quad \dots(2.2)$$

जिसमें  $E$  तत्समक संक्रिया (identity operation) को निर्दिष्ट करता है। तत्समक संक्रिया के बाद अणु सर्वसम विन्यास पुनः प्राप्त कर लेता है।  $360^\circ(C_n^n)$  घूर्णन, तत्समक संक्रिया का उदाहरण है। ध्यान रहे कि  $C_n^n$  का अर्थ है कि  $C_n$  अक्ष के चारों ओर  $n$  बार घूर्णन। शीघ्र ही हम तत्समक संक्रिया करने की अन्य विधियों के बारे में भी पढ़ेंगे।

उल्लेखनीय है कि समीकरण 2.2 के अनुसार,  $H_2O$  अणु को  $C_2$  अक्ष पर दो बार घूर्णन से सर्वसम विन्यास प्राप्त होते हैं।

अर्थात्

$$C_2^1 C_2^1 = C_2^2 = E$$

$NH_3$  में  $C_3$  अक्ष की उपस्थिति इस तथ्य के आधार पर समझी जा सकती है कि इस अक्ष पर  $120^\circ$  द्वारा घूर्णन से तुल्य विन्यास प्राप्त होता है। समीकरण 2.1 के उपयोग से

$\frac{2\pi}{n}$  ( $=\alpha$ ) द्वारा घूर्णन को  $C(\alpha)$  के रूप में निर्दिष्ट किया जाता है

$$n = \frac{360^\circ}{120^\circ} = 3$$

$NH_3$  का  $C_3$  अक्ष चित्र 2.4 में दिखाया गया है।  $120^\circ, 240^\circ$  और  $360^\circ$  द्वारा घूर्णन को क्रमशः  $C_3^1, C_3^2, C_3^3$  प्रतीकों द्वारा व्यक्त किया जाता है।  $C_3^1$  और  $C_3^2$  संक्रियाओं के कारण तुल्य संक्रियाएं होती हैं, जबकि  $C_3^3$  संक्रिया के कारण सर्वसम विन्यास होते हैं। तीन H परमाणुओं की स्थितियों को मिलाने से बने समबाहु त्रिभुज का उपयोग तीन बार  $120^\circ$  द्वारा क्रमिक घूर्णनों को निरूपित करने के लिए होता है। इसके लिए चित्र 2.1 क-घ का उपयोग करें। चित्र 2.1 ख, ग और घ क्रमशः  $C_3^1, C_3^2, C_3^3$  के परिणाम हैं। हाशिए में दिए गए चित्रों द्वारा आप इन प्रक्रियाओं को समझ सकते हैं।

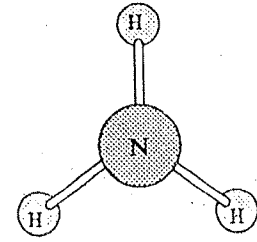
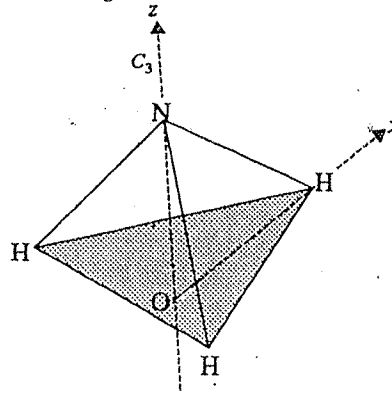
दूसरे शब्दों में, त्रिगुण सममिति-अक्ष से  $C_3^1, C_3^2, C_3^3$  तीन संक्रियाएं उत्पन्न होती हैं। साथ ही,

$$C_3^1 C_3^1 = C_3^2 \quad \dots(2.3)$$

अर्थात्  $240^\circ$  द्वारा घूर्णन, दो बार  $120^\circ$  द्वारा घूर्णन के तुल्य होता है

NH<sub>3</sub> और BF<sub>3</sub> में  $C_3^1$ ,  $C_3^2$  और  $C_3^3$  घूर्णनों की व्याख्या नीचे दिए गए चित्रों द्वारा की जा सकती है। जहाँ तक NH<sub>3</sub> अणु का संबंध है, यह समझ लेना चाहिए कि समबाहु त्रिभुज के तीन शीर्ष, NH<sub>3</sub> के तीन हाइड्रोजन परमाणुओं को निरूपित करते हैं, जबकि नाइट्रोजन परमाणु, समबाहु त्रिभुज के समतल के ऊपर होता है ताकि अणु का त्रिसमनताक्ष पिरामिडी आकार हो। BF<sub>3</sub> में समबाहु त्रिभुज के तीन शीर्ष, तीन फ्लूओरीन परमाणुओं को निरूपित करते हैं और बोरोन परमाणु भी, BF<sub>3</sub> अणु के त्रिकोणीय समतलीय आकार के अनुसार इस त्रिभुज के समतल में होता है।

अर्थात् 120° द्वारा घूर्णन के बाद 240° द्वारा घूर्णन, तीन बार 120° द्वारा घूर्णन ( $C_3^3$ ) अथवा 360° द्वारा घूर्णन के तुल्य होता है।  $C_3^3$  तत्समक संक्रिया, E, के तुल्य होती है।

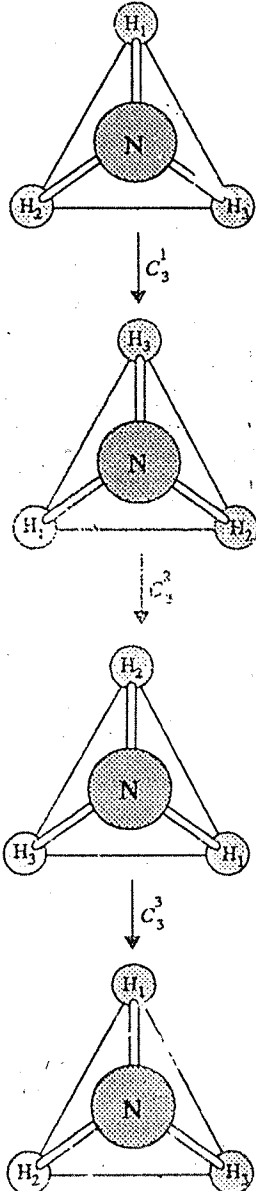


(क)

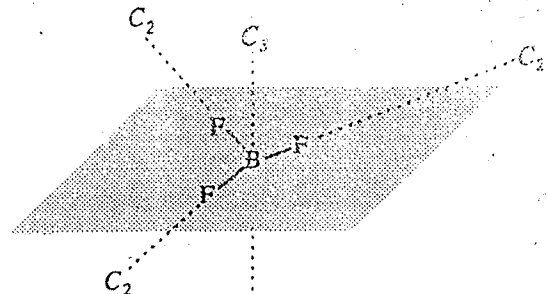
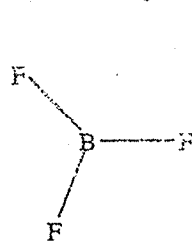
(ख)

चित्र 2.4 : (क) NH<sub>3</sub> अणु का आकार त्रिसमनताक्षी पिरामिडी होता है। O बिन्दु, xy समतल और z अक्ष में स्थित है। xy समतल को छायायम क्षेत्र के रूप में दिखाया गया है। z अक्ष नाइट्रोजन परमाणु से गुजरने वाला  $C_3$  अक्ष है। तीन हाइड्रोजन परमाणु, xy समतल में समबाहु त्रिभुज बनाते हैं।

(ख) NH<sub>3</sub> अणु का ऊपरी दृश्य इसका उपयोग  $C_3^1$ ,  $C_3^2$  और  $C_3^3$  संक्रियाओं को दिखाने के लिए हाशिए में दिए गए चित्रों के आरेखन के लिए किया जाता है।



त्रिसमनताक्ष (trigonal) पिरामिडी अणु, NH<sub>3</sub> और समतलीय अणु, BF<sub>3</sub> में भिन्नता का कारण यह है कि इन दो अणुओं में सममिति-अक्षों की संख्या भिन्न होती है। उदाहरण के लिए NH<sub>3</sub> में केवल त्रिगुण सममिति-अक्ष होता है, किन्तु BF<sub>3</sub> में एक त्रिगुण सममिति-अक्ष जो अणु के समतल पर लंब होता है और B परमाणु से गुजरता है और तीन द्विगुण सममिति-अक्ष होते हैं। BF<sub>3</sub> में प्रत्येक  $C_2$  अक्ष एक B-F आबंध के अनुदिश होता है (चित्र 2.5 क-ख)। इस प्रकार BF<sub>3</sub> में तीन  $C_2$  अक्ष,  $C_3$  अक्ष पर लंब होते हैं।



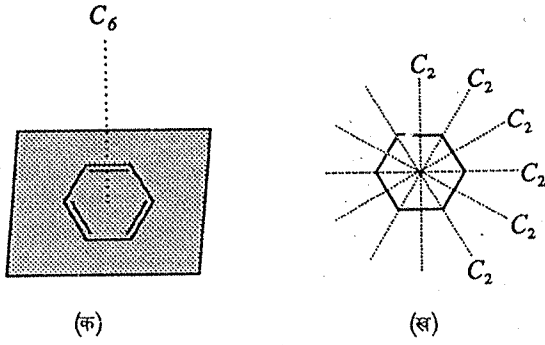
(क)

(ख)

चित्र 2.5: (क) BF<sub>3</sub> अणु का आकार-त्रिभुजाकार समतली

(ख) BF<sub>3</sub> में त्रिगुण सममिति-अक्ष; यह अणु समतल पर लंब होता है। अणु-समतल छायादार क्षेत्र द्वारा दिखाया गया है। प्रत्येक BNF आबंध, द्विगुण सममिति-अक्ष भी होता है। सभी तीन  $C_2$  अक्ष अणु-समतल में होते हैं।

आइए, बेन्ज़ीन अणु पर विचार करें। बेन्ज़ीन में एक  $C_6$  अक्ष (अणु समतल पर लंब) और छः  $C_2$  अक्ष होते हैं। तीन  $C_2$  अक्ष, षड्भुज की सम्मुख और समांतर भुजाओं के मध्य बिन्दुओं से अर्थात् C-C आबंधों के बीच से गुजरते हैं जबकि अन्य तीन षड्भुज के सम्मुख कोनों से (अर्थात् C-H आबंधों के अनुदिश) गुजरते हैं। इसलिए बेन्ज़ीन में छः  $C_2$  अक्ष,  $C_6$  अक्षों पर लंब होते हैं। यदि किसी अणु में भिन्न कोटियों के अनेक  $C_n$  अक्ष हों, तो उच्चतम कोटि वाले अक्ष को मुख्य अक्ष कहते हैं। इस प्रकार BF<sub>3</sub> में  $C_3$  अक्ष मुख्य अक्ष है। बेन्ज़ीन में मुख्य अक्ष  $C_6$  अक्ष है।



चित्र 2.6 : (क) बेंज़ीन में  $C_6$ । यह अणु-समतल पर लंब होता है (जिसे छायादार क्षेत्र के रूप में दिखाया गया है)।

(ख) सम्मुख C-H आबंधों के अनुदिश तीन  $C_2$  अक्ष और समांतर C-C आबंधों के बीच में तीन  $C_2$  अक्ष।

$H_2$ , HCl,  $CO_2$ , COS आदि रैखिक अणुओं में उनके अणु-अक्षों के अनुदिश  $C_\infty$  अक्ष होते हैं, क्योंकि अल्प कोण द्वारा घूर्णन से भी तुल्य विन्यास प्राप्त होता है। दूसरे शब्दों में रैखिक अणुओं में तुल्य विन्यास प्राप्त करने के लिए घूर्णन-कोण-अत्यणु छोटा होता है (अर्थात्  $\alpha \rightarrow 0$ ) जिस कारण समीकरण 2.1 का अनुप्रयोग करने पर  $n = \infty$  प्राप्त होता है।

उपर्युक्त अध्ययन के बाद निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर दीजिए:

### बोध प्रश्न 3

बोध प्रश्न 1 में आपने  $PCl_3$  के आकार के बारे में प्रागुक्ति की है।  $PCl_3$  में सममिति-अक्ष का नाम बताइए।

### बोध प्रश्न 4

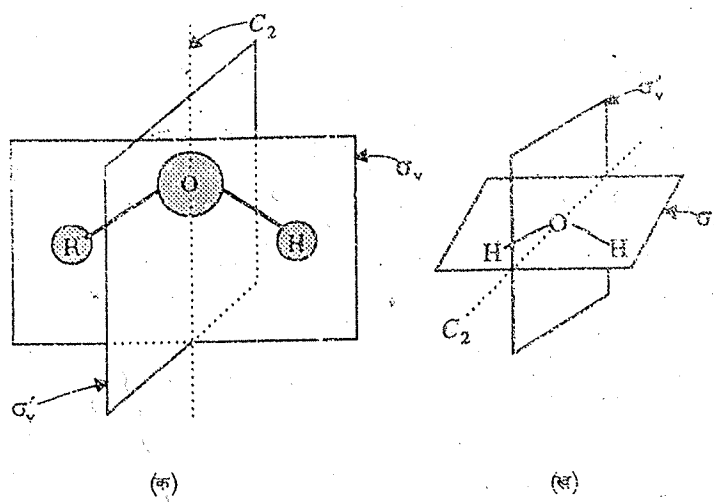
$C_6$  अक्ष में से होने वाले छः क्रमिक घूर्णनों की संक्रियाओं के प्रतीक बताइए।

क्योंकि  $p = 2\pi/\alpha$ , अतः जैसे-जैसे  $\alpha$  शून्य की ओर प्रवृत्त होता है  $p$  अनन्त की ओर प्रवृत्त होता है। यह भी उल्लेखनीय है कि  $\alpha$  सतत कोण बर है।

## 2.5 सममिति तल में परावर्तन

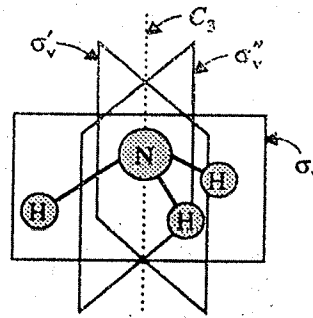
कोई समतल विचार-धीन वस्तु को इस प्रकार द्विभाजित करता है कि समतल के एक ओर का वस्तु का अर्धभाग दूसरी ओर के अर्धभाग का दर्पण प्रतिबिम्ब होता है। यदि समतल में मुख्य अक्ष हो, तो उसे ऊर्ध्वाधर समतल (vertical plane) कहते हैं जिसे  $\sigma_v$  से निर्दिष्ट किया जाता है।  $H_2O$  में दो ऊर्ध्वाधर सममिति-तल होते हैं  $\sigma_v$  और  $\sigma'_v$  चित्र 2.7 क और ख जबकि  $NH_3$  के तीन ऊर्ध्वाधर सममिति-तल होते हैं ( $\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$  चित्र 2.8)।

ऊर्ध्वाधर तल मुख्य अक्ष से गुजरता है। इसलिए  $H_2O$  में  $\sigma_v$  और  $\sigma'_v$  ऊर्ध्वाधर तल हैं।



चित्र 2.7 : (क) जल में दो ऊर्ध्वाधर सममिति-तल  $\sigma_v$  और  $C_2$

(ख) दो तलों को अलग-अलग प्रकार से निर्देशित किया गया है ताकि दो समतलों को देखना आसान हो।



क्षैतिज तल  $\sigma_h$  मुख्य अक्ष पर लंब होता है।

चित्र 2.8 :  $NH_3$  में तीन ऊर्ध्वाधर सममिति तल  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$  और  $\sigma_v''$ । प्रत्येक ऊर्ध्वाधर सममिति-तल में एक N-H आबंध भी घिरा है।

यदि सममिति-तल, मुख्य अक्ष पर लंब हो, तो वह क्षैतिज तल (horizontal plane) कहलाता है और  $\sigma_h$  द्वारा व्यक्त किया जाता है। उदाहरण के लिए बेंज़ीन के जिस तल में सभी छः कार्बन और छः हाइड्रोजन परमाणु होते हैं, वह क्षैतिज तल होता है क्योंकि वह मुख्य अक्ष  $C_6$  पर लंब होता है।

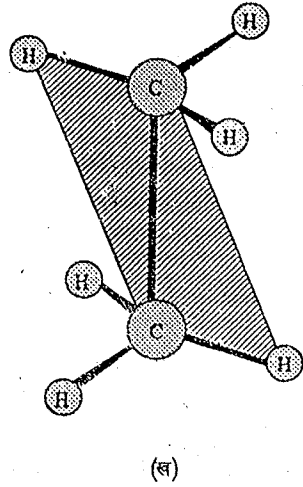
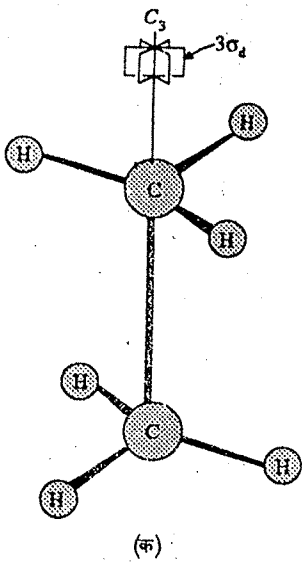
आइए,  $NH_3$  और  $BF_3$  अणुओं की फिर से जांच करें। उनके आकार भिन्न होते हैं जो इस तथ्य द्वारा निर्देशित होता है कि उनके भिन्न प्रकार के सममिति तल हैं। इस प्रकार इन दोनों अणुओं में तीन-तीन ऊर्ध्वाधर सममिति-तल होते हैं। इसके अलावा समतलीय अणु,  $BF_3$ , में एक क्षैतिज सममिति-तल भी होता है जो  $NH_3$  में नहीं होता है क्योंकि वह पिरामिडी होता है।

हम एक अन्य प्रकार के सममिति-तल की जांच भी करेंगे जिसे द्वितली-तल (dihedral) कहते हैं और जिसे  $\sigma_d$  द्वारा व्यक्त किया जाता है। द्वितली-तल को

(क) ऊर्ध्वाधर होना चाहिए (अर्थात् उसमें मुख्य अक्ष होना चाहिए) और

(ख) दो  $C_2$  अक्षों के बीच के कोण को समद्विभाजित करना चाहिए। ये  $C_2$  अक्ष स्वयं मुख्य अक्ष पर लंब होते हैं।

उदाहरण के लिए एथेन के अंतरित रूप में (चित्र 2.9 क) तीन द्वितली तल हैं। प्रत्येक द्वितली तल में  $C_3$  अक्ष होता है जो मुख्य अक्ष होता है और दो परस्पर लंब  $C_2$  अक्षों को समद्विभाजित करता है। तीन द्वितली तलों में से एक को चित्र 2.9 ख में दिखाया गया है।



चित्र 2.9: (क) एथेन के अंतरित संरूपण। इसमें तीन  $\sigma_v$  तल हैं। प्रत्येक  $\sigma_v$  तल में एक C-C आबंध और एक C-H आबंध युग्म होता है।

(ख) एक द्वितली तल जिसे छायायमय भाग के रूप में दिखाया गया है।

किसी तल के आर-पार दो बार किये गए एक ही प्रकार की (जैसे ऊर्ध्वाधर क्षैतिज अथवा द्वितल) परावर्तन-संक्रिया से सर्वसम संक्रिया होती है।

अर्थात्  $\sigma_v \sigma_v = E$

$\sigma_h \sigma_h = E$

....(2.5)

$\sigma_d \sigma_d = E$

उपर्युक्त अध्ययन के बाद निम्नलिखित बोध प्रश्नों के उत्तर दीजिए:

**बोध प्रश्न 5**

$PCl_3$  में सममिति-तलों के नाम बताइए। इसकी संरचना के लिए बोध प्रश्न 1 देखें।

.....

.....

.....

**बोध प्रश्न 6**

$SOCl_2$  का आकार पिरामिडी है। उसमें एक सममिति-तल है। इस तल पर मौजूद परमाणुओं का अभिनिर्धारण कीजिए।

संकेत : सममिति तलों में एक सामान्य प्रतिबन्ध होता है। या तो तल को परमाणु से गुजरना चाहिए अथवा उस प्रकार के अणु को युग्मों में मौजूद होना चाहिए ताकि समतल के दोनों ओर सममितितः स्थित रहे।

.....

.....

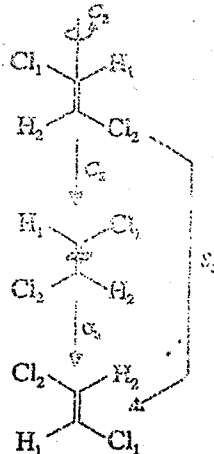
.....

संरूपण (conformations) और विन्यास (configuration) शब्दों को ठीक प्रकार समझ लेना चाहिए। किसी अणु के भिन्न संरूपण, C-C आबंध के चारों ओर भिन्न कोणों द्वारा घूर्णन से प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए एथेन के दो ज्ञात संरूपण होते हैं — ग्रसित (eclipsed) और अंतरित (staggered)। संरूपण शब्द को अधिक अच्छी तरह जानकारी के लिए कार्बनिक रसायन पाठ्यक्रम CHE-05 के खंड 1 की इकाई 3 के अंतर्गत भाग 3.7 को देखें।

विन्यास शब्द अणु में परमाणुओं के विशिष्ट आकाशीय व्यवस्था को बतलाता है। प्रकाशिक समावयव और ज्यामितीय समावयव इस संवर्ग में आते हैं। अधिक जानकारी के लिए कार्बनिक रसायन पाठ्यक्रम के खंड 1 की इकाई 2 के अंतर्गत भाग 2.2 को देखें।

परिशिष्ट भाग में हम संयोजन संक्रियाओं (combining operations) के महत्त्व पर चर्चा करेंगे जैसा कि समीकरण 2.6 में दिखाया गया है।

इस डाइक्लोरो एथिलीन में पहले  $C_2$  संक्रिया और फिर एक संक्रिया होती है जिसे इस प्रकार दिखाया जा सकता है।

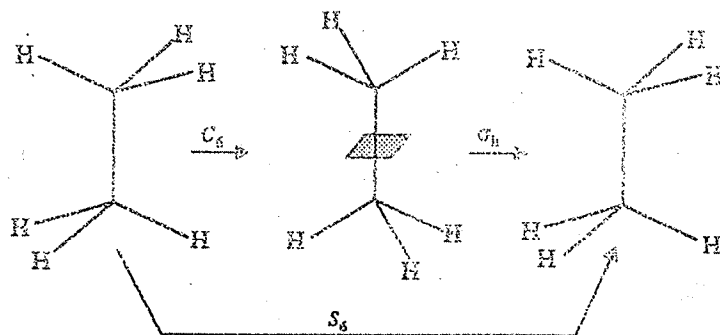


किसी विशिष्ट हाइड्रोजन अथवा क्लोरीन परमाणु के विस्थापन को समझने के लिए भादकों 1 और 2 का उपयोग किया जाता है। यह भी उल्लेखनीय है कि  $S_2$ , प्रतीपन संक्रिया,  $i$ , के तुल्य होता है जिसको चर्चा आगामी भाग में की जाएगी।

$n$ -गुण व्यामिश्र घूर्णन ( $n$ -fold improper rotation) में  $n$ -गुण घूर्णन और उसके बाद शैतिज परावर्तन होता है। किसी अक्ष के चारों ओर होने वाले व्यामिश्र घूर्णन को घूर्णी-परावर्तन संक्रिया (rotary-reflection operation) भी कहते हैं। इस प्रकार के अक्ष को घूर्णी परावर्तन अक्ष अथवा एकान्तर सममिति अक्ष (alternating axis of symmetry) अथवा व्यामिश्र सममिति अक्ष  $S_n$  कहते हैं।

उदाहरण के लिए एथेन के अंतरित-संरूपण में कोटि 6 का व्यामिश्र अक्ष ( $S_6$ ) होता है। इसे स्पष्ट रूप से समझाने के लिए एथेन के अंतरित संरूपण का  $60^\circ$  घूर्णन ( $C_6$ ) और उसके बाद शैतिज तल में परावर्तन ( $\sigma_h$ ) को चित्र 2.10 में दिखाया गया है। इस चित्र में आप देख सकते हैं कि  $C_6$  और उसके बाद  $\sigma_h$ , जो  $S_6$  के तुल्य होता है, के कारण तुल्य विन्यास प्राप्त होता है।

अर्थात्  $\sigma_h C_6 = S_6$  .....(2.6)



चित्र 2.10 : एथेन के अंतरित संरूपण में  $S_6$  को  $C_6$  और  $\sigma_h$  के अर्थों में दिखाया गया है।

किसी अणु में व्यामिश्र सममिति अक्ष को अभिनिर्धारित करना कठिन होता है किन्तु वह यह निश्चित करने में सहायक होता है कि अणु ध्रुवण घूर्णक (optically active) है अथवा नहीं। इस पहलू को इस इकाई के उपभाग 2.10.2 में स्पष्ट किया जाएगा। निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देकर इस भाग से संबंधित अपनी जानकारी को पुष्टि कीजिए।

बोध प्रश्न 7

एथेन के अंतरित संरूपण में  $S_6$  अक्ष होते हैं। इससे आप क्या समझते हैं।

## 2.7 सममिति-केन्द्र से प्रतिलोमन

किसी बिन्दु से अणु केन्द्र से होते हुए केन्द्र से दूसरी ओर समान दूरी पर रेखा खींचने के प्रक्रम को प्रतिलोमन (inversion) कहते हैं जिससे तुल्य बिन्दु (equivalent point) प्राप्त होता है। प्रतिलोमन उत्पन्न करने वाले अणु-केन्द्र को सममिति केन्द्र (centre of symmetry) अथवा प्रतिलोमन-केन्द्र ( $i$ ) (inversion centre) कहते हैं।

सभी समनाभिक द्विपरमाणुक अणुओं (जैसे -  $H_2$ ,  $N_2$  आदि) में सममिति केन्द्र होता है। साथ ही  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  (चित्र 2.11),  $C_6H_6$ ,  $SF_6$  तथा एथेन के अंतरित संरूपण में भी सममिति केन्द्र होता है।

$H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $BF_3$  और  $CH_4$  में सममिति-केन्द्र नहीं होता है। परमाणु और अणु पाठ्यक्रम की इकाई 6 के भाग 6.6.3 में बताया गया था कि किसी अणु में सममिति-केन्द्र की उपस्थिति से उस अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य हो जाता है। इस विषय पर इस इकाई के भाग 2.10.1 में पुनः चर्चा की जाएगी। परावर्तन के समान ही सममिति-केन्द्र में से दो बार की गई प्रतिलोमन संक्रिया प्राप्त होती है।

$$i \cdot i = E \quad \dots(2.7)$$

निम्नलिखित का उत्तर दीजिए :

बोध प्रश्न 8

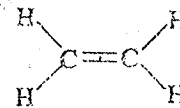
बेन्ज़ीन का द्विध्रुव आघूर्ण कितना होगा ? कारण बताइए।

.....

.....

.....

.....



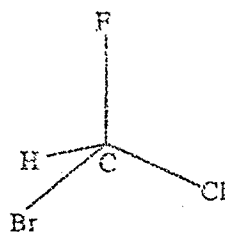
चित्र 2.11 : थिन्दु, ऐथिलीन में सममिति-केन्द्र को निरूपित करता है।

उल्लेखनीय है कि  $i$  चरमिष्ट घूर्णन का विशिष्ट उदाहरण है जबकि घूर्णन कोण  $180^\circ$  होता है ( $\alpha = 2\pi/2 = \pi$ )।

## 2.8 तत्समक

तत्समक की संक्रिया (operation of identity),  $E$ , कुछ नहीं करने से बनती है। संगत अवयव संपूर्ण वस्तु होती है। सभी अणुओं में तत्समक अवयव होते हैं। इसे शामिल करने का एक कारण यह है कि कुछ अणुओं (उदाहरणार्थ  $CHFCIBr$ , चित्र 2.12) में केवल यह सममिति अवयव ही होता है। दूसरा कारण समूह-सिद्धांत के एक मूल पहलू से संबंधित है (समूह-सिद्धांत का उल्लेख इस इकाई के परिशिष्ट में किया जाएगा)। समीकरणों 2.3, 2.4, 2.5 और 2.6 द्वारा तत्समक संक्रिया के साथ घूर्णन, परावर्तन और प्रतिलोमन के संबंधों का उल्लेख पहले किया जा चुका है।

साथ ही  $C_1 C_2 = S_2 = i$  इस संबंध को पिछले भाग में ट्रांस डाइबलरो एथिलीन का उदाहरण लेकर स्पष्ट रूप से समझाया गया है।



चित्र 2.12 :  $CHFCIBr$  जिसमें सममिति अवयव के रूप में केवल तत्समक है।

अर्था तक हमने सममिति अवयवों और सममिति संक्रियाओं की विस्तृत चर्चा की। आगामी भाग में हम पढ़ेंगे कि सममिति के आधार पर, अणुओं का वर्गीकरण कैसे किया जाता है।

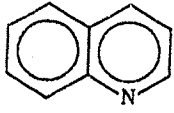
## 2.9 अणुओं के बिन्दु-समूह

अणुओं के बिन्दु समूह, अणुओं के वर्ग होते हैं जिनके सममिति अवयवों की सूची समान होती है। इस प्रकार  $CH_4$  और  $CCl_4$  में सममिति अवयवों की सूची समान है और दोनों का संबंध एक ही बिन्दु-समूह से है, जो उस बिन्दु-समूह से भिन्न है जिसका संबंध  $H_2O$  से है। बिन्दु-समूहों में अणुओं के वर्गीकरण से अणुओं के स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों, द्विध्रुव आघूर्ण मानों आदि को समझने में सहायता मिलती है।

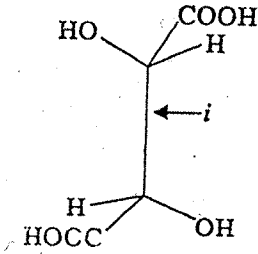
अणुओं के बिन्दु समूहों के अभिनिर्धारण की विधि की चर्चा परिशिष्ट में की गई है।

अणु समूह को बिन्दु कहते हैं क्योंकि अणु में सभी सममिति संक्रियाओं के दौरान अणु में एक बिन्दु स्थिर रहता है। अणु के सभी सममिति-अवयव इस बिन्दु पर प्रतिच्छेद करते हैं। उल्लेखनीय है कि क्रिस्टलों में एक अतिरिक्त सममिति अवयव होता है, जिसे स्थानांतरीय सममिति (translational symmetry) कहते हैं। यह आकाश में क्रिस्टलों की स्थानांतरीय गति से उत्पन्न होती है। क्रिस्टलों को आकाशी समूहों (space groups) में वर्गीकृत किया जाता है। उम इस इकाई में क्रिस्टलीय सममिति की चर्चा नहीं करेंगे।

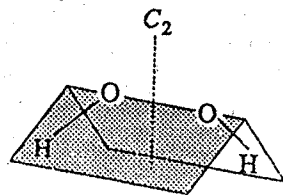
किसी अणु के बिन्दु समूह को विशिष्ट प्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है। इसके लिए दो प्रकार की संकेत पद्धतियां प्रयुक्त होती हैं जिनमें एक का अविष्कार शोएनफ्लिज (Schoenflies) ने किया था और दूसरी का हर्मन तथा मौगुइन (Hermann and Mauguin) ने। अणु सममिति के लिए शोएनफ्लिज संकेत पद्धति प्रचलित है जबकि क्रिस्टल सममिति के लिए हर्मन-मौगुइन प्रतीक पद्धति का उपयोग किया जाता है। सारणी 2.3 में कुछ बिन्दु समूहों की शोएनफ्लिज संकेत पद्धति दी गई है।



चित्र 2.13 : क्यूनोलिन

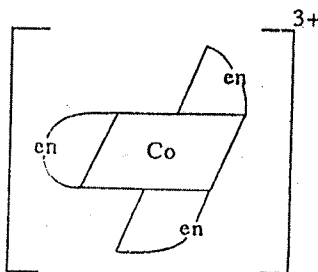


चित्र 2.14 : मेसो टार्टरिक अम्ल



चित्र 2.15: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (अंशतः खुली पुस्तक विन्यास)

उल्लेखनीय है कि सभी द्वितल समूहों में एक C<sub>n</sub> अक्ष होता है और nC<sub>2</sub> अक्ष C<sub>n</sub> अक्ष पर लंब होते हैं। सारणी 2.3 में उल्लिखित द्वितल समूह हैं - D<sub>3</sub>, D<sub>3h</sub>, D<sub>6h</sub>, D<sub>3d</sub> और D<sub>∞h</sub>।

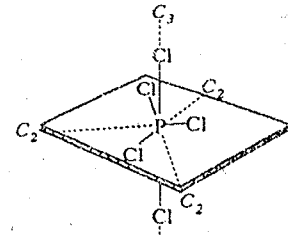
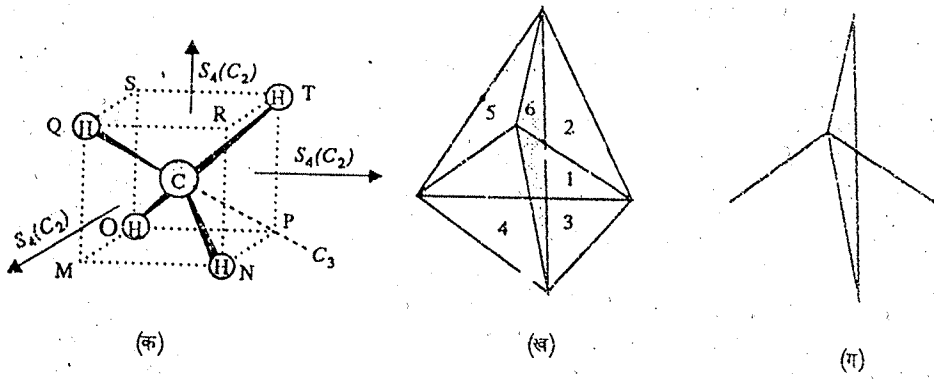


चित्र 2.16: [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> आयन en-एथिलीन डाइएमीन प्रतीक

सारणी 2.3 : कुछ बिन्दु-समूहों के लिए प्रयुक्त शोएनफ्लिज संकेत पद्धति

शोएनफ्लिज संकेतन	सममिति अवयव	उदाहरण
C <sub>1</sub>	E	CHFCIBr
C <sub>s</sub>	σ और E	क्यूनोलिन (चित्र 2.13)
C <sub>i</sub> (S <sub>2</sub> )	i और E	मेसोटार्टरिक अम्ल (चित्र 2.14)
C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> और E	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> अंशतः खुली पुस्तक विन्यास (चित्र 2.15)
C <sub>2v</sub>	C <sub>2</sub> , 2σ <sub>v</sub> और E	H <sub>2</sub> O और SO <sub>2</sub>
C <sub>3v</sub>	2C <sub>3</sub> , 3σ <sub>v</sub> और E	NH <sub>3</sub> और CHCl <sub>3</sub>
C <sub>∞v</sub>	2C <sub>∞</sub> , ∞σ <sub>v</sub> और E	बिना सममिति केंद्र वाले रैखिक अणु, जैसे-CO, OCS और HBr
C <sub>2h</sub>	C <sub>2</sub> , σ <sub>h</sub> , i और E	ट्रांस-1,2-डाइक्लोरोएथिलीन
D <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> , 3C <sub>2</sub> और E	[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> (चित्र 2.16)
D <sub>3h</sub>	2C <sub>3</sub> , 3C <sub>2</sub> , σ <sub>h</sub> , 3σ <sub>v</sub> , 2S <sub>3</sub> और E	BF <sub>3</sub> , PCl <sub>5</sub> (चित्र 2.17) तथा एथेन का ग्रसित रूप
D <sub>6h</sub>	2C <sub>6</sub> , 2C <sub>3</sub> , 6C <sub>2</sub> , σ <sub>h</sub> , 3σ <sub>v</sub> , 3σ <sub>d</sub> , 2S <sub>3</sub> , 2S <sub>6</sub> , i और E	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
D <sub>∞h</sub>	2C <sub>∞</sub> , ∞C <sub>2</sub> , ∞σ <sub>v</sub> , σ <sub>h</sub> , 2S <sub>∞</sub> , i और E	सममिति-केंद्र वाले सभी रैखिक अणु, जैसे H <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> और C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
D <sub>3d</sub>	2C <sub>3</sub> , 3C <sub>2</sub> , 3σ <sub>d</sub> , i, 2S <sub>6</sub> और E	एथेन का अंतरिम रूप
T <sub>d</sub>	8C <sub>3</sub> , 3C <sub>2</sub> , 6S <sub>4</sub> , 6σ <sub>d</sub> और E	CCl <sub>4</sub> और CH <sub>4</sub> (चित्र 2.18)
O <sub>h</sub>	6C <sub>4</sub> , 8C <sub>3</sub> , 6C <sub>2</sub> , 3σ <sub>h</sub> , 6σ <sub>d</sub> , 6S <sub>4</sub> , 8S <sub>6</sub> , 6σ <sub>d</sub> , i और E	SF <sub>6</sub> (चित्र 2.19)

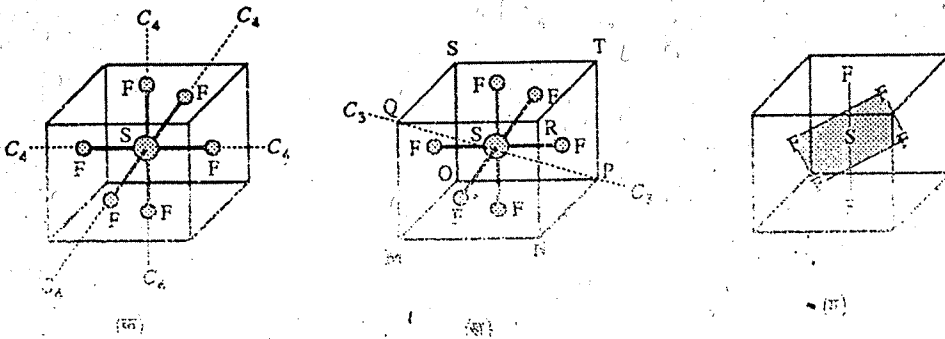




चित्र 2.17:  $PCl_5$  उल्लेखनीय है कि ऊर्ध्वाधर  $Cl-P-Cl$  आबंध  $C_3$  अक्ष बनाते हैं।

- चित्र 2.18 : (क) भेद्येन का संबंध  $T_d$  समूह से है। तीन कार्तीय अक्ष, तीन  $C_2$  (और  $S_4$ ) भी अक्षों की भांति काम करते हैं। चार  $C_3$  अक्ष, चार  $C-H$  आबंधों के अनुदिश होते हैं ये  $C_3$  अक्ष, अतः विकर्ण  $MT, NS, OR$  और  $QP$  भी होते हैं। तीन  $C_2$  अक्षों में एक  $(QP)$  दिखाया गया है।
- (ख) चतुष्फलक में किन्हीं दो कोनों को केन्द्र से मिलाकर छः त्रिभुजाकार समतल बनाए जा सकते हैं। इन छः समतलों में और चतुष्फलक के किन्हीं कोनों को मिलाने से प्राप्त चार फलकों में अंतर समझ लें।  $CH_4$  के लिए ये छः समतल  $6\sigma_d$  हैं। प्रत्येक  $\sigma_d$  कार्बन और दो हाइड्रोजन परमाणुओं से होते हुए गुजरता है और अन्य दो हाइड्रोजन परमाणुओं को एक दूसरे के दर्पण-प्रतिबिम्ब के रूप में संबंधित करता है।
- (ग) छः द्वितली-तलों में से एक ( $\sigma_d$ )

यदि किसी समूह में 2 से उच्च कोटि के अनेक  $C_n$  अक्ष हों, तो उसे घन समूह (cubic group) कहते हैं।  $T_d$  और  $O_h$  प्रमुख घन समूह हैं।



चित्र 2.19 :  $O_h$  बिन्दु समूह सममिति के साथ  $SF_6$ ;  $SF_6$  को घन के अंदर दिखाया गया है।

- (क) प्रत्येक  $F-S-F$  रेखिक किन्यास  $C_4$  अक्ष है। तीन  $C_4$  अक्ष एक-दूसरे के समकोण पर होते हैं।
- (ख) चार  $C_3$  अक्ष, घन के अंतः विकर्णों ( $MT, NS, OR, QP$ ) के अनुदिश स्थित रहते हैं। एक  $C_2$  अक्ष ( $QP$ ) दिखाया गया है।
- (ग) तीन  $\sigma_h$  तलों में से छायांकित क्षेत्र द्वारा दिखाया गया है। प्रत्येक  $\sigma_h$  तल में  $F-S-F$  के दो विकर्ण यूनिट होते हैं। दूसरे सममिति अवयव दिखाए गए हैं।

उपर्युक्त चर्चित सामग्री के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए:

## 2.10 अणु सममिति के कुछ युगपत्

सममिति-पहलुओं के संबंध में अणुओं के परीक्षण से अनेक उपयोगी परिणाम प्राप्त हो सकते हैं। उनमें से कुछ का उल्लेख नीचे किया जाएगा।

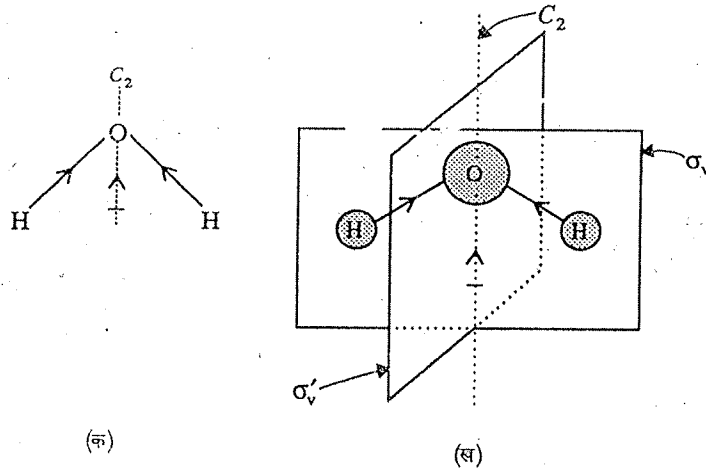
### 2.10.1 द्विध्रुव आघूर्ण और अणु-सममिति

CHE-01 (परमाणु और अणु) पाठ्यक्रम की इकाई 6 के भाग 6.4 में स्पष्ट रूप से बताया गया है कि द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment) एक सदिश राशि (vector quantity) है। उसमें दिशा और परिमाण दोनों होते हैं। अणु के लिए अनुमत सममिति संक्रियाओं का द्विध्रुव आघूर्ण सदिश की दिशा अथवा परिमाण पर प्रभाव नहीं पड़ना चाहिए। दूसरे शब्दों में द्विध्रुव आघूर्ण सदिश को निश्चर होना चाहिए और उसे अणु के प्रत्येक सममिति अवयव में होना चाहिए। इसके परिणामस्वरूप केवल  $C_n$ ,  $C_{nv}$  और  $C_s$  समूहों के अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है।

द्विध्रुव-आघूर्ण संकल्पना को समझने के लिए आप CHE-01 की इकाई-6 के 6.4 से 6.6 तक के भागों और परिशिष्ट का अध्ययन करें।

आइए,  $H_2O$  अणु का उदाहरण लेकर इसे स्पष्ट करें। जैसा कि CHE-01 पाठ्यक्रम की इकाई 6 के परिशिष्ट में बताया गया है  $H_2O$  में परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण सदिश की दिशा को († चिन्ह द्वारा) चित्र 2.20 क में दिखाया गया है।

सममिति संक्रियाओं के संबंध में द्विध्रुव आघूर्ण सदिश को निश्चर (अथवा पूर्णतया सममित) होना चाहिए। इस कथन का उपयोग इस इकाई के परिशिष्ट में अनुमत संक्रमणों को परिभाषित करने में किया जाएगा।



चित्र 2.20 : चित्र द्वारा दिखाया गया है कि जल के प्रत्येक सममिति अवयव में द्विध्रुव आघूर्ण सदिश होता है। उल्लेखनीय है कि  $H_2O$  में  $E$ ,  $C_2$  और  $2\sigma_v$  सममिति अवयव हैं।

(क)  $H \rightarrow O$  का अर्थ  $O-H$  आबंध आघूर्ण है और † का अर्थ परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण सदिश की दिशा है। उल्लेखनीय है कि द्विध्रुव आघूर्ण सदिश  $C_2$  अक्ष के अनुदिश है।

(ख)  $\sigma_v$  और  $\sigma'_v$  दोनों तलों में द्विध्रुव आघूर्ण सदिश है (ख) को यह निदर्शित करने के लिए आरेखित किया गया है कि  $\sigma_v$ ,  $\sigma'_v$  और  $C_2$  में द्विध्रुव आघूर्ण सदिश है।

चित्र 2.3 में दिए गए आरेखों द्वारा चित्र 2.20 ख में निदर्शित  $C_2$ ,  $\sigma_v$  अथवा  $\sigma'_v$  संक्रियाओं की जांच कीजिए और इसे सत्यापित कीजिए कि प्रत्येक सममिति-संक्रिया के बाद द्विध्रुव-आघूर्ण-सदिश, अचर रहता है।

जैसा कि चित्र 2.20 क-ख में दिखाया गया है  $H_2O$  अणु में सममिति अवयव,  $C_2$  अक्ष और दो  $\sigma_v$  तलों में परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण सदिश भी होता है।

$C_{nh}$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_n$  आदि बिन्दु समूहों वाले अणुओं में सममिति-संक्रियाएं होती हैं, जो अणु को उलट देती हैं। इससे द्विध्रुव आघूर्ण सदिश की दिशा उलट जाएगी जो अनुमत नहीं है। इसलिए  $C_{nh}$ ,  $D_{nh}$  आदि बिन्दु समूहों वाले अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण नहीं हो सकता है। 2.3 सारणी का उपयोग करते हुए ज्ञात कीजिए कि कितने अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण है।

द्विध्रुव आघूर्ण की उपस्थिति अथवा अनुपस्थिति से अणु-सममिति के बारे में जानकारी मिलती है। त्रिपरमाण्विक अणुओं के दो उदाहरण  $H_2O$  और  $CO_2$  द्वारा इसे स्पष्ट रूप से समझाया जाएगा।  $H_2O$  का

उल्लेखनीय है कि अणु-सममिति एक सैद्धान्तिक संकल्पना है। स्पेक्ट्रमी मापों में प्राप्त द्विध्रुव आघूर्ण अथवा अवशोषण आवृत्तियां अणु-सममिति जैसे सैद्धान्तिक पहलुओं की पुष्टि करने में सहायक होते हैं।

द्विध्रुव-आघूर्ण मान  $6.14 \times 10^{-30} \text{ C m}$  है। इससे  $\text{H}_2\text{O}$  की वक्रित (bent) संरचना की पुष्टि होती है (जैसा कि भाग 2.2 में वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धांत द्वारा प्रागुक्ति की गई थी)। साथ ही इस बात की भी पुष्टि होती है कि उसका संबंध बिन्दु समूह  $C_{2v}$  है। (यह  $C_{nv}$  का एक विशेष उदाहरण है जिसका स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होता है)।

$\text{CO}_2$  का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है। इससे  $\text{CO}_2$  की रैखिक संरचना (जैसा कि वी. एस. इ. पी. आर. सिद्धांत द्वारा प्रागुक्ति की गई थी) की पुष्टि होती है। साथ ही इस दृष्टि की भी पुष्टि होती है कि उसका संबंध  $D_{\infty h}$  बिन्दु समूह से है।

### 2.10.2 सममिति और ध्रुवण-घूर्णकता

CHE-01 पाठ्यक्रम की इकाई 6 के भाग 6.10 में ध्रुवण घूर्णकता की संकल्पना की व्याख्या की गई है। कोई अणु केवल तब ध्रुवण घूर्णक होता है, जब वह पृथक वामावर्ती और दक्षिणावर्ती रूपों में अथवा दर्पण प्रतिबिंब रूपों में पाया जाए। लैक्टिक अम्ल (चित्र 2.21) ध्रुवण घूर्णक अणु का उदाहरण है। सममिति की दृष्टि से ध्रुवण घूर्णकता की परिभाषा की जा सकती है। कोई अणु केवल तब ध्रुवण घूर्णक होता है जब व्यामिश्र घूर्णन द्वारा उसे उसके दर्पण प्रतिबिंब पर अध्यारोपित न किया जा सके। किसी अक्ष पर घूर्णन और उसके बाद लंब तल में परावर्तन (अर्थात् व्यामिश्र घूर्णन) द्वारा दक्षिणावर्ती वस्तु, वामावर्ती वस्तु में परिवर्तित हो जाती है इसलिए  $S_n$  अक्ष की उपस्थिति निर्दिष्ट करती है कि अणु पृथक वामावर्ती और दक्षिणावर्ती रूपों में नहीं पाया जा सकता है। इसका अर्थ हुआ कि किसी भी ध्रुवण घूर्णक अणु में व्यामिश्र घूर्णन का अक्ष  $S_n$  नहीं होगा। यह जांच करना आवश्यक है कि अणु में  $S_n$  अक्ष कहीं अंतर्निहित रूप से तो नहीं होते हैं। उदाहरण के लिए बिन्दु समूह  $C_{nh}$  में अणु ध्रुवण घूर्णक नहीं होते हैं क्योंकि इन अणुओं में  $S_n$  अक्ष,  $C_n$  अक्ष और  $\sigma_h$  तल दोनों की उपस्थिति से, अंतर्निहित है। सममिति केन्द्र वाले सभी अणु ध्रुवण अघूर्णक होते हैं। उसका कारण यह है कि प्रतिलोमन-केन्द्र वाले अणु में  $S_2$  होता है;  $i$ ,  $C_2$  और उसके बाद  $\sigma_h$  के तुल्य होता है जो  $S_2$  के तुल्य होता है जैसा कि 2.6 और 2.7 भागों में स्पष्ट किया गया है।

यदि किसी अणु में केवल  $\sigma$  हो तब भी वह ध्रुवण अघूर्णक होता है, क्योंकि  $\sigma$ ,  $S_1$  के बराबर होता है (किरी अक्ष पर अणु का  $360^\circ$  द्वारा पूर्ण घूर्णन ( $C_1$ ) और उसके बाद लंबतल पर परावर्तन)। इस प्रकार फ्लुओरोक्लोरोमेथेन (चित्र 2.22) में  $\sigma$  है इसलिए यह ध्रुवण घूर्णक नहीं है।

संक्षेप में, हम कह सकते हैं कि जिन अणुओं में अमिश्र घूर्णन अक्ष होगा वे ध्रुवण घूर्णक नहीं होंगे। उदाहरण के लिए लैक्टिक अम्ल का संबंध  $C_1$  से है और वह ध्रुवण घूर्णक है। जिन अणुओं में  $\sigma$  (अर्थात्  $S_1$ ),  $i$  (अर्थात्  $S_2$ ) अथवा कोई अन्य  $S_n$  होता है, वे ध्रुवण अघूर्णक होते हैं।

### 2.10.3 स्पेक्ट्रम और अणु-सममिति

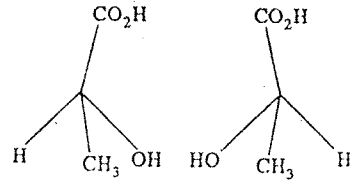
अणु-सममिति को समझने के लिए हम अणु के सूक्ष्म तरंग और अवरक्त स्पेक्ट्रमी गुणधर्मों की जांच कर सकते हैं अथवा विलोमतः।

इस पाठ्यक्रम की इकाई 3 में हम पढ़ेंगे कि जिन अणुओं में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होता है वे ही शुद्ध घूर्णी (अथवा सूक्ष्म तरंग) स्पेक्ट्रम उत्पन्न करते हैं। इस प्रकार केवल  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$  और  $C_s$  बिन्दु समूहों वाले अणु, जिनका स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होता है, शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करते हैं। उदाहरण के लिए,  $\text{CO}$  ( $C_{\infty v}$ ) और  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ( $C_{3v}$ ) शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकते हैं किन्तु  $\text{CO}_2$  ( $D_{\infty v}$ ) और  $\text{CCl}_4$  ( $T_d$ ) नहीं कर सकते। पहले दो में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होता है किन्तु बाद के दो में नहीं। इससे भी अणु के बिन्दु समूह वर्गीकरण में सहायता मिल सकती है।

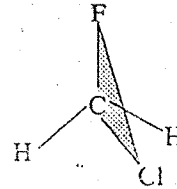
इस पाठ्यक्रम की इकाई 4 और 5 में हम पढ़ेंगे कि किसी अणु से कम्पनिक स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए अणु के एक अथवा अधिक कंपनों से द्विध्रुव आघूर्ण-परिवर्तन प्राप्त होना चाहिए। किसी अणु के विशिष्ट कंपन के सममिति पहलुओं की सहायता से कंपन-स्पेक्ट्रमों को समझा जा सकता है। अवशोषण करने वाले विशिष्ट कंपनों के लिए अवरक्त स्पेक्ट्रमी आवृत्तियों का नियतन, समूह सिद्धांत द्वारा किया जा सकता है। इस इकाई के परिशिष्ट में तथा इकाइयों 4 और 5 में समूह सिद्धांत के कुछ पहलुओं पर चर्चा की जाएगी।

निम्नलिखित बोध प्रश्नों के उत्तर दीजिए:

उल्लेखनीय है कि  $\text{H}_2\text{O}$  की वक्रित संरचना और  $\text{CO}_2$  की रैखिक संरचना की व्याख्या O-H और C=O आबंध आघूर्णों पर आधारित CHE-01 (परमाणु और अणु) पाठ्यक्रम की इकाई 6 के उपभाग 6.6.3 के अंतर्गत की गई है।



चित्र 2.21: लैक्टिक अम्ल, वामावर्ती और दक्षिणावर्ती रूप (दर्पण प्रतिबिंब)



चित्र 2.22:  $\text{CH}_2\text{FCl}$  के S तल में C, F और Cl मौजूद हैं।

क) बिन्दु समूह का अभिनिर्धारण कीजिए।

ख) क्या अणु स्थानों द्विभुज आघूर्ण प्रदर्शित करेगा?

लघु प्रश्न 11

$\text{CO}_2$  और  $\text{CO}$  दोनों रेखिक हैं। दो में कौन शुद्ध पूर्ण स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकता है? कारण बताइए।

लघु प्रश्न 12

कार्बन-12 समस्थानक का संकेत  $^{12}\text{C}$  बिन्दु समूह से है। क्या यह अणु द्विभुज आघूर्ण प्रदर्शित करेगा? कारण बताइए।

## 2.11 सारांश

इस इकाई में हमने अणुओं के सममिति संबंधी पहलुओं पर विचार किया। हमने बिन्दु-समूह वर्गीकरण की शोएनफ्लीज पद्धति की व्याख्या की। अणुओं के बिन्दु समूहों को अभिनिर्धारित करने की प्रक्रिया का उल्लेख किया। इन विचारों के द्वारा आप अणु की लुइस संरचना का उसके बिन्दु-समूह के साथ संबंध स्थापित कर सकते हैं। इस पाठ्यक्रम की कुछ इकाइयों में अणु के सममिति पहलुओं का उपयोग अणु स्पेक्ट्रमों को समझने में किया जाएगा।

## 2.12 अंत में कुछ प्रश्न

- (क) वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धांत की सहायता से  $\text{XeOF}_4$  का आकार ज्ञात कीजिए।  
संकेत : Xe के 8 इलेक्ट्रॉनों में 4 Xe-F आबंध बनाते हैं, दो इलेक्ट्रॉन, Xe-O आबंध बनाते हैं, जिसे एकल सहसंयोजी आबंध की भांति माना जा सकता है। शेष दो इलेक्ट्रॉन, Xe के चारों ओर एकाकी युग्म बनाते हैं।
- (ख) उसका आकार खींचिए।
- (ग)  $\text{XeOF}_4$  के मुख्य अक्ष का नाम बताइए।
- (क) यद्यपि  $\text{CHCl}_3$  की चतुष्फलकीय संरचना होती है, किन्तु उसके सममिति अवयव  $\text{NH}_3$  के समान होते हैं।  $\text{CHCl}_3$  में C-H आबंध,  $C_3$  अक्ष होता है। इसमें तीन  $\sigma_v$  तल

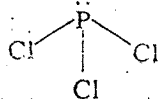
होते हैं। प्रत्येक तल में C-H आबंध और एक C-Cl आबंध विद्यमान रहता है।  
CHCl<sub>3</sub> का बिन्दु-समूह निर्धारित कीजिए।

- (ख) क्या हमने स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है ?
- (ग) क्या यह शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकता है ?
- (घ) क्या यह ध्रुवण घूर्णक हो सकता है ?
3. (क)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  की वर्ग समतलीय संरचना होती है। दो उचित सममिति अक्षों के नाम बताइए।
- (ख) क्या उसमें सममिति केन्द्र होता है ?
- (ग) क्या उसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है ?
4. (क) HBr एक रेखिक अणु है। इसमें सममिति के मुख्य अक्ष का नाम बताइए।
- (ख) इसके सममिति तल बताइए।
- (ग) इसके बिन्दु समूह का नाम बताइए।
- (घ) क्या इसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है ?
- (च) क्या यह शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रमों को प्रदर्शित कर सकता है ?
5. H<sub>2</sub>S का संबंध C<sub>2v</sub> समूह से है। उसमें सममिति अवयवों के नाम बताइए।
6. (क) वी.एस.इ.पी.आर. सिद्धांत द्वारा PF<sub>5</sub> के आकार की प्रागुक्ति कीजिए।
- (ख) इसमें सममिति-अवयवों के नाम बताइए।
- (ग) उसके बिन्दु समूह निर्धारित कीजिए।

## 2.13 उत्तर

### बोध प्रश्न

1. केन्द्रीय फास्फोरस परमाणु में तीन आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म है। इसलिए वह त्रिसमनताक्ष पिरामिडी है।

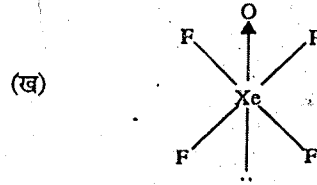


2. आरेखों द्वारा यह प्रमाणित किया जा सकता है कि तुल्य विन्यास एक के बाद दूसरा तीन बार होता है और अंत में सर्वसम विन्यास प्राप्त होता है।
3. PCl<sub>3</sub> में C<sub>3</sub> अक्ष है।
4. C<sub>6</sub><sup>1</sup>, C<sub>6</sub><sup>2</sup>, C<sub>6</sub><sup>3</sup>, C<sub>6</sub><sup>4</sup>, C<sub>6</sub><sup>5</sup>, C<sub>6</sub><sup>6</sup> (=E)
5. PCl<sub>3</sub> में 3 C<sub>v</sub> तल हैं। प्रत्येक C<sub>v</sub> तल में एक P-Cl आबंध है।
6. SOCl<sub>2</sub> में सममिति तल को सल्फर और ऑक्सीजन परमाणुओं में से गुजरना चाहिए क्योंकि प्रत्येक का एक परमाणु विद्यमान है। दो क्लोरीन परमाणुओं को इस तल के अग्र और पश्चिम पार्श्व में स्थित होना चाहिए।
7. S<sub>6</sub> अक्ष की उपस्थिति से संकेत मिलता है कि 60° द्वारा घूर्णन और उसके बाद लंब तल में परावर्तन से तुल्य विन्यास प्राप्त होता है।
8. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है क्योंकि उसमें एक सममिति केन्द्र है।
9. सारणी 2.3 द्वारा यह दिखाया जा सकता है कि PCl<sub>3</sub> का संबंध C<sub>3v</sub> बिन्दु-समूह से है।

10. (क)  $C_{2v}$   
 (ख) अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है क्योंकि उसका बिन्दु-समूह ( $C_{2v}$ ),  $C_{nv}$  समूहों में से एक है।
11.  $CO_2$  का संबंध  $D_{\infty h}$  बिन्दु-समूह से है और उसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण नहीं है। इसलिए वह शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रम प्रदर्शित नहीं कर सकता है।  $CO$  का संबंध  $C_{\infty v}$  बिन्दु-समूह से है और उसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण है। इसलिए वह शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकता है।
12. 1-ब्रोमो-1-क्लोरोएथेन ध्रुवण घूर्णक है क्योंकि उसमें  $S_n$  अक्ष नहीं है।

### अंत में कुछ प्रश्न

1. (क)  $XeOF_4$  का अणुकार्क वर्ग पिरामिडी है।



(ग)  $C_4$

2. (क)  $C_{3v}$   
 (ख) इसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है।  
 (ग) यह शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकता है।  
 (घ) यह ध्रुवण घूर्णक नहीं हो सकता है।

3. (क)  $C_2$  और  $C_4$   
 (ख) इसमें सममिति-केन्द्र है  
 (ग) इसमें स्थायी द्विध्रुव घूर्णक नहीं हो सकता है।

4. (क)  $C_{\infty}$   
 (ख)  $\infty\sigma_v$   
 (ग)  $C_{\infty v}$   
 (घ) इसमें स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है।  
 (च) यह शुद्ध घूर्णी स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकता है।

5.  $E$ ,  $C_2$  और  $2\sigma_v$

6. (क) त्रिभुजाकार पिरामिडी  
 (ख)  $C_3$ ,  $3C_2$  ( $C_3$  पर लंब) और  $\sigma_h$   
 (ग)  $D_{3h}$

## समूह सिद्धांत के मूल पहलू

समूह सिद्धांत एक गणितीय विधि है, जिसका संबंध स्पेक्ट्रम विज्ञान और अणु संरचना के लिए सममिति संकल्पनाओं के अनुप्रयोग से है। इस भाग में समूह सिद्धांत के निम्नलिखित पहलुओं पर विचार किया जाएगा।

- समूह की कसौटी
- बिन्दु समूहों की संप्रतीक सारणियां
- संप्रतीक सारणियों के उपयोग

## समूह की कसौटी

कोई समूह उन अवयवों का संग्रह अथवा समुच्चय होता है, जिन्हें नीचे दी गई पांच कसौटियों को पूरा करते हैं। किसी समूह के अवयव एक संयोजन प्रक्रम द्वारा परस्पर संबंधित रहते हैं। किसी समूह के अवयव, किसी अणु की सममिति संख्याएं अथवा वास्तविक संख्याएं ( $-\infty$  से  $+\infty$  तक भिन्नो सहित) हो सकते हैं। संयोजन-प्रक्रम, गुणन अथवा संकलन हो सकते हैं। किसी समूह द्वारा निम्नलिखित पांच कसौटियां संतुष्ट होनी चाहिए:

- किसी समूह के दो अवयवों के गुणनफल से समूह का अन्य अवयव प्राप्त होता है।

## उदाहरण:

यदि A और B, किसी समूह के दो अवयव हों, तो उनके गुणनफल संयोजन, AB से C प्राप्त होता है जो स्वयं भी उस समूह का अवयव है। AB गुणनफल का अर्थ है कि B पहले कार्यान्वित होता है और A बाद में। यह आवश्यक नहीं कि AB संयोजन सदैव BA संयोजन के बराबर हो BA का अर्थ है कि A पहले कार्यान्वित होता है और B बाद में। अर्थात् संयोग का क्रम अत्यंत महत्वपूर्ण है। जिन समूहों के लिए AB = BA होता है, उन्हें क्रमविनिमेय (commutative) अथवा आबेली (Abelian) समूह कहते हैं। अर्थात् आबेली समूहों में प्रत्येक अवयव, समूह के दूसरे अवयवों के साथ क्रम-विनिमय करता है।

- कोई अवयव स्वयं से संयुक्त होकर समूह का एक अवयव बनाता है।
- प्रत्येक समूह में एक अवयव ऐसा होता है जो समूह के सभी अवयवों के क्रमविनिमय कर उन्हें अपरिवर्तित कर देता है। इस अवयव को तत्समक अवयव (identity element) कहते हैं और E प्रतीक द्वारा निरूपित किया जाता है।

## उदाहरण

$$(क) \quad EA = AE$$

$$(ख) \quad EB = BE = E$$

- प्रत्येक अवयव का एक प्रतिलोम अथवा व्युत्क्रम होता है जिसका संबंध उसी समूह से होता है। अवयव और प्रतिलोम के संयोग से तत्समक अवयव प्राप्त होता है।

## उदाहरण

यदि A का प्रतिलोम  $A^{-1}$  हो और X का प्रतिलोम  $B^{-1}$  हो, तो हम लिख सकते हैं कि,

$$A A^{-1} = A^{-1} A = E$$

$$B B^{-1} = B^{-1} B = E$$

- समूह का प्रत्येक अवयव संयोजन के साहचर्य नियम का पालन करता है। यदि किसी समूह के तीन अवयव A, B और C हों और संयोजन का प्रक्रम गुणन हो, तो साहचर्य नियम (associative law) के अनुसार

$$(AB)C = A(BC)$$

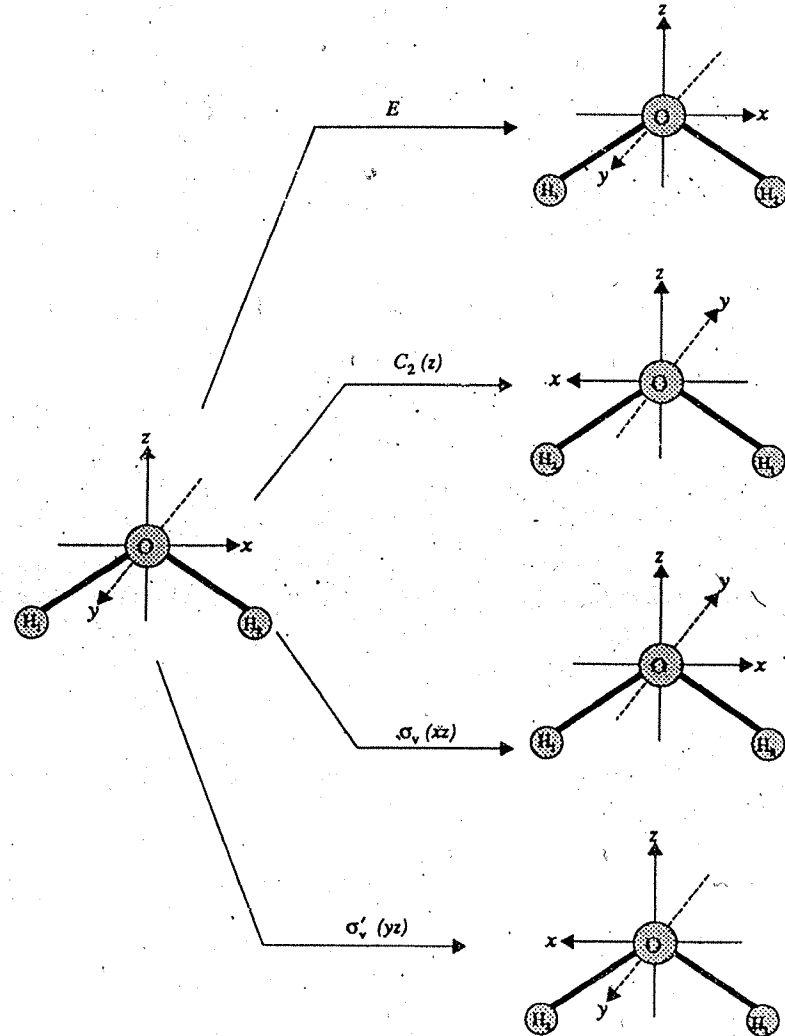
$C_{2v}$  बिन्दु-समूह की सममिति-संक्रियाओं का उपयोग करके समूह की कसौटियों को स्पष्ट रूप से समझाया जा सकता है।

### उदाहरण

$C_{2v}$  बिन्दु-समूह की चार सममिति-संक्रियाएं  $E$ ,  $C_2(z)$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$  समूह का कसौटी को पूरा करती हैं। आइए  $E$ ,  $C_2(x)$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$  संक्रियाओं की सार्थकता की व्याख्या करें।

नीचे दिए गए आरेखों (चित्र A.1) की सहायता से इन संक्रियाओं को समझा जा सकता है जहां दिखाया गया है कि इन संक्रियाओं का (i) दो हाइड्रोजन परमाणुओं 1 और 2 पर और (ii) ऑक्सीजन परमाणु के  $x$ ,  $y$  और  $z$  निर्देशांकों पर किस प्रकार प्रभाव पड़ता है।

$C_2(z)$  का अर्थ है  $z$ -अक्ष पर  $180^\circ$  का पूर्णन



चित्र A.1:  $E$ ,  $C_2(z)$ ,  $\sigma_v(xy)$  और  $\sigma'_v(yz)$  संक्रियाएं

संक्रिया  $C_2(z)$  का अर्थ है कि  $C_2$  संक्रिया  $z$  अक्ष के चारों ओर संपन्न होती है। इसमें ऑक्सीजन परमाणु के  $x$  और  $y$  निर्देशांकों के परिवर्तन के अलावा  $H_1$  और  $H_2$  परमाणुओं का विनिमय भी होता है।

आप देखेंगे कि  $E$  संक्रिया के फलस्वरूप दो हाइड्रोजन परमाणुओं की स्थितियां पूर्ववत् रहती हैं। किन्तु  $\sigma_v(xy)$  संक्रिया से ऑक्सीजन परमाणु के  $y$  निर्देशांक में परिवर्तन कर देती है जबकि ऑक्सीजन परमाणु के  $x$  और  $z$  निर्देशांक तथा दो हाइड्रोजन परमाणुओं की स्थितियां पूर्ववत् बनी रहती हैं।  $\sigma'_v(yz)$  संक्रिया में दो हाइड्रोजन परमाणुओं की स्थितियों में तथा ऑक्सीजन परमाणु के  $x$  निर्देशांक में परिवर्तन होता है।



किसी समूह को परिभाषित करने वाले नियमों द्वारा हम  $C_{2v}$  समूह के लिए निम्नलिखित गुणनसारणी (सारणी A.1) को तैयार कर सकते हैं।

सारणी A.1 :  $C_{2v}$  समूह के लिए गुणन-सारणी

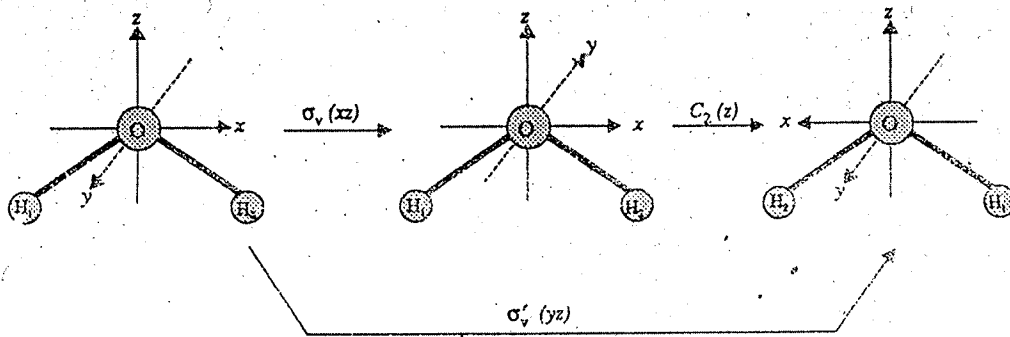
	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$E$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$C_2(z)$	$C_2(z)$	$E$	$\sigma_v(yz)$	$\sigma_v(xz)$
$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$E$	$C_2(z)$
$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v'(yz)$	$\sigma_v(xz)$	$C_2(z)$	$E$

उल्लेखनीय है कि कोई सममिति संक्रिया प्रत्येक स्तंभ अथवा प्रत्येक पंक्ति में केवल एक बार होती है। सारणी A.1 की प्रविष्टियों को सत्यापित करने के लिए आपको याद रखना चाहिए कि सारणी में सबसे ऊपर दी गई संक्रिया पहले की जाती है और उसके बाईं ओर दी गई संक्रिया की जाती है। उदाहरण के लिए पहले  $\sigma_v(xz)$  संक्रिया और उसके बाद  $C_2(z)$  संक्रिया के कार्यान्वयन से  $\sigma_v'(yz)$  संक्रिया प्राप्त होती है  $\sigma_v(xz)$  और  $C_2(z)$  संक्रियाओं के कार्यान्वयन और परिणामी गुणनफल  $\sigma_v'(yz)$  के अनुक्रम को सारणी A.1 में चक्र तीरों के द्वारा निरूपित किया गया है।  $\sigma_v(xz)$  और  $C_2(z)$  संक्रियाओं के गुणनफल को समीकरण A.1 द्वारा निरूपित किया जा सकता है।

किसी समूह के अवयव उसके घटकों को कहते हैं। इस उदाहरण में वर्णित समूह के अवयव उसकी सममिति संक्रियाएँ हैं, जैसे परावर्तन, घूर्णन आदि। इस अवयवों को भ्रमवश सममिति अवयव नहीं समझ लेना चाहिए। सममिति अवयव हैं सममिति समतल, सममिति अक्ष आदि।

$$C_2(z) \cdot \sigma_v(xz) = \sigma_v'(yz) \quad \dots(A.1)$$

समीकरण A.1 को चित्र A.2 की सहायता से समझा जा सकता है। इससे ऊपर बताए गए समूह की पहली कसौटी को सत्यापित करने में सहायता मिलती है।



चित्र A.2: समीकरण A.1  $[C_2(z)\sigma_v(xz) = \sigma_v'(yz)]$  का स्पष्टीकरण

$C_{2v}$  समूह की सममिति संक्रियाओं का उपयोग कर आप समूह की अन्य चार कसौटियों को सत्यापित कर सकते हैं। उल्लेखनीय है कि  $C_{2v}$  समूह में प्रत्येक अवयव (अर्थात् सममिति संक्रिया) का प्रतिलोम स्वयं अवयव ही होता है।

इस प्रकार

$$[C_2(z)]^{-1} = C_2(z)$$

$$[\sigma_v(xz)]^{-1} = \sigma_v(xz)$$

$$[\sigma_v'(yz)]^{-1} = \sigma_v'(yz)$$

ये  $C_{2v}$  समूह के अभिलाक्षणिक हैं। इन संबंधों की सहायता से तथा  $E^{-1} = E$  इस तथ्य की मदद से सारणी A.1 की प्रविष्टियों को सत्यापित करने में तथा  $\sigma_v(xz)$ ,  $\sigma_v'(yz)$ ,  $C_2(z)$  और  $E$  एक समूह बनाते हैं इस तथ्य को प्रमाणित करने में सहायता मिलती है।

आव्यूह, संख्याओं अथवा संख्याओं के प्रतीकों की आयताकार सारणी होती है जिसे कुछ निश्चित नियमों के अनुसार ऐसी ही अन्य सारणियों के साथ संयुक्त किया जा सकता है। आव्यूहों के बारे में आंशिक जानकारी प्राप्त करने के लिए आप PMT पाठ्यक्रम की इकाई 13 अथवा MTE-04 पाठ्यक्रम की इकाई 5 का अध्ययन करें।

## बिन्दु समूहों की संप्रतीक सारणियां (Character Tables of Point Groups)

किसी बिन्दु समूह की सममिति संक्रियाओं को आव्यूहों (matrices) के समुच्चय द्वारा निरूपित किया जा सकता है। प्रत्येक आव्यूह को निरूपक (representative) कहते हैं। आव्यूह के विकर्ण-अवयवों (diagonal elements of a matrix) के योग को उसका संप्रतीक (character) कहते हैं। किसी आव्यूह को छोटे आव्यूहों में कम किया जा सकता है जिन्हें अखंडनीय आव्यूह (irreducible matrices) कहते हैं। किसी बिन्दु समूह की सममिति संक्रियाओं के संगत अखंडनीय आव्यूहों के समुच्चय को अखंडनीय निरूपण (irreducible representation) कहते हैं। प्रत्येक अखंडनीय निरूपण, स्थानांतरीय निर्देशांक (translational coordinates  $x, y, z$ ) घूर्णी निर्देशांक (rotational coordinates,  $R_x, R_y, R_z$ ) आदि दिशात्मक गुणधर्मों पर सममिति संक्रियाओं के प्रभाव को बतलाता है। किसी बिन्दु समूह के सभी संभव अखंडनीय निरूपणों के संप्रतीकों को सारणी रूप में सूचीबद्ध करने से महत्वपूर्ण सूचना प्राप्त हो सकती है। ऐसी सारणी को संप्रतीक सारणी कहते हैं। प्रत्येक अखंडनीय निरूपण के संप्रतीक मानों के समुच्चय को संप्रतीक द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$C_{2v}$  बिन्दु-समूह की संप्रतीक सारणी प्राप्त करने के लिए हम एक सरल विधि का उपयोग करेंगे और फिर उसके उपयोगों की व्याख्या करेंगे। इसके लिए  $p_x, p_y$ , और  $p_z$  कक्षकों की पालियों के चिन्हों पर  $C_{2v}$  समूह की चार सममिति संक्रियाओं के प्रभाव को देखा जाता है। यदि सममिति संक्रिया के बाद पालियों के चिन्ह पूर्ववत् रहें, तो प्राप्त परिवर्तन को 1 से निरूपित किया जाता है। दूसरी ओर यदि सममिति संक्रिया से पालियों के चिन्हों में परिवर्तन हो जाए, तो उसे -1 से निरूपित किया जाता है। दूसरे शब्दों में 1 का मान बतलाता है कि पालियों के चिन्हों में कोई परिवर्तन नहीं है और -1 का मान बतलाता है कि चिन्हों में परिवर्तन है।

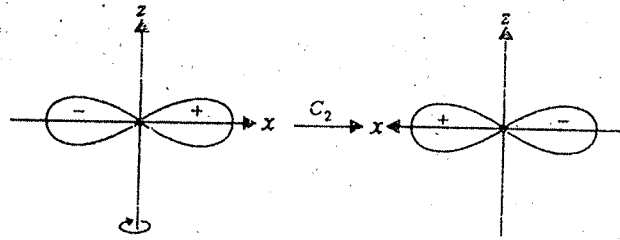
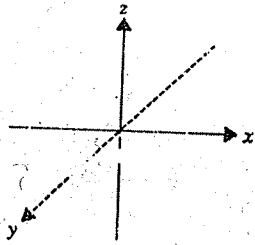
### $p_x$ कक्षक पर सममिति संक्रियाओं का प्रभाव

तत्समक संक्रिया ( $E$ ) के बाद  $p_x$  कक्षक का पालियों के चिन्ह पूर्ववत् रहते हैं, अतः  $E$  को 1 से निरूपित किया जा सकता है।

$$E p_x = 1 p_x$$

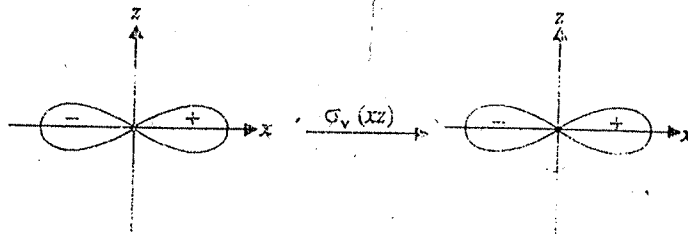
इसको स्पष्ट कर सकते हैं क्योंकि तत्समक संक्रिया के निष्पादन का अर्थ है कुछ नहीं करना।

$p_x$  कक्षक की पालियों के चिन्ह,  $C_2$  पर ( $z$ -अक्ष के आसपास) बदल जाते हैं, अतः  $C_2$  संक्रिया को -1 से निरूपित किया जा सकता है।



$$C_2 p_x = -1 p_x$$

$\sigma_v(xz)$  समतल द्वारा परावर्तन के बाद  $p_x$  कक्षकों की पालियों के चिन्ह पूर्ववत् रहते हैं, जबकि  $\sigma_v(yz)$  समतल द्वारा परावर्तन के बाद परिवर्तन हो जाता है।



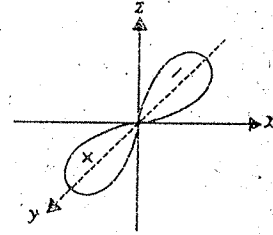
$$\sigma_v(xz) p_x = 1 p_x$$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$\tau_1$	1	-1	1	-1	$x$

### $p_y$ कक्षक पर सममिति संक्रिया का प्रभाव

यदि हम उसी प्रकार आगे बढ़ें तो हमें  $p_y$  कक्षक पर  $C_{2v}$  समूह की चार संक्रियाओं के संगत चार संख्याएं प्राप्त हो सकती हैं और  $\tau_2$  निरूपण को इस प्रकार लिख सकते हैं:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$\tau_2$	1	-1	-1	1	$y$



$p_y$  कक्षक

दूसरे शब्दों में,  $C_2$  और  $(\sigma_v(xz))$  से  $p_y$  पालियों के चिन्हों में परिवर्तन होता है, जबकि  $E$  और  $\sigma'_v(yz)$  से चिन्हों में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

### $p_z$ कक्षक पर सममिति संक्रियाओं का प्रभाव

उपर्युक्त तर्कों के आधार पर हम इस निर्णय पर पहुँच सकते हैं कि  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$  द्वारा  $p_z$  कक्षक के चिन्हों में कोई परिवर्तन नहीं होता है। प्रत्येक संक्रिया को केवल निरूपण  $\tau_3$  में 1 द्वारा व्यक्त किया जा सकता है।

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$\tau_3$	1	1	1	1	$z$

### द्वि-दिशानुसार निर्देशकों पर सममिति संक्रियाओं का प्रभाव

$\tau_1$ ,  $\tau_2$  और  $\tau_3$  के स्तंभानुसार (column wise) गुणनफल से  $xy$ ,  $yz$  और  $xz$  के  $\tau$  मान प्राप्त हो सकते हैं। जैसाकि नीचे दिया गया है:

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$x(\tau_1)$	1	-1	1	-1	
$y(\tau_2)$	1	-1	-1	1	
$z(\tau_3)$	1	1	1	1	
$xy(\tau_4)$	1	1	-1	-1	
$yz(\tau_2)$	1	-1	-1	1	
$xz(\tau_1)$	1	-1	1	-1	

उल्लेखनीय है कि

i)  $\tau_4 = \tau_1 \tau_2$

ii)  $\tau_2 = \tau_2 \tau_3$

iii)  $\tau_1 = \tau_1 \tau_3$

$xy$  पर संक्रियाओं का निरूपण ( $\tau_4$ ),  $xy$  अथवा  $z$  पर संक्रियाओं के संगत निरूपणों से भिन्न होता है। किन्तु  $yz$  और  $xz$  पर संक्रियाओं के निरूपण क्रमशः  $\tau_2$  और  $\tau_1$  होते हैं जो  $y$  और  $x$  पर संक्रियाओं के समान हैं।

$x^2$ ,  $y^2$  और  $z^2$  पर चार संक्रियाओं के प्रभाव के संगत निरूपणों को प्राप्त करने के लिए  $\tau_1 \tau_1$ , अथवा  $\tau_2 \tau_2$  अथवा  $\tau_3 \tau_3$  आदि स्तंभानुसार गुणनफल प्राप्त करें। यदि आप सही परिणाम निकालें तो आप प्रमाणित कर सकेंगे कि ये सभी निरूपण समान हैं। उदाहरण के लिए  $\tau_3$ , जो  $z$  पर चार संक्रियाओं के प्रभाव का संगत निरूपण है।

उल्लेखनीय है कि

- i)  $\tau_4 = \tau_1 \tau_2$
- ii)  $\tau_2 = \tau_2 \tau_3$
- iii)  $\tau_1 = \tau_1 \tau_3$

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$x(\tau_1)$	1	-1	1	-1
$y(\tau_2)$	1	-1	-1	1
$z(\tau_3)$	1	1	1	1
$xy(\tau_4)$	1	1	-1	-1
$yz(\tau_2)$	1	-1	-1	1
$xz(\tau_1)$	1	-1	1	-1

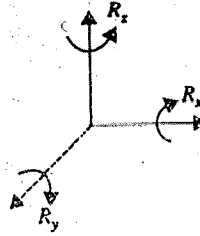
$xy$  पर संक्रियाओं का निरूपण ( $\tau_4$ ),  $x, y$  अथवा  $z$  पर संक्रियाओं के संगत निरूपणों से भिन्न होता है। किन्तु  $yz$  और  $xy$  पर संक्रियाओं के निरूपण क्रमशः  $\tau_2$  और  $\tau_1$  होते हैं जो  $y$  और  $x$  पर संक्रियाओं के समान हैं।

$x^2, y^2$  और  $z^2$  पर चार संक्रियाओं के प्रभाव के संगत निरूपणों को प्राप्त करने के लिए  $\tau_1 \tau_1$ , अथवा  $\tau_2 \tau_2$  अथवा  $\tau_3 \tau_3$  आदि स्तंभानुसार गुणनफल प्राप्त करें। यदि आप सही परिणाम निकालें तो आप प्रमाणित कर सकेंगे कि ये सभी निरूपण समान हैं। उदाहरण के लिए  $\tau_3$ , जो  $z$  पर चार संक्रियाओं के प्रभाव का संगत निरूपण है।

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v'(yz)$
$x^2$ अथवा $y^2$ अथवा $z^2(\tau_3)$	1	1	1	1

### $R_x, R_y$ और $R_z$ पर सममिति संक्रियाओं का प्रभाव

$R_x, R_y$  और  $R_z$  क्रमशः  $x, y$ - और  $z$ - अक्षों के चारों ओर घूर्णनों को व्यक्त करते हैं।



$H_2O$  अणु  $xz$  समतल में है।  $R_z$  पर  $E$  संक्रिया से वह अपरिवर्तित रहता है।  $z$ -अक्ष के चारों ओर  $C_2$  संक्रिया से  $R_z$  घूर्णन की दिशा में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए  $R_z$  पर  $E$  और  $C_2$  संक्रियाओं को 1 से निरूपित किया जा सकता है।  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma_v'(yz)$  संक्रियाएँ,  $R_z$  घूर्णन की दिशा को उत्तर देती हैं। अतः इन दो संक्रियाओं को -1 से निरूपित किया जा सकता है।

$$ER_z = 1R_z$$

$$C_2R_z = 1R_z$$

$$\sigma_v(xz)R_z = -1R_z$$

$$\sigma_v'(yz)R_z = -1R_z$$

हम देख सकते हैं कि  $R_z$  पर संक्रियाओं के प्रभाव का संगत निरूपण यही है जो  $\tau_4$  का

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v'(yz)$
$R_z$	1	1	-1	-1

उसी प्रकार  $R_x$  और  $R_y$  पर चार सममिति संक्रियाओं के प्रभाव को निम्नलिखित निरूपणों द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

अणुओं की सममिति

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$R_x$	1	-1	-1	-1	$(\tau_2)$
$R_y$	1	-1	1	-1	$(\tau_1)$

इस प्रकार हम देखते हैं कि  $C_{2v}$  समूह के लिए  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  और  $\tau_4$  केवल चार निरूपण हैं। इन निरूपणों के नामकरण के कुछ नियम हैं जिन्हें मूलीकन संकेत-पद्धति कहते हैं। हम इन नियमों पर विचार नहीं करेंगे किन्तु  $B_1, B_2, A_1$  और  $A_2$  की मूलीकन संकेत पद्धतियों का उपयोग क्रमशः  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  और  $\tau_4$  के लिए किया जाएगा।

इन चार निरूपणों को एक सारणी में निरूपित किया जा सकता है जिसे  $C_{2v}$  समूह की संप्रतीक सारणी कहते हैं (सारणी A.2)। यदि हम सममिति संक्रियाओं के आव्यूह निरूपणों से आरंभ कर अखंडनीय निरूपणों के संप्रतीकों को प्राप्त करते तब भी वही सारणी प्राप्त होती।

सारणी A.2 की चार पंक्तियाँ  $C_{2v}$  समूह के चार अखंडनीय निरूपणों के लिए संप्रतीकों के समुच्चयों को निरूपित करती है।

$E$  के नीचे दिए गए मान निरूपण की विभाओं को बतलाते हैं।  $C_{2v}$  समूह में भी चार निरूपण एक-विमीय हैं और प्रत्येक में  $E=1$ । ऐसे निरूपणों को अनपघ्नित निरूपण (nondegenerate representation) कहते हैं। इन निरूपणों में सममिति संक्रिया के अनुप्रयोग से एक कक्षक दूसरे में परिवर्तित नहीं होता है। उदाहरण के लिए,  $p_x, p_y$  और  $p_z$  (i.e.,  $x, y$  और  $z$ ) का संबंध भिन्न निरूपणों, अर्थात्  $B_1, B_2$  और  $A_1$  से हैं। साथ ही निरूपण को  $C_{2v}$  बिन्दु समूह को पूर्णतः सममित निरूपण कहते हैं। क्योंकि सभी चार सममिति संक्रियाओं के लिए संप्रतीक मान 1 है।

सारणी A.2:  $C_{2v}$  की संप्रतीक सारणी

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$xy, R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, xz, R_x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, yz, R_y$

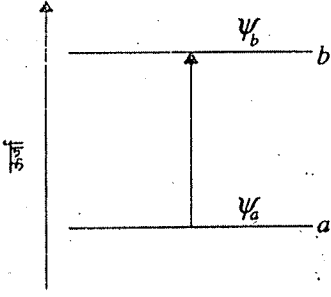
$A_1$  निरूपण को पूर्णतया सममित निरूपण कहा जाता है क्योंकि  $C_{2v}$  बिन्दु-समूह के  $A_1$  निरूपण से संबंधित किसी भी दिशात्मक गुणधर्म में किसी भी सममिति संक्रिया के कारण कोई चिन्ह परिवर्तन नहीं होता है।

$C_{3v}$  बिन्दु-समूह की संप्रतीक-सारणी की रचना अधिक जटिल है, इसलिए बिना किसी विशेष व्याख्या के केवल उसकी संप्रतीक सारणी दी जाएगी (सारणी A.3)।

सारणी A.3:  $C_{3v}$  समूह की संप्रतीक सारणी

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2), (xz, yz), (R_x, R_y)$

यदि तत्समक संक्रिया 1,  $E$  के लिए 2 का संप्रतीक मान प्रेषित हो, तो निरूपण के लिए  $E$  के मूलीकन संकेत पद्धति का उपयोग किया जाता है। निरूपण  $E$ , द्विदिगीय है, इसका अर्थ है कि  $x$  और  $y$  (i.e.,  $p_x$  और  $p_y$ ),  $R_x$  और  $R_y, yz$  आदि जो एक कोष्ठक में है, वे सममिति संक्रिया द्वारा अंतःपरिवर्तित हैं अर्थात् एक कोष्ठक वाले अपघ्नित हैं और अतः ऊर्जा समान है।



$M_x$ ,  $M_y$  और  $M_z$  संक्रमण द्विध्रुव-आघूर्ण संकारक  $M$ , के घटक है जबकि  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  और  $\mu_z$  संक्रमण द्विध्रुव-आघूर्ण के घटक हैं।

संप्रतीक साराणियों के उपयोग नीचे दी गई कुछ विशिष्ट समस्याओं को हल करने में किया जा सकता है:

1. (परमाणु और अणु) स्पेक्ट्रमों में ऊर्जा स्तरों के बीच अनुमत संक्रमणों के लिए वरण नियम।
2. अणुओं में कंपनिक विधाओं की सममिति स्पीशीज़।
3. विशिष्ट ज्यामिति के अणुओं में संकरण पद्धति।

इनमें से दूसरी समस्या की चर्चा इकाई 5 और 6 में की जाएगी और तीसरी की नहीं की जाएगी। आइए, अब देखें कि संप्रतीक साराणियों द्वारा अणु स्पेक्ट्रमों में संक्रमणों के लिए वरण-नियमों की व्युत्पत्ति कैसे की जाती है।

### अनुमत स्पेक्ट्रमी संक्रमणों के लिए वरण-नियम

स्पेक्ट्रमी संक्रमणों के लिए वरण-नियमों से यह जानकारी मिलती है कि अनुमत स्पेक्ट्रमी संक्रमणों की आरंभिक और अंतिम ऊर्जा-अवस्थाएं किस किस्म की होती हैं। वरण-नियमों द्वारा अनुमत संक्रमणों की शतों का, क्वांटम संख्याओं में परिवर्तन के रूप में उल्लेख किया जाता है। आइए, इनमें से पहले पर विचार करें।

#### 1 अनुमत स्पेक्ट्रमी संक्रमणों के लिए आरंभिक अंतिम ऊर्जा-अवस्थाओं की किस्म

आइए, पहले यह पढ़ें कि कोई स्पेक्ट्रमी संक्रमण अनुमत है अथवा नहीं, यह कैसे निश्चित किया जाए। माना दो ऊर्जा अवस्थाओं  $a$  और  $b$  तरंग फलन  $\psi_a$  और  $\psi_b$  हैं तथा  $M$  संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण संकारक (dipole moment operator) है जिसके घटक  $M_x$ ,  $M_y$  और  $M_z$  हैं।  $a$  और  $b$  अवस्थाओं के बीच संक्रमण के दौरान संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण ( $\mu$ ) को इस प्रकार निश्चित किया जा सकता है :

$$\mu = \int \psi_b M \psi_a d\tau \quad \dots\dots(A.2)$$

जिसमें  $d\tau$  आयतन अवयव है। संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण के तीन घटकों ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$  और  $\mu_z$ ) को तीन अक्षों के अनुदिश द्विध्रुव आघूर्ण संकारक के तीन घटकों ( $M_x$ ,  $M_y$  और  $M_z$ ) में इस प्रकार निश्चित किया जा सकता है:

$$\mu_x = \int \psi_b M_x \psi_a d\tau \quad \dots\dots(A.3)$$

$$\mu_y = \int \psi_b M_y \psi_a d\tau \quad \dots\dots(A.4)$$

$$\mu_z = \int \psi_b M_z \psi_a d\tau \quad \dots\dots(A.5)$$

लेकिन  $M_x = ex$ ,  $M_y = ey$  और  $M_z = ez \quad \dots\dots(A.6)$

किसी संक्रमण की तीव्रता, संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण के वर्ग के समानुपाती होती है।

द्विध्रुव आघूर्ण एक आविष्क गुणधर्म है। किसी अणु के स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण को भ्रमवश संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण न मान लें। जब कोई अणु किसी विकिरण के साथ क्रिया करता है तो संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण आरंभ होता है। इसका संबंध एक ऊर्जा अवस्था से दूसरी में होने वाले संक्रमण की संभावना से रहता है।

जिसमें  $e$  इलेक्ट्रॉन आवेश है तथा  $x$ ,  $y$  और  $z$  कार्तीय निर्देशांक हैं।

A.3 से A.6 तक समीकरणों को संयुक्त करने पर,

$$\mu_x = e \int \psi_b x \psi_a d\tau \quad \dots\dots(A.7)$$

$$\mu_y = e \int \psi_b y \psi_a d\tau \quad \dots\dots(A.8)$$

$$\mu_z = e \int \psi_b z \psi_a d\tau \quad \dots\dots(A.9)$$

$a \rightarrow b$  अवस्था से स्पेक्ट्रमी संक्रमण के लिए  $\mu$  का कम से कम एक घटक (अर्थात्  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  अथवा  $\mu_z$ ) की परिमित मात्रा होनी चाहिए (अर्थात् शून्येतर होनी चाहिए)। दूसरी ओर यदि सभी घटक ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$  अथवा  $\mu_z$ ) शून्य हों तो स्पेक्ट्रमी संक्रमण पूर्णतया सममिति वर्जित होना चाहिए।

इसके अतिरिक्त  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  अथवा  $\mu_z$  केवल तब परिमित (अर्थात् शून्येतर) होंगे जब  $\psi_a$  और  $\psi_b$  फलनों की सममिति स्पीशीज़ तथा  $M_x$  अथवा  $M_y$  अथवा  $M_z$  संक्रमण आघूर्ण संकारकों का गुणनफल (अर्थात्  $\psi_b M_x \psi_a$ ,  $\psi_b M_y \psi_a$  अथवा  $\psi_b M_z \psi_a$ ) पूर्णतया सममित हो। उदाहरण के लिए  $C_{2v}$  अणु-बिन्दु-समूह के लिए गुणनफल का संबंध  $A_1$  निरूपण से होना चाहिए। क्योंकि  $M_x$ ,  $M_y$  और  $M_z$ ,  $x$ ,  $y$  और  $z$  निर्देशांकों की भांति रूपांतरित हो जाते हैं अतः हम कह सकते हैं कि यदि  $\psi_b$  और  $\psi_a$  फलनों की सममिति स्पीशीज़ और

निर्देशांकों  $(x, y, z)$  का गुणनफल पूर्णतया सममित हो तो संक्रमण आघूर्ण शून्येतर (nonzero) होगा।

अणुओं की सममिति

इसके अलावा यह भी दिखाया जा सकता है कि यदि  $\psi_b$  और  $\psi_a$  फलनों के गुणनफल की सममिति स्पीशीज वही हो जो  $x, y$  और  $z$  निर्देशांकों की होती है तो  $\psi_b x \psi_a, \psi_b y \psi_a$  अथवा  $\psi_b z \psi_a$  गुणनफलों की सममिति स्पीशीज पूर्णतया सममित होगी।

उदाहरणार्थ, आइए इस बात की जांच करें कि क्या  $C_{2v}$  समूह के अणुओं के लिए  $\psi_a$  तरंग फलन की सममिति अणु अवस्था से ( $A_1$  के रूप में)  $\psi_b$  तरंग फलन की सममित अवस्था में ( $B_1$  के रूप में) संक्रमण अनुमत है? सारणी A.2 से हम जानते हैं कि  $x, y$  और  $z$  का संबंध क्रमशः  $B_1, B_2$  और  $A_1$  निरूपणों से है। आइए, मालूम करें कि तीन गुणनफलों  $\psi_b x \psi_a, \psi_b y \psi_a$  अथवा  $\psi_b z \psi_a$  में से किसी का संबंध  $A_1$  निरूपण से है।

### i) $\psi_b x \psi_a$ गुणनफल का निरूपण

फलन	सममिति स्पीशीज	E	चार स्तंभों के संप्रतीक		
			$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$\psi_b$	$B_1$	1	-1	1	-1
$\psi_a$	$A_1$	1	1	1	1
$\psi_b \psi_a$	$B_1$	1	-1	1	-1
$x$	$B_1$	1	-1	1	-1
$\psi_b \psi_a x$	$A_1$	1	1	1	1

आप देखते हैं कि  $\psi_b \psi_a$  गुणनफल का वही निरूपण है जो  $x$  का। इसलिए  $\psi_b \psi_a x$  (अथवा  $\psi_b x \psi_a$ ) पूर्णतया सममित है।

### ii) $\psi_b y \psi_a$ गुणनफल का निरूपण

फलन	सममिति स्पीशीज	E	चार स्तंभों में संप्रतीक		
			$C_2$	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v'(yz)$
$\psi_b$	$B_1$	1	-1	1	-1
$\psi_a$	$A_1$	1	1	1	1
$\psi_b \psi_a$	$B_1$	1	-1	1	-1
$y$	$B_2$	1	-1	-1	1
$\psi_b \psi_a y$	$A_2$	1	1	-1	-1

हम देखते हैं कि  $\psi_b \psi_a$  गुणनफल के सममिति स्पीशीज  $y$  निर्देशांक सममिति स्पीशीज से भिन्न है। इसलिए  $\psi_b y \psi_a$  गुणनफल का संबंध  $A_1$  निरूपण से नहीं है।

### iii) $\psi_b z \psi_a$ गुणनफल का निरूपण

फलन	सममिति स्पीशीज	E	चार स्तंभों में संप्रतीक		
			$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$\psi_b$	$B_1$	1	-1	1	-1
$\psi_a$	$A_1$	1	1	1	1

उल्लेखनीय है कि संक्रमण आघूर्ण के  $\mu_x, \mu_y$  और  $\mu_z$  तीन घटक हैं। यदि केवल एक घटक माना  $x$  घटक, शून्येतर हो तो संक्रमण की  $x$  दिशा में ध्रुवित कहा जाता है। यदि दो घटक, माना  $\mu_x$  और  $\mu_y$  घटक, शून्येतर हों तो संक्रमण को  $xy$  समतल में ध्रुवित कहा जाता है। यदि  $\mu_x, \mu_y$  और  $\mu_z$  तीनों घटक शून्येतर हों तो संक्रमण पूर्णतया अनुमत होता है। उसी प्रकार यदि तीनों घटक शून्य हों तो संक्रमण पूर्णतया वर्जित रहता है और उसकी तीव्रता शून्य होती है।

$\psi_b\psi_a$	$B_1$	1	-1	1	-1
$z$	$A_1$	1	1	1	1
$\psi_b\psi_a z$	$B_1$	1	-1	1	-1

पुनः  $\psi_b\psi_a$  का संबंध  $B_1$  निरूपण से है जो  $z$  निर्देशांक से भिन्न है। इसलिए  $\psi_b\psi_a z$  गुणनफल का संबंध भी पूर्णतया सममित निरूपण से नहीं है। अतः हम देखते हैं कि  $\psi_b x \psi_a$  का संबंध  $A_1$  निरूपण से है। जबकि  $\psi_b y \psi_a$  और  $\psi_b z \psi_a$  का नहीं है। इसलिए संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण का  $x$  घटक शून्येतर है। इसलिए यह निष्कर्ष निकलता है कि  $A_1 \rightarrow B_1$  संक्रमण अनुमत है और  $x$  दिशा में ध्रुवित रहता है। उसी प्रकार की प्रक्रिया से यह प्रमाणित किया जा सकता है कि (i)  $B_2 \rightarrow A_2$  और  $B_1 \rightarrow A_2$  संक्रमण अनुमत हैं जिनमें पहला  $x$  दिशा में और बाद का  $y$  दिशा में ध्रुवित रहता है और (ii)  $A_1 \rightarrow A_2$  और  $B_1 \rightarrow B_2$  संक्रमण अनुमत नहीं होते हैं।

### II विशिष्ट वरण नियम

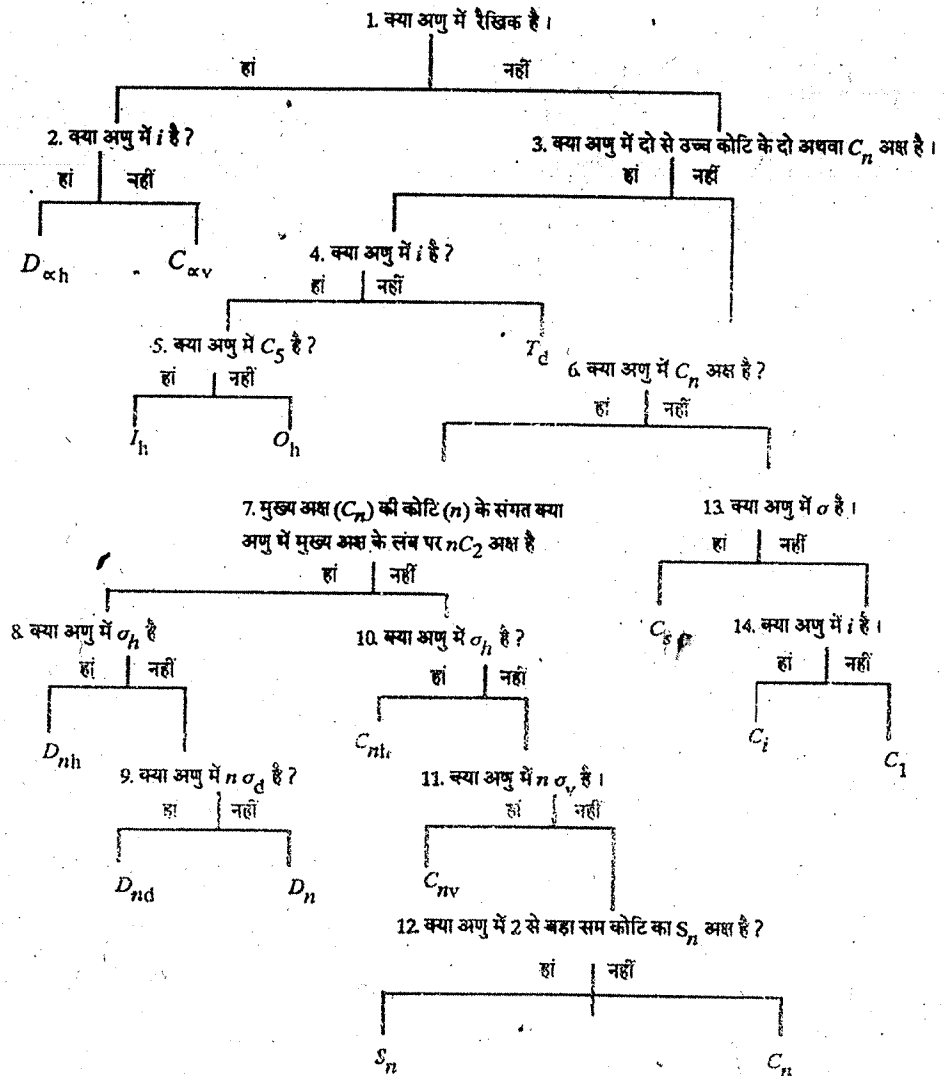
इसके अलावा संक्रमण आघूर्ण के विस्तृत अध्ययन से विशिष्ट वरण नियम प्राप्त होते हैं जो क्वांटम संख्याओं में परिवर्तन के रूप में अनुमत संक्रमणों के लिए आवश्यक शर्तों को बतलाते हैं। इकाई 3 और 4 में घूर्णन और कंपन-स्पेक्ट्रमों के विशिष्ट वरण-नियमों का अध्ययन किया जाएगा।

आइए अणुओं के बिन्दु समूहों के अभिनिर्धारण की विधि की चर्चा करें।

### बिन्दु समूहों का अभिनिर्धारण

किसी अणु के आकार, सममिति अवयवों की जानकारी प्राप्त कर तथा सारणी A.4 का उपयोग कर अणु के बिन्दु समूह को ज्ञात किया जा सकता है।

सारणी A.4: बिन्दु-समूहों के अभिनिर्धारण के लिए प्रवाह-संचित्र



अणु के आकार की प्रागुक्ति के लिए आप इस इकाई के भाग 2.2 का तथा CHE-01 (परमाणु और अणु) पाठ्यक्रम की इकाई 3 के भाग 3.7 का उपयोग कर सकते हैं।



उल्लेखनीय है कि ऊपर प्रवाह संचित्र में दिए गए प्रश्न क्रमांकित हैं। ऐसा किसी विशिष्ट अणु के बिन्दु समूह के अभिनिर्धारण में संबद्ध प्रश्नों को निर्दिष्ट करने के लिए किया जाता है।

बिन्दु समूहों के अभिनिर्धारण के लिए निम्नलिखित चरण बहुत उपयोगी होंगे:

- चरण i) अणु का आकार ज्ञात कीजिए। इसके लिए इस इकाई के भाग 2.2 का उपयोग किया जा सकता है।
- चरण ii) अणु में सममिति अवयवों की सूची बनाइए।
- चरण iii) सारणी A.4 में उन प्रश्नों पर निशान लगाइए जो विचाराधीन अणु के सममिति अवयवों से संबद्ध हैं। उत्तर और निष्कर्ष लिखिए। अंतिम प्रश्न के उत्तर से अणु का बिन्दु-समूह प्राप्त होता है।

आइए ऊपर दिए गए चरणों को ध्यान में रखकर कुछ उदाहरणों पर विचार करें।

### I H<sub>2</sub>

- चरण i) H<sub>2</sub> अणु का रैखिक आकार है।
- चरण ii) H<sub>2</sub> अणु के निम्नलिखित सममिति अवयव हैं: E, 2C<sub>∞</sub>, ∞C<sub>2</sub> (C<sub>∞</sub> पर लंब), C<sub>1h</sub>, ∞σ<sub>v</sub>, 2S<sub>∞</sub> और i।
- चरण iii) इस अणु से संबद्ध सारणी A.4 के प्रश्न और उनके उत्तर नीचे दिए गए हैं:
1. अणु का आकार रैखिक है (प्रश्न 2 लें)
  2. H<sub>2</sub> में i है। इस प्रश्न के उत्तर से ज्ञात होता है कि H<sub>2</sub> का बिन्दु समूह D<sub>∞h</sub> है।

उल्लेखनीय है कि चरण (ii) में H<sub>2</sub> अणु के लिए अनेक सममिति अवयवों का जिक्र किया गया है। किन्तु चरण (iii) में अणु का बिन्दु-समूह ज्ञात करने के लिए इन सब सममिति अवयवों का उपयोग नहीं किया जाता है। अर्थात् किसी अणु के बिन्दु समूह को ज्ञात करने के लिए सममिति अवयवों का उपयोग करते हुए किया जा सकता है। चरण (iii) का निम्नलिखित सारणी A.4 का सावधानीपूर्वक अनुकरण करें।

संक्षेप में i सममिति अवयव वाले सभी रैखिक अणुओं जैसे ऐसीटिलीन, और समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं का संबंध D<sub>∞h</sub> बिन्दु समूह से होता है।

### II HCl

- चरण i) HCl अणु का रैखिक आकार होता है।
- चरण ii) HCl में निम्नलिखित सममिति अवयव हैं E, 2C<sub>∞</sub> और ∞σ<sub>v</sub>।
- चरण iii) इस अणु से संबंध सारणी A.4 के प्रश्न और साथ में उनके उत्तर नीचे दिए गए हैं।
1. अणु रैखिक है (प्रश्न 2 लें)
  2. HCl में i नहीं है। इसलिए HCl का बिन्दु समूह C<sub>∞v</sub> है।

उसी प्रकार बिना i वाले सभी रैखिक अणुओं जैसे विषम नाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं का संबंध C<sub>∞v</sub> बिन्दु समूह से होता है।

### III H<sub>2</sub>O

- चरण i) H<sub>2</sub>O अणु का कोणीय आकार होता है।
- चरण ii) H<sub>2</sub>O में निम्नलिखित सममिति अवयव होते हैं: E, 2σ<sub>v</sub> और C<sub>2</sub>।
- चरण iii) इस अणु से संबंध सारणी A.4 के प्रश्न और साथ ही उनके उत्तर नीचे दिए गए हैं।
1. अणु रैखिक नहीं है (प्रश्न 3 लें)

I से IV तक प्रत्येक उदाहरण में चरण (iii) के अंतर्गत बताया गया है कि इस अणु से संबद्ध सारणी A.4 के प्रश्न और साथ ही उनके उत्तर नीचे दिए गए हैं। इस प्रकार H<sub>2</sub>O के उदाहरण III में संबद्ध प्रश्न क्रमांक 1,3,6,7,10 और 11 हैं। प्रत्येक प्रश्न का हां अथवा नहीं उत्तर मोटे अक्षरों में लिखे शब्द से प्राप्त किया जा सकता है। अंतिम प्रश्न के उत्तर से अणु के बिन्दु समूह का पता लगता है।

3. अणु में 2 से उच्च कोटि के दो अथवा अधिक  $C_n$  अक्ष नहीं है (प्रश्न 6 लें)
6. अणु में  $C_2$  अक्ष है (प्रश्न 7 लें)
7. अणु में मुख्य अक्ष ( $C_2$ ) पर लंब दो  $C_2$  अक्ष नहीं है (प्रश्न 10 लें)
10. अणु में  $\sigma_h$  नहीं है (प्रश्न 11 लें)
11. अणु में  $2\sigma_v$  हैं। अंतिम उत्तर से ज्ञात होता है कि  $H_2O$  का बिन्दु समूह  $C_{2v}$  है।  
 $C_{2v}$  बिन्दु समूह का अन्य उदाहरण  $SO_2$  है।

#### IV $NH_3$

- चरण i)  $NH_3$  अणु का त्रिसमनताक्ष पिरामिडी आकार होता है।
- चरण ii)  $NH_3$  में निम्नलिखित सममिति अवयव होते हैं।  
 $E$ ,  $2C_3$  और  $3\sigma_v$
- चरण iii) इस अणु से संबद्ध सारणी A.4 के प्रश्न और साथ ही उनके उत्तर नीचे दिए गए हैं।
1. अणु रैखिक नहीं है (प्रश्न 3 लें)
  3. अणु में 2 से उच्च कोटि के दो अथवा अधिक  $C_n$  अक्ष नहीं है (प्रश्न 6 लें)
  6. अणु में  $C_3$  अक्ष है (प्रश्न 7 लें)
  7. अणु में  $C_3$  अक्ष पर लंब तीन  $C_2$  अक्ष नहीं है (प्रश्न 10 लें)
  10. अणु में  $\sigma_h$  नहीं है (प्रश्न 11 लें)
  11. अणु में  $3\sigma_v$  है। इसलिए अणु का संबंध  $C_{3v}$  बिन्दु समूह से है।
- अभ्यास के रूप में  $BF_3$  और  $C_6H_6$  के बिन्दु-समूहों का अभिनिर्धारण कीजिए।

### इकाई की रूपरेखा

- 3.1 प्रस्तावना
- उद्देश्य
- 3.2 आण्विक गति और ऊर्जा
- 3.3 दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु का घूर्णन स्पेक्ट्रम
- 3.4 घूर्णन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन के अनुप्रयोग
- 3.5 अदृढ़ घूर्णक
- 3.6 बहुपरमाणुक अणुओं के घूर्णन-स्पेक्ट्रम
- 3.7 घूर्णन ऊर्जा-स्तरो की समष्टि और स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता
- 3.8 सारांश
- 3.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 3.10 उत्तर

### 3.1 प्रस्तावना

हमने इस खंड की पहली इकाई में परमाणुओं के साथ विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की अन्योन्यक्रिया का उल्लेख किया था। किन्तु इस इकाई से हम अणुओं के समुच्चय के साथ विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की अन्योन्यक्रिया का अध्ययन करेंगे। इस अन्योन्यक्रिया के फलस्वरूप यौगिकों के तथाकथित आण्विक स्पेक्ट्रम प्राप्त होते हैं। जिस प्रकार हमने परमाणु स्पेक्ट्रम से परमाणुओं की संरचना के बारे में सूचना प्राप्त की थी, उसी प्रकार हम आण्विक-स्पेक्ट्रम से अणु की संरचना और व्यवहार के बारे में जानकारी प्राप्त करेंगे।

हम देखेंगे कि विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों में अवशोषण अथवा उत्सर्जन से, जो कि ऊर्जा की भिन्न मात्राओं को व्यक्त करता है, अणु में अनेक प्रकार के परिवर्तन होते हैं। इस प्रकार प्रत्येक क्षेत्र द्वारा प्राप्त स्पेक्ट्रमों से अणु के बारे में निश्चित और विशिष्ट सूचना प्राप्त होती है। उदाहरण के लिए, जब सूक्ष्म-तरंग क्षेत्र वाला विकिरण अणु के साथ अन्योन्यक्रिया करता है, तो उससे अणु के घूर्णन गुणधर्मों के बारे में सूचना प्राप्त होती है जिससे आण्विक प्राचलों जैसे आबंध-लंबाई के मान प्राप्त होते हैं।

दूसरी ओर अवरक्त क्षेत्र में आण्विक-स्पेक्ट्रम का संबंध अणु के कंपनिक गुणधर्मों से होता है। कंपनिक स्पेक्ट्रम का अध्ययन आप इकाई 4 और 5 में करेंगे। स्पेक्ट्रम के प्रत्येक क्षेत्र के लिए अभिलाक्षणिक विकिरण के पृथक स्रोत, प्रतिदर्श-विरचन और अभिलेखन-तकनीक की आवश्यकता होती है, अतः आप उनका अध्ययन अलग से खंड 3 की इकाई 9 में करेंगे।

इस इकाई में हम अपनी चर्चा गति की संकल्पना से आरंभ करेंगे जिससे किसी घूर्णी वस्तु से संबद्ध जड़त्व-आघूर्ण के बारे में विचार किया जा सकता है। जड़त्व-आघूर्ण के आधार पर अणुओं का वर्गीकरण रैखिक, सममित शीर्ष, असममित शीर्ष और गोलीय शीर्ष अणुओं में किया जा सकता है। उसके बाद आप दृढ़ रैखिक अणु के घूर्णन-स्पेक्ट्रमों का विस्तृत अध्ययन करेंगे। आप यह भी पढ़ेंगे कि जब अणु दृढ़ न हो, तो क्या होता है। इसके बाद सरल बहुपरमाणुक अणुओं के स्पेक्ट्रमों और स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता की संक्षिप्त चर्चा की जाएगी।

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप -

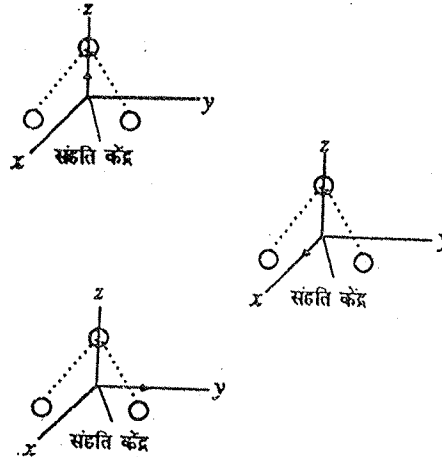
- जड़त्व आघूर्ण की परिभाषा दे सकेंगे,
- बृद्ध रेखिक द्वि-परमाणुक और त्रि-परमाणुक अणुओं के घूर्णन-स्पेक्ट्रमों की चर्चा कर सकेंगे,
- घूर्णन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन के अनुप्रयोग बता सकेंगे,
- किसी अणु के घूर्णन-स्पेक्ट्रम पर समस्थानिकीय-प्रतिस्थापन और अदृढ़ता के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे,
- जड़त्व आघूर्ण के मानों के आधार पर अणुओं का वर्गीकरण कर सकेंगे,
- सरल बहुपरमाणुक अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा कर सकेंगे, और
- स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता का घूर्णन-स्तर की समष्टि के साथ संबंध बता सकेंगे।

### 3.2 आण्विक गति और उर्जा

आण्विक गति की जानकारी से आण्विक-स्पेक्ट्रम को समझने में सहायता मिलती है। जब हम आण्विक गति की बात करते हैं, तो अनेक संभावनाएँ होती हैं। जब हमें त्रिविम में किसी वस्तु की स्थिति को निर्दिष्ट करना होता है, तो हमें उसमें विद्यमान स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या (number of degrees of freedom) बतानी होती है। स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या का संबंध त्रिविम में वस्तु की स्थिति को निर्दिष्ट करने के लिए आवश्यक स्वतंत्र निर्देशांकों की संख्या से होता है। उदाहरण के लिए, किसी एकल कण की स्थिति निर्दिष्ट करने के लिए तीन कार्तीय निर्देशांकों (Cartesian coordinates)  $x, y$  और  $z$  की आवश्यकता होती है। इसलिए कहा जाता है कि उसकी स्वतंत्रता की कोटि तीन है। इस प्रकार यदि किसी अणु में  $N$  परमाणु हों, तो उसकी स्वतंत्रता की कोटियों की कुल संख्या  $3N$  होगी।

एकल कण में केवल एक प्रकार की गति संभव है, जिसे स्थानांतरण-गति (translational motion) कहते हैं। इसलिए हम कह सकते हैं कि एकल कण में स्थानांतरण-स्वतंत्रता की तीन कोटियाँ होती हैं।

किन्तु अणुओं की स्थानांतरण-गति में क्या होता है? किसी अणु में दो अथवा अधिक परमाणु होते हैं। क्योंकि अणु में परमाणु परस्पर जुड़े रहते हैं, इसलिए अणु, कुल मिलाकर स्थानांतरण गति प्रदर्शित करेगा और परमाणुओं की स्वतंत्र गति नहीं होगी। अणु की स्थानांतरण गति का वर्णन संहति-केन्द्र (centre of mass) के रूप में किया जा सकता है। संहति-केन्द्र वह बिन्दु होता है, जहाँ पर अणु का संपूर्ण द्रव्यमान केन्द्रित माना जा सकता है। अतः द्रव्यमान-केन्द्र के लिए हम तीन निर्देशांकों को निर्दिष्ट कर सकते हैं और कह सकते हैं कि उसके लिए भी, एकल कण की भांति, स्वतंत्रता की कोटि तीन है। एक अरेखिक अणु के संहति-केन्द्र की स्थानांतरण गति चित्र 3.1 में दिखाई गई है।

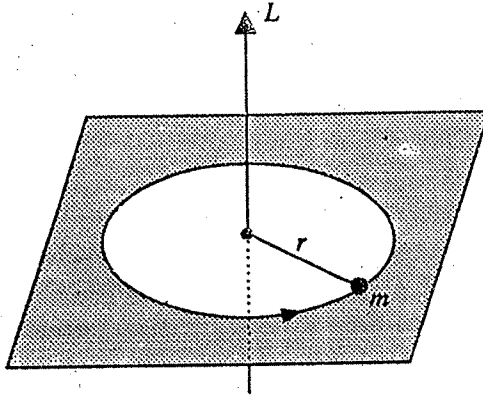


चित्र 3.1 : अरेखिक अणु के संहति-केन्द्र की स्थानांतरण-गति।

किसी बहुपरमाणुक अणु, जिसमें  $N$  परमाणु हों, में  $3N-3$  स्वतंत्रता की कोटियाँ फिर भी बाकी रहती हैं। इनकी व्याख्या घूर्णन, कंपन आदि आंतरिक गतियों के आधार पर की जा सकती हैं।

आइए, घूर्णन गति के बारे में और अधिक जानकारी प्राप्त करें। इसका सरलतम उदाहरण किसी कण का, स्थिर बिन्दु के चारों ओर घूर्णन है, जैसा चित्र 3.2 में दिखाया गया है।

आणविक गतियों के रूप में अणु में ऊर्जा संग्रहित रहती है।



चित्र 3.2 : स्थिर बिन्दु के चारों ओर कण का घूर्णन।

यदि इस कण का द्रव्यमान  $m$  और वेग  $v$  हो तो उसकी घूर्णी गतिज ऊर्जा को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \text{ जिसमें } p = mv \text{ कण का संवेग है।} \quad \dots\dots(3.1)$$

इस कण के वेग को व्यक्त करने के लिए उसके द्वारा तय की गई दूरी को समय से भाग किया जाता है। एक परिक्रमण के लिए हम कह सकते हैं कि,

$$v = \frac{\text{दूरी}}{\text{समय}} = \frac{2\pi r}{t} \quad \dots\dots(3.2)$$

जिसमें  $t$  एक परिक्रमण में लिया गया समय है, जिसे आवर्त काल (period) भी कहते हैं।

$$\text{साथ ही } t = \frac{1}{\text{आवृत्ति } (f)} \quad \dots\dots(3.3)$$

समीकरण 3.3 से  $t$  का मान समीकरण 3.2 में प्रतिस्थापित करने पर हमें प्राप्त होता है,

$$v = 2\pi r f \quad \dots\dots(3.4)$$

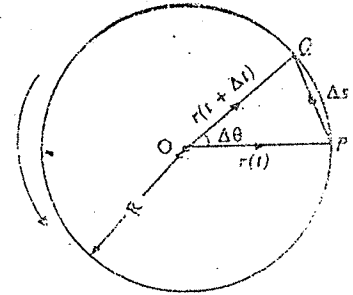
समीकरण 3.1 में  $v$  के स्थान पर, समीकरण 3.4 से प्राप्त उसका मान लिखने पर

$$E_k = \frac{1}{2}m(2\pi r f)^2 \quad \dots\dots(3.5)$$

उपर्युक्त समीकरण के पदों को इस प्रकार पुनर्व्यवस्थित किया जा सकता है,

$$E_k = \frac{1}{2}mr^2(2\pi f)^2 \quad \dots\dots(3.6)$$

उपर्युक्त समीकरण में  $mr^2$  मात्रा को जड़त्व आघूर्ण (moment of inertia) कहते हैं जिसे  $I$  से निरूपित किया जाता है।  $2\pi f$  पद को कोणीय वेग (angular velocity) कहते हैं जिसे  $\omega$  से व्यक्त किया जाता है।



वृत्ताकार गति के लिए यदि कोई कण P,  $\Delta t$  समय में  $\Delta\theta$  कोण तय करे तो PQ चाप को, जिसे  $\Delta s$  से निरूपित किया जा सकता है, निम्न प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$r \cdot \Delta\theta = \Delta s$$

दोनों ओर  $\Delta t$  से भाग करने पर,

$$r \cdot \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = \frac{\Delta s}{\Delta t}$$

यदि  $\Delta t \rightarrow 0$  हो, तो हम लिख सकते हैं कि

$$r \cdot \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta s}{\Delta t}$$

$$r \cdot \frac{d\theta}{dt} = \frac{ds}{dt}$$

अर्थात्  $r\omega = v$  जिसमें  $\omega$  कोणीय वेग है और  $v$  रेखिक वेग है।

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \dots\dots\dots(3.7)$$

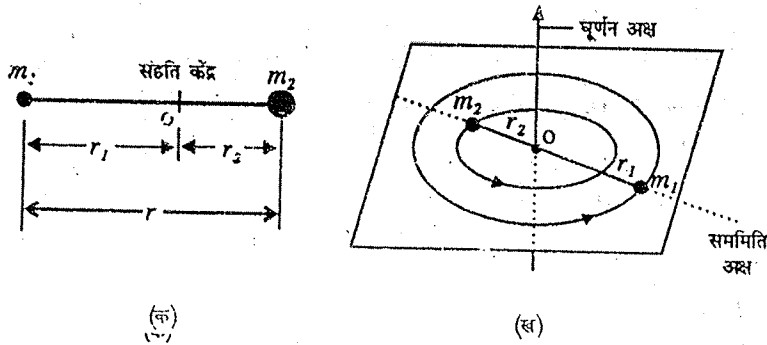
यहाँ कोणीय वेग  $\omega$ , इकाई समय में तय किए गए कोण के रेडियनों की संख्या है।  $\omega$  को  $\frac{d\theta}{dt}$  से व्यक्त किया जाता है जिसमें  $d\theta$ , वह कोण है, जिसे  $dt$  समय में तय किया गया है।  $\omega$  को रेडियन सेकंड<sup>-1</sup> में व्यक्त किया जाता है।

समीकरण 3.1 और 3.7 की तुलना करने पर हम कह सकते हैं कि घूर्णन गति के समीकरण (अर्थात् समीकरण 3.7) में जड़त्व आघूर्ण, समीकरण 3.1 में प्रयुक्त द्रव्यमान का तुल्यक है। साथ ही समीकरण 3.1 में प्रयुक्त रैखिक वेग  $v$  के स्थान पर समीकरण 3.7 में कोणीय वेग  $\omega$  का उपयोग किया गया है।

### 3.3 दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु का घूर्णन-स्पेक्ट्रम

आइए, अब उपर्युक्त धारणा का अनुप्रयोग द्वि-परमाणुक अणु के घूर्णन के लिए करें। पहले हम यह मानेंगे कि यह द्वि-परमाणुक अणु एक दृढ़ पिंड (rigid body) है। इसका अर्थ यह हुआ कि घूर्णन के समय परमाणुओं के बीच की दूरी अर्थात् आबंध-दूरी में कोई परिवर्तन नहीं होता है। दूसरे शब्दों में हम कह सकते हैं कि घूर्णन के दौरान कंपनिक गति नहीं होती है। हम यह मान रहे हैं कि अणु का संहति-केन्द्र स्थिर है, अतः उसमें कोई स्थानांतरण-गति (Translational motion) नहीं होती है। वास्तव में किसी भी अणु को आदर्श दृढ़ पिंड नहीं कहा जा सकता है। किन्तु अनेक अणुओं को दृढ़ माना जा सकता है क्योंकि उनकी कंपनिक गति बहुत कम होती है। आइए, अब अपना ध्यान चित्र 3.3 पर केन्द्रित करें जिसमें दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु का घूर्णन दिखाया गया है।

उल्लेखनीय है कि जिस अक्ष के चारों ओर घूर्णन होता है, वह अणु के सममिति अक्ष पर लंब होता है।



चित्र 3.3: (क) दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु और (ख) दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु का घूर्णन।

जब ऐसा अणु घूर्णन करता है, तो वह उस अक्ष के चारों ओर घूर्णन करता है, जो उसके संघति-केन्द्र (CM) से गुजरता है। संघति-केन्द्र  $O$  बिन्दु द्वारा व्यक्त किया गया है। ऐसे निकाय के लिए संघति-केन्द्र वह बिन्दु होता है जिसके लिए निम्नलिखित प्रतिबंध लागू होता है,

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad \dots\dots\dots(3.8)$$

हम समीकरण 3.8 को इस प्रकार भी लिख सकते हैं,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{m_2}{m_1} \quad \dots\dots\dots(3.9)$$

आनुपातिकता के अभिलक्षणों का उपयोग करने पर समीकरण 3.9 को इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\frac{r_1}{(r_1 + r_2)} = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \quad \dots\dots\dots(3.10)$$

अथवा

$$r_1 = \frac{m_2(r_1 + r_2)}{(m_1 + m_2)} \quad \dots\dots\dots(3.11)$$

हमें यह भी ज्ञात है कि आवंघ लंबाई अथवा दो परमाणुओं के बीच की दूरी  $r, r_1$  और  $r_2$  के योग के बराबर होती है। अतः हम लिख सकते हैं कि,

$$r = r_1 + r_2 \quad \dots\dots\dots(3.12)$$

समीकरण 3.12 से  $r = r_1 + r_2$  को समीकरण 3.11 में प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं कि

$$r_1 = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} \cdot r \quad \dots\dots\dots(3.13)$$

उसी प्रकार हमें प्राप्त हो सकता है कि,

$$r_2 = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \cdot r \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

इसके लिए समीकरण 3.8 से आरंभ कर के और उसे निम्न प्रकार से लिखिए,

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{m_1}{m_2} \quad \dots\dots\dots(3.15)$$

आप अंत में प्रश्न 1 को हल कीजिए और स्वयं इसकी जाँच कीजिए।

आइए, अब समीकरण 3.7 की सहायता से इस निकाय की ऊर्जा ज्ञात करें।

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \dots\dots\dots(3.7)$$

आप निकाय को दो-कण निकाय मान सकते हैं (चित्र 3.2 और चित्र 3.3 की तुलना कीजिए)। आप देखेंगे कि दो कण (परमाणु जिनके द्रव्यमान  $m_1$  और  $m_2$  हैं) O बिन्दु के चारों ओर घूर्णन कर रहे हैं। अतः इस निकाय की घूर्णन गतिज ऊर्जा,  $E_k$ , का मान दोनों कणों के  $E_k$  मानों का योग होगा। इसलिए हम लिख सकते हैं कि,

$$E_k = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \omega_1^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \omega_2^2 \quad \dots\dots\dots(3.16)$$

अणु की दृढ़ता के कारण दो द्रव्यमानों  $m_1$  और  $m_2$  के कोणीय वेग समान होंगे, इसलिए

$$\omega_1 = \omega_2 \quad \dots\dots\dots(3.17)$$

माना यह कोणीय वेग  $\omega$  है, अतः समीकरण 3.16 को दुबारा इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \omega^2 + \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \omega^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega^2 \\ &= \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \dots\dots\dots(3.18) \end{aligned}$$

जिसमें  $I$  द्वि-परमाणुक अणु का जड़त्व आघूर्ण है।

समीकरण 3.13 और 3.14 से क्रमशः  $r_1$  और  $r_2$  का मान लिखकर समीकरण 3.18 से  $r_1$  और  $r_2$  को हटाया जा सकता है, जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$E_k = \frac{1}{2} \left[ m_1 \left( \frac{m_2 r}{m_1 m_2} \right)^2 + m_2 \left( \frac{m_1 r}{m_1 + m_2} \right)^2 \right] \omega^2$$

उल्लेखनीय है कि एकल कण का जड़त्व आघूर्ण  $I = mr^2$  के रूप में व्यक्त किया गया था और द्वि-परमाणुक अणु के लिए उसे  $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$  के रूप में व्यक्त किया गया जाता है। इसी प्रकार बहुपरमाणुक अणु के लिए इस प्रकार लिख सकते हैं। बहुपरमाणुक अणु के लिए किसी विशेष अक्ष के चारों ओर जड़त्व आघूर्ण उस अक्ष के चारों ओर विभिन्न नामिकों के जड़त्व आघूर्णों का योग होता है, अर्थात्  $I = \sum m_i r_i^2$  जिसमें  $r_i$  अक्ष से  $m_i$  द्रव्यमान के नामिक की लंब-दूरी है।

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{m_1 m_2 r}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{m_2 m_1^2 r^2}{(m_1 + m_2)^2} \right] \omega^2 \\
 &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2 r^2}{(m_1 + m_2)^2} [m_2 + m_1] \omega^2 \\
 &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2 r^2 \omega^2}{(m_1 + m_2)} \dots \dots \dots (3.19)
 \end{aligned}$$

समीकरण 3.19 की समीकरण 3.18 के साथ तुलना करने पर हम कह सकते हैं कि

$$E_k = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2 r^2 \omega^2}{(m_1 + m_2)} = \frac{1}{2} I \omega^2 \dots \dots \dots (3.20)$$

इस प्रकार  $I = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} r^2 \dots \dots \dots (3.21)$

यहाँ,  $\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$  को  $\mu$  द्वारा व्यक्त किया जा सकता है जिसे समानीत द्रव्यमान (reduced mass) कहते हैं।

अतः हम लिख सकते हैं कि,

$$I = \mu r^2 \dots \dots \dots (3.22)$$

समरूपीय है कि पहले हमने  $I$  को  $mr^2$  के रूप में व्यक्त किया है।

इस प्रकार समानीत द्रव्यमान प्रयुक्त करने का उद्देश्य द्वि-कण निकाय के घूर्णन को एक-कण के घूर्णन में गणितियतः परिवर्तित करना है। दूसरे शब्दों में दो द्रव्यमानों  $m_1$  और  $m_2$  को एकल द्रव्यमान  $\mu$  से प्रतिस्थापित किया जा सकता है। आपने देखा होगा कि इसी प्रकार  $r_1$  और  $r_2$  दो दूरियों को  $r$  से प्रतिस्थापित किया गया है।

अब हम मूल बिन्दु से  $r$  दूरी पर स्थित  $\mu$  द्रव्यमान के एकल कण के घूर्णन के रूप में  $m_1$  और  $m_2$  द्रव्यमान के द्वि-परमाणुक अणु के घूर्णन पर विचार कर सकते हैं।

आइए, समीकरण 3.18 पर फिर से विचार करें जिसके अनुसार,

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2$$

धिरप्रतिष्ठित यांत्रिकी अनुगम के अनुसार यह समीकरण ठीक है। किन्तु जब हम अणु पर क्वांटम यांत्रिकीय धारणाओं को प्रयुक्त करते हैं, तो घूर्णन ऊर्जा पर कुछ प्रतिबंध लागू होते हैं।

समीकरण 3.24 में प्रयुक्त  $L$  और इकाई 1 में प्रयुक्त  $J$  के भेद को शली-प्रकार समझ लें। यदि  $L$  संकेत-केन्द्र के चारों ओर एक छोर से दूसरे छोर तक (end to end) घूर्णन कर रहे अणु के कोणीय संवेग को दर्शाता है जबकि इकाई 1 में इसे परमाणु में इलेक्ट्रॉन के कोणीय संवेग को दर्शाने के लिए प्रयोग किया गया था।

समीकरण 3.18 को कोणीय संवेग  $L$  के रूप में व्यक्त किया जा सकता है, जिसे इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है:

$$L = I \omega \dots \dots \dots (3.23)$$

समीकरण 3.18 में  $L$  को  $I \omega$  से प्रतिस्थापित करने पर, हम पाते हैं कि

$$E_k = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I} \dots \dots \dots (3.24)$$

कोणीय संवेग क्वांटित होता है, अतः उसे घूर्णन क्वांटम संख्या,  $J$ , के रूप में व्यक्त किया जा सकता है, जिसके नीचे दिया गया है,



$$L = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{J(J+1)} \hbar \quad \dots\dots\dots (3.25)$$

$J$  के मान पर प्रतिबंध क्वांटम यांत्रिकी से प्राप्त होते हैं।

जिसमें  $J$  के मान 0, 1, 2, 3 ..... आदि हो सकते हैं।

$L$  के उपर्युक्त मान को समीकरण 3.24 में प्रतिस्थापित करने पर हमें प्राप्त होता है कि

$$E_k = \frac{1}{2} \frac{J(J+1)\hbar^2}{I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad \dots\dots\dots (3.26)$$

उपर्युक्त समीकरण से अणु की घूर्णन ऊर्जा प्राप्त होती है। ऊर्जा को तरंग-संख्या,  $\bar{\nu}$ , के रूप में भी व्यक्त किया जा सकता है।  $\bar{\nu}$  के रूप में व्यक्त ऊर्जाओं को पद-मान (term values) कहते हैं, जिन्हें  $F(J)$  से व्यक्त किया जाता है। पद-मान का एस.आइ. मात्रक  $\text{m}^{-1}$  है किन्तु उन्हें प्रायः  $\text{cm}^{-1}$  में व्यक्त किया जाता है।

समीकरण 3.27 में  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  प्रयुक्त किया गया है।

$$\text{इस प्रकार, } \bar{\nu} = F(J) = \frac{E_k}{hc} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I \cdot hc} = \frac{J(J+1)h}{8\pi^2 Ic} \quad \dots\dots\dots (3.27)$$

$\frac{h}{8\pi^2 Ic}$  पद को स्थिरांक  $B$  द्वारा निरूपित किया जा सकता है जिसे घूर्णन स्थिरांक (rotational constant) कहते हैं। इसलिए समीकरण 3.27 को इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$\bar{\nu} = BJ(J+1)$$

इस प्रकार, जब  $J=1$ ,  $\bar{\nu} = 2B \text{ cm}^{-1}$

$$J=2, \bar{\nu} = 6B \text{ cm}^{-1}$$

$$J=3, \bar{\nu} = 12B \text{ cm}^{-1}$$

आदि।

इन ऊर्जा-स्तरों को चित्र 3.4 में दिखाया गया है।

$J$	$\bar{\nu}_J$
6	42B
5	30B
4	20B
3	12B
2	6B
1	2B
0	0

चित्र 3.4: दृढ़ द्वि-परमाणुक अणु के घूर्णन स्तर।

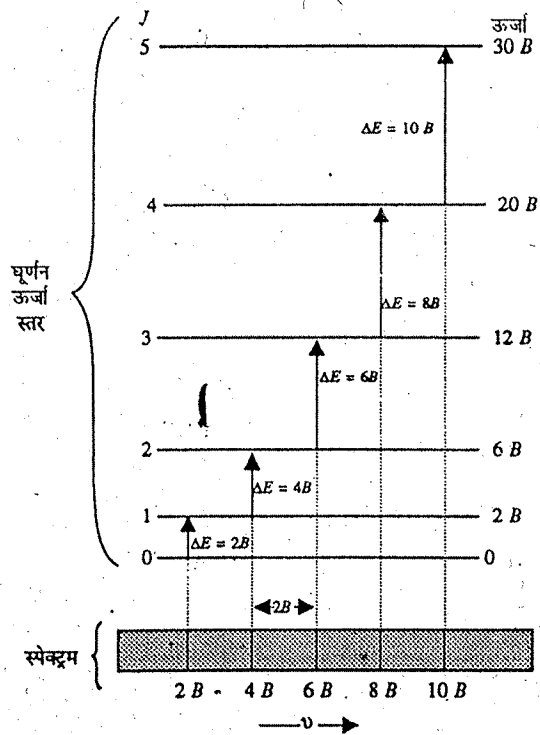
किन्तु हमारी अधिक दिलचस्पी इन ऊर्जा-स्तरों के बीच अंतर जानने में है ताकि हमें यह ज्ञात हो सके कि जब अणु एक घूर्णन स्तर से दूसरे घूर्णन स्तर में जाता है, तो किस आवृत्ति अथवा तरंग संख्या वाले विकिरण का अवशोषण अथवा उत्सर्जन होता है। इस प्रकार दो घूर्णन स्तरों के बीच अंतर को इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$\Delta E = E_{k, J'} - E_{k, J''} = \frac{J'(J'+1)\hbar^2}{2I} - \frac{J''(J''+1)\hbar^2}{2I}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2I} [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \quad \dots(3.28)$$

जिसमें  $J'$  अंतिम घूर्णन स्तर है और  $J''$  आरंभिक घूर्णन स्तर है।  
उपर्युक्त ऊर्जा-परिवर्तन के लिए  $\bar{\nu}$  इस प्रकार प्राप्त होता है:

$$\bar{\nu}_{J'-J''} = B [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \quad \dots(3.29)$$



चित्र 3.5: विभिन्न घूर्णन-स्तरों के बीच संक्रमण और इन संक्रमणों से उत्पन्न होने वाली स्पेक्ट्रमी रेखाएँ।

चित्र 3.4 में हम देख सकते हैं कि क्रमिक ऊर्जा-स्तरों के बीच ऊर्जा-अंतर  $2B, 4B, 6B, 8B, 10B$  आदि है। इन संक्रमणों से उत्पन्न स्पेक्ट्रमी रेखाएँ चित्र 3.5 में दी गयी प्रकार की दिखाई देती हैं।

यदि आप चित्र 3.5 में इन स्पेक्ट्रमी रेखाओं को ध्यानपूर्वक देखें तो आप पाएंगे कि इनके बीच की दूरी बराबर है और क्रमिक रेखाओं के बीच  $2B$  का अंतर है।

किसी अणु द्वारा घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करने के लिए निम्नलिखित शर्तों का पूरा होना आवश्यक है:

- अणु का स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए क्योंकि घूर्णी द्विध्रुव, दोलायमान विद्युत्-क्षेत्र उत्पन्न करता है जो विकिरण के दोलायमान क्षेत्र से अन्योन्यक्रिया करता है।
- स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण वाले अणुओं के घूर्णन संक्रमणों के लिए एक अन्य शर्त होती है। रेखिक अणुओं के लिए वरण-निरास  $\Delta J = \pm 1$  है। इसलिए, संक्रमण  $J=0 \rightarrow J=1; J=1 \rightarrow J=2; J=2 \rightarrow J=3$  और  $J=3 \rightarrow J=4$  आदि घूर्णन स्तरों में तथा इनके विपरीत क्रम में भी हो सकते हैं। घूर्णी रेखाओं की तीव्रता को नियंत्रित करने वाला अन्य कारक प्रारंभिक अवस्था की समष्टि (population) है। इसका अध्ययन आप भाग 3.7 में करेंगे।

शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रमों के प्राप्त होने के प्रतिबंध

इकाई 2 के परिशिष्ट में संप्रतीक सारणियों (character tables) के अनुप्रयोगों का उल्लेख किया गया था। इसके एक अनुप्रयोग में, यह निर्धारित किया जा सकता है कि क्या ऊर्जा-अवस्था a से ऊर्जा-अवस्था b में स्पेक्ट्रमी संक्रमण हो सकता है। ऐसे संक्रमण के लिए संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण ( $\mu$ ) के कम से कम एक घटक,  $\int \Psi_b \mathbf{M} \Psi_a$ , का शून्यतर (non zero) मान होना चाहिए।

आपको ज्ञात होगा कि  $\psi_b$  और  $\psi_a$  ऊर्जा अवस्थाओं b और a के तरंग फलन हैं जबकि  $\mathbf{M}$  द्विध्रुव आघूर्ण संकारक (dipole moment operator) है। शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रमों के लिए इसका अर्थ हुआ कि x, y और z दिशाओं में संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण के तीन घटकों  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  में कम से कम एक का शून्यतर मान होना चाहिए ताकि अणु सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में अवशोषण कर सके।  $M_x, M_y$  और  $M_z$  द्विध्रुव आघूर्ण संकारक  $\mathbf{M}$  के घटक हैं।  $M_x, M_y$  और  $M_z$  के साथ  $\mu_x, \mu_y$  और  $\mu_z$  इस प्रकार संबंधित रहते हैं :

$$\mu_x = \int \psi_b M_x \psi_a dt \quad \dots(A.1)$$

$$\mu_y = \int \psi_b M_y \psi_a dt \quad \dots(A.2)$$

$$\mu_z = \int \psi_b M_z \psi_a dt \quad \dots(A.3)$$

साथ ही  $M_x, M_y$  और  $M_z$  घूर्णक के स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण,  $\mu$  तथा ध्रुवीय निर्देशांकों,  $\theta$  और  $\phi$  के साथ समीकरण A.4 और A.6 के अनुसार संबंधित रहते हैं। समीकरणों A.4 और A.6 तथा चित्र A.1 के अनुसार द्विध्रुव आघूर्ण संकारक  $\mathbf{M}$  का  $M_x, M_y$  और  $M_z$  के रूप में वियोजन समझने के लिए आप "परमाणु और अणु" (सी.एच.ई.-01) पाठ्यक्रम की इकाई 2 के समीकरण 2.54 को देखें जिसमें गोलीय ध्रुवीय निर्देशांकों और कार्तीय निर्देशांकों के बीच संबंध दिखाया गया है।

स्मरणीय है कि  $\mu$  (मोटा अक्षर) संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण को व्यक्त करता है जबकि  $\mu$  (रोमन अक्षर) स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण को व्यक्त करता है। साथ ही  $\mu_x, \mu_y$  और  $\mu_z$  क्रमशः x, y और z दिशाओं में संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण के घटक हैं।

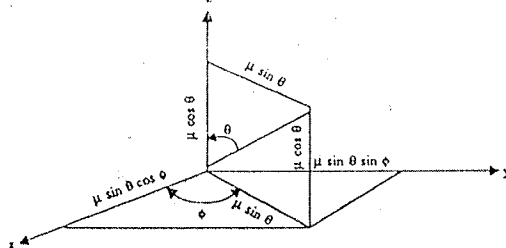
$$M_x = \mu \sin \theta \cos \phi \quad \dots(A.4)$$

$$M_y = \mu \sin \theta \sin \phi \quad \dots(A.5)$$

$$M_z = \mu \cos \theta \quad \dots(A.6)$$

यदि किसी अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण न हो (अर्थात्  $\mu = 0$ ) तो समीकरण A.1 से A.6 के अनुसार  $M_x, M_y$  और  $M_z$  और इसलिए  $\mu_x, \mu_y$  और  $\mu_z$  शून्य होते हैं। जिस अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है, उसमें संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण के तीनों घटक शून्य होते हैं। फलस्वरूप जिस अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है उससे शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त नहीं हो सकते हैं। दूसरे शब्दों में, सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में अवशोषण के लिए अणु का स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए।

पिछली इकाई के उपभाग 2.10 में हमने उल्लेख किया था कि केवल  $C_{\infty}$  समूह ( $C_1$  और  $C_2$ ) और  $C_{\infty v}$  समूह ( $C_{2v}, C_{3v}, \dots, C_{\infty v}$ ) और  $C_s$  समूह वाले अणुओं का स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण हो सकता है। अब आप समझ सकते हैं कि क्यों HBr, CO और OCS (सभी  $C_{\infty v}$  बिन्दु समूह के होते हैं) शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकते हैं जबकि  $H_2$  और  $CO_2$  (दोनों  $D_{\infty h}$  बिन्दु समूह के हैं) शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित नहीं कर सकते।



चित्र A.1: कार्तीय निर्देशांकों का गोलीय ध्रुवीय निर्देशांकों में रूपांतरण।

जड़त्व आघूर्ण में हास का घूर्णन स्तर की ऊर्जा पर क्या प्रभाव पड़ता है?

कीध प्रश्न ३

किसी अनु हास घूर्णन स्पेक्ट्रम अवशोषित करने के लिए आवश्यक शर्त क्या है?

### 3.4 घूर्णन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन के अनुप्रयोग

#### (i) जड़त्व-आघूर्ण और आबंध-लंबाई का निर्धारण

कुछ अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रम से प्राप्त घूर्णन स्थिरांक,  $B$  के मान नीचे दिए गए हैं:

अणु	$B/\text{cm}^{-1}$
CO	1.93128
HF	20.90
HBr	8.4648
HCl	10.59
HI	6.426
KCl	0.1286
NaCl	0.2180
NO	1.70

पिछले भाग से आप घूर्णन स्तर के परिवर्तन के लिए आवश्यक अवशोषित (अथवा उत्सर्जित) विकिरण की ऊर्जा (अथवा तरंग संख्या) और जड़त्व आघूर्ण के परस्पर संबंध के बारे में जानते हैं। अब आप, ऊपर हमने जो भी पढ़ा, उसके विपरीत प्रक्रम के बारे में विचार कर सकते हैं। यदि हम किसी विशेष घूर्णन स्तर के परिवर्तन के लिए आवश्यक अवशोषित (अथवा उत्सर्जित) विकिरण की आवृत्ति का निर्धारण करें तो हम उसका घूर्णन स्थिरांक,  $B$  के मान के साथ संबंध स्थापित कर सकते हैं।  $B$  का मान ज्ञात हो जाने पर हम  $B = \frac{h}{8\pi^2 c}$  की सहायता से जड़त्व आघूर्ण परिकलित कर सकते हैं। यदि निकाय का समानीत द्रव्यमान मालूम हो, तो इस प्रकार प्राप्त जड़त्व आघूर्ण के मान का उपयोग आबंध की लंबाई,  $r$ , ज्ञात करने के लिए किया जा सकता है। ऐसा ही एक उदाहरण नीचे दिया गया है।

HCl के लिए  $J=0$  से  $J'=1$  में संक्रमण  $21.18 \text{ cm}^{-1}$  पर होता है।  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  की आबंध लंबाई ज्ञात कीजिए।

आइए, ऊपर दिए गए चरणों के अनुसार आगे बढ़ें।

इस प्रकार,  $\bar{\nu}_{J=0 \rightarrow J'=1} = 21.18 \text{ cm}^{-1}$

$$\text{और } \bar{\nu} = 2B \text{ cm}^{-1}$$

..... (समीकरण 3.29 से)

$$\text{इसलिए } B = \frac{\bar{\nu}}{2} = \frac{21.18}{2} = 10.59 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 10.59 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{साथ ही } I = \frac{h}{8\pi^2 Bc}$$

$$\text{इसलिए } I = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{8 \times (3.14)^2 \times 10.59 \times 10^2 \text{ m}^{-1} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}$$

$$= 0.2646 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$\text{अब } I = \mu r^2$$

उपर्युक्त समीकरण से  $r$  ज्ञात करने के लिए पहले हमें  $\mu$  का मान परिकलित करना है, जैसा कि नीचे दिया गया है:

$$\mu = \frac{m_{\text{Cl}} \cdot m_{\text{H}}}{m_{\text{Cl}} + m_{\text{H}}}$$

$$= \frac{(35.45)(1.008)}{(35.45+1.008)} \times \frac{10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{इस प्रकार } r^2 = \frac{I}{\mu}$$

$$r^2 = \frac{0.2646 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2}{1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}}$$

$$r = \sqrt{\frac{0.2646 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2}{1.627 \times 10^{-27}}}$$

$$= 1.275 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 127.5 \text{ pm}$$

(ii) घूर्णन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन का दूसरा अनुप्रयोग किसी विशिष्ट समस्थानिक का द्रव्यमान निर्धारित करना अथवा किसी समस्थानिक की बहुलता ज्ञात करना है।

आप जानते हैं कि समस्थानिकों के परमाणु-द्रव्यमान भिन्न-भिन्न होते हैं। यदि हम कोई अणु लें और एक अन्य प्रतिस्थापित अणु लें जिसमें एक परमाणु का समस्थानिक प्रतिस्थापित हो, तो इन दो अणुओं के द्रव्यमानों में अंतर होगा। उदाहरण के लिए, यदि हम  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  और  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  लें, तो  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  की तुलना में  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  का द्रव्यमान अधिक है। अतः  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  की अपेक्षा अधिक द्रव्यमान के समस्थानिक वाले अणु का (अर्थात्  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  का) समानित द्रव्यमान अधिक होता है। इसके फलस्वरूप  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  का  $I$  मान अधिक होता है और क्रमशः घूर्णन स्थिरांक,  $B$ , कम होता है।  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  और  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  के घूर्णन स्थिरांकों के प्रायोगिक मान नीचे दिए गए हैं:

$$^{12}\text{C}^{16}\text{O} \text{ के लिए घूर्णन स्थिरांक} = B = 1.92118 \text{ cm}^{-1}$$

$$^{13}\text{C}^{16}\text{O} \text{ के लिए घूर्णन स्थिरांक} = B' = 1.83669 \text{ cm}^{-1}$$

यदि हम  $B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$  व्यंजक की सावधानीपूर्वक जाँच करें, तो देखते हैं कि पद  $h$ ,  $\pi$  और  $c$

स्थिरांक हैं तथा  $B, I$  के व्युत्क्रमानुपाती है। इस प्रकार हम लिख सकते हैं कि,

$$\frac{B}{B'} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \cdot \frac{8\pi^2 I' c}{h} \quad (I \text{ और } I' \text{ क्रमशः } ^{12}\text{C } ^{16}\text{O} \text{ और } ^{13}\text{C } ^{16}\text{O} \text{ के जड़त्व आघूर्ण हैं।})$$

$$= \frac{I'}{I}$$

और  $I' = \mu' r^2$  और  $I = \mu r^2$

इस प्रकार,  $\frac{B}{B'} = \frac{I'}{I} = \frac{\mu'}{\mu} = 1.046$  .....(3.30)

(समस्थानिक प्रतिस्थापन से अणु की आबंध लंबाई  $r$  में कोई परिवर्तन नहीं होता है।)

उपर्युक्त समीकरण से  $\mu'$  और  $\mu$  का अनुपात ज्ञात हो जाता है। अतः यदि  $\mu$  ज्ञात हो, तो  $\mu'$  परिकलित किया जा सकता है,

अतः  $\mu' = 1.046\mu$  .....(3.31)

हमें ज्ञात है कि  $^{16}\text{O}$  का परमाणु द्रव्यमान = 15.9994 और  $^{12}\text{C}$  का परमाणु द्रव्यमान = 12.00 है। इसलिए

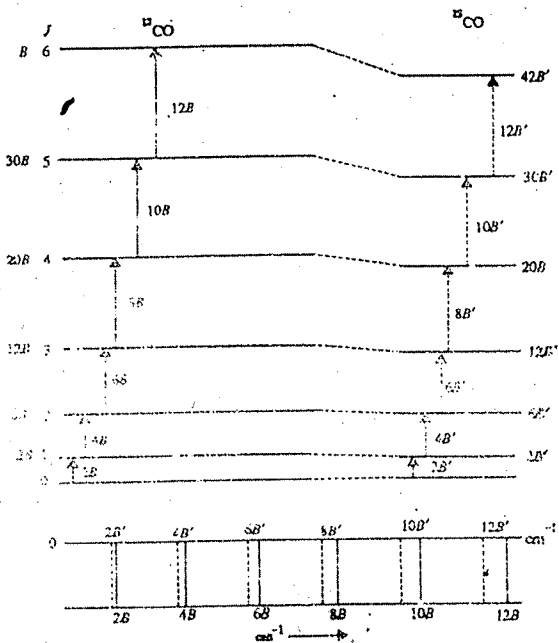
$$\mu' = \frac{15.9994 m_{^{13}\text{C}}}{15.9994 + m_{^{13}\text{C}}} \quad \text{.....(3.32)}$$

और  $\mu = \frac{12 \times 15.9994}{12 + 15.9994}$  .....(3.33)

समीकरण 3.31 को समीकरण 3.32 और 3.33 में व्यक्त परमाणु द्रव्यमानों के रूप में लिखने पर, हम पाते हैं कि

$$= \frac{15.9994 m_{^{13}\text{C}}}{15.9994 + m_{^{13}\text{C}}} = 1.046 \times \frac{12 \times 15.9994}{12 + 15.9994} \quad \text{.....(3.32)}$$

उपर्युक्त समीकरण को हल करने पर  $m_{^{13}\text{C}} = 13.0007$  प्राप्त होता है जो  $^{13}\text{C}$  का परिशुद्ध द्रव्यमान है और अन्य विधियों द्वारा प्राप्त मान के अनुरूप है। किसी समस्थानिक के परमाणु-द्रव्यमान के निर्धारण पर अपनी चर्चा समाप्त करने से पहले हम आपका ध्यान समस्थानिक प्रतिस्थापन के बाद प्राप्त घूर्णन स्पेक्ट्रमों पर केन्द्रित करेंगे। इसे नीचे चित्र 3.6 में दिखाया गया है।



चित्र 3.6: समस्थानिक प्रतिस्थापन के कारण घूर्णन स्तरों और स्पेक्ट्रमी रेखाओं के बीच अंतरांतर में अंतर।

आपने ऊपर  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  के बारे में पढ़ा कि भारी समस्थानिक के प्रतिस्थापन से घूर्णन स्थिरांक मान कम हो जाता है।  $B$  के मान का संबंध घूर्णन स्पेक्ट्रमी-रेखाओं के अंतराल से होता है। अतः  $B'$  का कम मान घूर्णन स्तरों के बीच और साथ ही स्पेक्ट्रमी रेखाओं के बीच कम अंतराल निर्दिष्ट करता है।

अभी तक हमारी चर्चा दृढ़ द्वि-परमाणुक अणुओं पर आधारित थी। आगामी भाग में आप पढ़ेंगे कि अदृढ़ अणु किस प्रकार का व्यवहार प्रदर्शित करते हैं। आगामी भाग का अध्ययन आरंभ करने से पहले नीचे दिए गए बोध प्रश्न 3 का उत्तर दीजिए ताकि आपको आपकी जानकारी का पता लग सके।

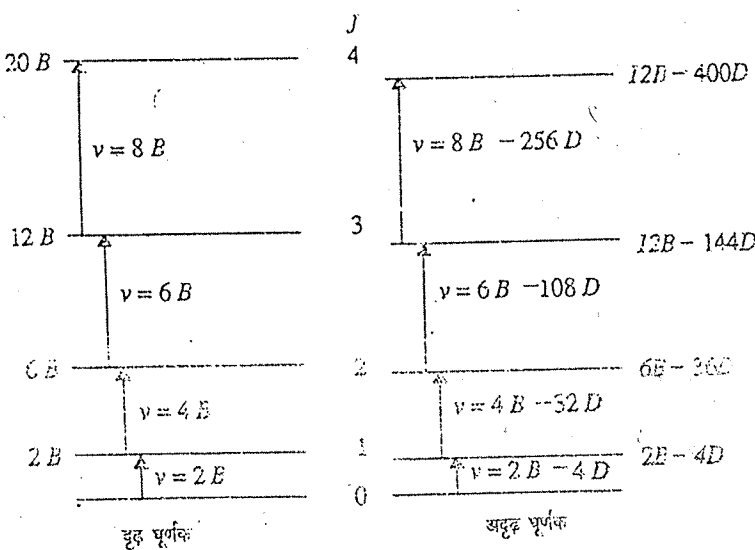
बोध प्रश्न 3

$^{14}\text{NO}$  और  $^{15}\text{NO}$  के घूर्णन स्पेक्ट्रमों से पाया गया कि  $\frac{B'}{B} = 1.0361$ , जिसमें  $B$  और  $B'$

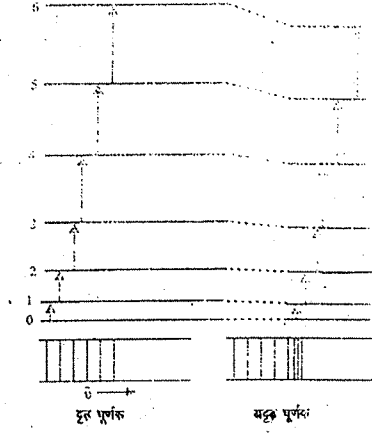
क्रमशः  $^{14}\text{NO}$  और  $^{15}\text{NO}$  के घूर्णन स्थिरांक हैं। यदि  $^{14}\text{N}$  और  $\text{O}$  के द्रव्यमान क्रमशः 14.004 और 15.9994 हों, तो  $^{15}\text{N}$  का परमाणु द्रव्यमान परिकलित कीजिए।

### 3.5 अदृढ़ घूर्णक

जिन दृढ़ घूर्णकों का हमने अध्ययन किया, वे एक आदर्श उदाहरण हैं और जब अणुओं का घूर्णन होता है, तो उसके परमाणु अपकेन्द्र बल का अनुभव करते हैं। क्योंकि आबंध कुछ सीमा तक प्रत्यास्थ होते हैं अतः जब कोई अदृढ़ अणु घूर्णन करता है, तो अपकेन्द्र बल के कारण आबंधों का तनन हो जाता है। इस तनन के कारण आबंध लंबाई में वृद्धि होती है, जिस कारण जड़त्व आघूर्ण भी बढ़ जाता है। इसके फलस्वरूप घूर्णन ऊर्जा स्तरों के बीच का और साथ ही स्पेक्ट्रमी रेखाओं के बीच का अंतराल कम हो जाता है, देखें चित्र 3.7 और 3.8।



चित्र 3.7: अपकेन्द्री विरूपण का द्विपरमाणुक घूर्णक के ऊर्जा स्तरों पर प्रभाव।



चित्र 3.8: दृढ़ और अदृढ़ घूर्णकों के ऊर्जा-स्तर। संक्रमणों से प्राप्त स्पेक्ट्रमी रेखाएँ चित्र में नीचे दिखाई गई हैं।

इस बात को ध्यान में रख कर  $\bar{\nu}$  का मान निम्न प्रकार दिया जाता है:

$$\bar{\nu} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad \dots\dots\dots(3.34)$$

जिसमें  $D$  अपकेन्द्री विरूपण स्थिरांक (centrifugal distortion constant) है और निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त होता है

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2} \quad \dots\dots\dots(3.35)$$

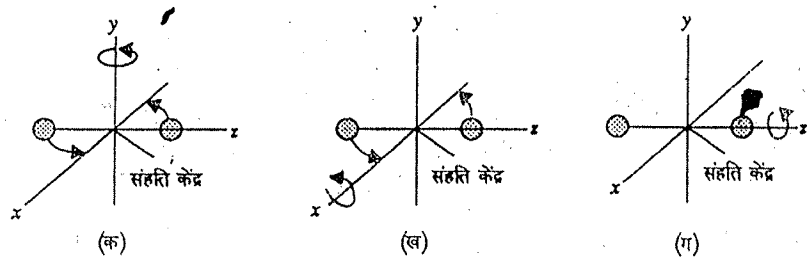
$D$  का मान स्पेक्ट्रमी परिणामों से प्राप्त होता है और वह  $B$  से बहुत कम होता है। चित्र 3.6 की भांति यहाँ भी अदृढ़ अणुओं के स्पेक्ट्रम, घूर्णन स्तरों के बीच और स्पेक्ट्रमी रेखाओं के बीच कम अंतराल प्रदर्शित करेंगे, किन्तु यह हास अपेक्षाकृत बहुत कम होगा।

आगामी भाग में आप बहु-परमाणुक अणुओं के घूर्णन-स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करेंगे।

### 3.6 बहुपरमाणुक अणुओं के घूर्णन-स्पेक्ट्रम

अभी तक हमारा ध्यान रैखिक द्विपरमाणुक अणुओं के सरल उदाहरण पर केन्द्रित था। ऊपर बताए गए द्विपरमाणुक अणुओं की तुलना में बहुपरमाणुक अणु का घूर्णन बहुत जटिल होता है। यदि हम तीन मुख्य अक्षों के चारों ओर घूर्णन-घटकों पर विचार करें, तो बहुपरमाणुक अणु के घूर्णन को सरल बनाकर भलीभांति समझ सकते हैं। इस प्रकार किसी त्रिविम अणु के तीन अक्षों  $x, y$ , और  $z$  के चारों ओर तीन जड़त्व-आघूर्ण होंगे। आपको याद होगा कि द्विपरमाणुक अणु के पिछले उदाहरण में हमने जिस अक्ष के चारों ओर घूर्णन पर विचार किया, वह अणु के सममिति-अक्ष पर लंब था। किन्तु वास्तव में द्विपरमाणुक अणु का घूर्णन तीन अक्षों  $x, y$ , और  $z$  के चारों ओर हो सकता है, जैसाकि नीचे दिखाया गया है,

ध्यान दीजिए कि आण्विक-अक्ष के चारों ओर जड़त्व-आघूर्ण शून्य होता है और आण्विक-अक्ष पर लंब दोनों अक्षों के चारों ओर जड़त्व-आघूर्ण समान होते हैं। इसलिए रैखिक अणुओं के लिए जड़त्व-आघूर्ण का केवल एक संरय्यात्मक मान प्राप्त होता है और ऊर्जा एक क्वांटम संख्या  $J$  द्वारा व्यक्त की जाती है।



चित्र 3.9: संहति-केन्द्र के चारों ओर द्विपरमाणुक अणु का घूर्णन (क)  $x$ -अक्ष के चारों ओर (ख)  $y$ -अक्ष के चारों ओर (ग)  $z$ -अक्ष के चारों ओर।



माना उपर्युक्त घूर्णनों के जड़त्व-आघूर्ण क्रमशः  $I_B, I_C$  और  $I_A$  द्वारा निरूपित किए जाते हैं। क्योंकि भाग (क) और (ख) में दिखाए गए घूर्णन बराबर हैं, अतः  $I_B = I_C$ । भाग (ग) में आबंध अक्ष (z-अक्ष) के चारों ओर जड़त्व-आघूर्ण का मान  $I_A, I_B$  और  $I_C$  की तुलना में बहुत कम है और लगभग मान सकते हैं कि  $I_A = 0$ ।  $I_A$  के अल्प मान का कारण नाभिक और इलेक्ट्रॉनों के द्रव्यमानों और त्रिज्याओं में अंतर नगण्य माना जा सकता है।

आप जानते हैं कि अणु का अधिकांश द्रव्यमान उसीके नाभिक में विद्यमान रहता है जो बहुत कम स्थान घेरता है। किन्तु इलेक्ट्रॉन, जिनका बहुत कम द्रव्यमान होता है, अपेक्षाकृत बहुत अधिक जगह घेरते हैं। इसलिए सममिति-अक्ष के अनुदिश जड़त्व-आघूर्ण में अधिकांश योगदान इलेक्ट्रॉनों का होता है क्योंकि गति में केवल उन्हीं का योगदान होता है। कुल जड़त्व-आघूर्ण (इलेक्ट्रॉनों और नाभिक दोनों के कारण) बहुत कम होता है। क्योंकि घूर्णन स्तरों की ऊर्जा  $\frac{1}{I}$  के समानुपाती होती है, अतः सममिति अक्ष (चित्र 3.7 (ग)) के चारों ओर घूर्णन के संगत घूर्णन-स्तरों की ऊर्जा, चित्र 3.7 (क) और (ख) में दिखाए गए घूर्णनों के घूर्णन स्तरों की अपेक्षा बहुत अधिक होगी। इस प्रकार इन घूर्णन स्तरों का घूर्णन स्पेक्ट्रमों में कोई योगदान नहीं होगा और समीकरण 3.26 में प्रयुक्त जड़त्व-आघूर्ण का मान  $I_B$  अथवा  $I_C$  होगा क्योंकि दोनों बराबर हैं।

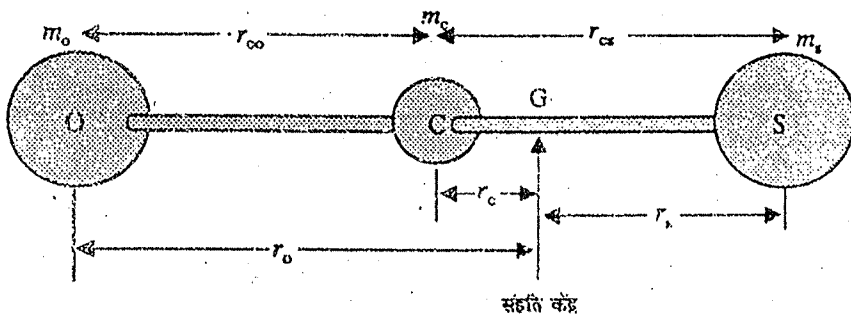
इस पृष्ठभूमि के साथ आइए अपना ध्यान बहुपरमाणुक अणुओं पर केन्द्रित करें। बहुपरमाणुक अणुओं को, तीन मुख्य अक्षों के अनुदिश जड़त्व-आघूर्ण के अनुसार, अनेक वर्गों में विभाजित किया जा सकता है, जैसाकि नीचे सारणी 3.1 में दिया गया है:

सारणी 3.1 : बहुपरमाणुक अणुओं के विभिन्न वर्ग

जड़त्व-आघूर्ण	घूर्णक प्रकार	उदाहरण
$I_B = I_C$ और $I_A = 0$	रेखिक	CO, HCl, OCS
$I_B = I_C$ और $I_A \neq 0$	गोलाकार शीर्ष	CH <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub>
$I_A < I_B = I_C$ दीर्घाक्ष	सममित शीर्ष	CH <sub>3</sub> F, CH <sub>3</sub> Cl
$I_A > I_B = I_C$ लघु अक्ष		BCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$I_B \neq I_C \neq I_A$	असममित शीर्ष	CH <sub>3</sub> Cl, H <sub>2</sub> O

रेखिक निकायों के बारे में आप द्विपरमाणुक अणुओं के लिए विस्तृत अध्ययन पहले ही कर चुके हैं। उसी प्रकार का निरूपण रेखिक त्रिपरमाणुक और रेखिक बहुपरमाणुक अणुओं के लिए किया जा सकता है।

आइए, त्रिपरमाणुक अणु OCS का उदाहरण लें। हम मानेंगे कि यह भी दृढ़ अणु है। यदि आप चित्र 3.10 में OCS को संरचना देखें तो आप पाएंगे कि C-O और C-S दो आबंध लंबाइयाँ हैं।



चित्र 3.10 : OCS अणु।

बहुपरमाणुक अणुओं के उदाहरण में जबकि त्रिविम घूर्णन संभव है, घूर्णन की गतिज ऊर्जा ( $E_k$ ) इस प्रकार व्यक्त की जा सकती है:

$$E_k = \frac{1}{2} I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B \omega_B^2 + \frac{1}{2} I_C \omega_C^2 \dots (3.36)$$

समीकरण 3.24 की भांति ही हम लिख सकते हैं कि,

$$E_k = \frac{L_A^2}{2I_A} + \frac{L_B^2}{2I_B} + \frac{L_C^2}{2I_C} \dots (3.37)$$

किरचॉफ़  $L_A = I_A \omega_A$   
 $L_B = I_B \omega_B$   
 $L_C = I_C \omega_C$

यहाँ कुल कोणीय संवेग का परिमाण इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$L^2 = L_A^2 + L_B^2 + L_C^2$$

इस प्रकार रेखिक अणुओं के लिए, जहाँ  $I_A = 0$ , समीकरण 3.37 इस प्रकार परिवर्तित हो जाता है:

$$E_k = \frac{L_B^2 + L_C^2}{2I_B} = \frac{L^2}{2I_B}$$

किन्तु जड़त्व-आघूर्ण का एक मान है, जो आबंध दूरी के दो मान नहीं दे सकता है। समस्थानिक प्रतिस्थापन द्वारा इस समस्या को हल किया जा सकता है जैसाकि नीचे दिया गया है:

माना O, C और S के द्रव्यमानों को क्रमशः  $m_o$ ,  $m_c$  और  $m_s$  द्वारा निरूपित किया जाता है। साथ ही माना गुरुत्व-केन्द्र (G) से O, C और S परमाणुओं की दूरियाँ क्रमशः  $r_o$ ,  $r_c$  और  $r_s$  हैं। गुरुत्व केन्द्र (G) इस प्रकार होगा, कि

$$m_o r_o + m_c r_c = m_s r_s \quad \dots\dots\dots(3.38)$$

इस निकाय का जड़त्व-आघूर्ण,  $I$  निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$I = m_o r_o^2 + m_c r_c^2 + m_s r_s^2 \quad \dots\dots\dots(3.39)$$

$r_o$  और  $r_s$  को निम्नलिखित व्यंजकों द्वारा व्यक्त किया जा सकता है, (देखिए चित्र 3.10)।

$$r_o = r_{co} + r_c \quad \dots\dots\dots(3.40)$$

और

$$r_s = r_{cs} - r_c \quad \dots\dots\dots(3.41)$$

समीकरणों 3.40 और 3.41 से प्राप्त  $r_o$  और  $r_s$  के उपर्युक्त मानों को समीकरण 3.38 में प्रतिस्थापित करने से हम पाते हैं कि

$$m_o (r_{co} + r_c) + m_c r_c = m_s (r_{cs} - r_c)$$

अथवा

$$m_o r_{co} + m_o r_c + m_c r_c = m_s r_{cs} - m_s r_c$$

$r_c$  वाले सभी पदों को एक ओर लाने पर हम लिख सकते हैं कि

$$m_o r_c + m_c r_c + m_s r_c = m_s r_{cs} - m_o r_{co}$$

अथवा

$$r_c (m_o + m_c + m_s) = m_s r_{cs} - m_o r_{co}$$

यदि कुल द्रव्यमान  $m_o + m_c + m_s$  को  $M$  द्वारा निरूपित करें, तो उपर्युक्त समीकरण इस प्रकार परिवर्तित हो जाता है:

$$r_c M = m_s r_{cs} - m_o r_{co} \quad \dots\dots\dots(3.42)$$

उसी प्रकार समीकरण 3.39 को  $I$  के लिए  $r_o$  और  $r_s$  के रूप में इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$I = m_o (r_{co} + r_c)^2 + m_c r_c^2 + m_s (r_{cs} - r_c)^2$$

$$= m_o r_{co}^2 + m_o r_c^2 + 2m_o r_{co} r_c + m_c r_c^2 + m_s r_{cs}^2 + m_s r_c^2 - 2m_s r_{cs} r_c$$

पुनर्व्यवस्थित करने पर, हम पाते हैं कि,

$$I = m_o r_c^2 + m_c r_c^2 + m_s r_c^2 + 2r_c (m_o r_{co} - m_s r_{cs}) + m_o r_{co}^2 + m_s r_{cs}^2 \quad \dots\dots\dots(3.43)$$

$$= M r_c^2 + 2r_c (m_o r_{co} - m_s r_{cs}) + m_o r_{co}^2 + m_s r_{cs}^2 \quad \dots\dots\dots(3.44)$$

समीकरण 3.42 से  $r_c$  का मान उपर्युक्त समीकरण में प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$I = M \left( \frac{m_s r_{cs} - m_o r_{co}}{M} \right)^2 + 2 \left( \frac{m_s r_{cs} - m_o r_{co}}{M} \right) \cdot (m_o r_{co} - m_s r_{cs}) + m_o r_{co}^2 + m_s r_{cs}^2$$

$$= M \left( \frac{m_s r_{cs} - m_o r_{co}}{M} \right)^2 - \frac{2(m_o r_{co} - m_s r_{cs})^2}{M} + m_o r_{co}^2 + m_s r_{cs}^2$$

$$= m_o r_{co}^2 + m_s r_{cs}^2 - \frac{(m_o r_{co} - m_s r_{cs})^2}{M} \quad \dots\dots\dots(3.45)$$

समीकरण 3.45 पर हम अपना ध्यान और केन्द्रित करेंगे। उसमें दो अज्ञात दूरियाँ  $r_{co}$  और  $r_{cs}$  हैं। माना हम अणु में समस्थानिक प्रतिस्थापन करते हैं अर्थात्  $^{16}\text{O}$  के स्थान पर  $^{18}\text{O}$  प्रतिस्थापित करते हैं और उसके बाद घूर्णन स्पेक्ट्रम रिकॉर्ड करते हैं। अतः नये अणु के जड़त्व-आघूर्ण  $I'$  के लिए, समीकरण इस प्रकार होगा:

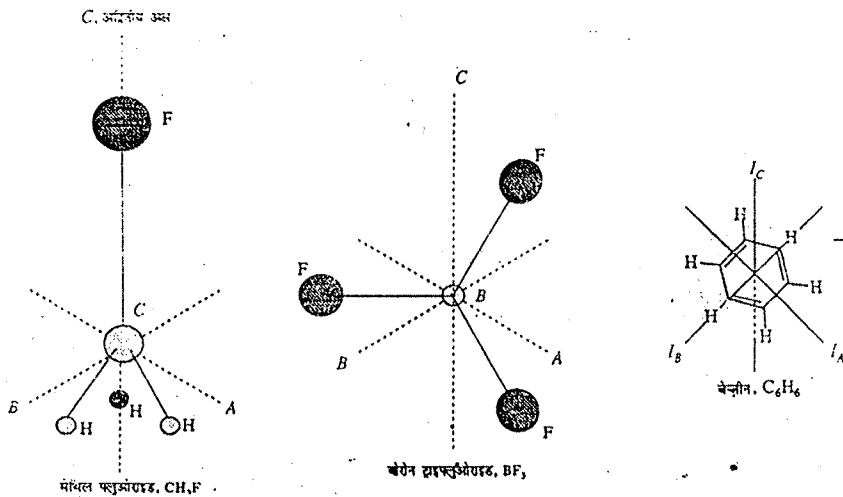
$$I' = m'_o r_{co}^2 + m_s r_{cs}^2 - \frac{(m'_o r_{co} - m_s r_{cs})^2}{M'} \quad \dots\dots\dots(3.46)$$

आपको याद होगा कि समस्थानिक प्रतिस्थापन से आबंध-दूरी में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

जिसमें  $m'_o$  ऑक्सीजन के समस्थानिक के द्रव्यमान को निरूपित करता है। अब हमारे पास दो समीकरण (समीकरण 3.45 और 3.46) हैं जिनसे हम दो अज्ञात राशियों  $r_{co}$  और  $r_{cs}$  के मान प्राप्त कर सकते हैं, बशर्ते इन समीकरणों के अन्य प्राचल ज्ञात हों।

अणुओं का अगला वर्ग **गोलीय शीर्ष** (spherical top) वाला है। इन अणुओं में तीनों जड़त्व-आघूर्ण समान होते हैं। जहाँ तक घूर्णन-ऊर्जा के मान का संबंध है, उसे ज्ञात करने के लिए जड़त्व-आघूर्ण के उपर्युक्त मानों में किसी को भी ले सकते हैं। जहाँ तक घूर्णन का संबंध है, इन अणुओं का व्यवहार रैखिक अणुओं के समान ही होता है।  $E_r$  और  $B$  का मान प्राप्त करने के लिए उसी समीकरण को प्रयुक्त किया जा सकता है, जिसे रैखिक अणुओं के लिए प्राप्त किया गया था। किन्तु सममित होने के कारण इन अणुओं में द्वि-घुब आघूर्ण नहीं होता है। इस प्रकार ये अणु शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित नहीं करते हैं।

अब हम **सममित शीर्ष** (symmetric top) अणुओं पर विचार करेंगे। आप जानते हैं कि इन अणुओं में दो जड़त्व-आघूर्ण बराबर होते हैं किन्तु तीसरा भिन्न होता है। जब दो बराबर जड़त्व-आघूर्णों की अपेक्षा यह तीसरा जड़त्व-आघूर्ण कम होता है तो ऐसे अणुओं को **दीर्घाक्ष अणु** (prolate molecules) कहते हैं। दूसरी ओर यदि दो बराबर जड़त्व-आघूर्णों की अपेक्षा तीसरा जड़त्व-आघूर्ण बड़ा हो, तो ऐसे अणुओं को **लघु-अक्ष अणु** (oblate molecules) कहते हैं। दोनों प्रकार के अणुओं को चित्र 3.11 में दिखाया गया है।



चित्र 3.11: दीर्घाक्ष और लघु-अक्ष सममित अणु।

हल करके ऊर्जा व्यंजक की व्युत्पत्ति करते हैं। उपर्युक्त विधि से निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\bar{\nu}_{J,K} = \frac{E_{J,K}}{hc} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \text{ cm}^{-1} \quad \dots\dots\dots(3.47)$$

हम समीकरण 3.47 की व्युत्पत्ति की विस्तृत घर्षा नहीं करेंगे।

जिसमें

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_B c}$$

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_C c}$$

अद्वितीय अक्ष को शीर्ष अक्ष भी कहते हैं।

यहाँ  $J$  कुल कोणीय संवेग है और  $K$  अद्वितीय अक्ष के चारों ओर कोणीय संवेग का घटक है। अद्वितीय अक्ष,  $\text{CH}_3\text{X}$  अणु के लिए  $\text{C-X}$  आबंध के अनुदिश चित्र 3.9 में दिखाया गया है। यह निश्चित है कि  $K$  के मान  $J$  की अपेक्षा कम अथवा  $J$  के बराबर होंगे। इस प्रकार  $K$  के निम्नलिखित मान हो सकते हैं,

$$K = J, J-1, J-2, \dots, 0, \dots, -(J-1), -J \quad \dots\dots\dots(3.48)$$

इसलिए  $K$  के  $2J+1$  मान हो सकते हैं।

उपर्युक्त समीकरण से आप देख सकते हैं कि  $K$  के ऋणात्मक मान भी हो सकते हैं। घनात्मक और ऋणात्मक मानों का संबंध सममिति अक्ष के चारों ओर दक्षिणावर्त और वामावर्त घूर्णन से है। जब  $K=0$  तो इसका अर्थ है कि सममिति अक्ष अथवा अद्वितीय अक्ष के चारों ओर कोई घूर्णन नहीं होता है।

समीकरण 3.47 से प्रदर्शित होता है कि घूर्णन  $K^2$  पद पर निर्भर करता है। इसलिए वामावर्त अथवा दक्षिणावर्त घूर्णन (अर्थात्  $K$  के घनात्मक और ऋणात्मक मान) के  $K^2$  अथवा ऊर्जा के लिए समान मान होंगे। इस प्रकार  $+K$  और  $-K$  के संगत स्तर, अपभ्रंश (degenerate) होंगे।

ऐसे अणुओं के घूर्णन के लिए वरण-नियम इस प्रकार होते हैं:

$$\Delta J = \pm 1 \text{ और } \Delta K = 0 \quad \dots\dots\dots(3.49)$$

$\Delta K=0$  के वरण-नियम के प्राप्त होने का कारण यह है कि सममिति-अक्ष के चारों ओर कोई द्विध्रुव-आघूर्ण नहीं होता है (सममिति अक्ष के चारों ओर घूर्णन  $J$  द्वारा निरूपित किया जाता है)। इसलिए इस अक्ष के चारों ओर घूर्णनों के साथ विद्युत्-चुंबकीय विकिरण अत्यल्पक्रिया नहीं कर सकता है। अतः इसे  $\Delta K=0$  द्वारा दर्शाया जाता है।

उपर्युक्त वरण-नियमों को समीकरण 3.47 पर प्रयुक्त करने पर हम पाते हैं कि

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_{(J+1,K)} - \bar{\nu}_{(J,K)} &= [B(J+1)(J+2) + (A-B)K^2] - [BJ(J+1) + (A-B)K^2] \\ &= 2B(J+1) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(3.50)$$

समीकरण 3.50 से केवल एक घूर्णन स्थिरांक ज्ञात किया जा सकता है। स्पेक्ट्रमी आँकड़ों से प्राप्त घूर्णन स्थिरांक  $B$  के एक मान से सममित शीर्ष अणुओं की पूर्ण ज्यामिति ज्ञात नहीं की जा सकती। ऐसे मामलों में सामंजस्यपूर्ण प्रतिस्थापन द्वारा संरचना निर्धारण में मदद मिलती है।

आप देख सकते हैं कि घूर्णन के अंतिम समीकरण में  $K$  सम्मिलित नहीं होता है और समीकरण 3.50, रैखिक अणुओं के घूर्णन के लिए प्राप्त समीकरण 3.30 के सदृश ही है।

रैखिक अणुओं के समान ही यहाँ भी वास्तविक अणुओं के अदृढ़ स्वभाव के कारण उत्पन्न अपकेन्द्री विरूपणों का भी ध्यान रखा जाता है जिसके लिए ऊर्जा व्यंजक में एक अतिरिक्त पद शामिल किया जाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है:

$$\bar{\nu} = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \text{ cm}^{-1} \quad \dots\dots\dots(3.51)$$

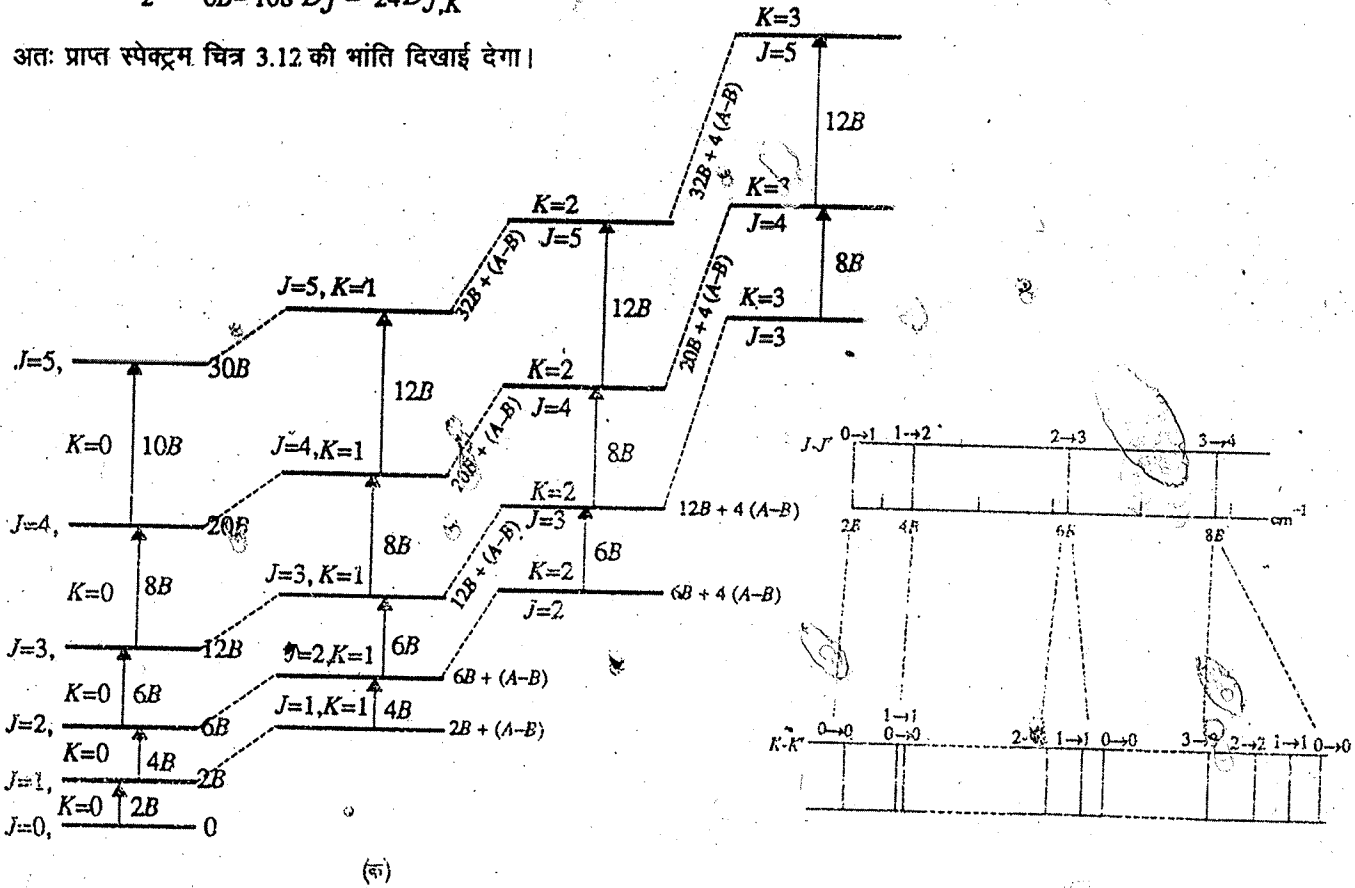
इस प्रकार हम सममित शीर्ष अणुओं के उदाहरण को रेखिक अणुओं के समान ही मान सकते हैं। सममित शीर्ष अणुओं के लिए  $B$  और  $I$  और आबंध लंबाइयों का परिकलन भी उसी प्रकार किया जा सकता है, जिस प्रकार पहले रेखिक अणुओं के लिए किया गया था। किन्तु जहाँ तक घूर्णन रेखाओं के विपाटन का संबंध है, सममित शीर्ष अणुओं के प्रेक्षित स्पेक्ट्रम में अंतर होगा क्योंकि  $J$  के प्रत्येक मान का संबंध  $K$  के  $2J+1$  मानों से होता है तथा  $+K$  और  $-K$  के संगत स्तर अपभ्रंश होते हैं। इससे यह तथ्य निकलता है कि किसी विशिष्ट स्तर से संबद्ध स्पेक्ट्रम-रेखा  $J+1$  घटकों में विभाजित हो जाएगी। इस प्रकार निम्नलिखित विपाटन पैटर्न दृष्टिगोचर होगा:

आपकेन्द्री विरूपण (centrifugal distortion) से  $J$  के घटक अल्प पृथक्करण प्रदर्शित करते हैं।

सममित शीर्ष अणुओं में प्रत्येक रेखा में  $(J+1)$  रेखाएँ होती हैं।

जब $J$	$K$	$\bar{\nu}$ (समीकरण 3.51 से)
1	0	$4B - 32D_J$
	1	$4B - 32D_J - 4D_{J,K}$
2	0	$6B - 108D_J$
	1	$6B - 108D_J - 6D_{J,K}$
	2	$6B - 108D_J - 24D_{J,K}$

अतः प्राप्त स्पेक्ट्रम चित्र 3.12 की भांति दिखाई देगा।



चित्र 3.12 : (क) दीर्घाक्ष सममित अणुओं के घूर्णन ऊर्जा स्तर। (ख) सममित शीर्ष अणुओं के लिए घूर्णन स्पेक्ट्रम रेखाओं का विपाटन।

असममित शीर्ष अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों का विश्लेषण अत्यंत जटिल होता है और उनके लिए ऊर्जा का सामान्य समीकरण नहीं लिखा जा सकता है। इस वर्ग के प्रत्येक अणु के लिए अलग-अलग निरूपण की आवश्यकता होती है। प्रस्तुत पाठ्यक्रम में हम इस प्रकार के अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों के विश्लेषण की विस्तृत चर्चा नहीं करेंगे।

आगामी भाग में आप स्पेक्ट्रम-रेखाओं की तीव्रता का अध्ययन करेंगे।

### 3.7 घूर्णन ऊर्जा स्तरों की समष्टि और स्पेक्ट्रम-रेखाओं की तीव्रता

वरण-नियम के अनुसार वे सभी संक्रमण संभव हैं, जिनमें  $\Delta J = \pm 1$  परिकलनों द्वारा यह दिखाया जा चुका है कि ऐसे सभी संक्रमणों की प्रायिकता (probability) समान रहती हैं। किन्तु इसका यह अर्थ नहीं कि सभी संक्रमणों की तीव्रताएँ एकसमान होती हैं। यद्यपि किसी अणु के  $J=0$  से  $J=1$  में जाने की उतनी ही संभावना रहती है, जितनी  $J=2$  से  $J=3$  में जाने की, फिर भी दो रेखाओं की तीव्रताओं में भिन्नता हो सकती है। इसका कारण यह है कि  $J=0$  अवस्था में आरंभ में उपस्थित अणुओं की कुल संख्या,  $J=2$  अवस्था में उपस्थित अणुओं की संख्या से भिन्न होगी। किसी विशिष्ट अवस्था में उपस्थित अणुओं की संख्या जितनी अधिक होगी, अगली अवस्था में संक्रमण की संभावनाएँ उतनी ही अधिक होंगी और फलस्वरूप स्पेक्ट्रमी रेखा की तीव्रता उतनी ही अधिक होगी।

ऊर्जा-अवस्था की समष्टि (i) बोल्ट्समान वितरण और (ii) अवस्था की अपभ्रंशता पर निर्भर करती है।

बोल्ट्समान वितरण को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है,

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-E_J/kT} \quad \dots\dots\dots(3.52)$$

- जिसमें
- $N_J$  = किसी अवस्था में अणुओं की संख्या
  - $N_0$  = निम्नतम स्तर अर्थात्  $J=0$  में अणुओं की संख्या
  - $E_J$  = दो अवस्थाओं में ऊर्जा-अंतर
  - $k$  = बोल्ट्समान स्थिरांक
  - $T$  = केल्विन में ताप

समीकरण 3.52 को पुनः इस प्रकार लिखा जा सकता है,

$$\frac{N_J}{N_0} = e^{-BhcJ(J+1)/kT} \quad \dots\dots\dots(3.53)$$

समीकरणों 3.52 और 3.53 से एक बात स्पष्ट है कि जैसे-जैसे  $J$  मान में वृद्धि होती है, विभिन्न अवस्थाओं की समष्टि चरघातांकी रीति (exponential manner) से कम होती जाती है।

अपितु अवस्था की अपभ्रंशता एक अन्य कारक है जिसका समष्टि पर प्रभाव पड़ता है। यहाँ अपभ्रंश अवस्थाओं की उत्पत्ति और संख्या के बारे में चर्चा नहीं की जाएगी और केवल इसी बात पर बल दिया जाएगा कि किसी अवस्था की अपभ्रंशता, किसी विशेष ऊर्जा-अवस्था की समष्टि में वृद्धि कर देती है। दो कारकों का नेट परिणाम यह होता है कि समष्टि के अधिकतम पहुंचने के बाद जैसे-जैसे  $J$  मान में वृद्धि होती है, अवस्था-समष्टि कम होती जाती है। अधिकतम तीव्रता के बैंड को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$J_{\text{अधिकतम}} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2} \quad \dots\dots\dots(3.54)$$

#### बोध प्रश्न 4

HCl के लिए 300 K पर पहले दो घूर्णन ऊर्जा स्तरों की आपेक्षिक समष्टि परिकलित कीजिए।  
 $B = 10.49 \text{ cm}^{-1}$

.....

.....

.....

### 3.8 सारांश

इस इकाई में आपने विभिन्न प्रकार की आण्विक गतियों से संबद्ध अनेक प्रकार की ऊर्जाओं के बारे में पढ़ा। उनमें से घूर्णन गति के बारे में आपने विशेष रूप से अध्ययन किया। इस संदर्भ में जड़त्व-आघूर्ण और कोणीय वेग पदों की विशेष व्याख्या की गई। उसके बाद दृढ़ द्विपरमाणुक अणुओं की विस्तारपूर्वक चर्चा की गई। ऐसे अणुओं से संबद्ध ऊर्जा स्तरों पर विचार किया और उनके प्रेक्षित घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा की।

घूर्णन स्पेक्ट्रम अध्ययन के अनुप्रयोगों की विशेषता का उल्लेख किया गया। अदृढ़ अणुओं की व्याख्या भी की गई। इसके पश्चात् बहुपरमाणुक अणुओं के घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा की गई। इस वर्ग में आपने रेखिक, गोलीय और सममित शीर्ष अणुओं के बारे में पढ़ा।

अंत में घूर्णन स्तरों की समष्टि के साथ घूर्णन स्पेक्ट्रम रेखाओं के संबंध का उल्लेख किया गया।

### 3.9 अंत में कुछ प्रश्न

1.  $m_1 r_1 = m_2 r_2$  की सहायता से  $r_2 = \frac{m_1 r}{(m_1 + m_2)}$  की व्युत्पत्ति कीजिए।
2.  $J=7$  के संगत ऊर्जा स्तर की,  $\nu$  में ऊर्जा परिकलित कीजिए।
3. घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करने के लिए दृढ़ द्विपरमाणुक अणु के लिए वरण-नियम बताइए।
4. निम्नलिखित अणुओं में कौन-सा घूर्णन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करेगा ?

O = C = O, HF, N<sub>2</sub>

5. यदि <sup>1</sup>H <sup>35</sup>Cl का घूर्णन स्थिरांक 10.59 cm<sup>-1</sup> हो तो <sup>2</sup>D <sup>35</sup>Cl के घूर्णन स्थिरांक का मान क्या होगा ?

दिया है <sup>35</sup>Cl का द्रव्यमान = 58.06 × 10<sup>-27</sup> kg

<sup>2</sup>D का द्रव्यमान = 3.344 × 10<sup>-27</sup> kg

<sup>1</sup>H का द्रव्यमान = 1.673 × 10<sup>-27</sup> kg

### 3.10 उत्तर

बोध प्रश्न

1. समीकरण 3.26 के अनुसार जड़त्व-आघूर्ण में कमी से घूर्णन स्तर की ऊर्जा में वृद्धि होगी।
2. इसका स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए।

$$3. \frac{B}{B'} = \frac{\mu'}{\mu} + 1.0361$$

$$\mu' = 1.0361 \times \mu$$

$$\frac{{}^{15}\text{N} \times 15.9994}{{}^{15}\text{N} + 15.9994} = \frac{1.0361 (14.004 \times 15.9994)}{14.004 + 15.9994}$$

$${}^{15}\text{N} = 14.98257$$

$$4. \frac{hcB}{kT} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) (2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) (10.44 \text{ cm}^{-1}) (10^2 \text{ cm m}^{-1})}{(1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) (300 \text{ K})}$$

$$= 5.007 \times 10^{-2}$$

$$J=0 \text{ के लिए, } \frac{N_J}{N_0} = 1$$

$$J=1 \text{ के लिए } \frac{N_J}{N_0} = e^{-2(5.007 \times 10^{-2})}$$

अंत में कुछ प्रश्न

$$1. m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{m_1}{m_2}$$

आनुपातिक अभिलक्षणों से

$$\frac{r_2}{r_1 + r_2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

$$r_2 = \frac{m_1 (r_1 + r_2)}{(m_1 + m_2)}$$

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

$$2. = BJ(J+1)$$

$$= B \times 7(7+1)$$

$$= B \times 7 \times 8$$

$$= 56B$$

$$3. \Delta J = \pm 1$$

$$4. \text{ HF}$$

$$5. 5.446 \text{ cm}^{-1}$$

कुछ उपयोगी पुस्तकें

1. J.R.Dyer, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Eastern Economy Edition, Prentice-Hall of India Pvt.Ltd.
2. D.H.Williams and Ian Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Tata Mc Graw Hill Publishing Co. Ltd. 4thEd.
3. C.N Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd Ed, Tata McGraw Hill Publishing Co. Ltd.





खंड

# 2

## अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमिकी

---

इकाई 4

द्वि-परमाणुक अणुओं के कम्पनिक स्पेक्ट्रम 5

---

इकाई 5

बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रम 23

---

इकाई 6

रामन स्पेक्ट्रमिकी 61

---

## अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमिकी

इस पाठ्यक्रम के पहले खंड में आपने आण्विक स्पेक्ट्रम की मूल संकल्पनाओं, सममिति, समूह सिद्धांत और घूर्णन स्पेक्ट्रम के बारे में पढ़ा। इस खंड में आप द्वि-परमाणुक अणुओं और बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों और रामन स्पेक्ट्रमिकी के बारे में अध्ययन करेंगे।

इस खंड में तीन इकाईयाँ हैं। इकाई 4 द्वि-परमाणुक अणुओं के कम्पनिक स्पेक्ट्रमों से संबंधित है जबकि बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों की इकाई 5 में चर्चा की गई है। इकाई 6 में, जो कि इस खंड की अंतिम इकाई है, रामन स्पेक्ट्रमिकी की व्याख्या की गई है।

इकाई 4 में आप सबसे पहले कमानी से जुड़े एकल कण के कम्पन के बारे में पढ़ेंगे। इसी आधार पर द्वि-परमाणुक अणु के कम्पन के बारे में चर्चा की जाएगी। हम द्वि-परमाणुक अणुओं के सरल आवर्ती दोलक मॉडल पर विचार करेंगे और उनके कम्पनिक स्पेक्ट्रमों की व्याख्या करेंगे। इसके बाद कम्पनिक स्पेक्ट्रमों पर अप्रसंवादिता के प्रभाव की चर्चा की जाएगी। अंत में हम द्वि-परमाणुक अणुओं के घूर्णन-कम्पन स्पेक्ट्रमों पर विचार करेंगे।

इकाई 5 में बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों के मुख्य पहलुओं पर प्रकाश डाला जाएगा। इस इकाई के प्रारंभ में विभिन्न प्रकार की स्वतंत्रता की कोटियों की व्याख्या की जाएगी। इसके बाद कुछ सरल अणुओं जैसे  $H_2O$  और  $CO_2$  आदि के अवरक्त स्पेक्ट्रमों के बारे में बताया जाएगा। फिर बहुपरमाणुक अणुओं के कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा की जाएगी। इसके बाद हम कार्बनिक यौगिकों के विभिन्न वर्गों की समूह आवृत्तियों और उनको प्रभावित करने वाले कारकों पर विचार करेंगे। अंत में संरचना निर्धारण में अवरक्त स्पेक्ट्रमों के अनुप्रयोगों की चर्चा की जाएगी।

इकाई 5 के परिशिष्ट में समूह सिद्धांत के उपयोग द्वारा  $H_2O$  और  $NH_3$  अणुओं के लिए कम्पन की सामान्य विधाओं की सममिति स्पीशीज़ को ज्ञात करने और अवरक्त सक्रिय कम्पनों की संख्या को निर्धारित करने के बारे में बताया जाएगा।

इकाई 6 में रामन स्पेक्ट्रमिकी की व्याख्या की गई है। इस इकाई में चिरप्रतिष्ठित और क्वांटम यांत्रिकीय संकल्पनाओं के आधार पर रामन स्पेक्ट्रमों की उत्पत्ति की चर्चा की गई है। फिर घूर्णन-रामन, कम्पनिक रामन और कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रमों पर विचार किया गया है। यहाँ ध्रुवित रामन स्पेक्ट्रम को भी संक्षेप में समझाया गया है। अंत में कुछ सरल उदाहरणों द्वारा अवरक्त रामन स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोगों की व्याख्या की गई है। इस इकाई के परिशिष्ट में रामन सक्रिय कम्पनों के अभिनिर्धारण में और परस्पर अपवर्जन सिद्धांत को समझने में समूह सिद्धांत के अनुप्रयोगों की चर्चा की गई है।

### उद्देश्य

इस खंड का अध्ययन करने के बाद, आप

- हुक के नियम और सरल आवर्ती दोलक की गति की व्याख्या कर सकेंगे,
- किसी द्वि-परमाणुक अणु के अवरक्त स्पेक्ट्रम की चर्चा कर सकेंगे,
- किसी द्वि-परमाणुक अणु के कम्पनिक स्पेक्ट्रम पर अप्रसंवादिता के प्रभाव की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- द्वि-परमाणुक अणुओं के कम्पनिक संक्रमणों के वरण नियम बता सकेंगे,
- शून्य बिन्दु ऊर्जा की व्याख्या कर सकेंगे,
- कम्पनिक घूर्णक के ऊर्जा-स्तरोँ और वरण नियमों की चर्चा कर सकेंगे,
- किसी बहुपरमाणुक अणु की कम्पन विधाओं की संख्या परिकलित कर सकेंगे,
- जल के अणु के लिए ऊर्जा स्तरों की व्यवस्था समझा सकेंगे,
- किसी अणु की संरचना के निर्धारण के लिए समूह आवृत्तियों के उपयोग को बता सकेंगे,
- समूह आवृत्तियों को प्रभावित करने वाले विभिन्न कारकों की सूची बना सकेंगे,
- सरल अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों के विश्लेषण के लिए प्रयुक्त चरणों की व्याख्या कर सकेंगे,
- रामन स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति की चिरप्रतिष्ठित और क्वांटम-यांत्रिकीय संकल्पनाओं को बता सकेंगे,
- अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमिकी में भेद बता सकेंगे,
- घूर्णन-रामन, कम्पनिक-रामन और कम्पनिक-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रमों की चर्चा कर सकेंगे,
- परस्पर अपवर्जन सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोगों को बता सकेंगे।

कुछ उपयोगी पुस्तकें

1. J.R.Dyer, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Eastern Economy Edition, Prentice-Hall of India Pvt.Ltd.
2. D.H.Williams and Ian Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Tata Mc Graw Hill Publishing Co. Ltd. 4thEd.
3. C.N Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd Ed, Tata McGraw Hill Publishing Co. Ltd.

## इकाई की रूपरेखा

- 4.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 4.2 आवर्ती दोलक  
हुक का नियम  
गति-समीकरण  
बल नियतांक और अभिलाक्षणिक आवृत्ति के व्यंजक  
स्थितिज ऊर्जा वक्र  
क्वांटमीकरण और ऊर्जा स्तर
- 4.3 आवर्ती दोलक के रूप में द्वि-परमाणुक अणु  
शून्य बिंदु ऊर्जा  
अवरक्त स्पेक्ट्रम और वर्णन नियम  
बल नियतांक और अधिकतम विस्थापन का निर्धारण  
समस्थानिक प्रभाव  
कम्पनिक पद मान
- 4.4 अप्रसंवादिता  
मोर्स विभव  
अप्रसंवादी दोलक के ऊर्जा स्तर और वर्णन नियम  
प्रेक्षित स्पेक्ट्रम से अप्रसंवादिता स्थिरांकों का मान निर्धारण
- 4.5 कम्पमान घूर्णक  
ऊर्जा स्तर  
आइ०आर० स्पेक्ट्रमों के वर्णन नियम और  $P, Q, R$  शाखाएँ  
भ्रामित शीर्ष कम्पमान घूर्णक मॉडल
- 4.6 सारांश
- 4.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 4.8 उत्तर

## 4.1 प्रस्तावना

“परमाणु और अणु” (सी० एच० ई० - 01) पाठ्यक्रम की इकाई 7 का अध्ययन करते समय आपने आण्विक संरचना के निर्धारण के लिए वैश्लेषिक तकनीक के रूप में कम्पनिक स्पेक्ट्रमिकी के महत्व को समझा होगा। पिछले खंड की दो इकाइयों, अर्थात् इकाई 1 और इकाई 3, के अंतर्गत क्रमशः परमाणु स्पेक्ट्रमों और घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा की गई थी। इस इकाई में और इकाई 5 में कम्पनिक स्पेक्ट्रमिकी पर विचार किया जाएगा, जो अणुओं से संबंधित एक अन्य प्रकार की स्पेक्ट्रमिकी है।

इस इकाई में द्वि-परमाणुक अणुओं से संबंधित कम्पनिक स्पेक्ट्रमों के सिद्धांत और अनुप्रयोगों की चर्चा की जाएगी। बहुपरमाणुक अणुओं के कम्पनिक स्पेक्ट्रमों का वर्णन, इकाई 5 में किया जाएगा।

इस इकाई में हम अपनी चर्चा कमानी (spring) से जुड़े एकल कण के कम्पन के सुविदित उदाहरण से आरंभ करेंगे। उसके बाद द्वि-परमाणुक अणु के कम्पन की एकल कण के कम्पन के साथ पाई जाने वाली समानता पर विचार किया जाएगा और द्वि-परमाणुक अणुओं के आवर्ती दोलक मॉडल के लिए संभावित संक्रमणों पर चर्चा की जाएगी। तत्पश्चात् द्वि-परमाणुक अणुओं के प्रेक्षित कम्पनिक स्पेक्ट्रमों की व्याख्या की जाएगी तथा द्वि-परमाणुक अणुओं की अप्रसंवादिता और घूर्णन-कम्पनिक स्पेक्ट्रमों से संबंधित जानकारी दी जाएगी।

### उद्देश्य

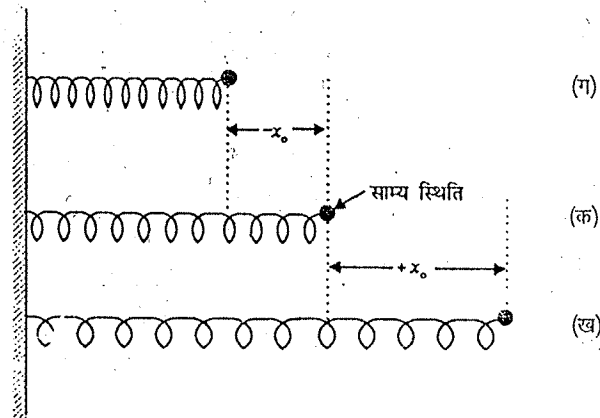
इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप :

- हुक के नियम और आवर्ती दोलक की गति की चर्चा कर सकेंगे,
- द्वि-परमाणुक अणुओं के प्रेक्षित अवरक्त स्पेक्ट्रमों की व्याख्या कर सकेंगे,

- प्रेक्षित अवरक्त स्पेक्ट्रमों से द्वि-परमाणुक दोलक के लिए आवर्ती आवृत्ति, बल नियतांक और अप्रसंवादिता स्थिरांक का मान निकाल सकेंगे,
- यदि अप्रतिस्थापित अणुओं की कम्पनिक आवृत्तियाँ ज्ञात हों, तो उनसे समस्थानिकतः प्रतिस्थापित अणुओं की कम्पनिक आवृत्तियों की प्रशुक्ति कर सकेंगे,
- शून्य बिंदु ऊर्जा का मान निकाल सकेंगे, और
- द्वि-परमाणुक अणुओं के घूर्णन-कम्पनिक स्पेक्ट्रमों की व्याख्या कर सकेंगे।

## 4.2 आवर्ती दोलक

माना, कोई कण जिसका द्रव्यमान  $m$  है, किसी दृढ़ आधार से कमानी द्वारा जुड़ा है, जैसाकि चित्र 4.1 (क) में दिखाया गया है। जब इस कण को बाहरी बल लगाकर (दबाव द्वारा या खींचकर) साम्यावस्था (equilibrium position), चित्र 4.1 (क) से विस्थापित किया जाता है (देखें चित्र 4.1 (ख) अथवा (ग)), तो देखा जाता है कि बल को हटा लेने के बाद कण अपनी साम्यावस्था में वापस चला जाता है। उपभाग 4.2.2 में आप देखेंगे कि



चित्र 4.1 : कमानी का संकुचन (ग) और प्रसरण (ख) जो साम्यावस्था (क) से कण का विस्थापन प्रदर्शित करते हैं। प्रत्यानयन बल (restoring force),  $F$ , विस्थापन की विपरीत दिशा में काम करता है।

कण अपनी साम्यावस्था में वापस ही नहीं जाता बल्कि विपरीत दिशा में उतनी ही दूरी तय करता है, जितनी आरंभिक विस्थापन में तय की थी। यदि कोई घर्षण हानि अथवा गुरुत्वीय कर्षण न हो, तो कण दो चरम स्थितियों के बीच आवर्ती गति करता रहता है। ऐसे दोलनों को सरल आवर्ती गति (simple harmonic motion) (एस० एच० एम०) कहते हैं और कण को आवर्ती दोलक (harmonic oscillator) कहते हैं।

### 4.2.1 हुक का नियम

ऊपर जिस कण को उल्लेख किया गया है, बाहरी बल हटा लेने के बाद, साम्यावस्था की ओर उसकी गति की व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है। कण का  $x$  विस्थापन होने पर, विस्थापन की विपरीत दिशा में, कमानी में प्रत्यानयन बल (restoring force) ( $F$ ) उत्पन्न हो जाता है जो उसे वापस साम्यावस्था पर ले आता है। इस प्रकार का व्यवहार करने वाली कमानी हुक के नियम (Hooke's law) का पालन करती है। हुक के नियम के अनुसार प्रत्यानयन बल ( $F$ ), विस्थापन ( $x$ ) के समानुपाती होता है तथा विस्थापन की दिशा की विपरीत दिशा में कार्य करता है। उसे गणितीयतः इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है:

$$F \propto -x$$

अथवा 
$$F = -kx \quad \dots (4.1)$$

आनुपातिकता स्थिरांक  $k$  को कमानी का बल नियतांक (force constant) कहते हैं। बल नियतांक  $k$ , कमानी की सामर्थ्य (strength) का माप होता है।  $k$  के अधिक मान का अर्थ है अधिक मजबूत और कम नम्य (flexible) कमानी। समीकरण 4.1 से हम ज्ञात कर सकते हैं कि  $x$  के दिए गए मान के लिए  $k$  का मान जितना अधिक होगा, प्रत्यानयन बल भी उतना ही अधिक होगा।

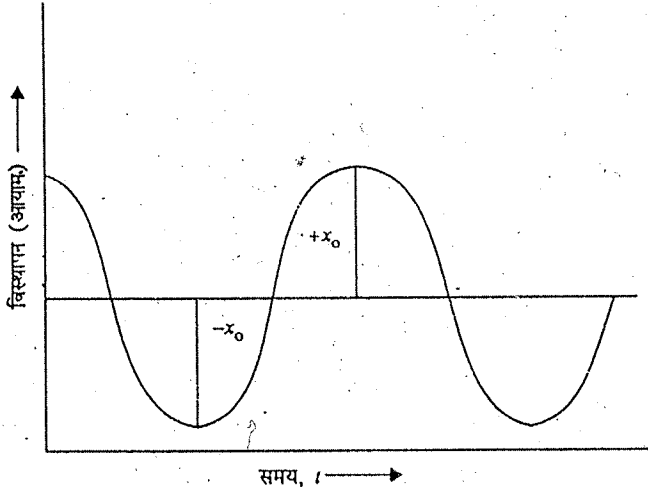
समीकरण 4.1 में ऋण चिह्न यह व्यक्त करता है कि यदि विस्थापन धनात्मक हो, तो प्रत्यानयन बल ऋणात्मक होता है और यह विलोमतः भी सही होता है।

4.2.2 गति-समीकरण

प्रयोगों द्वारा यह देखा गया है कि यदि कण को उसकी साम्यावस्था से  $+x_0$  दूरी तक विस्थापित किया जाए, देखें चित्र 4.1 (ख) और फिर बाहरी बल को हटा लिया जाए तो कण साम्यावस्था में लौट आता है (देखिए चित्र 4.1 (क)) और फिर वह साम्यावस्था से  $-x_0$  दूरी तक जाता है (देखिए चित्र 4.1 (ग))। चित्र 4.1 (ख) और 4.1 (ग) में कमानी की अवस्थाएँ क्रमशः तानित और संपीडित अवस्थाओं के तदनुरूप होती हैं। और जैसा कि ऊपर बताया गया है, यदि कोई घर्षण द्वारा हानि अथवा गुरुत्वीय कर्षण न हो तो कण इन दो चरम स्थितियों के बीच, साम्यावस्था से होते हुए, गमन करता रहता है। यदि दो चरम स्थितियों पर अधिकतम विस्थापन (आयाम) के मान को  $-x_0$  और  $+x_0$  द्वारा व्यक्त किया जाए तो  $t$  सेकंड बाद विस्थापन  $x$  (अथवा आयाम) के मान को कोसाइन फलन (cosine function) द्वारा (चित्र 4.2) व्यक्त किया जा सकता है, जैसा कि नीचे दिया गया है:

$$x = x_0 \cos 2\pi \nu_{osc} t \quad \dots(4.2)$$

जिसमें  $\nu_{osc}$ , सेकंड  $^{-1}$  में दोलन आवृत्ति (oscillation frequency) है। समीकरण 4.2 कण के गति-समीकरण को निरूपित करता है।



चित्र 4.2 : कोसाइन फलन जो आवर्ती दोलक के गति-समीकरण को निरूपित करता है।

समीकरण 4.2 की भांति  $x$  को इस प्रकार भी लिखा जा सकता है,

$$x = x_0 \sin 2\pi \nu_{osc} t$$

आपको ज्ञात होगा कि साइन फलन, कोसाइन फलन की तुलना में  $90^\circ$  से कला से बाह्य (out of phase) होता है।

4.2.3 बल नियतांक और अभिलाक्षणिक आवृत्ति के व्यंजक

समीकरण 4.1 में प्रत्यानयन बल,  $F$ , को न्यूटन के द्वितीय गति-नियम के अनुसार इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है:

$$F = ma \quad \dots(4.3)$$

जिसमें  $a$  गति का त्वरण है, जिसे  $x$  के समय ( $t$ ) के सापेक्ष दूसरे अवकल (second differential) द्वारा व्यक्त किया जाता है, अर्थात्  $a = \frac{d^2x}{dt^2}$ । यह समीकरण 4.1 के साथ संयुक्त होकर निम्नलिखित समीकरण देता है:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad \dots(4.4)$$

$$x = x_0 \cos 2\pi \nu_{osc} t$$

$$\frac{dx}{dt} = -x_0 2\pi \nu_{osc} \sin 2\pi \nu_{osc} t$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -x_0 (2\pi \nu_{osc})^2 \cos 2\pi \nu_{osc} t$$

$$= -4\pi^2 \nu_{osc}^2 x_0 \cos 2\pi \nu_{osc} t$$

$x$  के लिए समीकरण 4.2 का उपयोग करने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -4\pi^2 \nu_{osc}^2 x_0 \cos 2\pi \nu_{osc} t = -4\pi^2 \nu_{osc}^2 x \quad \dots(4.5)$$

समीकरणों 4.4 और 4.5 के संयोजन से निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है:

$$-kx = -4\pi^2 \nu_{osc}^2 x m$$

उपर्युक्त समीकरण से हमें बल नियतांक,  $k$ , का व्यंजक प्राप्त हो सकता है, जो इस प्रकार है,

तथा दोलन आवृत्ति  $\nu_{osc}$ , के लिए निम्नलिखित व्यंजक प्राप्त होता है:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \dots(4.7)$$

इस प्रकार किसी दी गई कमानी के लिए यदि बल नियतांक  $k$  और कण का द्रव्यमान  $m$  हो, तो केवल एक दोलन आवृत्ति,  $\nu_{osc}$  संभव है, जो कण के अधिकतम विस्थापन पर निर्भर नहीं करती है। इसे आवर्ती दोलक की अभिलाक्षणिक आवृत्ति (characteristic frequency) कहते हैं।

#### 4.2.4 स्थितिज ऊर्जा वक्र

यदि कण को  $dx$  दूरी तक विस्थापित करने के लिए बाहरी बल ( $F_{ext}$ ) अनुप्रयुक्त किया जाए तो इसमें किया गया कार्य, स्थितिज ऊर्जा,  $dV$  के रूप में संग्रहित हो जाता है। इस प्रकार

$$dV = F_{ext} dx \quad \dots(4.8)$$

उल्लेखनीय है कि कार्य इस प्रकार व्यक्त किया जाता है:

क्योंकि बाहरी बल, कमानी द्वारा प्रयुक्त प्रत्यानयन बल ( $F$ ) के बराबर और विपरीत होता है, अतः हम लिख सकते हैं कि

$$dV = -F dx \quad \dots(4.9)$$

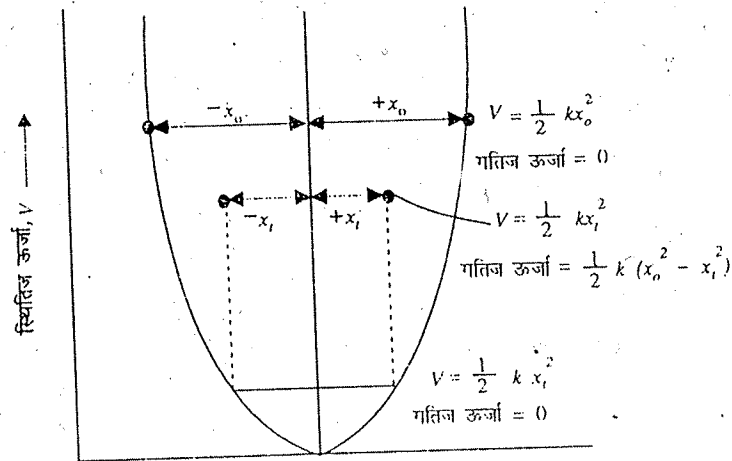
कार्य = बल  $\times$  दूरी

अथवा  $\frac{dV}{dx} = -F = kx$  अथवा  $dV = kx dx$  ... (4.10)

यदि साम्यावस्था पर स्थितिज ऊर्जा शून्य मान ली जाए तो उपर्युक्त समीकरण के समाकलन से हम पाते हैं कि

$$V = \frac{1}{2} k x^2 \quad \dots(4.11)$$

क्योंकि स्थितिज ऊर्जा, विस्थापन के वर्ग के अनुसार रैखिकतः परिवर्तित होती है, अतः  $V$  के सम्मुख  $x$  के आलेखन से परवलय (parabola) प्राप्त होता है जैसा कि चित्र 4.3 में दिखाया गया है।



चित्र 4.3 : आवर्ती दोलक का स्थितिज ऊर्जा वक्र।

अब माना कण को  $x_0$  दूरी तक विस्थापित करने के बाद छोड़ दिया जाता है। जब उसे  $x_0$  दूरी तक विस्थापित किया जाता है तो वह  $\frac{1}{2} k x_0^2$  स्थितिज ऊर्जा प्राप्त कर लेता है। मुक्त करने के  $t$  समय बाद यदि विस्थापन  $x_t$  हो तो स्थितिज ऊर्जा  $\frac{1}{2} k x_t^2$  होगी। दोनों ऊर्जाओं का अंतर,  $\frac{1}{2} k x_0^2 - \frac{1}{2} k x_t^2$ , कण की गतिज ऊर्जा को निरूपित करता है जो  $\frac{1}{2} m v^2$  के बराबर होती है जबकि  $v, x_t$  दूरी पर कण का वेग है। इस प्रकार यदि  $m, k, x_0$  और  $x_t$  के मान ज्ञात हों तो  $x_t$  दूरी पर कण का वेग निर्धारित किया जा सकता है।

$$\text{गतिज ऊर्जा} = \frac{1}{2} k (x_0^2 - x_t^2) = \frac{1}{2} m v^2 \quad \dots(4.12)$$

$v = \frac{dx}{dt}$  का उपयोग करते हुए हम लिख सकते हैं कि,

गतिज ऊर्जा =  $\frac{1}{2} m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = 2 m \pi^2 v_{osc}^2 x_0^2 \sin^2 (2 \pi v_{osc} t)$  ....(4.13)

स्थितिज ऊर्जा =  $\frac{1}{2} k x_t^2 = 2 m \pi^2 v_{osc}^2 x_0^2 \cos^2 (2 \pi v_{osc} t)$  ... (4.14)

कुल ऊर्जा =  $\frac{1}{2} k x_0^2 = 2 m \pi^2 v_{osc}^2 x_0^2$  ... (4.15)

$x = x_0 \cos 2 \pi v_{osc} t$

$\frac{dx}{dt} = -x_0 2 \pi v_{osc} \sin 2 \pi v_{osc} t$

$\left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = x_0^2 4 \pi^2 v_{osc}^2 \sin^2 2 \pi v_{osc} t$

4.2.5 क्वांटमीकरण और ऊर्जा स्तर

जैसाकि "परमाणु और अणु" पाठ्यक्रम (सी० एच० ई० -01) की इकाई 2 में बताया गया था, क्वांटम यांत्रिकी में सूक्ष्म कण की गति का वर्णन श्रोडिंगर के तरंग समीकरण द्वारा किया जा सकता है। उसी प्रकार, यदि विचाराधीन कण सूक्ष्म हो, तो आवर्ती दोलक की गति की व्याख्या श्रोडिंगर तरंग समीकरण को हल करके की जा सकती है। हम यहाँ उसको हल करने की विस्तृत व्याख्या नहीं करेंगे बल्कि केवल उससे प्राप्त परिमाणों का उपयोग करेंगे जो अत्यंत महत्वपूर्ण हैं।

इस निकाय का तरंग समीकरण इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - \frac{1}{2} k x^2) \psi = 0$  ....(4.16)

जिसमें  $\psi$  दोलक का तरंग फलन,  $h$  प्लांक नियतांक और  $E$  दोलक की कुल ऊर्जा है। इस समीकरण को हल करने से ऊर्जा,  $E$  प्राप्त होती है, जैसा कि नीचे दिया गया है:

$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} (v + \frac{1}{2})$  ....(4.17)

जिसमें  $v$  एक पूर्णांक है जिसके मान 0, 1, 2, ... आदि हो सकते हैं और इसे कम्पनिक क्वांटम संख्या (vibrational quantum number) कहते हैं।

समीकरण 4.7 की मदद से समीकरण 4.17 लिखा जा सकता है जैसा कि नीचे दिया गया है:

$E = h v_0 (v + \frac{1}{2})$  ....(4.18)

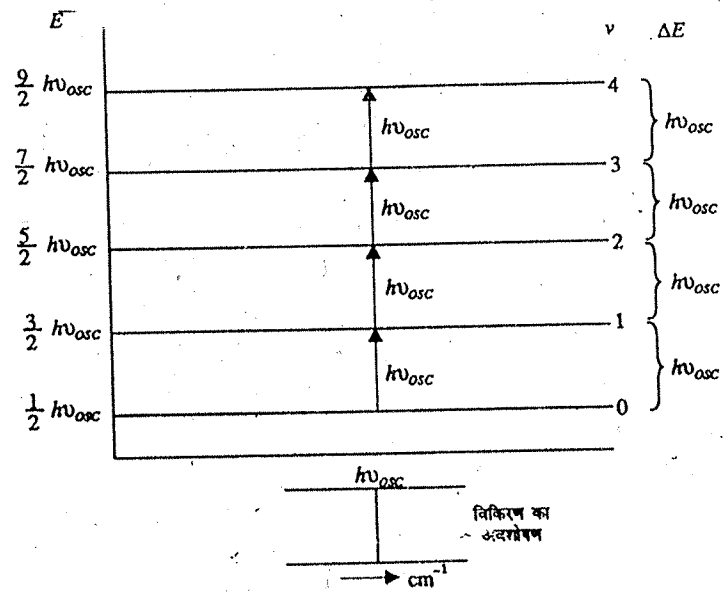
समीकरण 4.18 में दिए गए  $E$  के व्यंजक का और विश्लेषण करने की आवश्यकता है। उससे ज्ञात होता है कि  $v$  के भिन्न मानों के लिए  $E$  के भिन्न मान होते हैं।  $v$  का मान एक अंक बढ़ाने से  $E$  का मान  $h v_{osc}$  बढ़ जाता है जिसमें  $v_{osc}$  दोलक की अभिलाक्षणिक आवृत्ति है। इससे ज्ञात होता है कि दोलक की ऊर्जा को इच्छानुसार नहीं बदल सकते हैं बल्कि उसे केवल  $h v_{osc}$  के गुणज में ही बदला जा सकता है। उसे ऊर्जा का क्वांटमीकरण कहते हैं।  $v$  के विभिन्न मानों के लिए  $E$  के मानों को व्यक्त कर विभिन्न ऊर्जा-स्तरों को प्राप्त किया जा सकता है जैसा कि चित्र 4.4 में दिखाया गया है।

'परमाणु और अणु' (सी.एच.ई. -01) पाठ्यक्रम की इकाई-2 से आपको याद होगा कि किसी कण के लिए एक विमा में श्रोडिंगर समीकरण को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

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

$V = \frac{1}{2} k x^2$  के लिए

$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - \frac{1}{2} k x^2) \psi = 0$

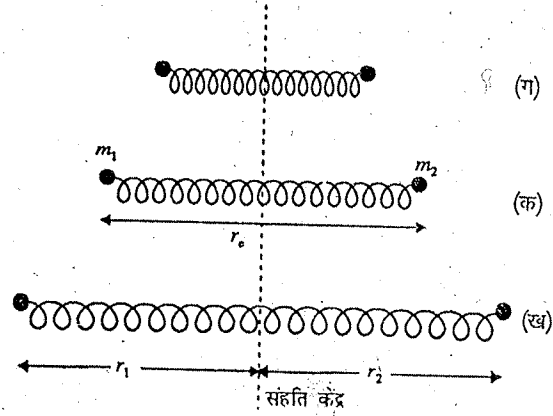


चित्र 4.4 : आवर्ती दोलक के ऊर्जा-स्तर



### 4.3 आवर्ती दोलक के रूप में द्वि-परमाणुक अणु

माना  $m_1$  और  $m_2$  द्रव्यमान के दो कण आपस में एक कमानी द्वारा जुड़े हैं, जिसका बल नियतांक  $k$  है (चित्र 4.5 (क))। माना इन कणों के बीच की दूरी  $r_c$  है। दो कणों को विपरीत दिशा में खींच कर (चित्र 4.5 (ख)) अथवा दबाव द्वारा (चित्र 4.5 (ग)) कमानी का तनन और संपीडन किया जा सकता है।



चित्र 4.5 : कमानी द्वारा परस्पर संयुक्त दो कणों का तनन और संपीडन।

उल्लेखनीय है कि स्थितिज ऊर्जा, कण के आपेक्षिक विस्थापन के वर्ग के समानुपाती होती है जिसे इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$V = \frac{1}{2} k (r - r_c)^2$$

और प्रत्यानयन बल को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$F = -k (r - r_c)$$

इस प्रकार दो कणों  $m_1$  और  $m_2$  के गति-समीकरणों को क्रमशः समीकरण 4.19 और 4.20 द्वारा व्यक्त किया जा सकता है।

चित्र 4.5 में (क) बिन्दु संहति-केन्द्र है तथा  $r_1$  और  $r_2$  क्रमशः कण 1 और 2 की संहति-केन्द्र  $O$  से दूरी है। यदि चित्र 4.5 (ख) अथवा (ग) में दो कणों के पृथकन की नई दूरी  $r$  हो तो  $m_2$  के सापेक्ष  $m_1$  का विस्थापन  $r - r_c$  है (संहति के केन्द्र को  $O$  पर मानते हुए)। समीकरण 4.4 के समान ही इसका उपयोग गति-समीकरण में करके हम लिख सकते हैं कि

$$m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -k (r - r_c) \quad \dots(4.19)$$

$$\text{और} \quad m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k (r - r_c) \quad \dots(4.20)$$

क्योंकि  $r = r_1 + r_2$  और  $m_1 r_1 = m_2 r_2$ , इसलिए

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad \text{और} \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad \dots(4.21)$$

$r_1$  और  $r_2$  के लिए इन व्यंजकों का उपयोग करने से समीकरण 4.19 और 4.20 इस प्रकार परिवर्तित हो जाते हैं:

$m_1 r_1 = m_2 r_2$  से हम पाते हैं कि

$$r_1 = \frac{m_2 r_2}{m_1} \quad \dots(A)$$

$$\text{और} \quad r_2 = \frac{m_1 r_1}{m_2} \quad \dots(B)$$

क्योंकि  $r = r_1 + r_2$

$$r = \frac{m_2 r_2}{m_1} + \frac{m_1 r_1}{m_2}$$

$$r = \frac{r_2 m_2^2 + r_1 m_1^2}{m_1 m_2}$$

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

हम  $m_2$  और  $(m_1 + m_2)$  को अवकलन से बाहर ले सकते हैं क्योंकि वे स्थिरांक हैं। इस प्रकार,

$$\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \frac{d^2 r}{dt^2} = -k (r - r_c) \quad \dots(4.22)$$

यहाँ  $\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$  को  $\mu$  द्वारा व्यक्त किया जा सकता है, जिसे समानीत द्रव्यमान (reduced mass) कहते हैं।

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \dots(4.23)$$

अतः समीकरण 4.22 को इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -k (r - r_c) \quad \dots(4.24)$$

इसलिए  $\frac{d^2(r-r_c)}{dt^2} = \frac{d^2 r}{dt^2}$  क्योंकि  $r$  एक स्थिरांक है। इसलिए समीकरण 4.24 में हम  $\frac{d^2 r}{dt^2}$  को  $\frac{d^2(r-r_c)}{dt^2}$  से प्रतिस्थापित करते हैं ताकि समीकरण के दोनों ओर चरों में समानता रहे। इस प्रकार,

$$\mu \frac{d^2(r-r_c)}{dt^2} = -k (r - r_c) \quad \dots(4.25)$$

समीकरण 4.4 और समीकरण 4.25 की तुलना से आप देख सकते हैं कि यदि समीकरण 4.4 में  $m$  समीकरण 4.25 में  $\mu$  के साथ तथा समीकरण 4.4 का  $x$  समीकरण 4.25 के  $r - r_c$  के साथ तुल्य हो तो दोनों व्यंजक समान हैं। इससे निष्कर्ष निकलता है कि एक साथ संयुक्त दो कणों की दोलन गति उस कण के सरल आवर्ती कंपन के सदृश होती है, जिसका द्रव्यमान  $\mu$  हो और विस्थापन  $r - r_c$  (जिसे  $\Delta r$  कहते हैं)। उसी अनुरूपता के आधार पर हम कमानी द्वारा संयुक्त दो कणों के दोलन के लिए समीकरणों 4.2, 4.6, 4.7, 4.11 और 4.12 के सदृश समीकरण लिख सकते हैं, अर्थात्

$$\Delta r = \Delta r_0 \cos 2\pi \nu_{\text{osc}} t \quad \dots(4.26)$$

$$k = 4\pi^2 \nu_{\text{osc}}^2 \mu \quad \dots(4.27)$$

$$\nu_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \dots(4.28)$$

$$V = \frac{1}{2} k (\Delta r)^2 \quad \dots(4.29)$$

$$\text{गतिज ऊर्जा} = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad \dots(4.30)$$

जिसमें  $\nu_{\text{osc}}$  विचाराधीन निकाय की अभिलाक्षणिक दोलन आवृत्ति है और  $\nu = \frac{d(\Delta r)}{dt}$ ।

द्वि-परमाणुक अणु के कंसनों को भी उसी प्रकार माना जा सकता है। बल-स्थिरांक,  $k$  की कमानी के स्थान पर द्वि-परमाणुक अणु में आबंध द्वारा दो नाभिकों का आबंधन है, जिसका बल स्थिरांक  $k$  है। ये नाभिक, अभिलाक्षणिक दोलन आवृत्ति,  $\nu_{\text{osc}}$  के साथ दोलन करते हैं।

समानता को लागू करते हुए समीकरण 4.16 की भांति ही द्वि-परमाणुक अणु में दोलन का तरंग समीकरण प्राप्त हो सकता है, जैसाकि नीचे दिया गया है:

$$\frac{d^2 \psi}{d(\Delta r)^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left[ E - \frac{1}{2} (\Delta r)^2 \right] \psi = 0 \quad \dots(4.31)$$

और इसी प्रकार समीकरण 4.17 के समान ही ऊर्जा-व्यंजक इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \dots(4.32)$$

### 4.3.1 शून्य बिंदु ऊर्जा

आइए, उपर्युक्त समीकरण का अधिक सावधानी के साथ अध्ययन करें। आप देखेंगे कि  $v=0$  के लिए भी ऊर्जा,  $E$ , शून्य नहीं होती है तथा अणु, निश्चित आवृत्ति-मान के साथ दोलन करता है।  $v=0$  पर ऊर्जा इस प्रकार होती है:

$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_{\text{osc}}$  और इसे शून्य बिंदु ऊर्जा (zero point energy) कहते हैं। शून्य बिंदु ऊर्जा, क्वान्टिक मूल अवस्था में अणु की ऊर्जा के अनुरूप होती है।

$r_1 + r_2 = r$  से हम कह सकते हैं कि

$$r_1 = r - r_2$$

उपर्युक्त समीकरण A में  $r_1$  के इस मान को सम्मिलित करने से हमें यह प्राप्त होता है।

$$r - r_2 = \frac{m_2 r_2}{m_1}$$

$$m_1 (r - r_2) = m_2 r_2$$

अथवा

$$m_1 r - m_1 r_2 = m_2 r_2$$

अथवा

$$m_1 r = (m_2 + m_1) r_2$$

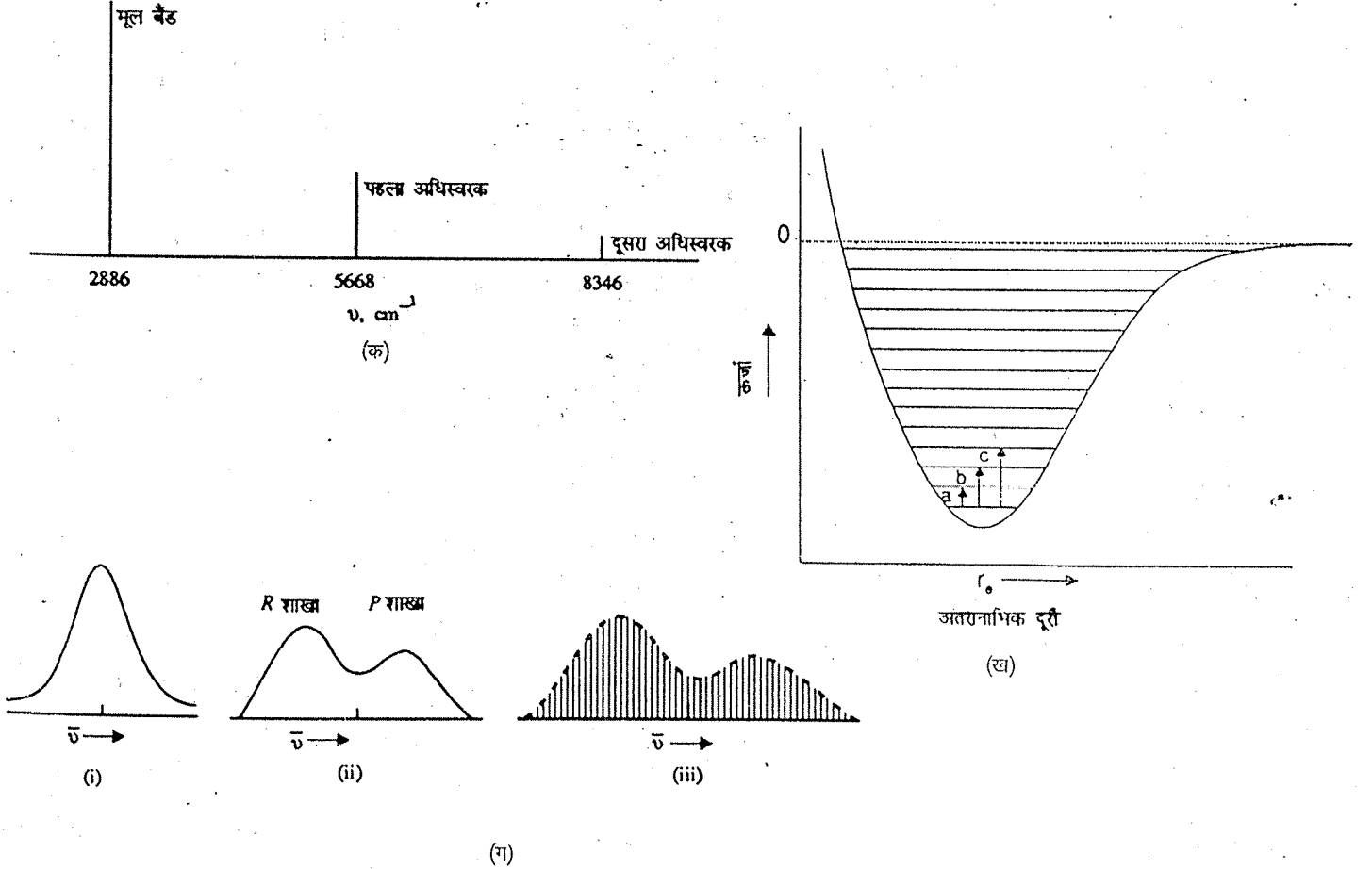
$$\text{अथवा } \frac{m_1 r}{(m_2 + m_1)} = r_2$$

इसी प्रकार, उपर्युक्त समीकरण B से, हम निम्न को व्युत्पन्न कर सकते हैं,

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

यदि अवरक्त विकिरणों को गैस प्रावस्था में द्वि-परमाणुक अणुओं के प्रतिदर्श में प्रविष्ट किया जाए तथा पारगत विकिरणों का स्पेक्ट्रममापी के एकवर्णित्र और संसूचक द्वारा विश्लेषण किया जाए (विस्तृत जानकारी के लिए देखिए-खंड 3, इकाई 9) तो विकिरण के अवशोषण से अणु के एक ऊर्जा स्तर से दूसरे में संक्रमण के कारण अवरक्त स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है। स्पेक्ट्रम में प्रेक्षित रेखा की स्थिति से ऊर्जा स्तरों के बीच अंतर के बारे में सूचना प्राप्त होती है। किंतु स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रता से संक्रमण में शामिल स्तरों की संख्या के बारे में सूचना प्राप्त होती है। इस प्रकार प्राप्त स्पेक्ट्रम, अन्वेषणाधीन द्वि-परमाणुक अणु का अभिलाक्षणिक होता है। स्पेक्ट्रम का उपयोग अणु के कंपनों के बारे में तथा कंपनिक और घूर्णी गतियों के बीच अन्योन्यक्रियाओं के बारे में सूचना प्राप्त करने के लिए किया जाता है।

HCl के लिए प्रेक्षित अवरक्त स्पेक्ट्रम-बैंडों को व्यवस्थात्मकतः चित्र 4.6 में दिखाया गया है। इसमें एक प्रबल तीव्रता का संकेत और कम तीव्रता के दो अन्य संकेत प्राप्त होते हैं (देखिए चित्र 4.6 (क))। संकेतों की स्थितियाँ, अवशोषित विकिरण की आवृत्ति,  $\nu$  के रूप में प्राप्त होती हैं।



चित्र 4.6 (क) : HCl के पहले तीन बैंडों की स्थितियों और तीव्रताओं का व्यवस्था-निरूपण। अंकन-पद्धति  $0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2$ , और  $0 \rightarrow 3$  में संख्याएँ प्रत्येक संक्रमण के आरंभिक और अंतिम स्तरों को निर्दिष्ट करती हैं।

(ख) द्वि-परमाणुक अणु का प्ररूपी स्थितिज ऊर्जा वक्र। वक्र का निम्नतम,  $r_c$  परमाणुओं के बीच साम्य दूरी के संगत है। क्षैतिज रेखाएँ कंपनिक स्तरों को निरूपित करती हैं। a, b और c द्वारा प्रदर्शित संक्रमण क्रमशः मूल बैंड, प्रथम अधिस्वरक और द्वितीय अधिस्वरक होते हैं। ऊर्जा-स्तरों के बीच समान अंतराल से विचलन, अप्रसंवादिता (anharmonicity) के कारण होता है। इसके बारे में आप भाग 4.4 में पढ़ेंगे।

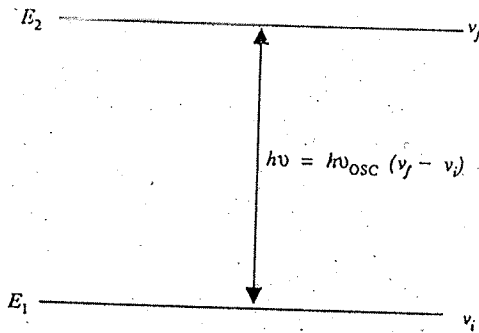
(ग) i) निम्न ii) साधारण, और iii) उच्च विभेदनों के अंतर्गत HCl के मूल बैंड।

आवृत्ति  $\nu$  (सेकंड<sup>-1</sup>) =  $c \bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) जिसमें  $c$ , प्रकाश का वेग है। अनेक विस्तारकारी क्रियाविधियों (broadening mechanisms) तथा घूर्णनात्मक सूक्ष्म संरचना (rotational fine structure) के कारण ये संकेत, रेखाओं के रूप में नहीं बल्कि बैंडों के रूप में प्राप्त होते हैं। प्रयुक्त उपकरण के विभेदन के अनुसार ये बैंड विभिन्न प्रकार के लक्षणों और सूक्ष्म संरचनाओं को प्रदर्शित करते हैं, जैसाकि चित्र 4.6 (ग) में दिखाया गया है। आगामी भागों में हम इन स्पेक्ट्रमों की प्रमुख बातों को समझने का प्रयत्न करेंगे।

जैसाकि चित्र 4.4 में दिखाया गया है, द्वि-परमाणुक अणुओं के ऊर्जा स्तरों को जब आवर्ती दोलक के समान माना जाता है तो वे समान दूरी पर होते हैं जिनका ऊर्जा-अंतराल  $h\nu_{osc}$  होता है। इसमें  $\nu_{osc}$  द्वि-परमाणुक अणु की सेकंड<sup>-1</sup> में कम्पनिक आवृत्ति है और  $h$  प्लांक-नियतांक है। यदि दो स्तरों के बीच ऊर्जा-अंतराल के बराबर, बाह्य-ऊर्जा प्रदान की जाए तो द्वि-परमाणुक-दोलक का निम्न स्तर से उच्च स्तर में उन्नयन हो जाता है। यदि प्रदत्त ऊर्जा  $\nu$  सेकंड<sup>-1</sup> आवृत्ति वाले विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के रूप में हो तो  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$  होने पर संक्रमण उत्पन्न होगा जबकि  $E_2$  और  $E_1$  क्रमशः अंतिम और आरंभिक स्तरों की ऊर्जाओं को व्यक्त करते हैं।  $\nu$  और  $\nu_{osc}$  की भिन्नता पर ध्यान दीजिए;  $\nu$  विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की आवृत्ति को व्यक्त करता है जबकि  $\nu_{osc}$  द्वि-परमाणुक-अणु की दोलन-आवृत्ति को व्यक्त करता है। यदि अंतिम और आरंभिक स्तरों की क्वांटम संख्याएँ क्रमशः  $\nu_f$  और  $\nu_i$  हों, तो

$$h\nu = h\nu_{osc} (\nu_f - \nu_i) \quad \dots(4.33)$$

विकिरणों के अवशोषण द्वारा दोलक  $\nu_i$  क्वांटम संख्या वाले ऊर्जा स्तर से  $\nu_f$  क्वांटम संख्या वाले ऊर्जा-स्तर में चला जाता है, जैसाकि चित्र 4.7 में दिखाया गया है।



चित्र 4.7 : विकिरण का अवशोषण और कम्पनिक संक्रमण।

जिन संक्रमणों के लिए  $\Delta \nu = 1$  होता है, उन्हें मूल संक्रमण (fundamental transitions) कहते हैं और जिनके लिए  $\Delta \nu = 2, 3, 4$  आदि होता है उन्हें क्रमशः प्रथम, द्वितीय, तृतीय आदि अधिस्वरक कहते हैं।

समीकरण 4.33 से ज्ञात होता है कि यदि विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की आवृत्ति, द्वि-परमाणुक अणु की दोलन आवृत्ति के बराबर हो, तो मूल संक्रमण होता है तथा यदि विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की आवृत्ति, दोलन आवृत्ति का पूर्णांकी गुणज हो, तो अधिस्वरक संक्रमण प्राप्त होते हैं।

जैसा कि आपने समीकरण 4.33 में देखा,  $\nu$  के भिन्न मानों द्वारा निर्दिष्ट, भिन्न ऊर्जा स्तरों वाले आवर्ती दोलक के भिन्न तरंग फलन होते हैं। जैसा-इकाई 2 के परिशिष्ट में बताया गया है, ऊर्जा स्तर  $\nu_i$  से  $\nu_f$  में विद्युत् द्विध्रुव संक्रमण (electric dipolar transition) केवल तब अनुमत होता है जब नीचे दिया गया संक्रमण आघूर्ण समाकल (transition moment integral) शून्येतर (non-zero) हो, अर्थात्

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{\nu_f} M \psi_{\nu_i} d\tau \quad \dots(4.34)$$

जिसमें  $\psi_{\nu_f}$  और  $\psi_{\nu_i}$  क्रमशः  $\nu_f$  और  $\nu_i$  स्तरों के फलन हैं,  $d\tau$  आयतन अवयव है और  $M$  द्विध्रुव आघूर्ण संकारक (dipole moment operator) है। अतिरिक्त व्युत्पत्ति दिए बिना यह कहा जा सकता है कि

यदि द्विध्रुव आघूर्ण, द्वि-परमाणुक अणु की अंतरानाभिकीय दूरी का रैखिक फलन हो, तो केवल  $\Delta v = \pm 1$  होने पर उपर्युक्त समाकल शून्यतर होगा। और यदि द्विध्रुव आघूर्ण, अंतरा-नाभिकीय दूरी का अरैखिक फलन हो, तो  $\Delta v$  के सभी पूर्णांक मानों के लिए उपर्युक्त समाकल शून्यतर होता है। किन्तु व्यवहारिक रूप में द्वि-परमाणुक अणुओं के आवर्ती दोलक मॉडल के लिए केवल  $\Delta v = \pm 1$  वाले संक्रमण अनुमत होते हैं क्योंकि द्विध्रुव आघूर्ण अंतरानाभिकीय दूरी का रैखिक फलन होता है। ऊपर  $\Delta v$  का “+” चिह्न निम्न ऊर्जा स्तरों से उच्च ऊर्जा स्तरों में संक्रमणों को बतलाता है जबकि “-” चिह्न, उच्च ऊर्जा स्तरों से निम्न ऊर्जा स्तरों में संक्रमणों को बतलाता है। इस प्रकार विकिरणों का अवशोषण ऊपर दिए गए  $v$  मानों के “+” चिह्न के संगत होता है तथा विकिरणों का उत्सर्जन  $v$  मानों के “-” चिह्न के संगत होता है। इसके अतिरिक्त समीकरण 4.36 में द्विध्रुव आघूर्ण संकारक,  $M$  का प्रसार यह बतलाता है कि मूल संक्रमण केवल तब अनुमत होते हैं, जब  $d\mu/d(\Delta r)$  शून्यतर हो अर्थात् मूल संक्रमण प्रदर्शित करने के लिए कंपनी के साथ द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होना चाहिए। इस प्रकार समनाभिकीय (homonuclear) द्वि-परमाणुक अणुओं के मूल कंपनिक स्पेक्ट्रम में कोई अवशोषण नहीं होता है। कौन से संक्रमण अनुमत हैं और कौन से वर्जित हैं, इनसे संबंधित नियमों को वरण नियम कहते हैं।

उल्लेखनीय है कि बोल्ट्समान वितरण के अनुसार उत्तेजित अवस्था में उपस्थित अणुओं की संख्या ( $N_2$ ) का मूल अवस्था में उपस्थित अणुओं की संख्या ( $N_1$ ) के साथ संबंध निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

क्योंकि समीकरण 4.33 में दी गई शर्त को पूरा करने वाले विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की आवृत्ति अवरक्त क्षेत्र में आती है, अतः इन संक्रमणों को अवरक्त संक्रमण कहते हैं और ये स्पेक्ट्रम के अवरक्त क्षेत्र में दिखाई देते हैं। बैंड की तीव्रता अवशोषित विकिरणों की मात्रा के संगत होती है और उसका संबंध संक्रमण आघूर्ण समाकल (समीकरण 4.36) के वर्ग से होता है। जिस आवृत्ति पर अधिकतम अवशोषण दृष्टिगोचर होता है, वह संक्रमण के लिए उत्तरदायी, समीकरण 4.33 में दी गई विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की आवृत्ति के तदनुसार होती है। बोल्ट्समान वितरण के अनुसार  $v > 0$  स्तर में सामान्य ताप पर दोलकों की संख्या अनुमानतः बहुत कम होनी चाहिए, इसलिए केवल  $v=0 \rightarrow v=1$  से प्राप्त संक्रमण दृष्टिगोचर होते हैं जबकि दोलक के लिए  $\nu_{osc}$  का मान अवशोषित विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की आवृत्ति के बराबर होता है, जिससे मूल संक्रमण प्राप्त होता है। उच्च तापों पर  $v=1 \rightarrow v=2$  आदि संक्रमण भी दिखाई देते हैं। इन संक्रमणों को स्पेक्ट्रम में तप्त संक्रमण अथवा तप्त बैंड (hot transitions या hot bands) कहते हैं।

### 4.3.3 बल-नियतांक और अधिकतम विस्थापन का निर्धारण

जैसाकि हमने ऊपर देखा विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की जिस आवृत्ति पर अवशोषण होता है, उससे द्वि-परमाणुक अणु की दोलन आवृत्ति का मान प्राप्त हो सकता है। अर्थात्  $v_i = 0$  से  $v_f = 1$  संक्रमण के लिए

$$\Delta E = h\nu = h\nu_{osc}, \nu = \nu_{osc} \quad \dots(4.35)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_f - E_i \\ &= h\nu_{osc} \left( v_f + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{osc} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \\ &= h\nu_{osc} \left( 1 + \frac{1}{2} \right) - h\nu_{osc} \left( 0 + \frac{1}{2} \right) \\ &= h\nu_{osc} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \\ &= h\nu_{osc} \end{aligned}$$

और यदि द्वि-परमाणुक अणु का समानीत द्रव्यमान ज्ञात हो, तो समीकरण 4.27 और समीकरण 4.28 का उपयोग कर बल-नियतांक,  $k$ , का मान परिकलित किया जा सकता है। समीकरणों 4.15 और 4.17 के समान द्वि-परमाणुक अणु के लिए, समीकरणों का उपयोग  $v$  के विभिन्न मानों के लिए अधिकतम विस्थापन,  $\Delta r_0$ , ज्ञात करने के लिए किया जा सकता है, जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$\begin{aligned} \text{कुल ऊर्जा} &= \frac{1}{2} k \Delta r_0^2 = 2 \mu \pi^2 \nu_{osc}^2 \Delta r_0^2 \\ &= \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_{osc} \quad \dots(4.36) \end{aligned}$$

$$\text{अतः} \quad \Delta r_0 = \pm \sqrt{\frac{\left( v + \frac{1}{2} \right) h}{2 \mu \pi^2 \nu_{osc}}} \quad \dots(4.37)$$

### बोध प्रश्न 1

$\text{HCl}$  अणु  $2886 \text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषण करता है। उसका बल नियतांक और  $v=0, 1, 2, 3$  के लिए अधिकतम विस्थापन (अंतरानाभिकीय दूरी में परिवर्तन) ज्ञात कीजिए।

## 4.3.4 समस्थानिक प्रभाव

हमने ऊपर देखा कि HCl अणु  $2886 \text{ cm}^{-1}$  आवृत्ति के विकिरणों का अवशोषण करता है। आइए, यह ज्ञात करें कि यदि HCl के स्थान पर DCl लिया जाए तो अवरक्त स्पेक्ट्रम में क्या परिवर्तन होगा? इससे समानीत द्रव्यमान में परिवर्तन हो जाएगा, अर्थात्

$$\mu_{\text{HCl}} = \frac{1 \times 35.5}{36.5 \times 6.023 \times 10^{23}} = 1.63 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\mu_{\text{DCl}} = \frac{2 \times 35.5}{37.5 \times 6.023 \times 10^{23}} = 3.14 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

अतः हम कह सकते हैं कि,

$$\mu_{\text{DCl}} \approx 2\mu_{\text{HCl}} \quad \dots(4.38)$$

बल नियतांक आबंध का गुणधर्म है जो स्वयं H और D में इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करता है। क्योंकि H और D में इलेक्ट्रॉनों की संख्या बराबर है, अतः यह माना जाता है कि HCl और DCl का बल नियतांक लगभग बराबर है।

उपर्युक्त तर्क को समीकरण 4.28 में प्रयुक्त करने पर हम इस निष्कर्ष पर पहुंचते हैं कि

$$\nu_{\text{osc}} \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}}$$

$$\text{अतः} \quad \frac{\nu_{\text{osc}}^{\text{HCl}}}{\nu_{\text{osc}}^{\text{DCl}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{DCl}}}{\mu_{\text{HCl}}}} = \sqrt{\frac{\frac{m_{\text{D}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{D}} + m_{\text{Cl}}}}{\frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}}}} \approx \sqrt{\frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{H}}}} = \sqrt{2} \quad \dots(4.39)$$

क्योंकि मूल संक्रमण में विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की आवृत्ति, दोलन आवृत्ति के बराबर होती है, अतः हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{\nu_{\text{HCl}}}{\nu_{\text{DCl}}} = \frac{\bar{\nu}_{\text{HCl}}}{\bar{\nu}_{\text{DCl}}} = \sqrt{2} \quad \dots(4.40)$$

इस प्रकार जब HCl को DCl में परिवर्तित किया जाता है, तो अवरक्त स्पेक्ट्रम में मूल संक्रमण, HCl की अपेक्षा विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की निम्न आवृत्ति पर दृष्टिगोचर होता है और इन आवृत्तियों का अनुपात समीकरण 4.40 द्वारा प्राप्त होता है।

साधारण रूप में कहा जा सकता है कि

$$\frac{\nu}{\bar{\nu}} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$$

जिसमें  $\nu$  और  $\mu$  समस्थानिकतः प्रतिस्थापित अणु की आवृत्ति और समानीत द्रव्यमान को व्यक्त करते हैं।

## बोध प्रश्न 2

यदि O-H स्पीसीज का मूल संक्रमण  $3735 \text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त होता है, तो O-D स्पीसीज के मूल संक्रमण की स्थिति ज्ञात कीजिए।

## बोध प्रश्न 3

HCl और DCl के लिए शून्य बिंदु ऊर्जाओं का अनुपात परिकल्पित कीजिए।

## 4.3.5 कम्पनिक पद मान

समीकरण 4.28 और 4.32 से द्वि-परमाणुक दोलक की ऊर्जा के व्यंजक प्राप्त होते हैं :

$$E = h\nu_{\text{osc}} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \dots(4.41)$$

यदि समीकरण 4.41 के दोनों ओर  $hc$  से भाग दें, तो हम पाते हैं कि,

$$\frac{E}{hc} = \frac{\nu_{\text{osc}}}{c} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \dots(4.42)$$

$\frac{E}{hc}$  पद को पद मान (term value)  $G(v)$  कहा जाता है और  $\frac{\nu_{\text{osc}}}{c}$  पद को आवर्ती आवृत्ति (harmonic frequency)  $\bar{\nu}_{\text{osc}}$  कहा जाता है।

$G(v)$  और  $\bar{\nu}_{\text{osc}}$  दोनों के तरंग-संख्या के मात्रक ( $\text{cm}^{-1}$ ) होते हैं। इस प्रकार पद मानों के रूप में कंपनिक स्तरों की ऊर्जा के नए व्यंजक प्राप्त होते हैं, जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$G(v) = \bar{\nu}_{\text{osc}} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{cm}^{-1} \text{ में}) \quad \dots(4.43)$$

यह दोलक की आवृत्ति,  $\bar{\nu}_{\text{osc}}$  को आवर्ती दोलक के मूल संक्रमण के लिए अवशोषित विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की आवृत्ति,  $\bar{\nu}$  के साथ समीकृत करने का आसान व्यंजक है, जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$v = 0 \text{ के लिए, } G(0) = \frac{1}{2} \bar{\nu}_{\text{osc}} \quad \dots(4.44)$$

$$v = 1 \text{ के लिए, } G(1) = \frac{3}{2} \bar{\nu}_{\text{osc}} \quad \dots(4.45)$$

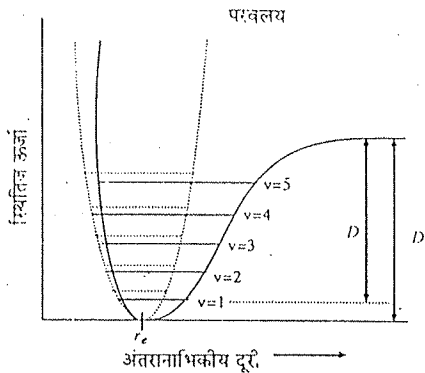
$$\text{इस प्रकार } G(1) - G(0) = \bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \bar{\nu}_{\text{osc}} \quad \dots(4.46)$$

उल्लेखनीय है कि समीकरण 4.44 शून्य बिंदु ऊर्जा को  $\text{cm}^{-1}$  में निरूपित करता है।

#### 4.4 अप्रसंवादिता

जैसाकि चित्र 4.3 में दिखाया गया था, आवर्ती दोलक का स्थितिज ऊर्जा वक्र एक परवलय होता है।  $x_0$  विस्थापन में सतत वृद्धि से ऊर्जा में वृद्धि होती है। किसी द्वि-परमाणुक अणु में, जहाँ अंतरानाभिकीय दूरी,  $\Delta r_0$  में परिवर्तन को आवर्ती दोलक के विस्थापन,  $x_0$ , के बराबर माना जा सकता है, वहाँ  $\Delta r_0$  के बढ़ते मान के साथ उच्चतर स्थितिज ऊर्जा की अपेक्षा करना संभव नहीं है। इसका कारण यह है कि आबंध दूरी में निश्चित वृद्धि के बाद वियोजन हो जाता है और अणु अपने घटक परमाणुओं में विभाजित हो जाता है। अंतरानाभिकीय दूरी के साथ स्थितिज ऊर्जा में होने वाले वास्तविक विचरण को तथा द्वि-परमाणुक अणु के आवर्ती दोलक मॉडल के स्थितिज ऊर्जा फलन को चित्र 4.8 में दिखाया गया है। आवर्ती दोलक व्यवहार से होने वाले इस विचलन को अप्रसंवादिता (anharmonicity) कहते हैं। उल्लेखनीय है कि वक्र में निम्नतम  $r_c$  पर होता है जिसे साम्य अंतरानाभिकीय दूरी कहते हैं। आप यह भी देख सकते हैं कि  $r_c$  के आसपास वक्र पर्याप्त मात्रा में आवर्ती दोलक के वक्र से मिलता-जुलता है। किन्तु अधिक अंतरानाभिकीय पृथक्करण पर अप्रसंवादी वक्र में आवर्ती वक्र की अपेक्षा पर्याप्त विचलन होता है।

यह भी उल्लेखनीय है कि अप्रसंवादी दोलक में ऊर्जा स्तरों में समान अंतराल नहीं होता है जो चित्र 4.4 में दिखाए गए आवर्ती दोलक के विपरीत है।



चित्र 4.8 : द्वि-परमाणुक अणु में अंतरानाभिक दूरी के साथ स्थितिज-ऊर्जा में विचलन को अखंडित रेखा द्वारा दिखाया गया है। आवर्ती दोलक के स्थितिज-ऊर्जा-फलन को खंडित रेखा द्वारा दिखाया गया है।

#### 4.4.1 मोर्स विभव

पी० एम० मोर्स द्वारा द्वि-परमाणुक अणु की स्थितिज ऊर्जा को व्यक्त करने के लिए एक गणितीय समीकरण प्रस्तुत किया गया था, जिसे इस प्रकार लिखा जा सकता है:

$$V(\Delta r) = D_c \left[ 1 - e^{-\beta \Delta r} \right]^2 \quad \dots(4.47)$$

जिसमें  $\Delta r = r - r_c$ ,  $D_c$  बक्र के निम्नतम से मापी गई अणु की वियोजन-ऊर्जा है और  $\beta$  एक स्थिरांक है, जिसे निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है:

$$\beta = \nu_{osc} \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_c h}} \quad \dots(4.48)$$

जिसमें  $\mu$ ,  $c$  और  $h$  के सामान्य अर्थ हैं तथा  $\mu$ ,  $D_c$  और  $\nu_{osc}$  क्रमशः समानीत द्रव्यमान, वियोजन ऊर्जा और दोलन आवृत्ति हैं।

#### 4.4.2 अप्रसंवादी दोलक के ऊर्जा-स्तर और वरण नियम

आइ० आर० स्पेक्ट्रमों के विश्लेषण में मुख्य रूप से हमारी दिलचस्पी साम्य-मान के निकट आबंध दूरी,  $r_c$  से होती है, इसलिए दोलक में अप्रसंवादिता शामिल करने के लिए मोर्स विभव का उपयोग करने के बजाए स्थितिज ऊर्जा की मैक्लारिन प्रसरण श्रेणी (Maclaurian series expansion) का उपयोग किया जाता है जैसा कि नीचे किया गया है:

$$\begin{aligned} V(\Delta r) &= \frac{1}{2!} \left[ \frac{d^2 V}{d(\Delta r)^2} \right]_{\Delta r=0} (\Delta r)^2 + \frac{1}{3!} \left[ \frac{d^3 V}{d(\Delta r)^3} \right]_{\Delta r=0} (\Delta r)^3 \\ &= \frac{1}{2} k_2 (\Delta r)^2 + \frac{1}{6} k_3 (\Delta r)^3 \quad \dots(4.49) \end{aligned}$$

यदि स्थितिज-ऊर्जा व्यंजक में  $\frac{1}{6} k_3 (\Delta r)^3$  आदि उच्च पद शामिल किए जाएँ तो दोलक को अप्रसंवादी दोलक (anharmonic oscillator) कहते हैं और इन अतिरिक्त पदों को स्थितिज-ऊर्जा व्यंजक के अप्रसंवादिता पद कहते हैं। अप्रसंवादिता पदों को शामिल करने से ऊर्जा-स्तरों, संक्रमण ऊर्जाओं और वरण नियमों का उन्नत रूप (improved version) प्राप्त होता है।

अप्रसंवादी दोलक के कम्पनिक ऊर्जा स्तरों को इस प्रकार व्यक्त किया जाता है:

$$G(v) = \bar{\nu}_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right) - X \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + Y \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad \dots(4.50क)$$

समीकरण 4.49 में  $X$  और  $Y$  आदि  $k_3$ ,  $k_4$  आदि स्थिरांकों के फलन हैं। साधारणतया व्यंजक को दो पदों के बाद समाप्त कर दिया जाता है क्योंकि  $X$  की अपेक्षा  $Y$  का मान बहुत कम होता है। किन्तु त्रिघात स्थितिज ऊर्जा-फलन के उपयोग द्वारा प्राप्त गति-समीकरण को इस्तेमाल करना आसान नहीं होता है। श्रोडिंगर समीकरण के एक सन्निकट हल द्वारा ऊर्जा को मूल कम्पनिक आवृत्ति,  $\bar{\nu}_{osc}$  और अप्रसंवादिता स्थिरांक  $\chi_c$ , के रूप में व्यक्त किया जा सकता है, जैसा कि नीचे दिया गया है:

$$G(v) = \bar{\nu}_{osc} \left( v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_{osc} \chi_c \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad \dots(4.50ख)$$

रैखिक द्विध्रुव आधूर्ण फलन के साथ भी अप्रसंवादी तरंग फलनों से वरण नियम  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$  आदि प्राप्त होते हैं और इस प्रकार अप्रसंवादिता के कारण अधिस्वरक बैंड अनुमत होते हैं। किन्तु मूल आबंध की तीव्रता की तुलना में अधिस्वरक बैंडों की तीव्रताएँ बहुत कम होती हैं (चित्र 4.6क)। ऊर्जा व्यंजक (समीकरण 4.50) में अतिरिक्त पदों के कारण ऊर्जा स्तर समान दूरी पर नहीं होते हैं, बल्कि वे अभिसरित (converge) हो जाते हैं।

इस प्रकार अप्रसंवादिता संशोधन से प्रत्येक स्तर की ऊर्जा कम हो जाती है। यह कमी उच्च ऊर्जा स्तरों में अधिक होती है। इस प्रकार जैसे-जैसे  $v$  के मान में वृद्धि होती है, ऊर्जा स्तरों के बीच अंतराल,  $E_{v+1} - E_v$ , कम होता जाता है। इसे चित्र 4.8 में दिखाया गया था और कमी की मात्रा को हाशिए में दिखाया गया है।

परवलय से भिन्न, मोर्स बक्र द्वारा उच्च ऊर्जा पर वियोजन की व्याख्या की जा सकती है।

स्थितिज ऊर्जा बक्र के निम्नतम पर मापी गई वियोजन ऊर्जा,  $D_c$ , को साम्य वियोजन ऊर्जा (equilibrium dissociation energy) कहते हैं किन्तु स्पेक्ट्रोमी वियोजन ऊर्जा (spectroscopic dissociation energy) निम्नतम कम्पनिक स्तर ( $v=0$ ) की ऊर्जा होती है। इस प्रकार,

$$D_0 = D_c - \frac{1}{2} h \nu_{osc}$$

मैक्लारिन श्रेणी इस प्रकार है:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

उल्लेखनीय है कि समीकरण 4.50 क में  $X$  का मान समीकरण 4.50 ख में  $\bar{\nu}_{osc} \chi_c$  के बराबर है।

3	$\bar{\nu}_{osc} - 6 \bar{\nu}_{osc} \chi_c$
2	$\bar{\nu}_{osc} - 4 \bar{\nu}_{osc} \chi_c$
1	$\bar{\nu}_{osc} - 2 \bar{\nu}_{osc} \chi_c$
$v = 0$	

द्वि-परमाणुक अणु के कम्पनिक ऊर्जा स्तरों पर अप्रसंवादिता का प्रभाव



4.4.3 प्रेक्षित स्पेक्ट्रमों से अप्रसंवादिता स्थिरांकों का मान निर्धारण  
अप्रसंवादी दोलक में  $v = 0, 1, 2, 3$  के लिए पद मान  $G(v)$  नीचे दिए गए हैं :

$$G_0 = \frac{1}{2} \bar{\nu}_{\text{osc}} - \frac{1}{4} X + \frac{1}{8} Y \quad \dots(4.51)$$

$$G_1 = \frac{3}{2} \bar{\nu}_{\text{osc}} - \frac{9}{4} X + \frac{27}{8} Y \quad \dots(4.52)$$

$$G_2 = \frac{5}{2} \bar{\nu}_{\text{osc}} - \frac{25}{4} X + \frac{125}{8} Y \quad \dots(4.53)$$

$$G_3 = \frac{7}{2} \bar{\nu}_{\text{osc}} - \frac{49}{4} X + \frac{343}{8} Y \quad \dots(4.54)$$

मूल, प्रथम और द्वितीय अधिस्वरकों के लिए विकिरण ऊर्जाएँ ( $\text{cm}^{-1}$ ) में इस प्रकार दी जा सकती हैं:

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = \bar{\nu}_{\text{osc}} - 2X + \frac{13}{4}Y \quad \dots(4.55)$$

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 2\bar{\nu}_{\text{osc}} - 6X + \frac{31}{2}Y \quad \dots(4.56)$$

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 3} = 3\bar{\nu}_{\text{osc}} - 12X + \frac{171}{4}Y \quad \dots(4.57)$$

इस प्रकार मूल और अधिस्वरक संक्रमणों के लिए अवशोषित विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की आवृत्तियाँ ज्ञात होने पर दोलन आवृत्ति और अप्रसंवादिता स्थिरांकों का मान ज्ञात किया जा सकता है।

साथ ही निम्नलिखित संबंध द्वारा किसी अणु की स्पेक्ट्रमी वियोजन ऊर्जा,  $D_c$ , से उसकी साम्य वियोजन ऊर्जा,  $D_0$ , परिकलित की जा सकती है:

$$D_c = D_0 + \frac{\bar{\nu}_{\text{osc}}}{2} - \frac{\bar{\nu}_{\text{osc}} X_c}{4} + \frac{\bar{\nu}_{\text{osc}} Y_c}{8} \quad \dots(4.58)$$

## 4.5 कम्पमान घूर्णक

इकाई 3 में द्वि-परमाणुक अणुओं के शुद्ध घूर्णनों की चर्चा की गई है और इस इकाई के पिछले भागों में हमने द्वि-परमाणुक अणु के शुद्ध कम्पनों की चर्चा की है। इन दो गतियों की चर्चा एक-दूसरे से अलग रूप में की गई है। सच तो यह है कि घूर्णी और कम्पनिक गतियाँ साध-साध होती हैं। इस भाग में हम पढ़ेंगे कि इस अधिमिश्रण के कारण स्पेक्ट्रम में किस प्रकार रूपांतरण होता है।

### 4.5.1 ऊर्जा स्तर

कुल ऊर्जा, घूर्णी और कम्पनिक ऊर्जाओं का योग होती है जिन्हें  $v$  और  $J$  क्वांटम संख्याओं द्वारा निरूपित किया जाता है।

$$\begin{aligned} E_{v, J} &= G(v) + F(J) \\ &= h \nu_{\text{osc}} \left( v + \frac{1}{2} \right) + Bhc J(J+1) \end{aligned} \quad \dots(4.59)$$

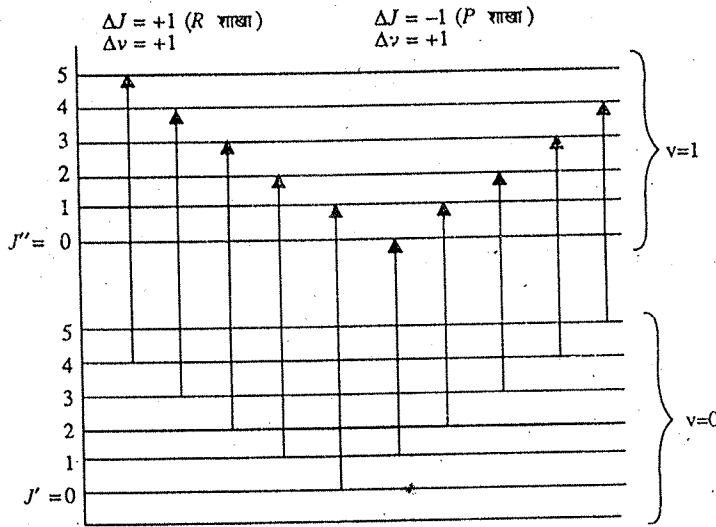
$$\begin{aligned} E_{v, J} &= h \nu_{\text{osc}} \left( v + \frac{1}{2} \right) + hcX \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \\ &\quad + Bhc J(J+1) - Dhc J^2(J+1)^2 + \dots \end{aligned} \quad \dots(4.60)$$

( $v=0,1,2, \dots$  और  $J=0,1,2, \dots$  आदि के लिए)

समीकरण 4.60 अप्रसंवादी दोलक और अदृढ़ घूर्णक के लिए घूर्णी-कम्पनिक ऊर्जा को निरूपित करता है।

### 4.5.2 आई० आर० स्पेक्ट्रमों के वरण नियम और P, Q, R शाखाएँ

कम्पमान घूर्णक में संक्रमणों के लिए वरण नियम वही हैं, जो द्वि-परमाणुक अणुओं के घूर्णनों और कम्पनों के लिए भाग 4.3.2 में दिए गए थे। इनके अनुसार  $\Delta v = \pm 1$  और  $\Delta J = \pm 1$  होता है। इस प्रकार मूल कम्पनिक संक्रमण  $\Delta v = +1$  के लिए संक्रमणों की एक श्रेणी प्राप्त होगी जिसमें  $\Delta J = +1$  होगा और एक अन्य श्रेणी प्राप्त होगी जिसमें  $\Delta J = -1$  होगा।  $\Delta v = +1$  और  $\Delta J = +1$  वाली श्रेणी, (00) → (11), (01) → (12), (02) → (13), (03) → (14) ..... आदि संक्रमणों को निरूपित करती है। जबकि  $\Delta v = +1$  और  $\Delta J = -1$  वाली श्रेणी, (01) → (10), (02) → (11), (03) → (12), (04) → (13) आदि को निरूपित करती है। यहाँ कोष्ठक में पहली संख्या, कम्पनिक क्वांटम संख्या (v) को व्यक्त करती है और दूसरी संख्या घूर्णन क्वांटम संख्या (J) को। ऊपर वर्णित संक्रमण, चित्र 4.9 में दिखाए गए हैं।  $\Delta v = +1$  कम्पनिक संक्रमण के लिए  $\Delta J = -1$  वाले संक्रमणों की श्रेणी को P शाखा कहते हैं और

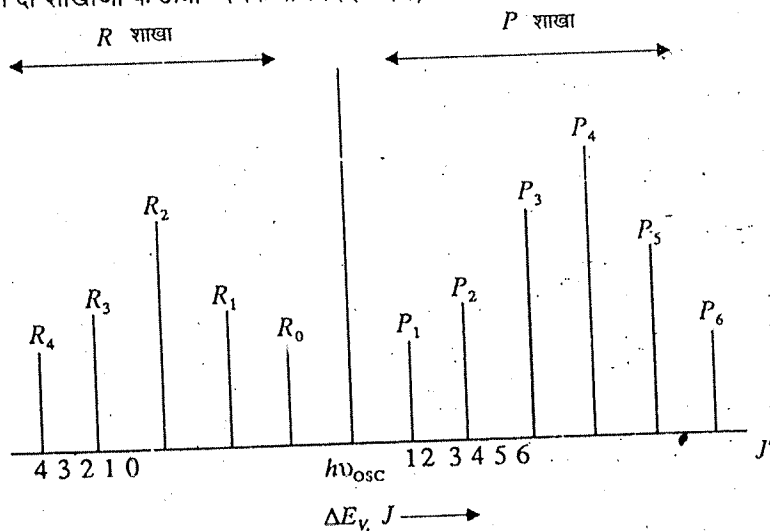


चित्र 4.9 :  $\Delta v = +1$  और  $\Delta J = \pm 1$  वाले संक्रमणों की श्रेणी।

$\Delta J = +1$  वाले संक्रमणों की श्रेणी को R शाखा कहते हैं। आवर्ती दोलक और दृढ़ घूर्णक मॉडल के लिए,

$$\begin{aligned} \Delta E_{v,J} &= E_{v',J'} - E_{v'',J''} \\ &= h\nu_{\text{osc}}(v' - v'') + Bhc [J'(J'+1) - J''(J''+1)] \end{aligned} \quad \dots(4.61)$$

$v' = 1$  और  $v'' = 0$  के लिए, R शाखा  $J' = J'' + 1$  द्वारा निरूपित की जाती है और P शाखा  $J' = J'' - 1$  द्वारा। इन दो शाखाओं के ऊर्जा व्यंजक नीचे दिए गए हैं, जिन्हें व्यवस्थात्मकतः चित्र 4.10 में दिखाया गया है।



चित्र 4.10 : P और R शाखाएँ जिनमें विभिन्न  $J''$  मानों के साथ संक्रमणों की ऊर्जाओं को प्रदर्शित किया गया है।

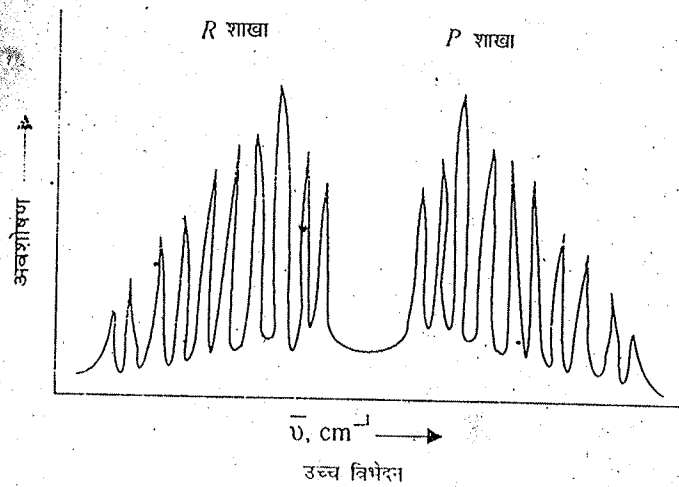
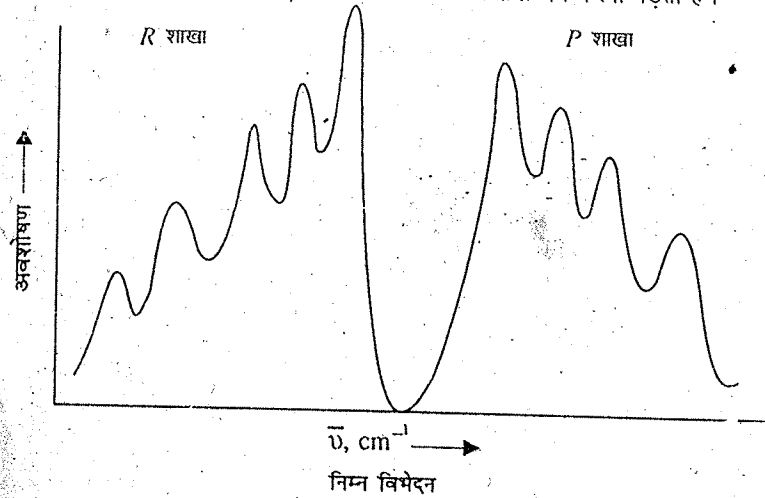
$$\Delta E_{v, J} = h\nu_{\text{osc}} + 2Bhc(J'' + 1), R \text{ शाखा} \quad \dots(4.62)$$

जिसमें  $J'' = 0, 1, 2, \dots$

$$\Delta E_{v, J} = h\nu_{\text{osc}} - 2BhcJ''(J'' + 1), P \text{ शाखा} \quad \dots(4.63)$$

जिसमें  $J'' = 1, 2, 3, \dots$

क्योंकि  $\Delta J = 0$  अनुमत नहीं है, अतः इन स्थितियों में  $\Delta E_{v, J} = h\nu_{\text{osc}}$  वाला संक्रमण नहीं दिखाई देता है। इसे  $Q$  शाखा कहते हैं। इस मॉडल वाले द्वि-परमाणुक अणु के अवरक्त स्पेक्ट्रम में दो घूर्णी कम्पनिक बैंड होंगे जिसमें  $\Delta J = 0$  के संगत केन्द्र में नति (dip) होगा जैसाकि चित्र 4.11 में दिखाया गया है। समीकरण 4.62 और 4.63 में  $\Delta E_{v, J}$  के लिए व्यंजकों को हल करते समय यह मान लिया जाता है कि द्वि-परमाणुक अणु, दृढ़ घूर्णक और आवर्ती दोलक की भांति कार्य करता है तथा घूर्णन स्थिरांक,  $B$ , में कम्पनिक क्वांटम संख्या के साथ परिवर्तन नहीं होता है। किंतु व्यवहार में से अभिधारणाएँ सत्य नहीं होती हैं और जब इन अभिधारणाओं पर विचार किया जाता है, तो व्यंजकों में किंचित संशोधन करना पड़ता है।



चित्र 4.11 : दृढ़ घूर्णक और आवर्ती दोलक मॉडल वाले द्वि-परमाणुक अणु का कम्पनिक-घूर्णन अवरक्त स्पेक्ट्रम।

### 4.5.3 सममित शीर्ष कम्पमान घूर्णक मॉडल

जैसा कि इकाई 3 में बताया गया है, यदि इलेक्ट्रॉनों के द्रव्यमान को छोड़ दिया जाए तो द्वि-परमाणुक अणु को रेखिक घूर्णक माना जा सकता है। अंतरानाभिकीय अक्ष की दिशा में जड़त्व-आघूर्ण शून्य होता है और इस अक्ष के लंबवत् अन्य दो दिशाओं में जड़त्व-आघूर्ण बराबर और शून्येतर होते हैं। यदि इलेक्ट्रॉनों के द्रव्यमान को भी लिया जाए तो  $z$ -दिशा में जड़त्व-आघूर्ण बहुत कम किन्तु परिमित होता है और इसलिए  $I_x = I_y \gg I_z$ । इसे सममित शीर्ष मॉडल कहते हैं। इन अवस्थाओं में कम्पनिक घूर्णक संक्रमण के वरण नियम संशोधित हो जाते हैं, जो इस प्रकार होते हैं:  $\Delta v = \pm 1$  और  $\Delta J = 0, \pm 1$ । इस वर्ग के अणुओं में  $P, Q, R$  तीनों शाखाएँ अनुमत होती हैं। अवरक्त स्पेक्ट्रम में एक केन्द्रीय शाखा,  $Q$  शाखा, होती है तथा यह शाखा अपने निम्न और उच्च ऊर्जा वाले पार्श्वों में  $P$  और  $R$  शाखाओं से घिरी रहती है। यह देखा गया है कि HCl अणु में कम्पनिक-घूर्णन अवरक्त स्पेक्ट्रम में केवल  $P$  और  $R$  शाखाएँ दृष्टिगोचर होती हैं, जबकि NO अणु में सभी तीनों शाखाएँ दृष्टिगोचर होती हैं।

चित्र 4.6 को ध्यानपूर्वक देखिए और अवरोक्त स्पेक्ट्रम के विभिन्न लक्षणों को नोट करके उनकी व्याख्या कीजिए।

## 4.6 सारांश

इस इकाई में आपने किसी दृढ़ आधार पर आबद्ध कमानी द्वारा जुड़े एकल कण की गति के गुणधर्मों का अध्ययन किया। यह गति हुक के नियम का पालन करती है, जिसके अनुसार प्रत्यानयन-बल, विस्थापन के समानुपाती होता है और वह विस्थापन की दिशा के विपरीत दिशा में काम करता है। कण का विस्थापन, सरल आवर्ती गति का पालन करता है। उस समय  $t$  के कोज्या (कोसाइन) फलन और अभिलाक्षणिक आवृत्ति,  $\nu_{osc}$  द्वारा निरूपित किया जाता है। दोलन आवृत्ति ( $\nu_{osc}$ ) और कमानी के बल-स्थिरांक ( $k$ ) के परस्पर संबंध को ज्ञात करने के लिए हुक के नियम, न्यूटन के दूसरे गति नियम और सरल आवर्ती गति को संयुक्त किया जाता है (समीकरण 4.7)। विस्थापन के साथ कण की गति की स्थितिज ऊर्जा में परिवर्तन को परवलय द्वारा दिखाया जाता है। उसके बाद स्थितिज ऊर्जा के परवलयिक विचरण द्वारा  $x$  विस्थापन के लिए कण की स्थितिज ऊर्जा, गतिज ऊर्जा और कुल ऊर्जा के व्यंजकों की व्युत्पत्ति की गई। यह दिखाया गया कि किस प्रकार आवर्ती दोलक के लिए श्रोडिंगर तरंग समीकरण के उपयोग से गति-ऊर्जा का व्यंजक प्राप्त होता है जिसके क्वांटमीकरण से क्वांटम संख्या के विभिन्न मानों  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  आदि के लिए विभिन्न ऊर्जा स्तर प्राप्त होते हैं। यह देखा जाता है कि ऊर्जा स्तर समान दूरी पर होते हैं, जिनके बीच का अंतराल  $h\nu_{osc}$  होता है। उसके बाद कमानी द्वारा संबद्ध दो कणों की गति के बारे में जानकारी दी गई। गणितीय व्युत्पत्ति से ज्ञात होता है कि यह गति ऊपर वर्णित आवर्ती दोलक के तुल्य होती है, जबकि उसमें विस्थापन अंतरानाभिकीय दूरी में परिवर्तन के बराबर होता है और उसका द्रव्यमान, दो कणों के समानीत द्रव्यमान के बराबर होता है। द्वि-परमाणुक अणु के कम्पनों का निरूपण उसी प्रकार किया गया जिस प्रकार कमानी द्वारा जुड़े दो कणों के कम्पनों का। इसमें कमानी का स्थान, इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन द्वारा उत्पन्न आबंध लेता है। द्वि-परमाणुक अणु के कम्पनों के अध्ययन के लिए उसी प्रकार के ऊर्जा-स्तरों और अन्य व्यंजकों का उपयोग किया गया जैसे आवर्ती दोलक के लिए प्राप्त किए गए थे।

अवरोक्त क्षेत्र में विकिरणों के अवशोषण से द्वि-परमाणुक दोलक का मूल अवस्था (ऊर्जा स्तर  $v=0$ ) से उत्तेजित अवस्था में संक्रमण होता है। विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण की जिस आवृत्ति पर अवशोषण होता है, वह अणु की अभिलाक्षणिक होती है और द्वि-परमाणुक आवर्ती दोलक की दोलन-आवृत्ति के बराबर होती है। कम्पनिक संक्रमण के वरण-नियम बताते हैं कि केवल  $\Delta v = \pm 1$  वाले संक्रमण अनुमत होते हैं। साथ ही ये संक्रमण उस स्थिति में अनुमत होते हैं, यदि कम्पन के दौरान द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होता हो। ये नियम ऐसे संक्रमणों की संभावना को  $v=0$  से  $v=1$  स्तरों के लिए केवल विषमनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं के लिए सीमित कर देते हैं। बोल्ट्समान वितरण के कारण अधिकांश द्वि-परमाणुक अणुओं के लिए सामान्य ताप पर  $v > 0$  में संख्या बहुत कम होती है, इसलिए  $v=1$  से  $v=2$  आदि के लिए संक्रमण नहीं दिखाई देते हैं। बल-स्थिरांक और अधिकतम विस्थापन का मान-निर्धारण, दोलन आवृत्ति पर समस्थानिक प्रतिस्थापन का प्रभाव तथा शून्य बिंदु ऊर्जा के व्यंजक की भी चर्चा की गई।

उच्च अंतरानाभिकीय दूरियों पर द्वि-परमाणुक अणुओं के वियोजन संबंधी व्यवहार को स्थितिज ऊर्जा व्यंजक में अप्रसंवादिता के रूप में प्रस्तुत किया गया। इसके कारण क्वांटम यांत्रिक ऊर्जा में कुछ संशोधन किया जाता है जिससे ऊर्जा स्तरों का अभिप्रेरण हो जाता है। वरण-नियमों द्वारा अप्रसंवादी दोलक के अवशोषण स्पेक्ट्रम में अधिस्वरक दृष्टिगोचर होते हैं, जिनका उपयोग अप्रसंवादिता स्थिरांकों का मान ज्ञात करने के लिए किया जा सकता है। कम्पन घूर्णक संबंधी अंतिम भाग में बताया गया कि द्वि-परमाणुक अणुओं में कम्पनों और घूर्णनों के साथ-साथ विद्यमान होने से आई० आर० स्पेक्ट्रमों के अवशोषण बैंडों में  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  शाखाओं के रूप में सूक्ष्म संरचना दृष्टिगोचर होती है।

#### 4.7 अंत में कुछ प्रश्न

1. किसी आवर्ती दोलक के ऊर्जा-स्तरो के बीच कितना अंतर होता है ?
2. शून्य बिंदु ऊर्जा की परिभाषा दीजिए।
3. निम्नलिखित के लिए वरण नियम बताइए।  
(क) आवर्ती दोलक - कम्पनिक स्पेक्ट्रमों को प्रदर्शित करने के लिए।  
(ख) अप्रसंवादी दोलक - कम्पनिक स्पेक्ट्रमों को प्रदर्शित करने के लिए।
4. यदि  

$$D_0 = 21374.9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{osc}} = 2321.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{osc}} x_e = 66.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{osc}} y_e = 0.6 \text{ cm}^{-1}$$
 तो  $\text{H}_2^+$  के लिए  $D_e$  परिकलित कीजिए।

#### 4.8 उत्तर

##### बोध प्रश्न

1.  $\mu = 1.627 \times 10^{-27} \text{ kg}$   
 $k = 4\pi^2 \nu_{\text{osc}}^2 \mu$   
 दिया है  $\nu = 2886 \text{ cm}^{-1}$ । इससे  $\nu_{\text{osc}}$  प्राप्त करने के लिए इसे प्रकाश के वेग,  $c$  से गुणा करना होगा।  
 इस प्रकार  

$$k = 4\pi^2 (\bar{\nu}_{\text{osc}} c)^2 \mu$$

$$= 483 \text{ kg s}^{-2} = 483 \text{ N m}^{-1}$$
 $\nu = 0, 1, 2, 3$  के लिए क्रमशः  
 $\Delta r_0 = 1.08 \times 10^{-9}, 1.87 \times 10^{-9}, 2.42 \times 10^{-9}, 2.86 \times 10^{-9}$  है।
2.  $m_{\text{O}} = 15.9949 \times 10^{-3} \text{ kg}$   
 $m_{\text{H}} = 1.007825 \times 10^{-3} \text{ kg}$   
 $m_{\text{D}} = 2.014101 \times 10^{-3} \text{ kg}$   
 के उपयोग से  
 $\text{O} - \text{D} = 2718 \text{ cm}^{-1}$ ।  
 उसके बाद  $\mu$  परिकलित कीजिए और समीकरण 4.39 का उपयोग कीजिए।
3.  $E_0\text{HCl}/E_0\text{DCl} = \sqrt{2}$
4. 2885, 5668 और  $8346 \text{ cm}^{-1}$  पर क्रमशः मूल, प्रथम और द्वितीय अधिस्वरक।  
 (i) मूल की अपेक्षा अधिस्वरक दुर्बल  
 (ii) आवर्ती दोलक - केवल मूल संक्रमण अनुमत हैं ( $\Delta v = 0$ )।  
 अप्रसंवादी दोलक - मूल और अधिस्वरक अनुमत हैं ( $\Delta v = 0, 1, 2$ , आदि)  
 (iii) उच्च द्विभेदन पर घूर्णनी सूक्ष्म संरचना  $P$  और  $Q$  शाखाओं को प्रदर्शित करती है।  $Q$  शाखा के स्थान पर एक नति प्रदर्शित होता है क्योंकि  $\Delta J = 0$  वाले संक्रमण अनुमत नहीं हैं।

##### अंत में कुछ प्रश्न

1.  $h\nu_{\text{osc}}$
2.  $\nu = 0$  पर अर्थात् कम्पनिक मूल स्तर पर अणु की ऊर्जा को शून्य बिंदु ऊर्जा कहते हैं।
3. आवर्ती दोलक के लिए,  $\Delta v = \pm 1$ ।  
 अप्रसंवादी दोलक के लिए,  $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$  आदि।
4.  $\sim 22,540 \text{ cm}^{-1}$ ।

## इकाई की रूपरेखा

- 5.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 5.2 बहुपरमाणुक अणुओं की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ
- 5.3 कुछ बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रम  
H<sub>2</sub>O अणु का अवरक्त स्पेक्ट्रम  
CO<sub>2</sub> अणु का अवरक्त स्पेक्ट्रम  
बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों की जटिलता  
बहुपरमाणुक अणुओं के कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रम
- 5.4 समूह आवृत्ति संकल्पना और समूह आवृत्तियों का चार्ट
- 5.5 समूह आवृत्तियों का क्षोभ  
द्रव्यमान प्रभाव  
इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव  
हाइड्रोजन आबंधन का प्रभाव  
त्रिविम विन्यासी प्रभाव
- 5.6 संरचना-निर्धारण में अवरक्त स्पेक्ट्रमों के अनुप्रयोग
- 5.7 सारांश
- 5.8 अंत में कुछ प्रश्न
- 5.9 उत्तर
- 5.10 परिशिष्ट

## 5.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में आपने द्वि-परमाणुक अणुओं के कम्पनिक स्पेक्ट्रमों के सिद्धांत के बारे में पढ़ा। उसमें कम्पनिक स्तरों के बीच अंतराल जैसे पहलुओं तथा शून्य-बिंदु ऊर्जा की संकल्पना की व्याख्या की गई थी। साथ ही द्वि-परमाणुक अणुओं के कम्पनिक-घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा भी की गई थी।

इस इकाई में आप दो से अधिक परमाणु वाले अणुओं, अर्थात् बहुपरमाणुक अणुओं, के अवरक्त स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करेंगे। सबसे पहले हम रैखिक और अरैखिक अणुओं के लिए कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या की चर्चा करेंगे। उसके बाद जल के अणु के लिए ऊर्जा स्तर आरेख की व्याख्या की जाएगी। तत्पश्चात् हम पढ़ेंगे कि समूह आवृत्तियों के चार्ट की सहायता से कार्बनिक यौगिकों में अभिलक्षकीय समूहों की उपस्थिति का निर्धारण कैसे किया जाता है। यह भी चर्चा की जाएगी कि समस्थानिक प्रतिस्थापन, प्रेरणिक प्रभाव, अनुनादी प्रभाव, हाइड्रोजन आबंधन और त्रिविम विन्यासी प्रभाव आदि अवरक्त स्पेक्ट्रमों में समूह आवृत्तियों को किस प्रकार प्रभावित करते हैं। अंत में परिशिष्ट के अंतर्गत अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों के विश्लेषण में निहित चरणों की रूपरेखा प्रस्तुत की जाएगी।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- बहुपरमाणुक अणुओं में कम्पनिक विधाओं की संख्या परिकलित कर सकेंगे,
- जल के लिए ऊर्जा स्तर आरेख की चर्चा कर सकेंगे,
- समूह आवृत्ति की संकल्पना की व्याख्या कर सकेंगे तथा समूह आवृत्तियों द्वारा आण्विक संरचना के बारे में सूचना प्राप्त कर सकेंगे,
- बता सकेंगे कि समस्थानिक द्रव्यमान अभिलक्षकीय समूहों की आवृत्तियों को किस प्रकार प्रभावित करता है,

- बता सकते कि अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों का हाइड्रोजन आबंधन और त्रिजामन विन्यासों प्रभाव आदि किस प्रकार प्रभावित करते हैं, और
- साधारण अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों के विश्लेषण में निहित चरणों की चर्चा कर सकेंगे।

## 5.2 बहुपरमाणुक अणुओं की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ

इकाई 4 में हम पढ़ चुके हैं कि किसी द्वि-परमाणुक अणु में केवल एक मूल कम्पन अथवा कम्पनिक निर्देशांक होता है। ऐसा स्प्रिंग की भाँति उस आबंध के तनन और संपीडन के कारण होता है जो दो परमाणुओं को जोड़ता है (देखिए इकाई 3 का चित्र 3.1)। आइए, पहले यह मान लें कि प्रत्येक परमाणु मुक्त रूप से गति करता है और दूसरे परमाणुओं का उस पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। माना ऐसे  $N$  परमाणु संयुक्त होकर एक अणु बनाते हैं। अतः प्रत्येक परमाणु तीन लंबवत् दिशाओं ( $x$ ,  $y$  और  $z$  अक्षों के अनुदिश) में गति करेगा और इस प्रकार उसकी स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या तीन होगी। स्वतंत्रता की कोटि, दिशाओं की उस संख्या को कहते हैं जिसमें कोई परमाणु, अणु में उपस्थित अन्य परमाणुओं से स्वतंत्र, मुक्त रूप से गति कर सकता है। अतः  $N$  परमाणुओं वाले अणु में स्वतंत्रता की कोटियों की कुल संख्या  $3N$  होगी।

हम जानते हैं कि किसी अणु में स्थानांतरीय (translational), घूर्णी (rotational) और कम्पनिक (vibrational) गतियाँ होती हैं। बहुपरमाणुक अणु में स्थानांतरीय गति की केवल तीन कोटियाँ होती हैं क्योंकि अणु का संहति-केन्द्र केवल तीन अक्षीय दिशाओं में गति कर सकता है। इसके अतिरिक्त जब अणु अरैखिक होता है, तो तीन अक्षों के चारों ओर घूर्णी गतियों के कारण तीन स्वतंत्रता की कोटियाँ होती हैं। इसलिए  $3N - (3 + 3) = (3N - 6)$  निर्देशांकों द्वारा अरैखिक बहुपरमाणुक अणुओं की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियों की व्याख्या की जा सकती है।

रैखिक अणु में घूर्णी स्वतंत्रता की कोटियाँ केवल दो होती हैं क्योंकि केवल अंतरानाभिकीय आबंध अक्ष पर लंब दो अक्षों के चारों ओर ही घूर्णन हो सकता है। अंतरानाभिकीय अक्ष की दिशा में घूर्णन संभव नहीं है क्योंकि अंतरानाभिकीय अक्ष के अनुदिश जड़त्व-आघूर्ण शून्य होता है। इसलिए रैखिक अणु में कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या  $3N - (3 + 2) = (3N - 5)$  होती है। रैखिक और अरैखिक अणुओं के लिए स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या का विवरण सारणी 5.1 में दिया गया है।

सारणी 5.1: बहुपरमाणुक अणुओं के लिए स्वतंत्रता की कोटियाँ

स्वतंत्रता की कोटियाँ	रैखिक	अरैखिक
कुल	$3N$	$3N$
स्थानांतरीय	3	3
घूर्णी	2	3
कम्पनिक	$(3N - 5)$	$(3N - 6)$

सारणी 5.1 की सहायता से क्या आप  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  और  $\text{NH}_3$  अणुओं की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ बता सकते हैं? स्मरणीय है कि  $\text{CO}_2$  रैखिक,  $\text{H}_2\text{O}$  कोणीय और  $\text{NH}_3$  पिरैमिडी होता है।  $\text{CO}_2$  अणु की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ  $(3 \times 3 - 5) = 4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  अणु की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ  $(3 \times 3 - 6) = 3$ , और  $\text{NH}_3$  अणु की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ  $(3 \times 4 - 6) = 6$  होती हैं।

### कम्पन की सामान्य विधाएँ

अणु केवल निश्चित विधाओं में ही कम्पन कर सकता है जिन्हें सामान्य विधाएँ (normal modes) कहते हैं। प्रत्येक सामान्य विधा, एक कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटि के अनुरूप होती है। परमाणुओं अथवा परमाणु-समूह की स्वतंत्र एवं समकालिक गति को सामान्य विधा कहते हैं जिसे किसी अन्य सामान्य विधा को उत्तेजित किये बिना उत्तेजित किया जा सकता है। साधारण रूप से सामान्य कम्पन वह है, जिसमें अणु में उपस्थित सभी परमाणु समान आवृत्ति से तथा एक ही कला में कम्पन करते हैं। बहुपरमाणुक अणु के लिए सामान्य विधा वाले कम्पन दो प्रकार के होते हैं :

- तनन कम्पन (stretching vibrations) और
- बंकन कम्पन (bending vibrations)।

अरैखिक अणु में  $3N$  निर्देशांकों में से छः निर्देशांकों की व्याख्या स्थानांतरीय और घूर्णी स्वतंत्रता की कोटियों द्वारा की जा सकती है। इसलिए किसी अरैखिक अणु में  $(3N - 6)$  कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ होती हैं। रैखिक अणु में तीन स्थानांतरीय स्वतंत्रता की कोटियों के अतिरिक्त केवल दो घूर्णी स्वतंत्रता की कोटियाँ होती हैं। अतः रैखिक अणु के लिए कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियों की संख्या  $3N - 5$  होती है।

(स्वतंत्रता की कोटियों की कुल संख्या) -  
(स्थानांतरीय स्वतंत्रता की कोटियाँ + घूर्णी स्वतंत्रता की कोटियाँ) = कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियाँ

कम्पन की प्रत्येक सामान्य विधा के दौरान प्रत्येक परमाणु का विस्थापन इस प्रकार होता है कि सभी परमाणु समान आवृत्ति के साथ एक कला में गति करते हैं किन्तु उनके आयाम भिन्न होते हैं। परमाणुओं के कम्पनों के आयाम इस प्रकार होते हैं कि संहति केन्द्र गति नहीं करता है। दूसरे शब्दों में कम्पन के फलस्वरूप अणु की स्थानांतरीय और घूर्णी गतियाँ नहीं होती हैं।

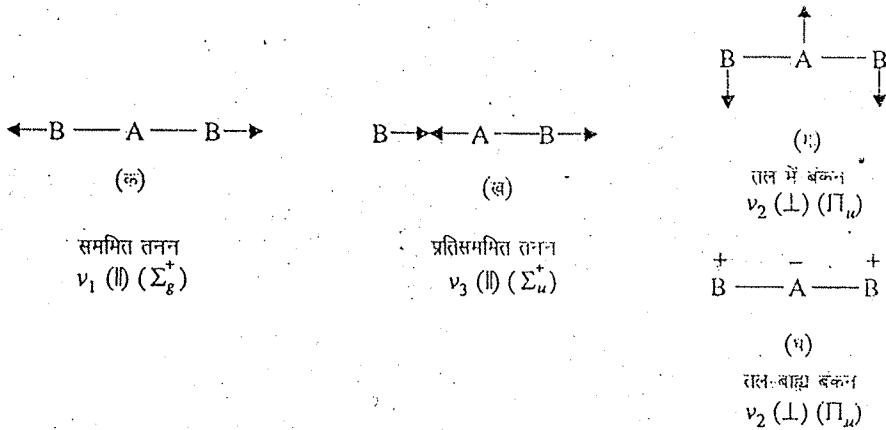
क्रमशः  $(2N - 4)$  और  $(2N - 5)$  बंकन कम्पन होते हैं।

तनन कम्पनों में परमाणु, आबंध अक्ष के अनुदिश गति करते हैं जिससे आबंध लंबाई, नियमित अंतरालों पर बढ़ती अथवा घटती है। तनन कम्पन भी दो प्रकार के होते हैं : सममित तनन (symmetric stretching) और प्रतिसममित तनन (antisymmetric stretching)। त्रिपरमाणुक अणु के सममित तनन में एक ही परमाणु से संबद्ध दोनों आबंध एक साथ या तो दीर्घित होते हैं अथवा संकुचित होते हैं। प्रतिसममित तनन में यदि एक आबंध दीर्घित होता है, तो दूसरा लघुकृत हो जाता है।  $AB_2$  प्रकार के रैखिक और कोणीय अणुओं के लिए इन तननों को चित्र 5.1 (क) और चित्र 5.1 (ख) तथा चित्र 5.2 (क) और 5.2(ख) में दिखाया गया है। प्रत्येक परमाणु से संलग्न तीर, अर्थ कम्पन के दौरान उसकी गति की दिशा को बतलाता है।

चित्र 5.1 और 5.2 में प्रत्येक कम्पन का प्रकार अर्थात् समांतर (||) (parallel) अथवा लंब (⊥) (perpendicular) दिखाया गया है। समांतर-कम्पन में द्विध्रुव परिवर्तन, मुख्य सममिति अक्ष (principal axis of symmetry) के अनुदिश होता है। लंब-कम्पन में द्विध्रुव परिवर्तन, मुख्य सममिति अक्ष के लंब पर होता है। बहुपरमाणुक अणुओं के कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रम का प्रकार - कम्पन के प्रकार (समांतर अथवा लंब) पर निर्भर करता है। इसकी चर्चा भाग 5.3.4 में की जाएगी।

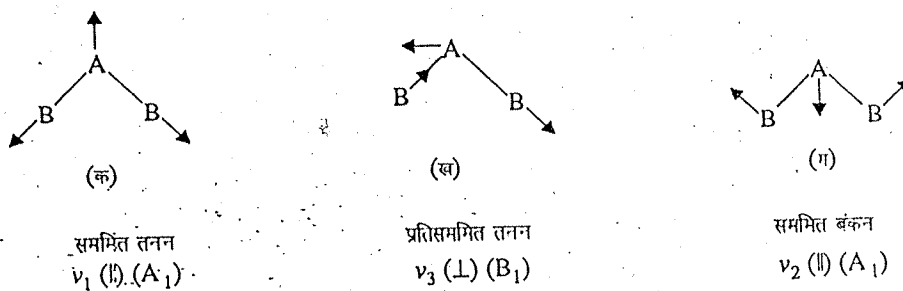
सामान्य विधा संकल्पना द्वारा किसी विशिष्ट समूह के कम्पनिक उत्तेजन को आसानी से समझा जा सकता है जो आपतित विकिरण की आवृत्ति पर निर्भर करता है। इस विकिरण का अणु के दूसरे हिस्से पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है।

द्विध्रुव आघूर्ण परिवर्तन के प्रकार (अर्थात् अणु के मुख्य अक्ष के समांतर अथवा लंब) के आधार पर कम्पनों को समांतर (||) अथवा लंब (⊥) प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है।



चित्र 5.1 : त्रिपरमाणुक रैखिक अणु,  $AB_2$  (जैसे  $CO_2$ ) की सामान्य कम्पन विधाएँ।

(क) सममित तनन ( $\nu_1$ ) (ख) प्रतिसममित तनन ( $\nu_3$ ) (ग) तल में बंकन और (घ) तल-बाह्य बंकन। (ग) और (घ) दोनों ही अपभ्रंश (degenerate) हैं, इसलिए केवल एक बैंड ( $\nu_2$ ) उत्पन्न करते हैं। (+) चिह्न बतलाता है कि परमाणु, अणु तल के ऊपर जा रहा है और (-) चिह्न बतलाता है कि वह अणु तल के नीचे जा रहा है।  $\nu_1$  और  $\nu_3$  कम्पन समांतर (||) कम्पन हैं जबकि अपभ्रंश कम्पन,  $\nu_2$ , लंब (⊥) कम्पन हैं।



चित्र 5.2 : त्रिपरमाणुक कोणीय अणु,  $AB_2$  (जैसे  $H_2O$ ) की सामान्य कम्पन विधाएँ।

(क) सममित तनन ( $\nu_1$ ) (ख) प्रतिसममित तनन ( $\nu_3$ ) (ग) सममित बंकन ( $\nu_2$ )।  $\nu_1$  और  $\nu_2$  समांतर कम्पन हैं जबकि  $\nu_3$  लंब कम्पन है।



कुछ बहुपरमाणुक अणुओं में, अणु में विद्यमान शेष परमाणुओं के सापेक्ष, एक परमाणु समूह की गति से भी बंकन-कम्पन उत्पन्न होते हैं। रैखिक त्रिपरमाणुक अणु के दो बंकन-कम्पन (चित्र 5.1 (ग) और (घ)) होते हैं जबकि अरैखिक त्रिपरमाणुक अणु का केवल एक बंकन-कम्पन (चित्र 5.2 (ग)) होता है। इस प्रकार रैखिक त्रिपरमाणुक अणु (जैसे  $\text{CO}_2$ ) में चार कम्पन विधाएँ संभव हैं – दो तनन और दो बंकन। दिशा को छोड़कर ये दोनों बंकन-कम्पन सर्वसम (identical) होते हैं। ऐसे कम्पनों की आवृत्ति (और ऊर्जा) समान होती है, अतः वे अपभ्रंश कहलाते हैं। उदाहरण के लिए,  $\text{CO}_2$  के दो बंकन कम्पन, अपभ्रंश होते हैं। परिणामस्वरूप  $\text{CO}_2$  के लिए केवल तीन अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं – दो तनन कम्पनों के संगत और एक बंकन कम्पन के संगत। अरैखिक कोणीय त्रिपरमाणुक अणु (जैसे,  $\text{H}_2\text{O}$ ) की भी तीन कम्पन विधाएँ होती हैं, दो तनन विधाओं के कारण और एक बंकन-विधा के कारण। रैखिक और अरैखिक त्रिपरमाणुक अणुओं के बीच अंतर का कारण रैखिक अणुओं की बंकन-विधा की अपभ्रंशता है।

समान ऊर्जा वाली सामान्य विधाओं की संख्या को किसी कम्पन-विधा की अपभ्रंशता कहते हैं। उदाहरण के लिए,  $\text{CO}_2$  की  $\nu_2$  विधा की अपभ्रंशता दो होती है क्योंकि दो बंकन विधाओं (तल में और तल-बाह्य) की ऊर्जा समान होती है।

इस भाग के अध्ययन के आधार पर अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

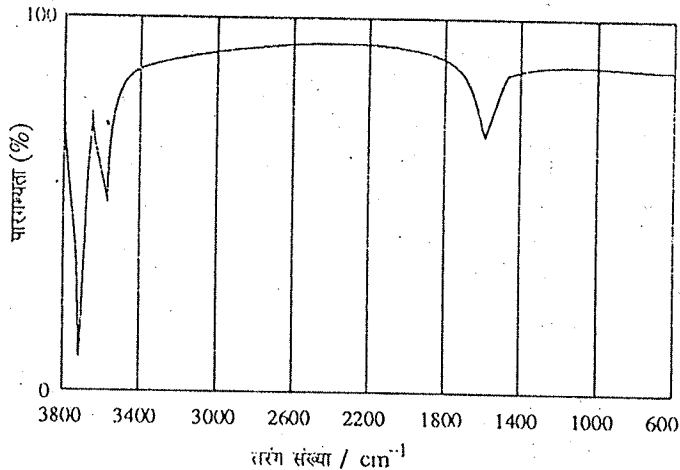
$\text{CO}_2$  के लिए तनन और बंकन विधाओं की संख्या बताइए।

### 5.3 कुछ बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रम

पहले हम  $\text{H}_2\text{O}$  और  $\text{CO}_2$  जैसे सरल अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रम पर विचार करेंगे।

#### 5.3.1 $\text{H}_2\text{O}$ अणु का अवरक्त स्पेक्ट्रम

जैसाकि पिछले भाग में बताया गया है जल का अणु अरैखिक होता है और उसकी तीन सामान्य कम्पन विधाएँ होती हैं। चित्र 5.3 में किसी अक्रिय विलायक (inert solvent) में जल का अवरक्त स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। हम उच्च आवृत्ति क्षेत्र में ( $3756 \text{ cm}^{-1}$  और  $3652 \text{ cm}^{-1}$  पर) दो तीक्ष्ण बैंड और निम्न आवृत्ति क्षेत्र ( $1595 \text{ cm}^{-1}$  पर) में एक तीक्ष्ण बैंड देख सकते हैं।



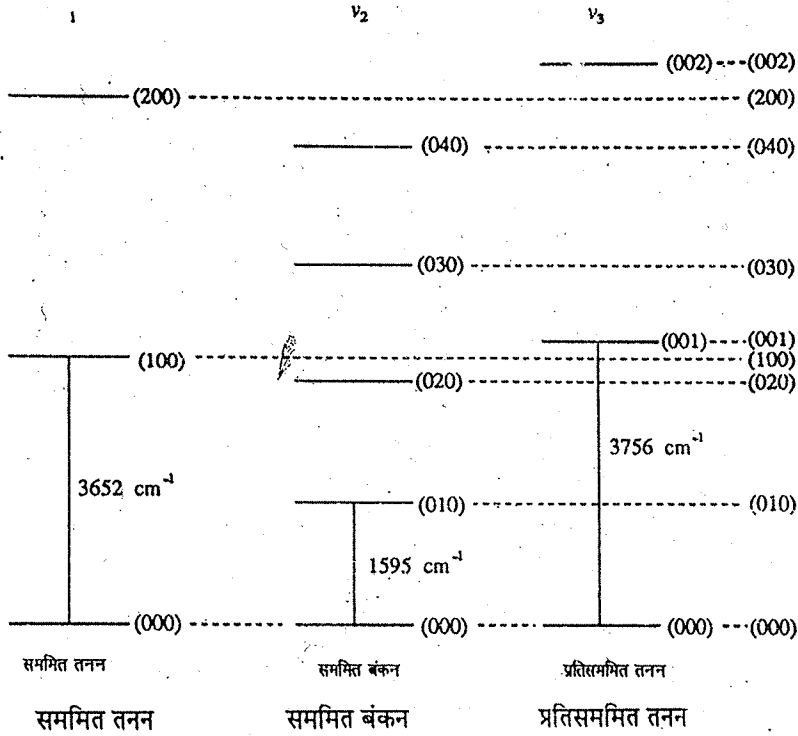
चित्र 5.3 : अक्रिय विलायक में  $\text{H}_2\text{O}$  का अवरक्त स्पेक्ट्रम (व्यवस्था चित्र) जिसमें तीन प्रमुख अवशोषण दिखाए गए हैं।

समूह सिद्धांत (Group theory) का उपयोग प्रेक्षित अवरक्त अवशोषण आवृत्तियों को कम्पन विधाओं को निर्धारित (assign) के लिए किया जाता है। दो उदाहरणों,  $\text{H}_2\text{O}$  और  $\text{NH}_3$ , की चर्चा इस इकाई के परिशिष्ट में की गई है।  $3652 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1595 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3756 \text{ cm}^{-1}$  आवृत्तियों का संबंध क्रमशः सममित तनन, सममित बंकन और प्रतिसममित तनन विधाओं से होता है। तीनों कम्पनों में द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होता है, जो किसी कम्पन के लिए अवरक्त सक्रिय (infrared active) होने की आवश्यक शर्त है। इन तीन बैंडों के संगत कम्पन ऊर्जा स्तर आरेख भी खींचा जा सकता है जैसाकि चित्र 5.4 में दिखाया गया है। प्रत्येक

कम्पन स्तर का क्वांटम संख्याएँ  $\nu_1, \nu_2$  और  $\nu_3$ , नीचे दी गई हैं। क्वांटम संख्या संकेत प्रत्येक ऊर्जा उपस्तर के अभिनर्धारण में उपयोगी होती है। उदाहरण के लिए, "000" का अर्थ है  $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 0$ ; "010" का अर्थ है  $\nu_1 = 0, \nu_2 = 1$  और  $\nu_3 = 0$ ; "020" का अर्थ है  $\nu_1 = 0, \nu_2 = 2$  और  $\nu_3 = 0$  आदि। आप देखेंगे कि  $E(100)$  और  $E(000)$  के बीच ऊर्जा-अंतर के संगत तरंग संख्या  $3652 \text{ cm}^{-1}$  है,  $E(010)$  और  $E(000)$  के बीच ऊर्जा-अंतर के संगत तरंग-संख्या  $1595 \text{ cm}^{-1}$  है तथा  $E(001)$  और  $E(000)$  के बीच ऊर्जा-अंतर के संगत-संख्या  $3756 \text{ cm}^{-1}$  है। तीन अवरक्त बैंडों से संबद्ध तीन कम्पन विधाएँ चित्र 5.2 में दी गई प्रकार की होती है।

"000" का अर्थ है कि अणु निम्नलिखित क्वांटम संख्या वाले कम्पनिक ऊर्जा स्तर में है।

$$(\nu_1 \nu_2 \nu_3) = (000)$$



चित्र 5.4 : जल के अणु के लिए तीन कम्पन ऊर्जा स्तर।

यदि किसी अरैखिक बहुपरमाणुक अणु में  $N$  परमाणु हों, तो उसकी क्वांटम यांत्रिकीय कम्पन-ऊर्जा इस प्रकार व्यक्त की जा सकती है :

$$E(\nu_1 \nu_2 \dots) = hc (\nu_i + d_{ij}) \bar{\nu}_i$$

जिसमें  $\nu_i, d_i$  और  $\bar{\nu}_i$  विशिष्ट कम्पन विधा,  $\nu_i$  की क्रमशः क्वांटम संख्या, अपभ्रंशता और मूल आवृत्ति है।  $\text{H}_2\text{O}$  के लिए इस समीकरण को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$E(\nu_1 \nu_2 \nu_3) = hc \left[ \left( (\nu_1 + 1/2) 3.652 \times 10^5 \right) + \left( (\nu_2 + 1/2) 1.595 \times 10^5 \right) + \left( (\nu_3 + 1/2) 3.756 \times 10^5 \right) \right] \text{ J}$$

क्योंकि  $\text{H}_2\text{O}$  अणु में प्रत्येक विधा के लिए अपभ्रंशता 1 होती है।

इस समीकरण द्वारा हम  $\text{H}_2\text{O}$  अणु के लिए संपूर्ण शून्य बिन्दु ऊर्जा परिकलित कर सकते हैं, जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$\begin{aligned} E(000) &= hc \left[ \left( \frac{1}{2} \times 3.652 \times 10^5 \right) + \left( \frac{1}{2} \times 1.595 \times 10^5 \right) + \left( \frac{1}{2} \times 3.756 \times 10^5 \right) \right] \text{ J} \\ &= \frac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 10^5 (3.652 + 1.595 + 3.756) \text{ J} \\ &= 8.945 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

अभी तक हमने  $\text{H}_2\text{O}$  के अवरक्त स्पेक्ट्रम की चर्चा की जो कोणीय त्रिपरमाणुक अणु है। आइए, अब  $\text{CO}_2$  के अवरक्त स्पेक्ट्रम का अध्ययन करें जो रैखिक त्रिपरमाणुक अणु है।

परिकलन के दौरान  $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2$  और  $\bar{\nu}_3$  को  $\text{m}^{-1}$  मात्रकों में व्यक्त किया जाता है, जैसे

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_1 &= 3652 \text{ cm}^{-1} \\ &= 3.652 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \\ &= 3.652 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

क्योंकि  $1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$

$$\begin{aligned} E \text{ के मात्रक} &= hc\bar{\nu} \text{ के मात्रक} \\ &= \text{J s ms}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ &= \text{J} \end{aligned}$$

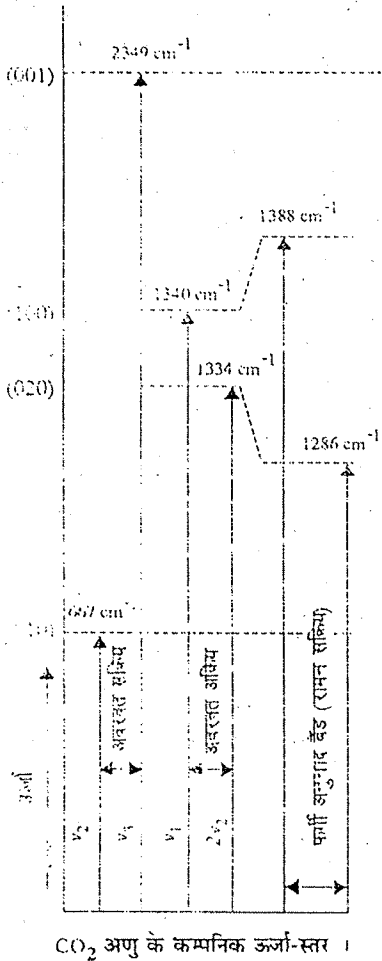
परिकलन के दौरान  $\text{cm}^{-1}$  में व्यक्त तरंग संख्या को  $\text{m}^{-1}$  मात्रक में परिवर्तित किया जाता है। इस प्रकार  $3652 \text{ cm}^{-1}$  को  $3.652 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$  लिखा जाता है।

### 5.3.2 $\text{CO}_2$ अणु का अवरक्त स्पेक्ट्रम

$\text{CO}_2$  जैसे त्रिपरमाणुक अणु के लिए चित्र 5.1 में दिखाए गए चार कम्पनों में से अवरक्त सक्रिय कम्पन

ध्यान दीजिए कि CO<sub>2</sub> की बंकन विधा की लंब आबंध सममिति होती है जबकि बंकन विधा के अधिस्वरक (2ν<sub>2</sub>) की सममित तनन के समान समांतर आबंध सममिति होती है।

चित्र 5.1 को CO<sub>2</sub> की कम्पन विधाओं को दर्शाने के लिए प्रयुक्त किया जा सकता है। ध्यान रखिए कि सममित तनन विधा अवरक्त अक्रिय होती है जबकि प्रतिसममित तनन और बंकन विधाएँ अवरक्त सक्रिय होती हैं।



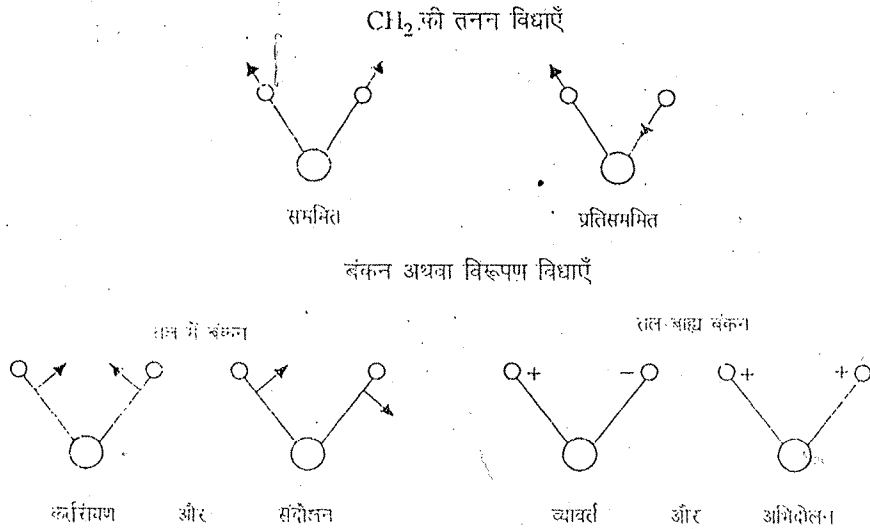
अधिस्वरक, मूल बैंड की दुगुनी, तिगुनी आदि आवृत्ति का अवशोषण बैंड होता है।

प्रतिसममित तनन (ν<sub>2</sub>) और बंकन (ν<sub>2</sub>) होते हैं किन्तु सममित तनन (ν<sub>1</sub>) नहीं होते हैं क्योंकि उससे द्विध्रुव आघूर्ण में कोई परिवर्तन नहीं होता है। 2349 cm<sup>-1</sup> और 667 cm<sup>-1</sup> पर CO<sub>2</sub> के दो अवरक्त बैंड क्रमशः ν<sub>3</sub> और ν<sub>2</sub> के संगत होते हैं। 1340 cm<sup>-1</sup> पर सममित तनन के फलस्वरूप प्राप्त होने वाला बैंड (ν<sub>1</sub>) उपर्युक्त कारण से अवरक्त स्पेक्ट्रम में नहीं पाया जाता है। परंतु तनन बैंड रामन सक्रिय (Raman active) होता है। CO<sub>2</sub> के लिए, ν<sub>2</sub> के पहले अधिस्वरक (अर्थात् 2ν<sub>2</sub> = 2 × 667 cm<sup>-1</sup> = 1334 cm<sup>-1</sup>) की सममिति सममित तनन विधा की सममिति के समान होती है, अतः यह फर्मी अनुनाद (Fermi resonance) के कारण इस मूल कम्पन के साथ अन्योन्यक्रिया कर सकता है जिसके कारण दो बैंड प्राप्त होते हैं। ये दो बैंड अवरक्त स्पेक्ट्रम में दिखाई नहीं देते हैं किन्तु रामन स्पेक्ट्रम में दिखाई देते हैं। रामन स्पेक्ट्रम के बारे में आप अगली इकाई में पढ़ेंगे। वास्तव में, रामन स्पेक्ट्रम में 1388 और 1286 cm<sup>-1</sup> पर दो बैंड प्रदर्शित होते हैं जिनका औसत मान (1337 cm<sup>-1</sup>) ν<sub>1</sub> और 2ν<sub>2</sub> के पास होता है। 2ν<sub>2</sub> अधिस्वरक जो कि साधारणतः दुर्बल बैंड होता है, मूल ν<sub>1</sub> बैंड से तीव्रता (intensity) प्राप्त कर लेता है और रामन स्पेक्ट्रम में दो बैंड दिखाई देते हैं।

हमने पहले अरैखिक अणुओं की क्वांटम यांत्रिकीय कम्पन ऊर्जा के लिए सूत्र बताया था। (3N - 5) पदों का संकलन कर हम रैखिक बहुपरमाणुक अणु की क्वांटम यांत्रिकीय कम्पन ऊर्जा परिकलित कर सकते हैं। किन्तु बोध प्रश्न 2 के रूप में आप यह स्वयं करके देखिए।

### 5.3.3 बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों की जटिलता

जैसाकि हम पहले पढ़ चुके हैं बहुपरमाणुक अणु के अवरक्त स्पेक्ट्रम में अरैखिक और रैखिक अणुओं के लिए क्रमशः (3N - 6) तथा (3N - 5) मूल आवृत्तियों में से प्रत्येक पर अवशोषण बैंड होते हैं। यह इस धारणा पर आधारित है कि प्रत्येक कम्पन सरल आवर्ती होता है, किन्तु वास्तव में कम्पन, अप्रसंवादी (anharmonic) होते हैं। इसलिए मूल आवृत्ति से दुगुनी, तिगुनी आदि आवृत्तियों पर ह्रासमान (diminishing) तीव्रताओं के अधिस्वरक प्राप्त होंगे। इसके अतिरिक्त दो मूल आवृत्तियों के संयोजन से (संयोजन बैंड) अथवा दो मूल आवृत्तियों के अंतर से (व्यकलन बैंड) भी प्राप्त हो सकते हैं। ये दुर्बल बैंड होते हैं। साथ ही किसी मूल और किसी अधिस्वरक बैंड की आवृत्तियाँ एक-दूसरे से बहुत निकट हो सकती हैं। दो समीपवर्ती आवृत्तियों के अनुनाद से, मूल आवृत्ति के सापेक्ष, उच्चतर और निम्नतर आवृत्तियाँ प्राप्त होती हैं। इसे फर्मी अनुनाद कहते हैं जिसकी चर्चा पहले की जा चुकी है। इस प्रकार किसी यौगिक के अवरक्त स्पेक्ट्रम में प्रबल मूल अवशोषण बैंड तथा दुर्बल अधिस्वरक, संयोजन बैंड और फर्मी अनुनाद बैंड होते हैं। जैसे-जैसे परमाणुओं की संख्या में वृद्धि होती है, स्पेक्ट्रम जटिल होता जाता है। बहुपरमाणुक अणुओं के मामले में अनेक तल-बाह्य बंकन कम्पन भी अवरक्त स्पेक्ट्रमों की जटिलता के लिए उत्तरदायी होते हैं और अवरक्त स्पेक्ट्रम का पूर्ण विश्लेषण बहुत कठिन हो जाता है। उदाहरण के लिए, >CH<sub>2</sub> समूह की तनन और बंकन विधाएँ चित्र 5.5 में दी गई हैं।



चित्र 5.5 : मेथिलीन समूह में कम्पन विधाएँ। AX<sub>2</sub> समूह (-NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub> आदि) और मेथिल समूह इसी प्रकार व्यवहार करते हैं।

H<sub>2</sub>O जैसे सरल अणु के अवरक्त स्पेक्ट्रम की जटिलता को जल वाष्प के अवरक्त बैंडों की आवृत्तियों से समझा जा सकता है, जिन्हें सारणी 5.2 में दिया गया है।

तरंग संख्या/cm <sup>-1</sup>	तीव्रता	निहित संक्रमण
1595	अत्यंत प्रबल(vs)	(000) → (010)
3154	मध्यम (m)	(000) → (020)
3652	प्रबल (s)	(000) → (100)
3756	अत्यंत प्रबल (vs)	(000) → (001)
5332	मध्यम (m)	(000) → (011)
6874	दुर्बल (w)	(000) → (021)

s = प्रबल (strong), m = मध्यम (medium), vs = अत्यंत प्रबल (very strong), w = दुर्बल (weak)

आगामी उपभाग में हम अणुओं के कम्पन स्पेक्ट्रमों पर घूर्णी सूक्ष्म संरचना के प्रभाव का अध्ययन करेंगे। सामान्यता अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रम का उपयोग प्रबलतम बैंडों को निश्चित करने तथा दुर्बल बैंडों को अधिस्वरकों, अथवा संयोजित बैंडों अथवा व्यवकलन बैंडों के रूप में अभिनिर्धारित करने के लिए किया जाता है। आवृत्ति-नियतन में निहित प्रक्रिया की विस्तृत व्याख्या SO<sub>2</sub> अणु के अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों के द्वारा इकाई 6 के भाग 6.7 में की जाएगी।

### 5.3.4 बहुपरमाणुक अणुओं के कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रम

पिछली इकाई में हमने द्वि-परमाणुक अणुओं के कम्पन स्पेक्ट्रमों पर घूर्णन के प्रभाव का अध्ययन किया। अब हम रैखिक बहुपरमाणुक अणुओं के कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रमों के कुछ पहलुओं का संक्षेप में वर्णन करेंगे। चर्चा को सरल रखने के लिए, अरैखिक अणुओं की चर्चा नहीं की जाएगी।

उल्लेखनीय है कि रैखिक अणुओं की घूर्णी सूक्ष्म संरचना इस बात पर निर्भर करती है कि मुख्य सममिति अक्ष के सापेक्ष उनका द्विध्रुव परिवर्तन किस प्रकार—समांतर अथवा लंब होता है। रैखिक त्रिपरमाणुक अणु के लिए इन दो प्रकार के कम्पनों की व्याख्या चित्र 5.1 में की गई है। हम इन दो प्रकारों के लिए वरण-नियमों का उल्लेख अलग-अलग करेंगे।

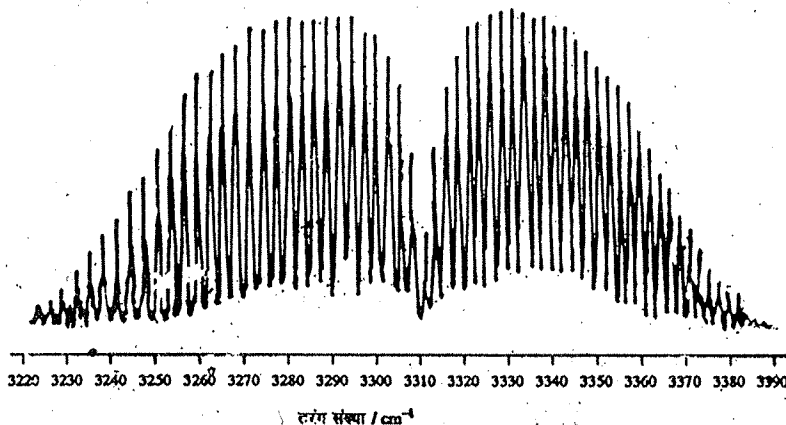
#### रैखिक अणुओं के समांतर कम्पन

रैखिक अणुओं के समांतर कम्पनों के लिए वरण-नियम इस प्रकार हैं :

$$\Delta J = \pm 1, \Delta v = \pm 1 - \text{सरल आवर्ती गति के लिए}$$

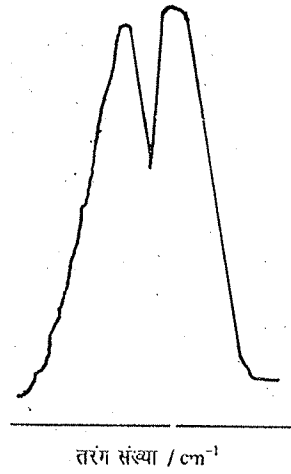
$$\Delta J = \pm 1, \Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots - \text{अप्रसंवादी गति के लिए}$$

इनके स्पेक्ट्रम, द्विपरमाणुक अणुओं के स्पेक्ट्रमों के समान होंगे जिनमें बैंड-केन्द्र के दोनों ओर P और R शाखाओं में समान अंतराल पर रेखाएँ होंगी। बैंड-केन्द्र के संगत कोई रेखा नहीं होती है। चित्र 5.6 में HCN अणु के लिए 3310 cm<sup>-1</sup> के दोनों ओर P और R शाखाएँ दिखाई गई हैं। HCN रैखिक अणु है।



चित्र 5.6 : HCN अणु के सममित तनन कम्पन का स्पेक्ट्रम जिसे P और R शाखा रेखाएँ दिखाई गई हैं।

बड़े अणुओं के लिए  $B$  का मान इतना कम होता है कि  $P$  और  $R$  शाखाओं में, रेखाओं को विभेदित नहीं किया जा सकता है। इस स्थिति में घूर्णी सूक्ष्म संरचना लुप्त हो जाती है और एक विशिष्ट  $PR$  परिरेखा (contour) दिखाई देती है, देखिए चित्र 5.7।



चित्र 5.7 : अल्प विभेदन के कारण प्राप्त विशिष्ट  $PR$  परिरेखा।

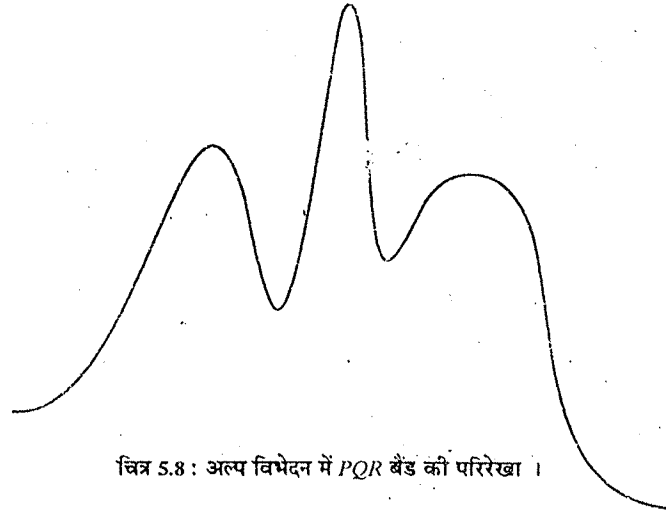
अरैखिक अणु से ऐसा सरल  $PR$  बैंड प्राप्त नहीं हो सकता है। इसलिए स्पेक्ट्रम में  $PR$  बैंड का दृष्टिगोचर होना इस बात का पर्याप्त प्रमाण है कि अणु रैखिक अथवा लगभग रैखिक है।

### रैखिक अणुओं के लंब-कम्पन

इन कम्पनों के वरण नियम इस प्रकार होते हैं :

$$\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1 \text{ सरल आवर्ती कम्पन के लिए}$$

इसका अर्थ हुआ कि कम्पन-परिवर्तन, साथ-साथ घूर्णन संक्रमण हुए बिना हो सकता है। आपको स्मरण होगा कि  $\Delta J = 0$ ,  $Q$  शाखा के संगत होता है। उस स्थिति में स्पेक्ट्रम की प्रकृति उच्च और निम्न स्तरों में  $B$  मानों के अंतर पर निर्भर करती है। सामान्यतया इन दो मानों में बहुत अंतर नहीं होता है जिसके फलस्वरूप  $Q$  शाखा, विस्तृत अवशोषण बैंड के रूप में दिखाई देती है। यदि घूर्णी सूक्ष्म संरचना विभेदित न हो तो इस बैंड की विशिष्ट परिरेखा प्राप्त होती है जिसे चित्र 5.8 में दिखाया गया है।



चित्र 5.8 : अल्प विभेदन में  $Q$  बैंड की परिरेखा।

कम्पन घूर्णन स्पेक्ट्रमों के अध्ययन की उपयोगिता  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$  आदि अधुवी अणुओं के लिए अधिक होती है जिनका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। इन अणुओं से शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रम प्राप्त नहीं होते हैं। किन्तु ये अणु, अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करते हैं। यदि ये स्पेक्ट्रम, विभेदित सूक्ष्म संरचना प्रदर्शित करें तो अणु का जड़त्व-आघूर्ण प्राप्त किया जा सकता है।

यद्यपि कम्पन स्पेक्ट्रमों की घूर्णी सूक्ष्म संरचना पर नाभिकीय प्रचक्रण का भी महत्वपूर्ण प्रभाव पड़ता है, किन्तु यहाँ उसकी चर्चा नहीं की जाएगी।

अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर दीजिए।

माना  $\text{CO}_2$  के  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  और  $\nu_3$  मान क्रमशः  $1340 \text{ cm}^{-1}$ ,  $667 \text{ cm}^{-1}$  और  $2349 \text{ cm}^{-1}$  हैं। उसकी शून्य बिन्दु ऊर्जा परिकलित कीजिए।

(संकेत :  $\nu_1$ , और  $\nu_3$  के लिए अपभ्रंशता  $d_i$  1 है किन्तु  $\nu_2$  के लिए 2 है।)

### बोध प्रश्न 3

$\text{CO}_2$  के  $\nu_2$  के लिए प्रथम और द्वितीय अधिस्वरकों की तरंग-संख्या परिकलित कीजिए।  $\nu_2$  का उपयोग बोध प्रश्न 2 से कीजिए।

## 5.4 समूह आवृत्ति संकल्पना और समूह आवृत्तियों का चार्ट

कम्पन की सामान्य विधाएँ दो प्रकार की होती हैं - ढाँचा कम्पन और अभिलाक्षणिक समूह कम्पन। ढाँचा कम्पन में सभी परमाणुओं का समान मात्रा में विस्थापन होता है। ढाँचा कम्पन आमतौर पर  $1400-700 \text{ cm}^{-1}$  के परास में आते हैं। इस प्रकार ईथर बंधन, संतृप्त हाइड्रोकार्बन श्रृंखला, ऐरोमैटिक वलय आदि से ढाँचा कम्पन बैंड प्राप्त होते हैं। यदि किसी यौगिक के आइ. आर. स्पेक्ट्रम में कोई जटिल बैंडों वाला पैटर्न प्राप्त हो तो उससे ढाँचे में विशिष्ट संरचना की पहचान हो सकती है। इसकी चर्चा इस भाग में बाद में की जाएगी।

दूसरे प्रकार की सामान्य विधा को अभिलाक्षणिक समूह कम्पन कहते हैं। इसमें पूरे अणु का विस्थापन न होकर उसके एक छोटे हिस्से का ही विस्थापन होता है जो कि अणु के दूसरे हिस्से से प्रभावित नहीं होता है।

अभिलाक्षणिक समूह कम्पनों के कारण उत्पन्न अवशोषण बैंडों को समूह आवृत्तियाँ (group frequencies) कहते हैं। सामान्य रूप से समूह आवृत्तियाँ, अणु की पूरी संरचना पर निर्भर नहीं करती हैं। आगामी भाग में समूह आवृत्तियों के क्षेत्र के कुछ उदाहरण दिए गए हैं।

जब किसी अणु में  $-\text{CH}_3$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NH}_2$  आदि आमतौर पर पाए जाने वाले अभिलाक्षणिक समूह विद्यमान होते हैं, तो उनकी अभिलाक्षणिक समूह आवृत्तियाँ होती हैं। उदाहरण के लिए,  $-\text{CH}_3$  समूह वाले यौगिकों में  $2950 \text{ cm}^{-1}$  (तनन) और  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (बंकन) क्षेत्र में अवशोषण बैंड प्रदर्शित होते हैं। उसी प्रकार  $>\text{C}=\text{O}$  समूह वाले सभी यौगिकों में लगभग  $1700 \text{ cm}^{-1}$  पर प्रबल बैंड होता है। ऐसी समूह आवृत्तियों को सारणी 5.3 में सूचीबद्ध किया गया है जिसे समूह आवृत्तियों का चार्ट भी कहते हैं।

सारणी 5.3 : समूह-आवृत्तियाँ

समूह	तीव्रता	परास/ $\text{cm}^{-1}$
क. हाइड्रोकार्बन वर्ण मूलक		
1. C-H तनन		
क. ऐल्केन	(m-s)	2962-2853
ख. ऐल्कीन	(m)	3100-3000
ग. ऐल्काइन	(s)	3300
घ. ऐरोमैटिक	(v)	3030
2. C-H बंकन		
क. ऐल्केन, C-H	(w)	1340

ऐल्केन, $-CH_3$	(m)	1470-1430 और
	(s)	1380-1370
ऐल्केन, जेम-डाइमेथिल	(s)	1385-1380 और
(द्विक)	(s)	1370-1365
ऐल्केन, तृतीयक-ब्यूटिल	(m)	1395-1385 और
(द्विक)	(s)	1365
ख. ऐल्कीन, एकप्रतिस्थापित	(s)	995-985
(वाइनिल)	(s)	915-905 और
	(s)	1420-1410
ऐल्कीन, द्विप्रतिस्थापित, सिस	(s)	690
ऐल्कीन, द्विप्रतिस्थापित, ट्रॉन्स	(s)	970-960 और
	(m)	1310-1295
ऐल्कीन, द्विप्रतिस्थापित,	(s)	895-885 और
जेम	(s)	1420-1410
ऐल्कीन, त्रिप्रतिस्थापित	(s)	840-790
ग. ऐल्काइन	(s)	630
घ. ऐरोमैटिक, प्रतिस्थापन प्रकार:	(v,s)	
पांच संलग्न (adjacent)		
हाइड्रोजन परमाणु	(v,s)	750 और
	(v,s)	700
चार संलग्न हाइड्रोजन परमाणु	(v,s)	750
तीन संलग्न हाइड्रोजन परमाणु	(v,m)	780
दो संलग्न हाइड्रोजन परमाणु	(v,m)	830
एक हाइड्रोजन परमाणु	(v,w)	880
C - C बहु-आबंध तनन		
क. ऐल्कीन, असंयुग्मित	(v)	1680-1620
ऐल्कीन, एकप्रतिस्थापित	(m)	1645
(वाइनिल)		
ऐल्कीन, द्विप्रतिस्थापित, सिस	(m)	1656
ऐल्कीन, द्विप्रतिस्थापित, ट्रॉन्स	(m)	1675
ऐल्कीन, द्विप्रतिस्थापित, जेम	(m)	1653
ऐल्कीन, त्रिप्रतिस्थापित	(m)	1669
ऐल्कीन, चतुर्प्रस्थापित	(w)	1669
ख. ऐल्काइन, एकप्रतिस्थापित	(m)	2140-2100
ऐल्काइन, द्विप्रतिस्थापित	(v,w)	2260-2190
म. ऐरोमैटिक	(v)	1600
	(v)	1580
	(m)	1500 और
	(m)	1450

ख. कार्बोनिल वण मूलक

1. कीटोन

कार्बोनिल तनन

क. संतृप्त	(s)	1725-1705
ख. $\alpha, \beta$ - असंतृप्त	(s)	1685-1665
ग. ऐरिल	(s)	1700-1680

2. ऐल्डिहाइड

क. कार्बोनिल तनन

संतृप्त, ऐलिफैटिक	(s)	1740-1720
$\alpha, \beta$ - असंतृप्त, ऐलिफैटिक	(s)	1705-1680
ऐरिल	(s)	1715-1695
ख. C-H तनन	(w)	2900-2820 और
दो बैंड	(w)	2775-2700

3. एस्टर

क. कार्बोनिल तनन

संतृप्त, अचक्रीय	(s)	1750-1735
संतृप्त, चक्रीय :		
$\delta$ -लैक्टोन ( और बड़े वलय )	(s)	1750-1735
$\gamma$ -लैक्टोन	(s)	1780-1760
$\beta$ -लैक्टोन	(s)	1820
असंतृप्त :		
वाइनिल एस्टर प्रकार	(s)	1800-1770
$\alpha, \beta$ - असंतृप्त और ऐरिल	(s)	1730-1717
$\alpha$ -कीटोएस्टर	(s)	1755-1740
$\beta$ -कीटोएस्टर (इनोंलिक)	(s)	1650

ख. C - O तनन

उपर्युक्त सभी प्रकार के एस्टर,	(s)	1300-1050
एक या दो बैंड		

4. कार्बोक्सिलिक अम्ल

क. कार्बोनिल तनन:

संतृप्त ऐलिफैटिक	(s)	1725-1700
$\alpha, \beta$ - असंतृप्त ऐलिफैटिक	(s)	1715-1690
ऐरिल	(s)	1700-1680
ख. हाइड्रॉक्सिल तनन	(w)	2700-2500
(आबंधित) अनेक बैंड		
ग. कार्बोक्सिलेट ऋणायन	(s)	1610-1550
तनन	(s)	1400-1300



क. कार्बोनिल तनन

प्राथमिक, ठोस और सान्द्र विलयन	(s)	1650
प्राथमिक, तनु विलयन	(s)	1690
द्वितीयक, ठोस और सान्द्र विलयन	(s)	1680-1630
द्वितीयक, तनु विलयन	(s)	1700-1670
तृतीयक, ठोस और सब विलयन	(s)	1670-1630

ख. N - H तनन

प्राथमिक, मुक्त: दो बैंड	(m)	3500 और
	(m)	3400
प्राथमिक, आबंधित: दो बैंड	(m)	3350 और
	(m)	3180
द्वितीयक, मुक्त: एक बैंड	(m)	3430
द्वितीयक, आबंधित: एक बैंड	(m)	3320-3140

ग. N - H बंकन कम्पन

प्राथमिक ऐमाइड, तनु विलयन	(s)	1620-1590
द्वितीयक ऐमाइड, तनु विलयन	(s)	1550-1510

ग. विविध वर्ण मूलक समूह

1. ऐल्कोहॉल और फ्रीनॉल

क. O - H तनन

मुक्त O - H	(v, sh)	3700-3600
अंतरा अणुक हाइड्रोजन आबंधित (तनुकरण पर परिवर्तित)		
एकल सेतु यौगिक	(v,sh)	3550-3450
बहुलकी संगुणन	(s,b)	3400-3300
अंत: अणुक हाइड्रोजन आबंधित (तनुकरण पर कोई परिवर्तन नहीं)		
एकल सेतु यौगिक	(v, sh)	3570-3450
संकुल (chelate) यौगिक	(w,b)	3200-2500

ख. O - H बंकन और C - O तनन

प्राथमिक ऐल्कोहॉल	(s)	1050 और
	(s)	1350-1260
द्वितीयक ऐल्कोहॉल	(s)	1100 और
	(s)	1350-1260
तृतीयक ऐल्कोहॉल	(s)	1150 और
	(s)	1410-1310
फ्रीनॉल	(s)	1200 और
	(s)	1410-1310

2. ईधर

C - O तनन		
डाइऐल्किल ईधर	(s)	1150-1070
ऐल्किल वाइनिल ईधर अथवा	(s)	1275-1200 और
ऐल्किल फ्रेनिल ईधर	(s)	1075-1020

3. ऐमीन

क. N - H तनन		
प्राथमिक, मुक्त: दो बैंड	(m)	3500 और
	(m)	3400
द्वितीयक, मुक्त: एक बैंड	(m)	3500-3310
इमीन ( = N-H ) एक बैंड	(m)	3400-3300
ख. N - H बंकन		
प्राथमिक	(s-m)	1650-1590
द्वितीयक	(w)	1650-1550
ग. C - N तनन		
ऐरोमैटिक, प्राथमिक	(s)	1340-1250
ऐरोमैटिक, द्वितीयक	(s)	1350-1280
ऐरोमैटिक, तृतीयक	(s)	1360-1310
ऐलिफैटिक	(w)	1220-1020 और
	(w)	1410

4. असंतृप्त नाइट्रोजन यौगिक

क. C≡ N तनन		
ऐल्किल नाइट्राइल	(m)	(: 260-2240)
α, β -असंतृप्त ऐल्किल नाइट्राइल	(m)	2235-2215
ऐरिल नाइट्राइल	(m)	2240-2220
ख. C = N तनन (इमीन, ऑक्सिम)		
ऐल्किल यौगिक	(v)	1690-1640
α, β -असंतृप्त यौगिक	(v)	1660-1630
ग. C - NO <sub>2</sub> , नाइट्रो यौगिक		
ऐरोमैटिक	(s)	1570-1500 और
	(s)	1370-1300
ऐलिफैटिक	(s)	1570-1550 और
	(s)	1380-1370

5. हैलोजन यौगिक

C - X तनन		
क. C-F	(s)	1400-1000
ख. C-Cl	(s)	800-600
ग. C-Br	(s)	600-500
घ. C-I	(s)	500

क. S-H तनन	(w)	2600-2550
ख. C=S तनन	(s)	1200-1050
ग. S=O तनन		
सल्फोनैमाइड	(s)	1180-1140 और
	(s)	1350-1300
सल्फोनिक अम्ल	(s)	1210-1150
	(s)	1060-1130 और
	(s)	650

संक्षिप्त रूप : s = प्रबल (strong), m = मध्यम (medium), w = दुर्बल (weak), v = परिवर्ती (variable), b = विस्तृत (broad), sh = तीक्ष्ण (sharp), ~ = लगभग (approximately)

अब हम आइ.आर. अवशोषण के अभिलाक्षणिक क्षेत्रों का विस्तृत अन्वेषण करेंगे जिसके द्वारा अभिलक्षकीय समूहों का अभिनिर्धारण संभव है। हम जानते हैं आइ.आर. क्षेत्र तरंग-संख्या  $4000 \text{ cm}^{-1}$  और  $600 \text{ cm}^{-1}$  के बीच होता है। किसी बहुपरमाणुक कार्बनिक अणु में अभिलक्षकीय समूह के निर्धारण को आसान बनाने के लिए पूरे क्षेत्र को चार भिन्न क्षेत्रों में विभाजित किया जा सकता है। अवशोषण के ये चार भिन्न क्षेत्र हैं :

$$4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$$

$$2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$$

$$1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$$

### 4000 - 2500 $\text{cm}^{-1}$ क्षेत्र

X-H आबंध के (X = O, N और C) तनन के कारण होने वाला अवशोषण इस क्षेत्र में प्राप्त होता है। कार्बनिक यौगिकों के लिए इस क्षेत्र में पाए जाने वाले तनन कम्पन प्रायः O-H, N-H अथवा C-H की उपस्थिति को व्यक्त करते हैं। इस क्षेत्र का विस्तार  $2500 \text{ cm}^{-1}$  तक होता है।

यदि O-H तनन बैंड हाइड्रोजन आबंधन में शामिल न हो, तो  $3700-3600$  पर पाया जाता है। यह अपेक्षाकृत चौड़ा बैंड होता है। ऐल्कोहॉलों और फ्रीनॉलों का O-H समूह इस क्षेत्र में अवशोषण करता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लों की O-H तनन आवृत्ति की चर्चा उपभाग 5.5.3 में की जाएगी। N-H तनन  $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  के बीच देखा जा सकता है। ऐमीन और ऐमाइड भी इस क्षेत्र में अवशोषण करते हैं। प्राथमिक ऐमीन (जिनमें  $- \text{NH}_2$  समूह होता है) द्विक संरचना (दो तीक्ष्ण बैंड) प्रदर्शित करते हैं जबकि द्वितीयक ऐमीन (जिनमें  $> \text{N-H}$  समूह होता है) केवल एक तीक्ष्ण बैंड उत्पन्न करते हैं। तृतीयक ऐमीनों द्वारा कोई भी अवशोषण नहीं होता है क्योंकि उनमें N-H आबंध नहीं होता है।

ऐलिफैटिक यौगिकों में C-H तनन भी  $3300 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  के परास में प्राप्त होता है। ये बैंड साधारण चौड़े (moderately broad) होते हैं। C-H तनन के अभिनिर्धारण में कुछ सावधानी रखनी पड़ती है क्योंकि ऐरोमैटिक यौगिकों का C-H तनन स्कंध (shoulder) के रूप में  $3000 \text{ cm}^{-1}$  से ऊपर पाया जाता है। ठीक-ठीक कहा जाए तो ऐरोमैटिक हाइड्रोजनों का स्कंध  $3030 \text{ cm}^{-1}$  के आसपास देखा जा सकता है। मेथिलीन ( $> \text{CH}_2$ ) और मेथिल ( $-\text{CH}_3$ ) समूहों के प्रतिसममित और सममित तनन  $2965$  और  $2880 \text{ cm}^{-1}$  के बीच देखे जा सकते हैं। ऐल्कीनों के C-H तनन कम्पन  $3100$  और  $3000 \text{ cm}^{-1}$  के बीच पाए जाते हैं जबकि ऐल्काइनों के C-H तनन कम्पन  $3300 \text{ cm}^{-1}$  के आसपास पाए जाते हैं।

### 2500 - 2000 $\text{cm}^{-1}$ क्षेत्र

त्रि-आबंध वाले यौगिक इस क्षेत्र में अवशोषण करते हैं। त्रि-आबंध का आबंध क्रम (bond order) तीन होता है। इसकी आबंध प्रबलता अधिक और इस प्रकार बल-स्थिरांक उच्च होता है। क्योंकि कम्पन आवृत्ति, बल-स्थिरांक के अनुक्रमानुपाती होती है, अतः द्वि-आबंधों की तुलना में त्रि-आबंध उच्च आवृत्ति पर अवशोषण करते हैं।

पर बैंड की तीव्रता कम होती है। नाइट्राइल समूह  $2300-2200 \text{ cm}^{-1}$  के बीच अवशोषण करता है। इसके अतिरिक्त नाइट्राइल समूह के कारण प्राप्त बैंड की मध्यम तीव्रता होती है। केवल बैंडों की तीव्रताओं द्वारा इन दो समूहों में भेद किया जा सकता है।  $C \equiv C$  - समूह की अपेक्षा  $C \equiv N$  समूह में द्विध्रुव-आघूर्ण में परिवर्तन अधिक होता है। यही कारण है कि  $C \equiv C$  - समूह के बैंड की अपेक्षा  $C \equiv N$  के बैंड के लिए तीव्रता अधिक होती है।

### 2000 - 1500 $\text{cm}^{-1}$ क्षेत्र

द्वि-आबंध वाले सभी यौगिक इस क्षेत्र में अवशोषण करते हैं। इस क्षेत्र में पर्याप्त अवशोषण करने वाले समूह  $>C=C<$  और  $>C=O$  हैं। इन दो समूहों में  $>C=O$  तनन का आइ.आर क्षेत्र में पहचानना आसान होता है। यह  $1830$  और  $1650 \text{ cm}^{-1}$  के बीच तीव्र बैंड के रूप में प्रेक्षित होता है। इस अवशोषण से कार्बनिक यौगिकों में कार्बोनिल समूह के अभिनिर्धारण में सहायता मिलती है।  $>C=C<$  तनन बहुत दुर्बल होता है और उसे  $1650 \text{ cm}^{-1}$  के आसपास देखा जा सकता है।

### 1500 - 600 $\text{cm}^{-1}$ क्षेत्र

अभी तक हमने उन समूहों के बारे में पढ़ा जो  $1500 \text{ cm}^{-1}$  से ऊपर अवशोषण करते हैं।  $1500 \text{ cm}^{-1}$  से ऊपर किसी समूह के लिए बैंडों को निर्धारित करना भी आसान होता है किंतु  $1500 \text{ cm}^{-1}$  से नीचे बैंड निर्धारित करना आसान नहीं होता है। विशेष रूप से  $1450-900 \text{ cm}^{-1}$  क्षेत्र में तो समान संरचना वाले अणु भी भिन्न अवशोषण पैटर्न प्रदर्शित करते हैं। यही कारण है कि इस क्षेत्र को अंगुलि छाप क्षेत्र (finger print region) कहा जाता है।

इस क्षेत्र में इस भाग के आरंभ में बताए गए ढाँचा कम्पनों द्वारा अवशोषण के अतिरिक्त  $\equiv C-C \equiv$ ,  $\equiv C-N<$ ,  $\equiv C-O$  आदि अनेक एकल आबंध भी अवशोषण करते हैं। इसके अतिरिक्त कम्पन बैंडों का युग्मन (coupling) भी होगा। उदाहरण के लिए,  $C-C$  तनन आवृत्तियों का  $\equiv C-H$  बंकन कम्पनों के साथ युग्मन हो सकता है। अंगुलि छाप क्षेत्र से अत्यंत उपयोगी सूचना प्राप्त हो सकती है। अब हम संक्षेप में इस क्षेत्र के अभिलाक्षणिक अवशोषणों का अध्ययन करेंगे।

- $C-H$  तनन  $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  के बीच होता है और वह तीव्र बैंड होता है।
- आमतौर पर ऐरोमैटिक वलयों और ऐल्कीनों से तल-बाह्य  $C-H$  बंकन कम्पन प्राप्त होते हैं जिन्हें  $1000 - 700 \text{ cm}^{-1}$  के बीच देखा जा सकता है।
- प्रतिस्थापित बेन्ज़ीनो में, इस क्षेत्र के स्पेक्ट्रमी पैटर्न से यह सूचना प्राप्त होती है कि वह एक प्रतिस्थापित है अथवा 1,2-, 1,3- अथवा 1,4- द्वि-प्रतिस्थापित है। उसका कारण यह है कि इन प्रतिस्थापित स्थितियों के संलग्न  $\equiv C-H$  आबंधों द्वारा अवशोषण  $850 - 690 \text{ cm}^{-1}$  क्षेत्र में दिखाई देता है। प्रतिस्थापन पैटर्न के सापेक्ष अवशोषण बैंड की स्थिति इस प्रकार परिवर्तित होती है:

एकप्रतिस्थापित	$750 \text{ cm}^{-1}$ और $700 \text{ cm}^{-1}$
<i>o</i> - द्वि-प्रतिस्थापित	$750 \text{ cm}^{-1}$
<i>m</i> - द्वि-प्रतिस्थापित	$780 \text{ cm}^{-1}$
<i>p</i> - द्वि-प्रतिस्थापित	$830 \text{ cm}^{-1}$

- जिस यौगिक में जेम डाइमेथिल समूह ( $>C(CH_3)_2$ ) होता है, उसमें लगभग  $1375 \text{ cm}^{-1}$  पर एक द्विक बैंड होता है।
- जिस यौगिक में कम से कम चार मेथिलीन समूहों की शृंखला होती है, वह  $720 \text{ cm}^{-1}$  पर बैंड प्रदर्शित करता है।

हम संरचना निर्धारण में आइ.आर. स्पेक्ट्रमों के अनुप्रयोगों की चर्चा भाग 5.6 में करेंगे।

### ब्लेश प्रश्न 4

2-मेथिलप्रोपेन-1-ऑल के अवरक्त स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं:

$3400 \text{ cm}^{-1}$  (विस्तृत)

2950 cm<sup>-1</sup> ( मध्यम )

1450 cm<sup>-1</sup> ( मध्यम )

1380 cm<sup>-1</sup> } ( तीक्ष्ण द्विक )

1370 cm<sup>-1</sup> }

1050 cm<sup>-1</sup> ( तीक्ष्ण )

इन बैंडों के लिए कौन-सा समूह उत्तरदायी है ?

## 5.5 समूह आवृत्तियों का क्षोभ

समस्थानिक प्रतिस्थापन, इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों, हाइड्रोजन आबंधन अथवा त्रिविम प्रभाव द्वारा किसी विशिष्ट आइ.आर. बैंड की आवृत्ति में परिवर्तन हो सकता है। यौगिकों के अवरक्त स्पेक्ट्रमों से उपयोगी सूचना प्राप्त करने के लिए हमें इन पहलुओं को सावधानीपूर्वक समझ लेना चाहिए।

### 5.5.1 द्रव्यमान प्रभाव

समस्थानिक प्रतिस्थापन से किसी अभिलक्षकीय समूह के समानीत द्रव्यमान में परिवर्तन हो जाता है। क्योंकि कम्पनिक तरंग संख्या का संबंध परमाणुओं के द्रव्यमानों से होता है, अतः समानीत द्रव्यमान में परिवर्तन से अवशोषण की तरंग संख्या में परिवर्तन हो जाता है। आइए, C-H आबंध के अवशोषण की तरंग संख्या पर ड्यूटीरियम प्रतिस्थापन के प्रभाव को देखकर इसे समझें।

$$\frac{\bar{\nu}_{C-D}}{\bar{\nu}_{C-H}} = \left( \frac{\mu_{C-H}}{\mu_{C-D}} \right)^{1/2} = \left( \frac{m_C \cdot m_H}{N_A(m_C + m_H)} \cdot \frac{(m_C + m_D)N_A}{m_C \cdot m_D} \right)^{1/2}$$

$$= \left( \frac{m_H}{(m_C + m_H)} \cdot \frac{(m_C + m_D)}{m_D} \right)^{1/2}$$

जिसमें  $m_C$ ,  $m_H$  और  $m_D$  क्रमशः कार्बन, हाइड्रोजन, और ड्यूटीरियम के परमाणु द्रव्यमान हैं तथा  $N_A$  आवोगाद्रो स्थिरांक है।

$$\frac{\bar{\nu}_{C-D}}{\bar{\nu}_{C-H}} = \left( \frac{1 \times (12 + 1)}{(12 + 1)} \right)^{1/2}$$

$$= \left( \frac{14}{13 \times 2} \right)^{1/2} = 0.7338$$

इसलिए,  $\bar{\nu}_{C-D} = 0.733 \bar{\nu}_{C-H}$

$$= (0.733 \times 2900) \text{ cm}^{-1} \text{ (क्योंकि } \bar{\nu}_{C-H} = 2900) \text{ cm}^{-1}$$

$$= 2128 \text{ cm}^{-1}$$

इस प्रकार हम देखते हैं कि भारी समस्थानिक के प्रतिस्थापन से आबंध की कम्पनिक आवृत्ति कम हो जाती है! इस पहलू का यौगिकों के आइ.आर. स्पेक्ट्रमी विश्लेषण में तथा आई.आर. आवृत्तियों के कम्पन का किसी विशिष्ट विधा के साथ संबंध बताने में अत्यंत महत्व है। आइ.आर. आवृत्ति पर समस्थानिक प्रतिस्थापन के प्रभाव के दो अन्य उदाहरण नीचे दिए गए हैं। नीचे दिए गए प्रेक्षित और परिकलित मान, प्रयोग द्वारा प्राप्त और परिकलित मान ( $\bar{\nu}$  और  $\mu^{1/2}$  के बीच संबंध का उपयोग कर) परिकलित किए गए मान हैं।

तनन कम्पन : O-H 3620 cm<sup>-1</sup> (प्रेक्षित)

$\bar{\nu} \propto \mu^{-1/2}$  के समानुपाती होता है, क्योंकि

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

O-D 2634  $\text{cm}^{-1}$  (परिकलित)

O-D 2630  $\text{cm}^{-1}$  (प्रेक्षित)

बंकन कम्पन : C=C-H 815  $\text{cm}^{-1}$  (प्रेक्षित)

C=C-D 598  $\text{cm}^{-1}$  (परिकलित)

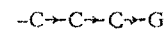
C=C-D 678  $\text{cm}^{-1}$  (प्रेक्षित)

### 5.5.2 इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव

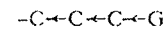
आइए, किसी विशेष समूह की आइ.आर. अवशोषण आवृत्ति पर इलेक्ट्रॉन अपनयक अथवा इलेक्ट्रॉन दाता समूहों के प्रभाव का अध्ययन करें। उससे पहले आपने, इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों के संबंध में कार्बनिक रसायन पाठ्यक्रम (सी.एच.ई. - 05) के खंड 1 की इकाई 5 में जो कुछ पढ़ा, उसे संक्षेप में दोहरा लेना उचित होगा।

#### (i) प्रेरणिक प्रभाव (Inductive effect)

प्रेरणिक प्रभाव, अणु में सिग्मा ( $\sigma$ ) इलेक्ट्रॉनों अथवा आबंधों के द्वारा कार्य करता है। प्रेरणिक प्रभाव केवल कम दूरी तक ही अनुभव किया जा सकता है और जैसे-जैसे कार्बन शृंखला की लंबाई बढ़ती जाती है, वह कम होता जाता है। जो समूह किसी संतृप्त कार्बन शृंखला में निकटवर्ती परमाणुओं से इलेक्ट्रॉन घनत्व का अपनयन करते हैं, उन्हें  $-I$  समूह कहा जाता है और जो इलेक्ट्रॉन घनत्व में वृद्धि करते हैं, उन्हें  $+I$  समूह कहा जाता है।  $-I$  और  $+I$  समूहों की सूची सी.एच.ई. - 05 पाठ्यक्रम की इकाई 5 की सारणी 5.2 में दी गई है।



(G समूह  $-I$  प्रकार का है)



(G समूह  $+I$  प्रकार का है)

#### (ii) अनुनादी प्रभाव (Resonance effect)

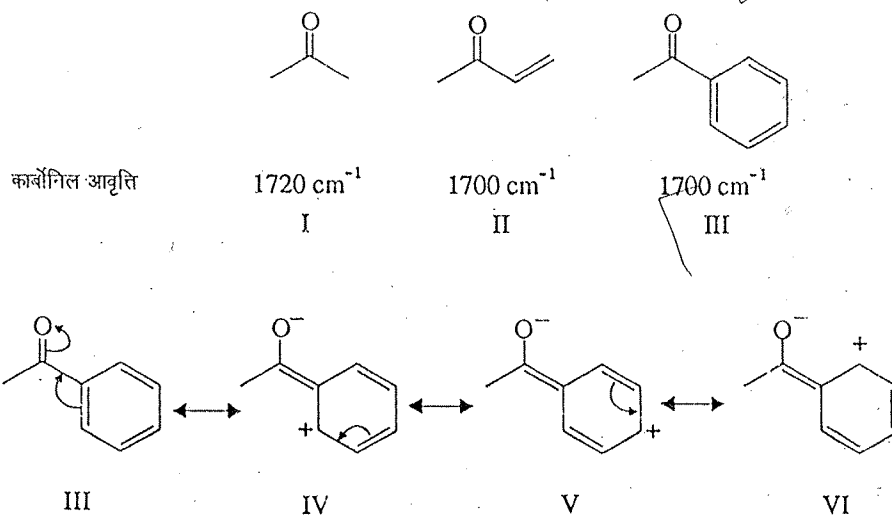
प्रेरणिक प्रभाव की तुलना में, अनुनादी प्रभाव पाई ( $\pi$ ) आबंधों द्वारा कार्य करता है। जो समूह  $\pi$  आबंधों द्वारा इलेक्ट्रॉनों का अपनयन करते हैं, उन्हें  $-R$  समूह कहते हैं जबकि इलेक्ट्रॉनों को देने वाले समूहों को  $+R$  समूह कहते हैं।  $+R$  और  $-R$  समूहों की सूची सी.एच.ई. - 05 पाठ्यक्रम की इकाई 5 की सारणी 5.6 में दी गई है।

किसी समूह की आइ.आर. आवृत्ति पर इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों का निरीक्षण करते समय हमें निम्नलिखित सिद्धांतों को ध्यान में रखना चाहिए :

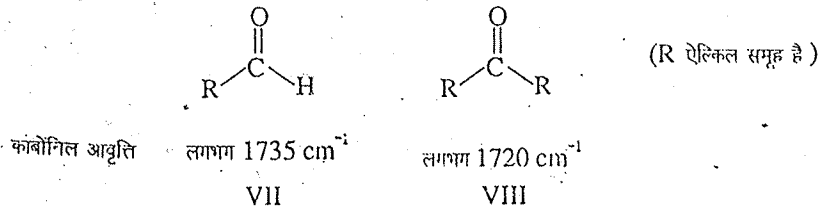
- जब कोई प्रतिस्थापक किसी समूह के आबंध-क्रम में वृद्धि करता है (अथवा आबंध-लंबाई को कम करता है) तो उसके द्वारा अवरक्त स्पेक्ट्रमी आवृत्ति में वृद्धि हो जाती है। यदि प्रतिस्थापक समूह आबंध क्रम को कम कर दे (अथवा आबंध लंबाई बढ़ा दे) तो उस समूह द्वारा आइ.आर. आवृत्ति कम हो जाती है।

- यदि प्रेरणिक और अनुनादी प्रभाव विपरीत दिशा में काम करें, तो जिसका अधिक प्रभाव होता है, वह अवरक्त आवृत्ति के मान को निश्चित करता है।

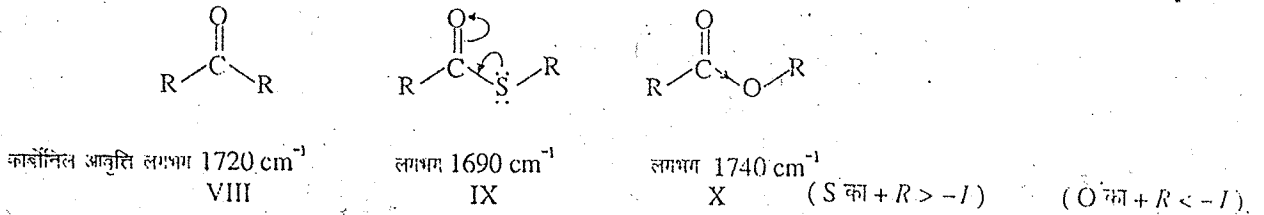
आइए, अब कुछ उदाहरण लें। I, II और III यौगिकों की कार्बोनिल आवृत्तियों की यह मानकर बुद्धिसंगत व्याख्या प्रस्तुत की जा सकती है कि वाइनिल ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) और फ़ेनिल समूहों की  $+R$  प्रकृति का उनकी  $-I$  प्रकृति से अधिक प्रभाव होता है। उदाहरण के लिए, यौगिक III में अनुनादी प्रभाव, संरचनाओं IV, V, VI के अनुसार कार्बोनिल समूह के आबंध क्रम को कम कर देता है। यही कारण है कि यौगिक I की तुलना में यौगिक III की आवृत्ति कम होती है।



प्रेरणाक प्रभाव के कारण अवशोषण आवृत्ति में होने वाले परिवर्तन के उदाहरण के रूप में हम देख सकते हैं कि कीटोनों की अपेक्षा ऐल्डिहाइडों की उच्च कार्बोनिल अवशोषण आवृत्ति होती है। कीटोनों में अतिरिक्त ऐल्किल समूह की +I प्रकृति होती है जिसके कारण  $C=O$  आवृत्ति कम हो जाती है।

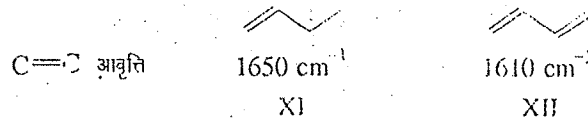


अन्य उदाहरण के रूप में हम कीटोन (VIII) की कार्बोनिल समूह आवृत्ति की थाइओल एस्टर (IX) और एस्टर (X) की कार्बोनिल समूह आवृत्तियों के साथ तुलना कर सकते हैं।

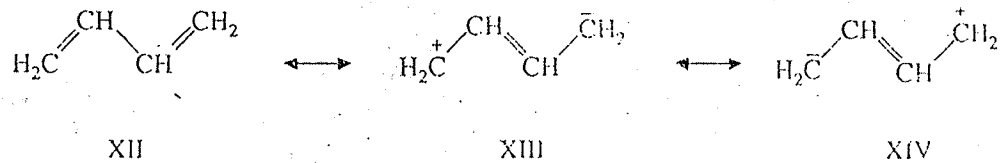


सल्फर परमाणु की -I प्रकृति की तुलना में उसकी +R प्रकृति अधिक होती है जिससे थाइओल एस्टर में कार्बोनिल समूह के द्वि-आबंध गुणों में कमी हो जाती है। यही कारण है कि VIII की अपेक्षा थाइओल एस्टर IX में कार्बोनिल समूह की आवृत्ति कम होती है। दूसरी ओर एस्टर (X) में आक्सीजन परमाणु की +R प्रकृति पर उसकी -I प्रकृति की प्रधानता रहती है। इसके परिणामस्वरूप VIII की तुलना में X में कार्बोनिल आबंध छोटा हो जाता है और यौगिक X की कार्बोनिल आवृत्ति बढ़ जाती है।

XI और XII के आइ.आर. आवृत्ति मानों द्वारा अनुनादी प्रभाव में संयुग्मन की भूमिका को स्पष्ट किया जा सकता है।



निम्नलिखित अनुनाद संरचनाओं (XIII और XIV), जिनमें अंतस्थ आबंधों का आबंध क्रम एक और दो के बीच होता है, के कारण XII में  $>C=C<$  समूह की आवृत्ति कम हो जाती है।



### 5.5.3 हाइड्रोजन आबंधन का प्रभाव

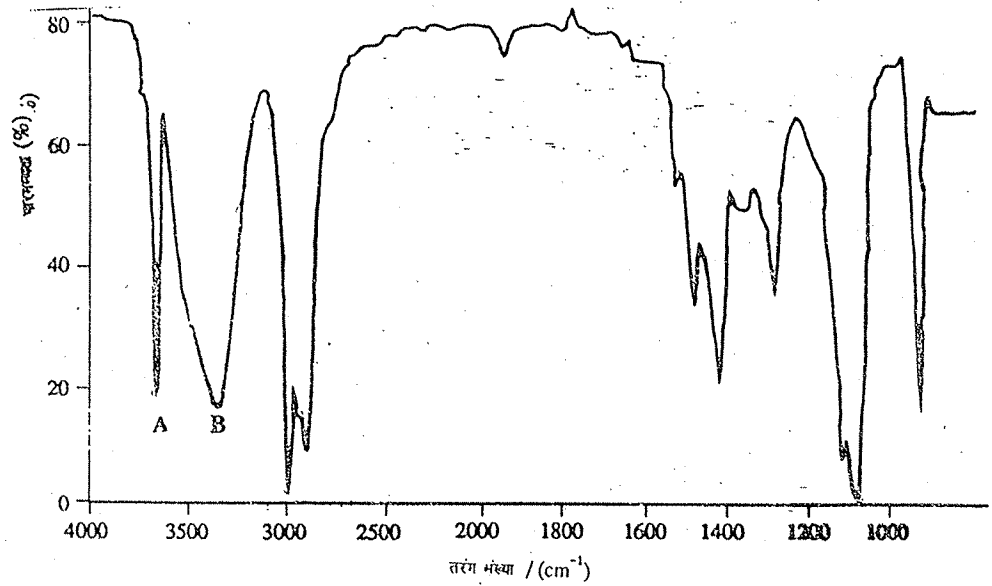
हाइड्रोजन आबंधन ऐसे किसी भी निकाय में हो सकता है, जिसमें एक प्रोटॉन दाता समूह (X-H) और एक प्रोटॉन ग्राही (Y) हो, बशर्ते प्रोटॉन का s कक्षक, ग्राही समूह के p कक्षक के साथ प्रभावी रूप से अतिव्याप्त हो सके। यहाँ X और Y परमाणु, ऋणविद्युती हैं और Y में इलेक्ट्रॉनों का एकाकी युग्म है।

कार्बनिक यौगिकों में कार्बोक्सिल, हाइड्रॉक्सिल, ऐमीनो और ऐमीडो समूह, आमतौर पर पाए जाने वाले प्रोटॉन दाता समूह होते हैं। ऑक्सीजन, नाइट्रोजन और हैलोजन, सामान्य प्रोटॉन ग्राही परमाणु होते हैं। एथिलीनी आबंध जैसे असंतृप्त समूह भी प्रोटॉन ग्राही के रूप में काम कर सकते हैं। हाइड्रोजन-आबंधन से दोनों समूहों का बल-स्थिरांक बदल जाता है तथा तनन और बंकन आवृत्तियों में भी परिवर्तन हो जाता है। हाइड्रोजन आबंधन के कारण, X-H तनन बैंड, निम्न आवृत्तियों की ओर प्राप्त होते हैं जिनकी तीव्रता और बैंड-चौड़ाई





उसे संतुलित करने के लिए  $3340\text{ cm}^{-1}$  पर विस्तृत बैंड की तीव्रता कम हो गई है। इससे यह माना जाता है कि तीक्ष्ण बैंड एथानॉल के एकलक रूप (monomeric form) (O-H आबंध असंगुणित) के कारण और विस्तृत बैंड उसके बहुलक रूप (O-H आबंध संगुणित) के कारण होता है। तनु करने पर एकलक अथवा असंगुणित ऐल्कोहॉल की मात्रा बढ़ जाती है जिसके फलस्वरूप ( $3340\text{ cm}^{-1}$  पर) तीक्ष्ण बैंड की तीव्रता में वृद्धि हो जाती है।

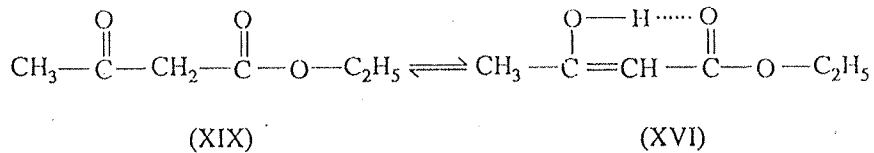
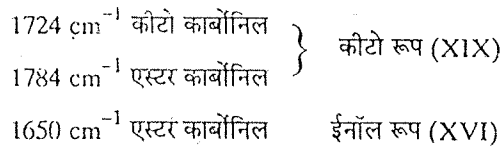


चित्र 5.10 : एथानॉल ( $\text{CCl}_4$  में 1% V/V (आयतन/आयतन) ) का अवरक्त स्पेक्ट्रम।

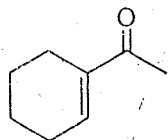
अंतरागुणक हाइड्रोजन-आबंधन पर ताप का प्रभाव वैसा ही होता है जैसा सान्द्रता के कारण देखा गया है। उच्च तापों पर अणुओं का संगुणन कम होता है, इसलिए  $3640\text{ cm}^{-1}$  पर तीक्ष्ण बैंड की तीव्रता में वृद्धि दिखाई देती है।

यह वांछनीय है कि प्रतिदर्श के स्पेक्ट्रमों को विभिन्न भौतिक अवस्थाओं अथवा सान्द्रताओं पर प्राप्त किया जाए। अत्यंत तनु विलयन अथवा वाष्प प्रावस्था में आण्विक-संगुणन के प्रभाव कम होते हैं जबकि ठोस अवस्था में अथवा सान्द्र विलयन में आण्विक-संगुणन प्रभाव पर्याप्त होते हैं। उदाहरण के लिए, शुद्ध द्रव ऐसीटिक अम्ल के आइ.आर. स्पेक्ट्रम में  $1718\text{ cm}^{-1}$  पर  $\text{C}=\text{O}$  तनन दिखाई देता है। वाष्प प्रावस्था में  $1733\text{ cm}^{-1}$  और  $1786\text{ cm}^{-1}$  पर दो कार्बोनिल दृष्टिगोचर होते हैं। द्रव अवस्था में  $\text{C}=\text{O}$  अवशोषण केवल द्वितय के कारण होता है जबकि वाष्प अवस्था में  $1733\text{ cm}^{-1}$  और  $1786\text{ cm}^{-1}$  पर दो बैंड क्रमशः द्वितय और एकलक के कारण प्राप्त होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्ल के मुक्त O-H तनन द्वारा होने वाला अवशोषण  $3550\text{ cm}^{-1}$  के निकट देखा जाता है जबकि द्वितय रूप में आबंधित O-H,  $2700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  क्षेत्र में अवशोषण करता है। साथ ही जब कार्बोनिल समूह अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन में शामिल होता है, तो कम तनन आवृत्ति होती है। उदाहरण के लिए, ऐसीटोफ्रीनोन (III) में कार्बोनिल अवशोषण  $1700\text{ cm}^{-1}$  पर होता है जबकि 2-हाइड्रॉक्सीऐसीटोफ्रीनोन (XVIII) में, जिसमें अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन होता है, कार्बोनिल अवशोषण बैंड  $1635\text{ cm}^{-1}$  पर होता है। इस प्रकार  $65\text{ cm}^{-1}$  की कमी प्रदर्शित होती है।

कीटो और ईनॉल रूपों की विद्यमानता को आइ.आर. स्पेक्ट्रमी आवृत्तियों पर हाइड्रोजन-आबंधन के प्रभाव के रूप में समझा जा सकता है। उदाहरण के लिए, एथिल ऐसीटोऐसीटेट, जिसमें कीटो और ईनॉल दोनों रूप हैं, दोनों रूपों के अभिलाक्षणिक अवशोषण प्रदर्शित करता है।



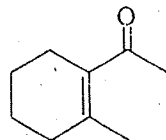
त्रिविम विन्यासी प्रभाव समूहों के बीच त्रिविमी (spatial) अन्योन्यक्रिया के कारण होता है। इसका विस्तृत उल्लेख "कार्बनिक रसायन" पाठ्यक्रम (सी.एच.ई-05) के खंड 1 की इकाई 5 के उपभाग 5.4.5 में किया गया है। त्रिविम विन्यासी प्रभाव का सामान्य उदाहरण बड़े समूहों के किसी अभिक्रियाशील समूह के समीप उपस्थित होने पर प्राप्त प्रभाव है। आइए, एक उदाहरण लें। साधारण रूप से अनुनादी प्रभाव से कार्बोनिल बैंड की आवृत्ति कम हो जाती है जैसाकि ऊपर उपभाग 5.5.2 में I, II और III के मामले में बताया गया है। अनुनादी रूपों के पाए जाने के लिए  $>C=C<$  और  $>C=O$  समूहों के परस्पर समतलीयता (coplanarity) होनी चाहिए। यदि त्रिविम विन्यासी प्रभाव के कारण समतलीयता में रुकावट हो, तो अनुनादी संरचनाएँ (जैसे III से VI) संभव नहीं हो सकतीं। जिसका अर्थ हुआ कि  $>C=C<$  और  $>C=O$  समूहों के परस्पर अन्योन्यक्रिया कम हो जाती है। फलस्वरूप XXI में (और विशेष रूप से XXII में) अनुनाद के त्रिविम विन्यासी अवरोध के कारण XX की अपेक्षा कार्बोनिल आवृत्ति अधिक होती है।



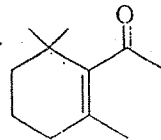
कार्बोनिल आवृत्ति

1663  $\text{cm}^{-1}$ 

XX

1686  $\text{cm}^{-1}$ 

XXI

1693  $\text{cm}^{-1}$ 

XXII

अतः इस भाग में हमने संरचनात्मक लक्षणों के कारण समूह आवृत्तियों के क्षोभ के बारे में पढ़ा।

अब आप निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित यौगिकों को उनकी कार्बोनिल आवृत्ति के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए :

ऐसीटोफ्रीनोन, *p*-मेथाक्सीऐसीटोफ्रीनोन और *p*-नाइट्रोऐसीटोफ्रीनोन

.....

.....

.....

बोध प्रश्न 6

1-ब्यूटेनॉल (द्रव फिल्म) के अवरक्त स्पेक्ट्रम में 3500 - 3200  $\text{cm}^{-1}$  के बीच एकल विस्तृत बैंड होता है। जब उसे  $\text{CCl}_4$  से तनु किया जाता है, तो वह 3650  $\text{cm}^{-1}$  के समीप एक और बैंड प्रदर्शित करता है। कारण बताइए।

संकेत : द्रव फिल्म का अर्थ यह है कि जब स्पेक्ट्रमी अध्ययन के लिए, कोई विलायक मिलाए बिना, शुद्ध द्रव लिया जाता है।

.....

.....

.....

## 5.6 संरचना-निर्धारण में अवरक्त स्पेक्ट्रमों के अनुप्रयोग

अवरक्त स्पेक्ट्रमों के विस्तृत अनुप्रयोग हैं। उदाहरण के लिए, संरचना-निर्धारण, मात्रात्मक विश्लेषण, हाइड्रोजन आबंधन संबंधी अध्ययन और कॉन्फॉर्मेशन अध्ययन कुछ ऐसे क्षेत्र हैं, जहाँ अवरक्त स्पेक्ट्रम की महत्वपूर्ण भूमिका है। सामान्य अकार्बनिक यौगिकों के संरचना निर्धारण की विधि की चर्चा इकाई 6 में की

यौगिकों की संरचना ज्ञात करने में आइ.आर. स्पेक्ट्रमों की भूमिका की चर्चा की जाएगी।

किसी अज्ञात यौगिक के आइ.आर. स्पेक्ट्रम का ज्ञात यौगिकों के आइ.आर. स्पेक्ट्रमों के साथ मिलान करना कार्बनिक यौगिकों की संरचना निर्धारण का सर्वोत्तम साधन है। इस कार्य के लिए अंगुलि छाप क्षेत्र विशेष रूप से उपयोगी होता है। सारणी 5.3 के समान अवरक्त सह संबंध (correlation) चार्टों का उपयोग हाइड्रोकार्बन ढाँचे और अणु में उपस्थित अभिलक्षकीय समूहों के अभिनिर्धारण में हो सकता है। यौगिक की संरचना पूर्ण रूप से निश्चित तभी होती है जब आइ.आर. स्पेक्ट्रमों से प्राप्त आंकड़ों की पुष्टि उसके रासायनिक, भौतिक अथवा अन्य स्पेक्ट्रमी आंकड़ों (एन.एम.आर., पराबैंगनी आदि) द्वारा भी हो।

इस पाठ्यक्रम की इकाई 13 में स्पेक्ट्रमी आंकड़ों के प्रयोग द्वारा संरचना निर्धारण संबंधी अनेक दिलचस्प उदाहरण हमारे सम्मुख आएंगे। आइ.आर. स्पेक्ट्रमी आंकड़ों की सहायता से संरचना के संबंध में जानकारी का अनुमान लगाया जा सकता है। इसके लिए आपको कुछ समय का प्रयोग करके निम्नलिखित प्रश्नों का उत्तर देना होगा।

## I हाइड्रोकार्बन ढाँचा

अवरक्त स्पेक्ट्रमी आंकड़ों में ऐल्केन, ऐल्कीन, ऐल्काइन और ऐरोमैटिक इकाईयों की उपस्थिति को देखें। इसके लिए यौगिक के आइ.आर. स्पेक्ट्रमी आंकड़ों की सारणी 5.3 में "हाइड्रोकार्बन वर्ण मूलक" के अंतर्गत दी गई प्रविष्टियों के साथ तुलना की जाए और निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर दी जाए:

- हाइड्रोकार्बन ढाँचा किस प्रकार का है?
- क्या आइ.आर. स्पेक्ट्रम में कोई विशेष लक्षण है, जो प्रतिस्थापन पैटर्न पर प्रकाश डालता हो?

C-H तनन, C-H बंकन और C-C बहु-आबंध तनन अवशोषणों द्वारा हाइड्रोकार्बन ढाँचे के बारे में जानकारी प्राप्त की जा सकती है। अवरक्त स्पेक्ट्रम में ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन के प्रकार, समान-विपक्ष-समावयवों, जेम-डाइमेथिल समूह की उपस्थिति आदि से संबंधित विशिष्ट संकेतों को ढूँढें।

## II अभिलक्षकीय समूह

निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तरों से अभिलक्षकीय समूहों की प्रकृति के बारे में जानकारी प्राप्त की जा सकती है।

- क्या यौगिक में कार्बोनिल समूह है?

1800 - 1600  $\text{cm}^{-1}$  क्षेत्र में तीक्ष्ण आइ.आर. बैंड को ढूँढें। यदि कोई ऐसा बैंड दिखाई दे तो नीचे दिए गए (क) से (ड) प्रश्नों के उत्तर खोजिए।

- क्या स्पेक्ट्रम में ऐलिडहाइड के अभिलाक्षणिक C-H तनन कम्पन हैं?
- क्या स्पेक्ट्रम में एस्टर (अथवा लैक्टोन) के अभिलाक्षणिक C-O तनन हैं?
- क्या स्पेक्ट्रम में -COOH समूह का अभिलाक्षणिक O-H तनन है?
- क्या स्पेक्ट्रम में ऐमाइडों के अभिलाक्षणिक N-H तनन और बंकन कम्पन हैं?
- क्या वह केवल कीटोन हो सकता है?

स्मरणीय है कि यौगिक में दो कार्बोनिल समूह भी हो सकते हैं। अपने निष्कर्षों को लिख लीजिए और निम्नलिखित प्रश्नों के उत्तर भी दीजिए:

- क्या वह ऐल्कोहॉलों अथवा फीनॉलों के अभिलाक्षणिक O-H तनन, O-H बंकन और C-O तनन बैंड प्रदर्शित करता है?
- क्या वह O-H तनन बैंड प्रदर्शित न कर केवल C-O अवशोषण प्रदर्शित करता है (जो ईथरों का अभिलाक्षणिक है)?
- क्या वह ऐमीनों का अभिलाक्षणिक N-H तनन, N-H बंकन और C-N कम्पन प्रदर्शित करता है?
- क्या उसमें  $\text{-C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N-}$  अथवा  $\text{C}=\text{NO}_2$  समूहों के अभिलाक्षणिक कम्पन हैं?
- क्या उसमें थाइओलों, थायो अम्लों, सल्फोनिल व्युत्पन्नों आदि के अभिलाक्षणिक S-H, C=S अथवा S=O कम्पन हैं?

निम्नलिखित प्रश्न का उत्तर कुछ संरचनात्मक पहलुओं पर प्रकाश डाल सकता है।

क्या स्पेक्ट्रम कोई विशेष लक्षण प्रदर्शित करता है, जिसे चलावयवों, अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन, अंतराअणुक हाइड्रोजन आबंधन आदि की उपस्थिति प्रदर्शित होती हो।

उपर्युक्त प्रश्नों के उत्तर, हाइड्रोकार्बन ढाँचे और यौगिक में विद्यमान अभिलक्षकीय समूहों के संबंध में सूचना प्रदान करते हैं। आइए, उपर्युक्त विधि के आधार पर तीन उदाहरणों को समझें।

### उदाहरण 1

एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $C_7H_8$  है। उसके अवरोक्त स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित आवृत्तियों पर बैंड प्रदर्शित होते हैं :

$3050\text{ cm}^{-1}$

$2900\text{ cm}^{-1}$

$1600\text{ cm}^{-1}$

$1500\text{ cm}^{-1}$

$1430\text{ cm}^{-1}$

$1380\text{ cm}^{-1}$

$750\text{ cm}^{-1}$

$700\text{ cm}^{-1}$

यौगिक की संभावित संरचना बताइए।

हमें केवल हाइड्रोकार्बन ढाँचे से संबंधित प्रश्नों के उत्तरों को देखना है क्योंकि आण्विक सूत्र से ज्ञात होता है कि यौगिक एक हाइड्रोकार्बन है और उसमें कोई विशिष्ट अभिलक्षकीय समूह नहीं हो सकता है।

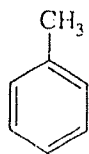
### हाइड्रोकार्बन ढाँचा

(ऐरोमैटिक C-H तनन के कारण)  $3050\text{ cm}^{-1}$  पर तथा (ऐरोमैटिक वलय के C-C तनन के कारण)  $1600\text{ cm}^{-1}$  और  $1500\text{ cm}^{-1}$  पर बैंडों की उपस्थिति से ऐरोमैटिक वलय की विद्यमानता का संकेत मिलता है। (ऐलिफैटिक C-H तनन के कारण)  $2900\text{ cm}^{-1}$  पर और (ऐलिफैटिक C-H बंकन के कारण)  $1430\text{ cm}^{-1}$  और  $1380\text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषण से  $-CH_3$  और / अथवा  $>CH_2$  समूहों का संकेत मिलता है।

### प्रतिस्थापन प्रकार

$750\text{ cm}^{-1}$  और  $700\text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषण से एकप्रतिस्थापित बेन्जीन वलय ( $C_6H_5$ ) की उपस्थिति का संकेत मिलता है।

क्योंकि आण्विक सूत्र  $C_7H_8$  है, अतः हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि उसमें एक  $-C_6H_5$  समूह और एक  $-CH_3$  समूह ( $C_7H_8 - C_6H_5 = CH_3$ ) है। इसलिए यौगिक की संभावित संरचना, निम्नलिखित है :



इसकी एन.एम.आर. आंकड़ों द्वारा पुष्टि करने की आवश्यकता है।

### उदाहरण 2

एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $C_4H_8O$  है। एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम से उसमें दो मेथिल समूहों और एक मेथिलीन समूह की उपस्थिति का संकेत मिलता है। साथ ही एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम से ऐलिहाइड समूह न होने की संभावना का संकेत मिलता है। आइ. आर. स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित प्रमुख बैंड प्रदर्शित होते हैं :

2941 - 2850  $\text{cm}^{-1}$  ( मध्यम )

1716  $\text{cm}^{-1}$  ( तीक्ष्ण )

1459  $\text{cm}^{-1}$  ( मध्यम )

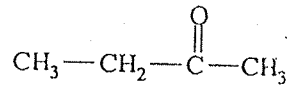
यौगिक की संरचना ज्ञात कीजिए।

### हाइड्रोकार्बन ढाँचा

इसमें हाइड्रोकार्बन ढाँचा ऐल्केनों जैसा है क्योंकि C-H तनन ( $2941-2850 \text{ cm}^{-1}$ ) और बंकन कम्पनों ( $1459 \text{ cm}^{-1}$ ) से एक अथवा अधिक  $-\text{CH}_3$  और  $>\text{CH}_2$  समूहों का संकेत मिलता है।

### अभिलक्षकीय समूह

$1716 \text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषण से  $>\text{C}=\text{O}$  समूह की उपस्थिति का पता लगता है। आण्विक सूत्र से ज्ञात होता है कि केवल एक ऑक्सीजन परमाणु उपस्थित है।  $1716 \text{ cm}^{-1}$  पर आइ.आर. बैंड से संकेत मिलता है कि यौगिक ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन होगा। क्योंकि एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम से संकेत मिलता है कि ऐल्डिहाइड समूह उपस्थित नहीं है, अतः यौगिक की संरचना इस प्रकार है :



यह संरचना एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमी आंकड़ों के अनुरूप है जो दो  $-\text{CH}_3$  समूहों और एक  $>\text{CH}_2$  समूह की उपस्थिति प्रदर्शित करते हैं। इस उदाहरण पर इकाई 13 में विस्तृत एन.एम.आर. आंकड़ों के साथ (प्रश्न 1 के रूप में) फिर से विचार किया जाए।।

### उदाहरण 3

एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  है। उसके निम्नलिखित आइ.आर. आंकड़े प्राप्त होते हैं :

$3022 \text{ cm}^{-1}$  (दुर्बल)

$2940 \text{ cm}^{-1}$  (दुर्बल)

$1730 \text{ cm}^{-1}$  (तीक्ष्ण)

$1605 \text{ cm}^{-1}$  और  $1504 \text{ cm}^{-1}$  (दुर्बल)

$1060 \text{ cm}^{-1}$  (तीक्ष्ण)

$835 \text{ cm}^{-1}$  (तीक्ष्ण)

एन.एम.आर. आंकड़ों से दो  $-\text{CH}_3$  समूहों और एक  $>\text{C}_6\text{H}_4$  समूह की उपस्थिति की सूचना प्राप्त होती है। इस यौगिक की संभावित संरचनाएँ बताइए।

इन संरचनाओं की जानकारी इस प्रकार प्राप्त की जा सकती है :

### हाइड्रोकार्बन ढाँचा

$3022 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1605 \text{ cm}^{-1}$  और  $1504 \text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषणों से ऐरोमैटिक वलय की उपस्थिति का पता लगता है। इसके अतिरिक्त  $2940 \text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषण से एक अथवा अधिक  $-\text{CH}_3$  और  $>\text{CH}_2$  समूहों की उपस्थिति का संकेत मिलता है।

### प्रतिस्थापन प्रकार

$835 \text{ cm}^{-1}$  पर बैंड  $p$ -द्विप्रतिस्थापन को व्यक्त करता है।

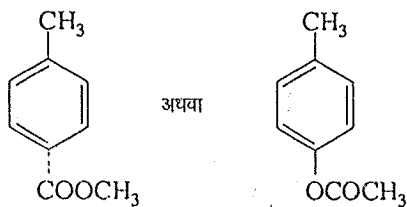
### अभिलक्षकीय समूह

$1730 \text{ cm}^{-1}$  और  $1060 \text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषणों से एस्टर समूह की उपस्थिति का संकेत मिलता है। उपलब्ध

आइ. आर. आर. एन. एम. आंकड़ा के आधार पर हम यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि यौगिक (i)  $p\text{-C}_6\text{H}_4$  समूह (ii) दो मेथिल समूह और (iii) एक एस्टर समूह हैं।

संभवतः एक मेथिल समूह सीधे बेन्जीन वलय के साथ संलग्न है और दूसरा मेथिल समूह एस्टर समूह का भाग है जो  $-\text{COOCH}_3$  अथवा  $\text{CH}_3\text{COO}-$  के रूप में हो सकता है।

अतः दो संभावित संरचनाएँ इस प्रकार हो सकती हैं:



संरचना के बारे में स्पष्ट निर्णय लेने के लिए अतिरिक्त प्रमाणों की आवश्यकता होती है।

उपर्युक्त उदाहरणों से आप समझ सकते हैं कि आइ.आर. आंकड़ों से हाइड्रोकार्बन ढाँचे और अभिलक्षकीय समूहों के बारे में महत्वपूर्ण संकेत मिल सकते हैं। ठीक संरचना ज्ञात करने के लिए अधिक स्पेक्ट्रमी आंकड़ों की आवश्यकता होती है।

अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए :

### बोध प्रश्न 7

एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  है। उसके निम्नलिखित अवशोषण बैंड प्राप्त होते हैं :

3050  $\text{cm}^{-1}$

2240  $\text{cm}^{-1}$

1600  $\text{cm}^{-1}$

1500  $\text{cm}^{-1}$

750  $\text{cm}^{-1}$

690  $\text{cm}^{-1}$

इसका संरचना ज्ञात कीजिए :

## 5.7 सारांश

इस इकाई में हमने रैखिक और अरैखिक बहुपरमाणुक अणुओं की कम्पनिक स्वतंत्रता की कोटियों के परिकलन की विधि के बारे में विचार किया। फिर  $\text{H}_2\text{O}$  और  $\text{CO}_2$  के आइ.आर. स्पेक्ट्रमों की व्याख्या की गई। उसके बाद समूह आवृत्तियों के चार्ट के उपयोग के बारे में चर्चा की गई। द्रव्यमान प्रभाव, इलेक्ट्रॉनिक प्रभावों, हाइड्रोजन आबंधन और त्रिविम विन्यासी कारकों के कारण होने वाले समूह आवृत्तियों के क्षोभ के बारे में भी विचार किया। अंत में कार्बनिक यौगिकों की संरचना के निर्धारण के लिए आइ.आर. स्पेक्ट्रमों के उपयोग की विधि का उल्लेख किया। परिशिष्ट में आइ.आर. सक्रिय कम्पनों को सुनिश्चित करने में निहित चरणों की व्याख्या की गई है। इसके लिए समूह-सिद्धांत की संकल्पना का उपयोग किया गया है।

## 5.8 अत में कुछ प्रश्न

1.  $\text{PF}_3$  और  $\text{CH}_4$  के लिए तनन और बंकन विधाओं की संख्या परिकलित कीजिए।
2.  $\text{SiF}_2$  वाष्प का आकार कोणीय होता है और उसका संबंध  $C_{2v}$  समूह से है। उसके सममित तनन, सममित बंकन और प्रति सममित तनन की आवृत्तियाँ क्रमशः  $855 \text{ cm}^{-1}$ ,  $345 \text{ cm}^{-1}$  और  $872 \text{ cm}^{-1}$  होती हैं। उसकी पूर्ण शून्य बिन्दु ऊर्जा परिकलित कीजिए।
3. नोनेन के अवरक्त स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित तीन प्रमुख बैंड होते हैं :  $2960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1450 \text{ cm}^{-1}$  और  $1370 \text{ cm}^{-1}$ । इन अवशोषणों के लिए उत्तरदायी समूहों का अभिनिर्धारण कीजिए।
4.  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$  के अवरक्त स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित सुस्पष्ट बैंड हैं :  
 $2960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1380 \text{ cm}^{-1}$   
 इन बैंडों के लिए उत्तरदायी समूहों के नाम बताइए।
5. निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए :  
 क) ऐल्किल एस्टरों की अपेक्षा ऐसिल क्लोराइडों की  $\text{C}=\text{O}$  आवृत्ति अधिक होती है।  
 ख) फेनिल ऐसीटेट की अपेक्षा मेथिल ऐसीटेट की  $\text{C}=\text{O}$  आवृत्ति कम होती है।
6. 2,4-पेन्टेनडाइऑन,  $3400 \text{ cm}^{-1}$  से  $2400 \text{ cm}^{-1}$  तक विस्तृत बैंड प्रदर्शित करता है जो तनुकरण पर भी अपरिवर्तित रहता है। इस बैंड का अभिनिर्धारण कीजिए।
7. एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  है। उसमें  $3000 \text{ cm}^{-1}$  से ऊपर,  $2900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  के बीच और  $1000 \text{ cm}^{-1}$  से नीचे कोई प्रमुख बैंड नहीं है। उसके मुख्य अवशोषण बैंड इस प्रकार हैं :  
 $2970 \text{ cm}^{-1}$   
 $1450 \text{ cm}^{-1}$   
 $1370 \text{ cm}^{-1}$   
 $1100 \text{ cm}^{-1}$   
 } पृथक बैंड-द्विक नहीं है।

यौगिक की संभावित संरचना बताइए।

## 5.9 उत्तर

### बोध प्रश्न

1. एक रैखिक अणु में  $(N - 1)$  तनन और  $2N - 4$  बंकन कम्पन हैं। क्योंकि  $\text{C}_2\text{H}_2$  के लिए  $N$  का मान 4 है, अतः उसमें 3 तनन कम्पन और 4 बंकन कम्पन हैं।
2.  $E(000) = hc[(0 + 1/2)\bar{\nu}_1 + (0 + 1)\bar{\nu}_2 + (0 + 1/2)\bar{\nu}_3] \text{ J}$   
 $= 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 10^2 [(1340 \times 1/2) + 667 + (2349 \times 1/2)] \text{ J}$   
 $= 4.992 \times 10^{-20} \text{ J}$   
 $10^2$  गुणक का उपयोग  $\text{cm}^{-1}$  को  $\text{m}^{-1}$  में परिवर्तित करने के लिए किया जाता है।
3.  $\nu_2$  के प्रथम और द्वितीय अधिश्रृंखल क्रमशः  $1334 \text{ cm}^{-1}$  और  $2001 \text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त होते हैं।
4.  $3400 \text{ cm}^{-1}$  O-H तनन  
 $2960 \text{ cm}^{-1}$   $-\text{CH}_3$  और  $>\text{CH}_2$  समूहों का C-H तनन  
 $1450 \text{ cm}^{-1}$   $>\text{CH}_2$  समूह का C-H बंकन  
 $1380 \text{ cm}^{-1}$  और  
 $1370 \text{ cm}^{-1}$  } जेम-डाइमेथिल समूहों का C-H बंकन

5. *p*-मेथॉक्सीऐसीटोफ्रीनोन < ऐसीटोफ्रीनोन < *p*-नाइट्रोऐसीटोफ्रीनोन  
जैसाकि ऊपर बताया गया है - OCH<sub>3</sub> समूह की +R प्रकृति और *p*-नाइट्रो समूह की -R प्रकृति  
के कारण कार्बोनिल समूह और इन समूहों की अन्योन्यक्रिया से कार्बोनिल आवृत्ति में परिवर्तन हो जाता है।
6. शुद्ध ऐल्कोहॉल का एकल विस्तृत बैंड, संगुणित O-H समूह के कारण होता है। तनुकरण पर मुक्त O-H समूह तनन भी प्राप्त होता है।

7. i) हाइड्रोकार्बन ढाँचा

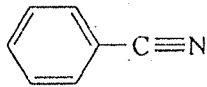
3050 cm<sup>-1</sup> (ऐरोमैटिक C-H तनन) पर बैंडों की उपस्थिति द्वारा ऐरोमैटिक वलय की उपस्थिति प्रदर्शित होती है। 1600 cm<sup>-1</sup> और 1500 cm<sup>-1</sup> पर अवशोषण, ऐरोमैटिक वलय के C-C तनन के कारण होते हैं।

ii) प्रतिस्थापन प्रकार

750 cm<sup>-1</sup> और 700 cm<sup>-1</sup> पर प्राप्त बैंड (C-H बंकन) एकप्रतिस्थापित बेन्ज़ीन वलय के अभिलाक्षणिक हैं।

iii) अभिलक्षकीय समूह

2240 cm<sup>-1</sup> पर अवशोषण -C≡N समूह की उपस्थिति प्रदर्शित करता है। C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N ऑणिवक सूत्र को ध्यान में रखते हुए निर्धारित संरचना इस प्रकार है :

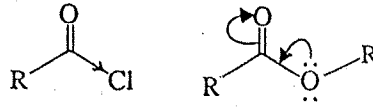


इस संरचना की अन्य स्पेक्ट्रमी आंकड़ों द्वारा पुष्टि करने की आवश्यकता है।

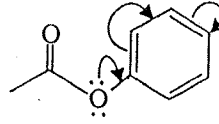
अंत में कुछ प्रश्न

- 1.
- |                 | तनन | बंकन |
|-----------------|-----|------|
| PF <sub>3</sub> | 3   | 3    |
| CH <sub>4</sub> | 4   | 5    |
2. तीन विधाओं में से प्रत्येक के लिए अपभ्रंशता है।  
 $E(000) = hc[(\bar{\nu}_1 \times 1/2) + (\bar{\nu}_2 \times 1/2) + (\bar{\nu}_3 \times 1/2)] J$   
 $= 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 10^2 [(855 \times 1/2) + (345 \times 1/2) + (872 \times 1/2)] J$   
 $= 2.059 \times 10^{-20} J$
3. 2960 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub> और >CH<sub>2</sub> समूहों का C-H तनन)  
 1450 cm<sup>-1</sup> और } (-CH<sub>3</sub> और >CH<sub>2</sub> समूहों का C-H बंकन)  
 1370 cm<sup>-1</sup>
4. 2960 cm<sup>-1</sup> -CH<sub>3</sub> समूह का C-H तनन  
 2500 cm<sup>-1</sup> S-H तनन  
 1700 cm<sup>-1</sup> C=O तनन  
 1450 cm<sup>-1</sup> और } -CH<sub>3</sub> समूह का C-H बंकन  
 1380 cm<sup>-1</sup>
5. क) -OR समूह की अपेक्षा, क्लोरो समूह का -I प्रभाव, +R प्रभाव की अपेक्षा अधिक कारगर होता है। इसलिए ऐसिल क्लोराइडों में कार्बोनिल आवृत्ति अधिक होती है।





ख) फेनिल ऐसीटेट में ऐरिल ऑक्सीजन का अनाबंधी युग्म, अंशतः वलय में कर्षित हो जाता है और कार्बोनिल समूह के साथ उसका संयुग्मन कम हो जाता है। जब फेनिल ऐसीटेट में ऐसा होता है, तो ऑक्सीजन का  $-I$  प्रभाव, प्रमुख हो जाता है और मेथिल ऐसीटेट की अपेक्षा कार्बोनिल समूह की उच्च आवृत्ति होती है।



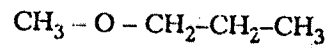
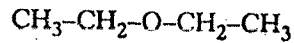
6. 2,4-पेन्टेनडाइऑन, कीटो और ईनॉल रूपों में पाया जाता है। कथित विस्तृत बैंड, ईनॉलिक O-H तनन के कारण प्राप्त होता है, जो अंतः अणुक हाइड्रोजन आबंधन में शामिल रहता है।

7. कार्बन ढाँचा

$2970 \text{ cm}^{-1}$  पर C-H तनन अवशोषण और  $1450 \text{ cm}^{-1}$  तथा  $1370 \text{ cm}^{-1}$  पर बंकन अवशोषण  $-\text{CH}_3$  और  $> \text{CH}_2$  समूहों की उपस्थिति बतलाते हैं।  $1370 \text{ cm}^{-1}$  के आसपास द्विकों की अनुपस्थिति बतलाती है कि *t*-ब्यूटिल शाखा के जेम-डाइमेथिल की संभावना नहीं है।

अभिलक्षकीय समूह

$1100 \text{ cm}^{-1}$  पर अवशोषण से ईथर बंधन का संकेत मिलता है। दो संभावित संरचनाएँ दी गई हैं :



समूह सिद्धांत का उपयोग किसी अणु के कम्पन की सामान्य विधाओं की सममिति स्पीशीज़ को ज्ञात करने और अणु में अवरक्त सक्रिय कम्पनों की संख्या निर्धारित करने के लिए किया जा सकता है। प्रयोग द्वारा प्रेषित आइ.आर. अवशोषण बैंडों को कम्पनिक विधाओं के साथ भी संबद्ध किया जा सकता है।  $H_2O$  और  $NH_3$  अणुओं का उदाहरण लेकर हम उन चरणों को स्पष्ट करेंगे, जो किसी अणु के आइ.आर. सक्रिय कम्पनों की संख्या के अभिनिर्धारण में शामिल रहते हैं। इकाई 6 के परिशिष्ट में स्पष्ट किया जाएगा कि आइ.आर. और रामन स्पेक्ट्रमों द्वारा कम्पनिक विधाओं की आवृत्तियों को कैसे निर्दिष्ट किया जाता है।

### अणुओं के आइ. आर. स्पेक्ट्रमों का विश्लेषण

अब आपको इकाई 2 के परिशिष्ट में वर्णित समूह सिद्धांत को संक्षेप में दोहरा लेना चाहिए ताकि यहाँ चर्चित पाठ्य सामग्री को आप भली-भांति समझ सकें। आइए, पहले उन चरणों का उल्लेख करें जिनके आधार पर अणु में आइ.आर. सक्रिय कम्पनों की संख्या का अभिनिर्धारण किया जाता है।

- चरण 1 : अणु की सभी सममिति संक्रियाओं (symmetry operations) के लिए खंडनीय निरूपण (reducible representation) ज्ञात कीजिए।
- चरण 2 : सभी कम्पनों के लिए खंडनीय निरूपणों को प्राप्त कीजिए।
- चरण 3 : कम्पनिक विधाओं की सममिति स्पीशीज़ ज्ञात कीजिए।
- चरण 4 : प्रत्येक कम्पनिक विधा की सममिति स्पीशीज़ अभिनिर्धारित कीजिए।
- चरण 5 : अवरक्त सक्रिय कम्पनिक विधाएँ अभिनिर्धारित कीजिए।

आइए,  $H_2O$  अणु के आइ. आर. सक्रिय कम्पनों की संख्या अभिनिर्धारित करने के लिए इन चरणों को अनुप्रयुक्त करें। आप जानते हैं कि  $H_2O$  की निम्नलिखित सममिति संक्रियाएँ होती हैं :

$$E, C_2, \sigma_v(xz) \text{ और } \sigma_v'(yz)$$

चरण 1 : अणु की सभी सममिति संक्रियाओं के लिए खंडनीय निरूपण प्राप्त करना

किसी अणु के खंडनीय निरूपण के संप्रतीकों (characters) को ज्ञात करने के लिए हम सरल विधि की चर्चा करेंगे और उसे पहले  $H_2O$  के लिए और फिर  $NH_3$  के लिए अनुप्रयुक्त करेंगे। किसी खंडनीय निरूपण,  $R$ , में विशिष्ट सममिति संक्रिया ( $p$ ) का संप्रतीक  $\chi_R^i(p)$  नीचे (i) और (ii) के गुणनफल द्वारा व्यक्त किया जाता है।

- (i) उन परमाणुओं की संख्या ( $n_a$ ) जो सममिति संक्रिया द्वारा विस्थापित नहीं होते हैं और
- (ii) प्रत्येक अविस्थापित परमाणु द्वारा खंडनीय निरूपण,  $R$ , में किसी विशेष सममिति संक्रिया के संप्रतीक के लिए किया जाने वाला योगदान ( $\chi_R(p)$ )

$$\text{अर्थात् } \chi_R^i(p) = n_a \chi_R(p) \quad \dots(A.1)$$

$n_a$  मान

जल के लिए, सममिति संक्रियाओं  $E, C_2, \sigma_v(xz)$  और  $\sigma_v'(yz)$  के  $n_a$  मान नीचे दिए गए हैं :

- (i)  $E$ , जल में तीनों परमाणुओं में से किसी को भी विस्थापित नहीं करता है और  $n_a = 3$ ।
- (ii)  $C_2$  घूर्णन ऑक्सीजन को विस्थापित नहीं करता है परंतु दो हाइड्रोजन परमाणुओं का आपस में विनिमय हो जाता है (इकाई 2 का चित्र 2.3 देखें) अर्थात्  $n_a = 1$ ।
- (iii)  $\sigma_v(xz)$  परावर्तन तीनों में से किसी भी परमाणु को विस्थापित नहीं करता है क्योंकि यह परावर्तन अणु के तल में होता है (इकाई 2 का चित्र 2.7 देखें), अर्थात्  $n_a = 3$ ।
- (iv)  $\sigma_v'(yz)$  परावर्तन ऑक्सीजन परमाणु को विस्थापित नहीं करता है जबकि यह दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं को विस्थापित करता है (देखें इकाई 2 का चित्र 2.7), अर्थात्  $n_a = 1$ ।

ध्यान दीजिए कि जल अणु को इस प्रकार दिखाया गया है कि तीनों परमाणु  $xz$  तल में हों, जैसा कि इकाई 2 के चित्र 2.7 में दिखाया गया है।

$\chi_R(p)$  मान

किसी खंडनीय निरूपण में किसी विशेष सममिति संक्रिया,  $p$ , के लिए प्रत्येक अविस्थापित परमाणु द्वारा संप्रतीक में दिया गया योगदान  $\chi_R(p)$  सारणी A.1 के प्रयोग द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

सारणी A.1 :  $\chi_R(p)$  मान

	उचित घूर्णन	व्यामिश्र घूर्णन
$P$	$E \quad C(\alpha)$	$\sigma \quad S(\alpha) \quad i$
$\chi_R(p)$	$3 \quad 1+2 \cos \alpha$	$1 \quad -1+2 \quad -3$

याद रखिए कि तत्समक संक्रिया (identity operation),  $E$ ,  $2\pi$  के उचित घूर्णन के तुल्य है और संप्रतीक  $\chi_R(E)$ ,  $\alpha = 2\pi$  के उचित घूर्णन की विशेष स्थिति है।

इसी प्रकार  $\sigma = S(2\pi)$  जिसका संप्रतीक  $\chi_R(\sigma) = -1 + 2 \cos 2\pi = 1$  और  $i = S(\pi)$  जिसका संप्रतीक  $\chi_R(i) = -1 + 2 \cos \pi = -3$  होता है, व्यामिश्र घूर्णन के सामान्य परिणाम की विशेष स्थितियाँ हैं। अतः केवल दो सममिति संक्रियाओं, उचित घूर्णन  $C(\alpha)$  और व्यामिश्र घूर्णन  $S(\alpha)$ , पर विचार करने की आवश्यकता है। इसके अतिरिक्त, संप्रतीक  $\chi_R(C_2) = 1 + 2 \cos \pi = -1$  क्योंकि  $C_2$ ,  $\alpha = \pi$  वाला उचित घूर्णन है। समीकरण A.1 के प्रयोग द्वारा प्रत्येक सममिति संक्रिया के लिए निम्नलिखित प्रकार से  $\chi_R(p)$  परिकलित किया जा सकता है :

$\alpha = \frac{2\pi}{n}$  का उचित घूर्णन (proper rotation)  $C(\alpha)$  द्वारा निरूपित किया जाता है जबकि  $\alpha$  का व्यामिश्र घूर्णन (improper rotation)  $S(\alpha)$  द्वारा निरूपित किया जाता है। ध्यान दीजिए कि  $\alpha$  घूर्णन का न्यूनतम कोण है।

$p$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\chi_R(p)$	3	-1	1	1
$n_a$	3	1	3	1
$\chi'_R(p)$	9	-1	3	1

...(A.2)

(समीकरण A.1 द्वारा)

चरण 2 : सभी कम्पनों के लिए खंडनीय निरूपण प्राप्त करना

$H_2C$  अणु की सभी कम्पन विधाओं के खंडनीय निरूपण प्राप्त करने के लिए हमें समीकरण A.2 में दिए गए सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों में से स्थानांतरण और घूर्णन के अखंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों को घटाना होगा।  $C_{2v}$  संप्रतीक सारणी के अनुसार स्थानांतरण  $B_1$ ,  $B_2$  और  $A_1$  से संबद्ध होता है क्योंकि वे सममिति संक्रियाओं से उसी प्रकार प्रभावित होता है जैसे कि  $x$ ,  $y$  और  $z$  दिशाएँ प्रभावित होती हैं। उसी प्रकार घूर्णन  $B_2$ ,  $B_1$  और  $A_1$  आदि से संबंधित होता है क्योंकि  $C_{2v}$  संप्रतीक सारणी के अनुसार  $R_x$ ,  $R_y$ , और  $R_z$  इन तीन सममिति स्पीशीज़ से संबंधित होते हैं।

$C_{2v}$  समूह की संप्रतीक सारणी

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	संक्रियाओं के चार वर्ग	
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1		$xy \quad R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$	$xz \quad R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$	$yz \quad R_x$

$C_{2v}$  समूह के अखंडनीय निरूपण

$C_{2v}$  संप्रतीक सारणी से स्थानांतरण के अखंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों का योग  $B_1 + B_2 + A_1$  द्वारा व्यक्त किया जाता है।

$$E \quad C_2 \quad \sigma_v(xz) \quad \sigma'_v(yz) \quad \dots (A.3)$$

$B_1 + B_2 + A_1$

$$3 \quad -1 \quad 1 \quad 1$$

इसी प्रकार घूर्णन के अखंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों का योग  $B_2 + B_1 + A_2$  द्वारा दिया जाता है।

$$E \quad C_2 \quad \sigma_v(xz) \quad \sigma'_v(yz)$$

$B_2 + B_1 + A_2$

$$3 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \quad \dots (A.4)$$

अतः कम्पन के खंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों ( $\tau$ ) को समीकरण A.2 में से समीकरण A.3 और A.4 को घटाकर निम्न प्रकार से प्राप्त किया जा सकता है :

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\chi_R^i(p)$	9	-1	3	1
$-[(B_1 + B_2 + A_1)]$	3	-1	1	1
$-[B_2 + B_1 + A_2]$	3	-1	-1	-1
$\tau$	3	1	3	1 \dots (A.5)

समीकरण A.5 खंडनीय निरूपणों ( $\tau$ ) में सममिति संक्रियाओं ( $\chi(p)$ ) के संप्रतीकों को निरूपित करता है।

पुनः  $\tau$ ,  $H_2O$  अणु की सभी कम्पन विधाओं के खंडनीय निरूपणों को व्यक्त करता है।

### चरण 3 : कम्पनिक विधाओं की सममिति स्पीशीज़ प्राप्त करना

कम्पनिक विधाओं की सममिति स्पीशीज़ को प्राप्त करने के लिए हमें खंडनीय निरूपण  $\tau$  को लघुकरण सूत्र (समीकरण A.6) द्वारा विभिन्न अखंडनीय निरूपणों में खंडित करना पड़ेगा। लघुकरण सूत्र को जानने से पहले हमें निम्नलिखित को जानना होगा।

- किसी अखंडनीय निरूपण,  $I$ , में प्रत्येक सममिति संक्रिया का संप्रतीक,  $\chi_I(p)$
- खंडनीय निरूपण,  $\tau$  में प्रत्येक सममिति संक्रिया का संप्रतीक,  $\chi(p)$
- किसी वर्ग में सममिति संक्रियाओं की संख्या,  $N$  (जो कि वर्ग में तुल्य संक्रियाओं की संख्या के बराबर होती है)।
- समूह की कोटि (order),  $h$  (जो कि समूह में संक्रियाओं की कुल संख्या के बराबर होती है)।

किसी अखंडनीय निरूपण,  $I$ , में प्रत्येक सममिति संक्रिया के लिए संप्रतीक  $\chi_I(p)$  ज्ञात करना।

$C_{2v}$  समूह की संप्रतीक-सारणी की पहली पंक्ति में  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$  संक्रियाओं के नीचे की प्रविष्टियाँ, अखंडनीय निरूपण,  $A_1$ , में इन संक्रियाओं के संप्रतीकों को व्यक्त करती हैं।

$$\chi_{A_1}(E) = 1$$

$$\chi_{A_1}(C_2) = 1$$

$$\chi_{A_1}(\sigma_v(xz)) = 1$$

$$\chi_{A_1}(\sigma'_v(yz)) = 1$$

उसी प्रकार  $C_{2v}$  संप्रतीक सारणी की दूसरी पंक्ति की प्रविष्टियों से अखंडनीय निरूपण,  $A_2$ , में  $C_{2v}$  समूह की सममिति संक्रियाओं के संप्रतीक प्राप्त होते हैं।

$$\chi_{A_2}(E) = 1$$

बहुपरमाणुिक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रम

“वर्ग” से हमारा क्या अभिप्राय है, इसकी शीघ्र व्याख्या की जाएगी।

ध्यान दीजिए कि  $N$  किसी वर्ग में संक्रियाओं की संख्या है जबकि  $h$  किसी समूह में संक्रियाओं की संख्या है।

आप इकाई 2 के परिशिष्ट में वर्णित A.1 और A.2 संप्रतीक सारणियों के लक्षणों को दोहरा लीजिए।

इकाई 2 की सारणी A.1 में  $C_{2v}$  समूह के चार अखंडनीय निरूपणों,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  और  $B_2$  में चार सममिति संक्रियाओं  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$  के लिए संप्रतीकों के समुदाय दिए गए हैं। इकाई 2 की सारणी A.3 में तीन अखंडनीय निरूपणों,  $A_1$ ,  $A_2$ , और  $E$  में सममिति संक्रियाओं के तीन वर्गों के लिए संप्रतीकों के समुदाय दिए गए हैं।

$$\chi_{A_2}(C_2) = 1$$

$$\chi_{A_2}(\sigma_v(xz)) = -1$$

$$\chi_{A_2}(\sigma_v(yz)) = -1$$

$C_{2v}$  संप्रतीक सारणी की तीसरी और चौथी पंक्तियों की प्रविष्टियों से क्रमशः  $B_1$  और  $B_2$  अखंडनीय निरूपणों में  $C_{2v}$  समूह की सममिति संक्रियाओं के संप्रतीक प्राप्त होते हैं।

उसी प्रकार  $C_{3v}$  समूह संप्रतीक सारणी की पहली, दूसरी और तीसरी पंक्तियों की प्रविष्टियों से  $C_{3v}$  समूह में सममिति संक्रियाओं के तीन वर्गों के संप्रतीक प्राप्त होते हैं।

खंडनीय निरूपण,  $\tau$  में प्रत्येक सममिति संक्रिया के संप्रतीक  $\chi(p)$  प्राप्त करना

$C_{2v}$  समूह के खंडनीय निरूपण  $\tau$  में प्रत्येक सममिति संक्रिया का संप्रतीक समीकरण A.5 के अनुसार होता है।

$$\chi(E) = 3$$

$$\chi(C_2) = 1$$

$$\chi(\sigma_v(xz)) = 3$$

$$\chi(\sigma_v(yz)) = -1$$

...(A.5)

किसी वर्ग में सममिति संक्रियाओं की संख्या ( $N$ ) प्राप्त करना

किसी वर्ग में सममिति संक्रियाओं की संख्या को  $N$  से व्यक्त किया जाता है।

$C_{3v}$  समूह की सममिति संक्रियाओं के उपयोग द्वारा "वर्ग" शब्द की भली-भाँति व्याख्या की जा सकती है। यहाँ इकाई 2 के भाग 2.4 और 2.5 की पाठ्य सामग्री का उपयोग किया जाएगा। तुल्य संक्रियाएँ (equivalent operations) एक ही वर्ग में आती हैं। "तुल्य संक्रियाओं" का अर्थ है—ऐसी संक्रियाएँ जिनसे अणुओं के तुल्य विन्यास प्राप्त होते हैं। उदाहरण के लिए इकाई 2 के भाग 2.4 में वर्णित  $C_3^1$  और  $C_3^2$  संक्रियाओं से अणु के तुल्य विन्यास प्राप्त होते हैं। इसलिए  $C_3^1$  और  $C_3^2$  तुल्य संक्रियाएँ हैं और ये दो संक्रियाएँ एक ही वर्ग में आती हैं। अर्थात् इस वर्ग के लिए  $N = 2$ । जैसा कि इकाई 2 के भाग 2.5 में बताया गया है,  $\text{NH}_3$  अणु में  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$  और  $\sigma_v''$  संक्रियाएँ, तुल्य हैं और इनमें से प्रत्येक समतल नाइट्रोजन परमाणु और एक हाइड्रोजन परमाणु से गुजरता है तथा अन्य दो हाइड्रोजन परमाणुओं को एक-दूसरे से दर्पण, प्रतिबिंब रूप में संबंधित करता है। इसलिए  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$  और  $\sigma_v''$  का संबंध एक ही वर्ग से है और इस वर्ग के लिए  $N = 3$  साथ ही  $E$  ऐसी संक्रिया है, जिसकी कोई तुल्य संक्रिया नहीं है। इसलिए  $E$  स्वयं एक वर्ग है जिसके लिए  $N = 1$ । इस प्रकार  $C_{3v}$  बिन्दु समूह के तीन वर्ग हैं— $E$ ,  $2C_3$  और  $3\sigma_v$  जिनके  $N$  मान क्रमशः 1, 2 और 3 हैं।

$\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{2v}$  समूह) के लिए चार संक्रियाओं  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma_v(yz)$  में से प्रत्येक का संबंध भिन्न वर्ग से है। उल्लेखनीय है कि  $\text{H}_2\text{O}$  में  $\sigma_v(xz)$  अणु के तल में है और इस तल में दोनों हाइड्रोजन परमाणु और ऑक्सीजन है जबकि  $\sigma_v(yz)$ ,  $\sigma_v(xz)$  तल पर लंब है और वह केवल ऑक्सीजन परमाणु में से गुजरता है और दो हाइड्रोजन परमाणुओं को एक दूसरे के दर्पण प्रतिबिंब के रूप में संबद्ध करता है। (देखिए इकाई 2 का चित्र 2.7)। इसलिए  $C_{2v}$  समूह से संक्रियाओं के चार वर्ग हैं जिनमें प्रत्येक के लिए  $N = 1$  है।

समूह की कोटि ( $h$ ) ज्ञात करना

समूह की कोटि,  $h$ , समूह में संक्रियाओं की कुल संख्या को कहते हैं।  $C_{2v}$  समूह में चार सममिति संक्रियाएँ होती हैं, इसलिए  $h = 4$ ।

आवश्यक संकल्पनाओं को समझ लेने के बाद हम लघुकरण सूत्र पर विचार करेंगे जो कि कम्पनिक विधाओं की सममिति संक्रियाओं को प्राप्त करने में उपयोगी होता है।

किसी वर्ग में सभी तत्वों के संप्रतीक समान होते हैं। अतः संप्रतीक सारणी में केवल वर्गों के संप्रतीक दिए गए हैं।  $C_{2v}$  संप्रतीक सारणी में, प्रत्येक तत्व (अर्थात् सममिति संक्रिया) एक वर्ग है।  $C_{2v}$  समूह में चार सममिति संक्रियाएँ चार वर्ग हैं।  $C_{3v}$  समूह में,  $E$  स्वयं एक वर्ग है, दो  $C_3$  संक्रियाएँ,  $C_3^1$  और  $C_3^2$  एक वर्ग बनाती हैं और  $C_{3v}$  समूह सारणी में उन्हें  $2C_3$  द्वारा व्यक्त किया जाता है, जैसा इकाई 2 की सारणी A.3 और इस परिशिष्ट के अंत में दिया गया है। इसके अतिरिक्त तीन संक्रियाएँ  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$ ,  $\sigma_v''$  एक उच्च वर्ग बनाती हैं और उन्हें  $3\sigma_v$  द्वारा निरूपित किया जाता है। अतः  $C_{3v}$  समूह में तीन वर्ग हैं।

$\sum$  का अर्थ है बिन्दु समूह के सभी वर्गों पर,  $\chi_I(p) \cdot \chi(p)$ ,  $N$  के लिए पदों का संकलन।

उल्लेखनीय है कि  $C_{2v}$  समूह में संक्रियाओं के चार वर्ग हैं। इसलिए चार वर्गों के तदनु रूप संकलन में चार पद हैं।

समीकरण A.6 के प्रयोग द्वारा  $n_{A_1}$  के परिकलन में,  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma_v(yz)$  के अनुरूप चार पद होते हैं।

खंडनीय निरूपण ( $\tau$ )

$$\text{में अखंडनीय निरूपण } (I) = \frac{1}{h} \sum_{\text{सब वर्गों पर}} \chi_I(p), \chi(p); N$$

के पाए जाने की बारंबारता ( $n_I$ ) ..(A.6)

आइए,  $C_{2v}$  समूह के खंडनीय निरूपण,  $I$ , को अखंडनीय निरूपणों  $A_1, A_2, B_1, B_2$  में खंडित (reduce) करें।  $C_{2v}$  समूह के  $A_1, A_2, B_1$  और  $B_2$  निरूपणों के लिए  $\chi_I(p)$  मानों का उपयोग कर और यह जानते हुए कि (i)  $C_{2v}$  समूह के लिए  $h = 4$  और (ii)  $C_{2v}$  समूह में संक्रियाओं के चार वर्गों में से प्रत्येक के लिए  $N = 1$  होता है, हम चार खंडनीय निरूपणों,  $I$  में से प्रत्येक के लिए  $n_I$  ज्ञात कर सकते हैं।

$\tau$  निरूपण में  $A_1$  सममिति स्पीशीज़ के पाए जाने की बारंबारता =  $n_{A_1}$

$$\begin{aligned} & \chi_{A_1} \chi(E)N \\ &= \frac{1}{4} \left[ \begin{matrix} (1 \times 3 \times 1) \\ E \end{matrix} + \begin{matrix} (1 \times 1 \times 1) \\ C_2 \end{matrix} + \begin{matrix} (1 \times 3 \times 1) \\ \sigma_v(xz) \end{matrix} + \begin{matrix} 1 \times 1 \times 1 \\ \sigma_v(yz) \end{matrix} \right] \\ &= \frac{1}{4} [3+1+3+1] \\ &= 2 \end{aligned}$$

अतः  $n_{A_1} = 2$  अथवा खंडनीय निरूपण,  $\tau$  में  $A_1$  दो बार पाया जाता है।

$$\begin{aligned} n_{A_2} &= \frac{1}{4} \left[ \begin{matrix} (1 \times 3 \times 1) \\ E \end{matrix} + \begin{matrix} (1 \times 1 \times 1) \\ C_2 \end{matrix} + \begin{matrix} ((-1) \times 3 \times 1) \\ \sigma_v(xz) \end{matrix} + \begin{matrix} (-1) \times 1 \times 1 \\ \sigma_v(yz) \end{matrix} \right] \\ &= \frac{1}{4} [3+1-3-1] = 0 \end{aligned}$$

अर्थात् खंडनीय निरूपण  $\tau$  में  $A_2$  नहीं पाया जाता है।

$$\begin{aligned} n_{B_1} &= \frac{1}{4} [(1 \times 3 \times 1) + ((-1) \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 1) + ((-1) \times 1 \times 1)] \\ &= \frac{1}{4} [3-1+3-1] = 1 \end{aligned}$$

अतः खंडनीय निरूपण,  $\tau$  में  $B_1$  एक बार पाया जाता है।

$$\begin{aligned} n_{B_2} &= \frac{1}{4} [(1 \times 3 \times 1) + ((-1) \times 1 \times 1) + ((-1) \times 3 \times 1) + (1 \times 1 \times 1)] \\ &= \frac{1}{4} [3-1-3+1] = 0 \end{aligned}$$

अतः खंडनीय निरूपण,  $\tau$  में  $B_2$  नहीं पाया जाता। संक्षेप में,  $\tau$  को  $2A_1 + B_1$  में खंडित किया जा सकता है। दूसरे शब्दों में, कम्पन की सममिति स्पीशीज़ =  $2A_1 + B_1$  है।

भाग 5.2 में बताया गया है कि  $H_2O$  एक कोणीय त्रिपरमाणुक अणु है। उसकी तीन कम्पनिक विधाएँ होनी चाहिए यानी सममित तनन ( $\nu_1$ ), सममित बंकन ( $\nu_2$ ) और प्रतिसममित तनन ( $\nu_3$ )। अब हमें मालूम है कि इन कम्पनों में से दो का संबंध  $A_1$  सममिति से और तीसरे का संबंध  $B_1$  सममिति से है। आगामी चरण में हम प्रत्येक कम्पनिक-विधा की सममिति स्पीशीज़ का अभिनिर्धारण करेंगे।

चरण 4 : प्रत्येक कम्पनिक विधा की सममिति स्पीशीज़ अभिनिर्धारित करना

अणु पर सममिति संक्रियाओं के द्वारा हम सममित तनन, सममित बंकन और प्रतिसममित तनन विधाओं के अखंडनीय निरूपणों को प्राप्त करते हैं।

पहला पद,

$$\begin{aligned} & \chi_{A_1}(E) \chi(E)N \\ & (1 \times 3 \times 1) \end{aligned}$$

संक्रिया-वर्ग  $E$  के लिए सूत्र के अनुप्रयोग को व्यक्त करता है। यह पद निम्न संबंधों के प्रयोग द्वारा प्राप्त होता है:

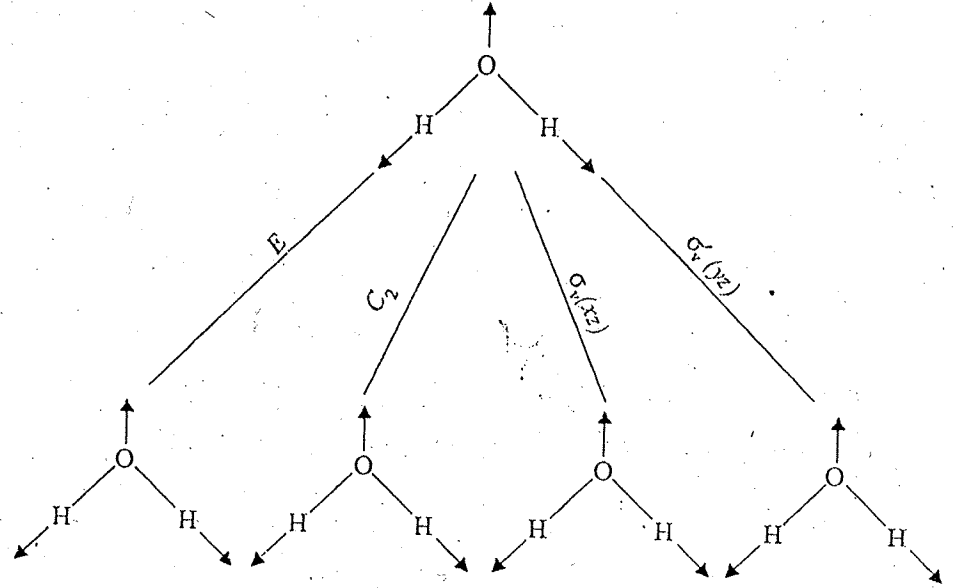
$$\begin{aligned} \chi_{A_1}(E) &= 1 \\ \chi(E) &= 3 \text{ और} \\ N &= 1 \end{aligned}$$

इसी प्रकार, दूसरा पद संक्रिया-वर्ग  $C_2$  के लिए सूत्र के अनुप्रयोग को व्यक्त करता है। इसी प्रकार तीसरा और चौथा पद क्रमशः  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma_v(yz)$  संक्रिया-वर्गों के लिए सूत्र के अनुप्रयोग को व्यक्त करता है।

### सममित तनन विधा का अखंडनीय निरूपण

हम सममित तनन विधा पर  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$ , इन चार संक्रियाओं में से प्रत्येक के लिए संप्रतीक मानों के समुदाय का अभिनिर्धारण कर सकते हैं। यदि तनन विधा में संक्रिया को करने से तीरों की दिशा में परिवर्तन न हो, तो संप्रतीक मान 1 माना जाता है। किन्तु यदि संक्रिया को करने से तीरों की दिशा में परिवर्तन हो जाए तो संप्रतीक-मान को  $-1$  मान लिया जाता है।

जैसाकि भाग 5.2 में बताया गया है प्रत्येक परमाणु से संबद्ध तीर, आधे कम्पन के दौरान उसकी गति की दिशा को प्रदर्शित करते हैं। कम्पन के दूसरे आधे भाग के दौरान गति विपरीत दिशा में होगी।



तीरों की दिशा	} कोई परिवर्तन नहीं	कोई परिवर्तन नहीं	कोई परिवर्तन नहीं	कोई परिवर्तन नहीं
संप्रतीक मान	} 1	1	1	1

सममित तनन की सममिति स्पीशीज =  $A_1$

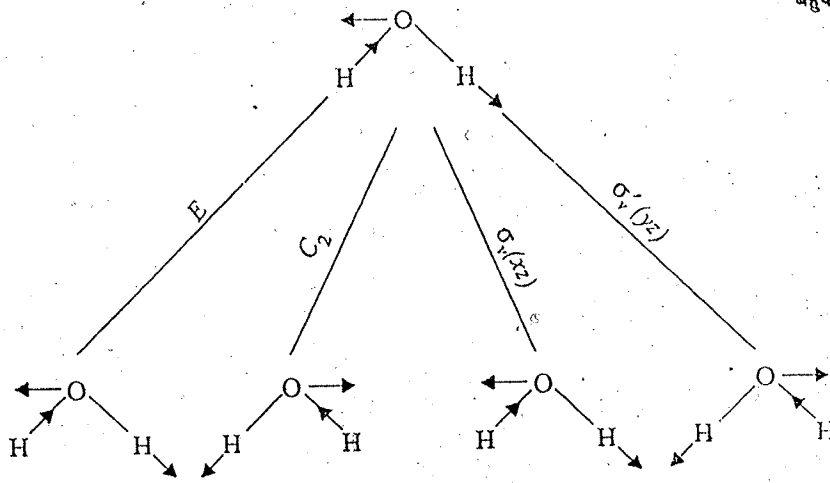
आपको याद होगा कि  $C_2$  घूर्णन  $z$ -अक्ष के चारों ओर होता है और  $C_2$  घूर्णन के कारण, दो H परमाणु अपनी स्थितियाँ बदल लेते हैं। किन्तु इन H परमाणुओं के चारों ओर तीरों की दिशाएँ आरंभिक विन्यास के समान होती हैं जिससे ज्ञात होता है कि तनन-विधा की दिशा में कोई परिवर्तन नहीं होता है।  $\sigma_v(xz)$  में तनन-विधा की दिशा में परिवर्तन नहीं होता है क्योंकि  $xz$  परावर्तन अणु के तल में होता है।  $\sigma'_v(yz)$  परावर्तन, अणु-तल की लंब दिशा में होता है और उससे दो H परमाणुओं का परावर्तन होता है। किन्तु उनमें दो तीर ऐसे हैं जिनकी दिशाएँ आरंभिक विन्यास के समान हैं, जिससे संकेत मिलता है कि तनन-विधा में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$  इन चार संक्रियाओं में से प्रत्येक में 1 संप्रतीक मान प्राप्त होता है जो बतलाता है कि सममित तनन कम्पन का संबंध  $A_1$  निरूपण से है।

### सममित बंकन विधा का अखंडनीय निरूपण

चित्रों द्वारा यह दिखाया जा सकता है कि  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  और  $\sigma'_v(yz)$  - इन चारों सममिति संक्रियाओं को करने के बाद तीर एक ही दिशा में होते हैं जो यह प्रदर्शित करता है कि बंकन विधा की दिशा में कोई परिवर्तन नहीं होता है। आप इसे स्वयं करके देख सकते हैं। इन चार संक्रियाओं के संगत संप्रतीक मान 1,1,1,1 हैं जो यह बतलाते हैं कि सममित बंकन विधा का संबंध भी  $A_1$  निरूपण से है।

### प्रतिसममित तनन का अखंडनीय निरूपण

प्रतिसममित तनन के लिए आरेखित तीरों पर चार सममिति संक्रियाओं के प्रभाव की व्याख्या नीचे आरेख में की गई है।



तीसरी की दिशा	कोई परिवर्तन नहीं	परिवर्तन होता है	कोई परिवर्तन नहीं	परिवर्तन होता है
संप्रतीक मान	1	-1	1	-1

प्रतिसममित तनन की सममिति-स्पीशीज़ =  $B_1$

इसलिए प्रतिसममित-तनन का संबंध  $B_1$  निरूपण से है।

उल्लेखनीय है कि सममित-तनन और सममित बंकन विधाओं के नाम इस तथ्य पर आधारित हैं कि इन दो विधाओं का संबंध "पूर्णतया सममित"  $A_1$  निरूपण से है। दूसरी ओर प्रतिसममित-तनन विधा का नाम इस तथ्य पर आधारित है कि वह कम से कम दो संक्रियाओं  $C_2$  और  $\sigma'_v(yz)$  के लिए प्रतिसममित होता है।

इस प्रकार हम देखते हैं कि दो सामान्य विधाओं का संबंध  $A_1$  निरूपण से है जबकि तीसरी का संबंध  $B_1$  निरूपण से है, जैसा कि पहले चरण 3 में बताया गया है।

इकाई 2 के परिच्छेद में "संप्रतीक सारणियों के उपयोग" के अंतर्गत यह बताया गया है कि  $a$  अवस्था से  $b$  अवस्था में स्पेक्ट्रमी संक्रमण के लिए संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण के घटकों ( $\mu_x, \mu_y$  अथवा  $\mu_z$ ) में से किसी एक का शून्येतर मान होना चाहिए। हमने यह भी बताया था कि किसी अनुमत स्पेक्ट्रमी संक्रमण के लिए सममिति स्पीशीज़ का गुणफल,  $\psi_b \psi_a, x, y$  अथवा  $z$  निर्देशांकों के सममिति स्पीशीज़ के गुणफल के समान होना चाहिए। ऐसा स्पेक्ट्रमी संक्रमण सममिति अनुमत (symmetry allowed) होता है क्योंकि  $\psi_b$  और  $\psi_a$  फलनों की सममिति स्पीशीज़ और  $x, y$  अथवा  $z$  में से किसी एक निर्देशांक की सममिति स्पीशीज़ का गुणफल पूर्णतया सममित होता है, अर्थात्  $\psi_b \times \psi_a$  अथवा  $\psi_b \times y \times \psi_a$  अथवा  $\psi_b \times z \times \psi_a$   $A_1$  निरूपण से संबंधित है।

$\psi_b \times \psi_a$  गुणफल के लिए निरूपण प्राप्त करने की इकाई 2 में दी गई विधि से आप निम्नलिखित को प्रमाणित करने का प्रयास कर सकते हैं :

- सममित तनन और बंकन विधाएँ अवरक्त सक्रिय हैं और  $z$ -दिशा की ओर ध्रुवित (polarised) हैं।
- असममित तनन विधा भी अवरक्त सक्रिय है और  $x$ -दिशा में ध्रुवित है।

इन कथनों के प्रमाण में निम्नलिखित संकेत लाभदायक होंगे :

- सममित तनन और बंकन विधाओं के लिए

$$\psi_b = A_1, \psi_a = A_1 \text{ और } \psi_b \psi_a = A_1$$

$$\text{क्योंकि } z = A_1, (\psi_b \psi_a) z = A_1 A_1 = A_1$$

और संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण का  $z$ -घटक ( $\mu_z$ ) शून्येतर है।

- प्रतिसममित तनन विधा के लिए,  $\psi_b = B_1$ ,

$$\psi_a = A_1, \text{ और } \psi_b \psi_a = B_1 A_1 = B_1 \text{ क्योंकि}$$

$$x = B_1, (\psi_b \psi_a) x = B_1 B_1 = A_1 \text{ और संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण का } x\text{-घटक } (\mu_x) \text{ शून्येतर है।}$$

अतः जल की तीनों कम्पनिक विधाएँ अवरक्त सक्रिय हैं।

"पूर्णतया सममित  $A_1$  निरूपण" का अर्थ है कि किसी भी सममिति संक्रिया के कारण किसी विशिष्ट कम्पन की दिशा में कोई परिवर्तन नहीं होता है। कम्पन पर प्रत्येक संक्रिया का परिणाम +1 होता है।

ध्यान दीजिए कि परिणाम (i) सममित तनन और बंकन विधाओं के लिए  $\psi_b = A_1$  और परिणाम (ii) प्रतिसममित तनन विधा के लिए  $\psi_b = B_1$  कम्पन विधाओं के खंडनीय निरूपणों की चर्चा के चरण 4 से प्राप्त होते हैं। इसके अतिरिक्त मूल अवस्था  $A_1$  से संबंधित होती है अर्थात् इन तीनों विधाओं के लिए  $\psi_a = A_1$

इकाई 6 के भाग 6.7 में अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों के प्रयोग द्वारा प्रायोगिक रूप से प्रेषित अवरक्त अवशोषण बैंडों को कम्पनिक विधाओं के साथ संबंधित किया जाएगा।



अतः सामान्य तौर पर हम कह सकते हैं कि यदि कोई कम्पन और संक्रमण द्विध्रुव आघूर्ण का घटक एक ही सममिति स्पीशीज़ से संबंधित हो, अर्थात् कम्पन की सममिति स्पीशीज़ और  $x$  अथवा  $y$  अथवा  $z$  की सममिति स्पीशीज़ एक समान होनी चाहिए, तो कम्पन अवरक्त सक्रिय होगा। शीघ्र ही हम इस नियम को  $\text{NH}_3$  अणु पर लागू करेंगे जिसका  $C_{3v}$  समूह होता है।

आप जानते हैं कि  $\text{NH}_3$  अणु की निम्नलिखित सममिति संक्रियाएँ होती हैं :

$$E, C_3^1, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v' \text{ और } \sigma_v'' \text{ (देखिए इकाई 2 के भाग 2.4 और 2.5)}$$

आप यह भी जानते हैं कि  $C_3^1$  और  $C_3^2$  का संबंध एव वर्ग से है:  $\sigma_v, \sigma_v'$  और  $\sigma_v''$  का संबंध दूसरे वर्ग से है जबकि  $E$  स्वयं एक वर्ग है। इसलिए संक्रियाओं को तीन वर्गों में विभाजित किया जाता है :

$$E, 2C_3 \text{ और } 3\sigma_v$$

$C_{3v}$  की संप्रतीक सारणी नीचे दी गई है :

**$C_{3v}$  की संप्रतीक सारणी**

$C_{3v}$	$C_{3v}$ में तीन वर्ग				
	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A <sub>1</sub>	1	1	1	$z$	$z^2, x^2 + y^2$
A <sub>2</sub>	1	1	-1		$R_z$
E	2	-1	0	$(x, y)$	$(xy, x^2 - y^2)$ $(R_x, R_y)$
$C_{3v}$ समूह के अखंडनीय निरूपण					$(xz, yz)$

$C_3$  अक्ष के लिए, अक्ष की कोटि ( $n$ ) = 3

इकाई 2 के समीकरण 2.1 से घूर्णन का

न्यूनतम कोण

$$\alpha = \frac{360^\circ}{3}$$

$$= 120^\circ$$

तथा

$$C(120^\circ) = 1 + 2 \cos 120^\circ$$

$$= 1 - (2 \times \frac{1}{2})$$

$$= 0$$

$$\cos 120^\circ = -\sin 30^\circ = -\frac{1}{2}$$

**चरण 1 :  $\text{NH}_3$  की सभी सममिति संक्रियाओं के लिए खंडनीय निरूपण**

समीकरण A.1 द्वारा खंडनीय निरूपण के संप्रतीकों को ज्ञात करने के लिए प्रत्येक सममिति संक्रिया के  $n_a$  और  $\chi_R(p)$  मालूम होने चाहिए।  $n_a$  और  $\chi_R(p)$  मानों को ज्ञात करने के लिए प्रत्येक वर्ग के केवल एक सदस्य पर विचार करना पर्याप्त होगा। इसलिए अणु की खंडनीय निरूपण ज्ञात करने के लिए  $E, C_3$  और  $\sigma_v$  के  $n_a, \chi_R(p), \chi_R'(p)$  का परिकलन करना होगा।

आपको ज्ञात होगा कि  $E$  संक्रिया से  $\text{NH}_3$  में विद्यमान चार परमाणुओं में से कोई भी विस्थापित नहीं होता है। इसलिए  $E$  के लिए  $n_a = 4$ ।  $C_3 (C_3^1 \text{ अथवा } C_3^2)$  संक्रिया के दौरान केवल नाइट्रोजन परमाणु विस्थापित नहीं होता है, इसलिए  $C_3$  के लिए  $n_a = 1$ । तीन  $\sigma_v$  संक्रियाओं में से किसी भी संक्रिया के दौरान नाइट्रोजन परमाणु और एक H परमाणु विस्थापित नहीं होते हैं। इसलिए  $\sigma_v$  के लिए  $n_a = 2$  है।

हम सारणी A.1 से  $E, C_3$  और  $\sigma_v$  के  $\chi_R(p)$  मानों को निम्नलिखित रूप से प्राप्त कर सकते हैं :

	$E$	$C(120^\circ)$	$\sigma_v$
$\chi_R(p)$	3	$1 + 2 \cos 120^\circ$	1
		= 0	

प्रत्येक सममिति संक्रिया के लिए  $\chi_R'(p)$  निम्नलिखित प्रकार से परिकलित किया जा सकता है :

$p$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\chi_R(p)$	3	0	1	
$n_a$	4	1	2	
$\chi_R'(p)$	12	0	2	...(A.7)

(समीकरण A.1 के अनुरूप परिकलित)

चरण 2 : सभी कम्पनों के लिए खंडनीय निरूपण प्राप्त करना

जैसाकि जल के अणु के लिए किया गया था, यहाँ भी हम समीकरण A.7 में दिए गए सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों में से स्थानांतरण और घूर्णन के अखंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों को घटाकर,  $NH_3$  अणु के लिए सभी कम्पनिक विधाओं के खंडनीय निरूपण प्राप्त कर सकते हैं।  $C_{3v}$  संप्रतीक सारणी के अनुसार, स्थानांतरण E और  $A_1$  से संबंधित है क्योंकि वे सममिति संक्रियाओं से उसी प्रकार प्रभावित होते हैं, जैसे कि x, y और z दिशाएँ होती हैं। इसी प्रकार घूर्णन E और  $A_2$  से संबंधित होता है क्योंकि  $R_x$ ,  $R_y$  और  $R_z$  इन सममिति स्पीशीज़ से संबंधित होते हैं।

अतः स्थानांतरण के अखंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों का योग  $E + A_1$  द्वारा दिया जा ता है (समीकरण A.8) और घूर्णन के अखंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों का योग  $E + A_2$  द्वारा दिया जाता है (समीकरण A.9)।

$C_{3v}$  संप्रतीक सारणी के प्रयोग द्वारा  $E + A_1$  और  $E + A_2$  को परिकलित किया जा सकता है। समीकरण A.7 में से समीकरणों A.8 और A.9 को घटाकर कम्पन के खंडनीय निरूपणों में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों ( $\tau$ ) को प्राप्त किया जा सकता है।

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\chi'_R(p)$	12	0	2	...(A.7)
$-[(E + A_1)]$	3	0	1	...(A.8)
$-[(E + A_2)]$	3	0	-1	...(A.9)
$\tau$	6	0	2	...(A.10)

समीकरण A.10  $NH_3$  अणु की सभी कम्पनिक विधाओं के खंडनीय निरूपणों,  $\tau$  में सममिति संक्रियाओं के संप्रतीकों  $\chi(p)$  को व्यक्त करता है।

चरण 3 : कम्पनिक विधाओं की सममिति स्पीशीज़ प्राप्त करना

हम  $NH_3$  अणु की कम्पनिक विधाओं की सममिति स्पीशीज़ ज्ञात करने के लिए समीकरण A.6 का प्रयोग करेंगे। हम जानते हैं कि  $C_{3v}$  समूह के लिए  $h = 6$ , क्योंकि संक्रियाओं की संख्या 6 है :

$$E, C_3^1, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v' \text{ और } \sigma_v''$$

E संक्रिया वर्ग के लिए,  $N = 1$  है,  $C_3^1$  और  $C_3^2$  संक्रिया वर्गों के लिए  $N = 2$  है और  $\sigma_v, \sigma_v'$  और  $\sigma_v''$  संक्रिया वर्गों के लिए  $N = 3$  है।

$\chi(p)$  को प्राप्त करने के लिए हमें समीकरण A.10 का प्रयोग करना पड़ता है और  $\chi_I(p)$  को प्राप्त करने के लिए हमें  $C_{3v}$  की संप्रतीक सारणी का प्रयोग करना पड़ता है।

$\tau$  निरूपण में  $A_1$  सममिति स्पीशीज़ के पाए जाने की बारंबारता  $= n_{A_1}$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{6} [(1 \times 6 \times 1) + (1 \times 0 \times 2) + (1 \times 2 \times 3)] \\ &= \frac{1}{6} [12] = 2 \end{aligned}$$

$$\text{इसी प्रकार } n_{A_2} = \frac{1}{6} [(1 \times 6 \times 1) + (1 \times 0 \times 2) + ((-1) \times 2 \times 3)]$$

$$= \frac{1}{6} [6 - 6] = 0$$

$$n_E = \frac{1}{6} [(2 \times 6 \times 1) + ((-1) \times 0 \times 2) + (0 \times 2 \times 3)]$$

$$= 2$$

अतः कम्पन की सममिति स्पीशीज़ =  $2A_1 + 2E$

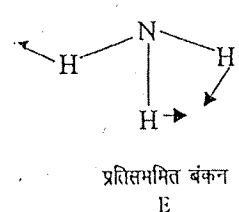
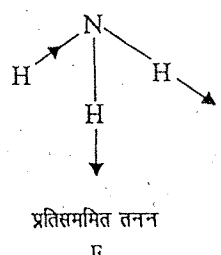
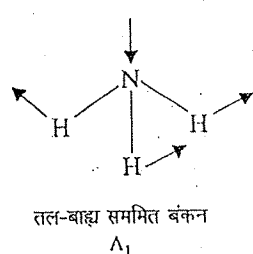
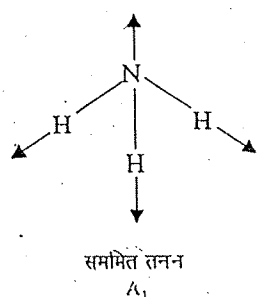
सममिति स्पीशीज़  $A_1$  से संबंधित दो कम्पनों को सभी सममिति संक्रियाओं के लिए पूर्णतया सममित होना चाहिए, जबकि  $E$  से संबंधित दो अन्य कम्पन प्रतिसममित और द्विधा अपभ्रंश (doubly degenerate) होते हैं।

**चरण 4 : प्रत्येक कम्पनिक विधा की सममिति स्पीशीज़ का अभिनिर्धारण**

नीचे दी गई  $NH_3$  की चार मूल कम्पनिक विधाओं की सममिति संक्रियाओं  $E$ ,  $C_3$  और  $\sigma_v$  के सापेक्ष जाँच की जा सकती है। जिन कम्पनिक विधाओं के लिए इन तीनों में से प्रत्येक संक्रिया को करने पर यदि तीरों दिशा में परिवर्तन नहीं होता है, तो वे पूर्णतया सममित स्पीशीज़,  $A_1$  से संबंधित होते हैं। जिन कम्पनिक विधाओं के लिए तीरों की दिशा में परिवर्तन होता है, उनके लिए माना जा सकता है कि उनका संबंध ( विलोपन-प्रक्रम द्वारा ) सममिति स्पीशीज़  $E$  से होता है।

यदि आप सही ढंग से आगे बढ़ें तो आप पाएंगे कि एक तनन-कम्पन और एक बंकन कम्पन का संबंध पूर्णतया सममित स्पीशीज़ ( स्पष्ट रूप से  $A_1$  ) से होता है। निश्चित है कि अन्य दो का संबंध प्रतिसममित स्पीशीज़ से है ( जिनका संबंध अपभ्रंश विधा  $E$  से माना जा सकता है )।

$NH_3$  के चार मूल कम्पन नीचे दिए गए हैं :



**चरण 5 : अवरक्त सक्रिय कम्पनिक विधाओं का अभिनिर्धारण**

$H_2O$  अणु के लिए निर्दिष्ट विधि का उपयोग कर आप ज्ञात कर सकते हैं कि  $A_1$  सममिति वाली दो कम्पनिक विधाएँ तथा  $E$  सममिति वाली दो अन्य विधाएँ आइ.आर. सक्रिय हैं अथवा नहीं। कम्पनों की अवरक्त सक्रियता के बारे में पहले बताए गए सामान्यीकरण से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि ये सभी आइ.आर. सक्रिय हो सकते हैं क्योंकि (i) दो कम्पनिक विधाओं ( सममित तनन और तल-बाह्य सममित बंकन ) का संबंध  $A_1$  से है जिससे  $z$  भी संबंधित होता है और (ii) अन्य दो कम्पनिक विधाओं ( प्रतिसममित तनन और प्रतिसममित बंकन ) का संबंध  $E$  से है जिससे  $x$  और  $y$  भी संबंधित होते हैं। इसलिए सभी चार मूल विधाएँ अनुमानतः आइ.आर. सक्रिय होती हैं।

## इकाई की रूपरेखा

- 6.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 6.2 रामन स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति  
रामन स्पेक्ट्रम का चिरप्रतिष्ठित सिद्धांत  
रामन स्पेक्ट्रम का क्वांटम सिद्धांत
- 6.3 घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम
- 6.4 कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम
- 6.5 कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रम
- 6.6 ध्रुवित रामन स्पेक्ट्रम
- 6.7 अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोग
- 6.8 सारांश
- 6.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 6.10 उत्तर
- 6.11 परिशिष्ट

## 6.1 प्रस्तावना

रामन स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति अणुओं द्वारा विकिरणों के प्रकीर्णन (scattering) पर निर्भर करती है। विकिरणों के प्रकीर्णन के समय द्रव्य के साथ अन्योन्यक्रिया से फोटॉन की दिशा में परिवर्तन हो जाता है। उदाहरण के लिए आकाश का नीला रंग, वायु में उपस्थित अणुओं द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णन के फलस्वरूप प्राप्त होता है। द्रव्य के साथ एकवर्णी विकिरण की अन्योन्यक्रिया से (i) प्रत्यास्थ संघट्टन (elastic collision) अथवा (ii) अप्रत्यास्थ संघट्टन (inelastic collision) हो सकता है। प्रत्यास्थ संघट्टन के बाद प्राप्त विकिरण की आवृत्ति वही होगी जो आपतित विकिरण की थी और इसे रैले प्रकीर्णन (Rayleigh scattering) कहते हैं। इस प्रकार रैले प्रकीर्णन में परिणामी विकिरण की आवृत्ति वही होती है जो आपतित विकिरण की होती है किन्तु विकिरण की दिशा बदल जाती है। दूसरी ओर अप्रत्यास्थ संघट्टन में परिणामी विकिरण की दिशा और आवृत्ति दोनों आपतित विकिरण की दिशा और आवृत्ति से भिन्न होती हैं। इस प्रकार अप्रत्यास्थ संघट्टन में विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण और माध्यम के अणुओं के बीच ऊर्जा का स्थानांतरण होता है। यद्यपि विनियम के लिए उपलब्ध ऊर्जा अणु में इलेक्ट्रॉनिक, कम्पनिक अथवा घूर्णी रूपों में संग्रहित रहती है किन्तु केवल कम्पनिक रूपों के साथ होने वाला विनियम ही रसायनज्ञों के लिए महत्वपूर्ण होता है। अप्रत्यास्थ संघट्टन के फलस्वरूप होने वाले ऊर्जा-स्थानांतरण का परास  $3-3000 \text{ cm}^{-1}$  होता है जो विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के सुदूर अवरक्त से अवरक्त क्षेत्र के अंतर्गत आता है। अतः इन अप्रत्यास्थ संघट्टनों से अणुओं के घूर्णनों और कम्पनों के बारे में सूचना प्राप्त होती है। अप्रत्यास्थ संघट्टन के फलस्वरूप प्राप्त इन विकिरणों के अध्ययन को रामन स्पेक्ट्रमिकी (Raman spectroscopy) कहते हैं। इस इकाई में हम रामन स्पेक्ट्रमिकी की मूल संकल्पनाओं और उसके अनुप्रयोगों का अध्ययन करेंगे।

## उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- चिरप्रतिष्ठित और क्वांटम यांत्रिकीय संकल्पनाओं के आधार पर रामन स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति की व्याख्या कर सकेंगे,
- अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी और रामन स्पेक्ट्रमिकी में अन्तर बता सकेंगे,
- घूर्णन, कम्पनिक और कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रमों के वर्णन नियम लिख सकेंगे,
- पारस्परिक अपवर्जन (mutual exclusion) नियम का उल्लेख कर सकेंगे तथा अणुओं की संरचना के निर्धारण में उसकी उपयोगिता की व्याख्या कर सकेंगे, और

## 6.2 रामन स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति

सन् 1923 में स्मेकल (Smekal) ने प्रागुक्ति की कि किसी पदार्थ का एकवर्णी प्रकाश द्वारा किरणन करने से विकिरण का प्रकीर्णन होना चाहिए और कुछ प्रकीर्णित विकिरण की आपतित विकिरण से भिन्न आवृत्ति होनी चाहिए। सन् 1928 में रामन ने प्रयोग द्वारा प्रमाणित किया कि आपतित किरण पुंज से अधिक और कम ऐसी आवृत्तियाँ पाई जाती हैं। किन्तु अणु क्वांटम नियमों के अनुसार ऊर्जा अर्जित करते हैं अथवा खोते हैं। जब अणु ऊर्जा अर्जित करते हैं तो प्रकीर्ण (scattered) फोटॉनों की ऊर्जा अथवा आवृत्ति कम हो जाती है और उनसे स्पेक्ट्रम में स्टोक्स रेखाएँ (Stokes lines) प्राप्त होती हैं। दूसरी ओर जब अणु अपनी ऊर्जा खोकर फोटॉनों को देते हैं तो प्रकीर्ण विकिरण की, आपतित विकिरण की अपेक्षा उच्च आवृत्ति होती है और प्राप्त रेखाओं को प्रतिस्टोक्स रेखाएँ (anti-Stokes lines) कहते हैं। प्रकीर्ण विकिरण के मुख्य भाग की ऊर्जा में आपतित विकिरण की ऊर्जा की तुलना में कोई परिवर्तन नहीं होता है और उसे रैले प्रकीर्णन (Rayleigh scattering) कहते हैं।

### 6.2.1 रामन स्पेक्ट्रम का चिरप्रतिष्ठित सिद्धांत

किसी पदार्थ के अणुओं को इलेक्ट्रॉनों का सागर माना जा सकता है जिसमें धन आवेशित नाभिक अंतःस्थापित रहते हैं। यदि ऐसे निकाय को स्थैतिक विद्युत् क्षेत्र के प्रभाव में रखा जाए तो इलेक्ट्रॉन, धन, ध्रुव की ओर आकर्षित होंगे और धन आवेशित नाभिक, ऋण-ध्रुव की ओर आकर्षित होंगे। आवेशों के पृथक्करण से अणुओं में प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण ( $\mu_i$ ) उत्पन्न होता है। इन अणुओं को ध्रुवित (polarised) अणु कहते हैं। प्रेरित-द्विध्रुव आघूर्ण का परिमाण अनुप्रयुक्त क्षेत्र की प्रबलता ( $E$ ) और अणु की ध्रुवणीयता (polarisability) ( $\alpha$ ) पर निर्भर करेगा।

ध्रुवणीयता की आधतन की विमाएँ होती हैं और इसे अणु के आधतन के अनुक्रमानुपाती माना जाता है।

$$\mu = \alpha E \quad \dots(6.1)$$

जितनी आसानी से किसी अणु को विकृत किया जा सकता है वह उसकी ध्रुवणीयता की माप होती है। कुछ अणु दूसरों की अपेक्षा अधिक आसानी से विकृत अथवा विरूपित होते हैं।

समदैशिक गुणधर्म (isotropic property) के सभी दिशाओं में समान मान होते हैं। किसी पदार्थ का घनत्व समदैशिक गुणधर्म का उदाहरण है। इसका मान पदार्थ के प्रत्येक भाग में समान होता है भले ही कोई भी दिशा हो।

‘परमाणु और अणु’ पाठ्यक्रम के अंतर्गत खंड 1 की इकाई 6 में ध्रुवणीयता की व्याख्या पहले ही की जा चुकी है।

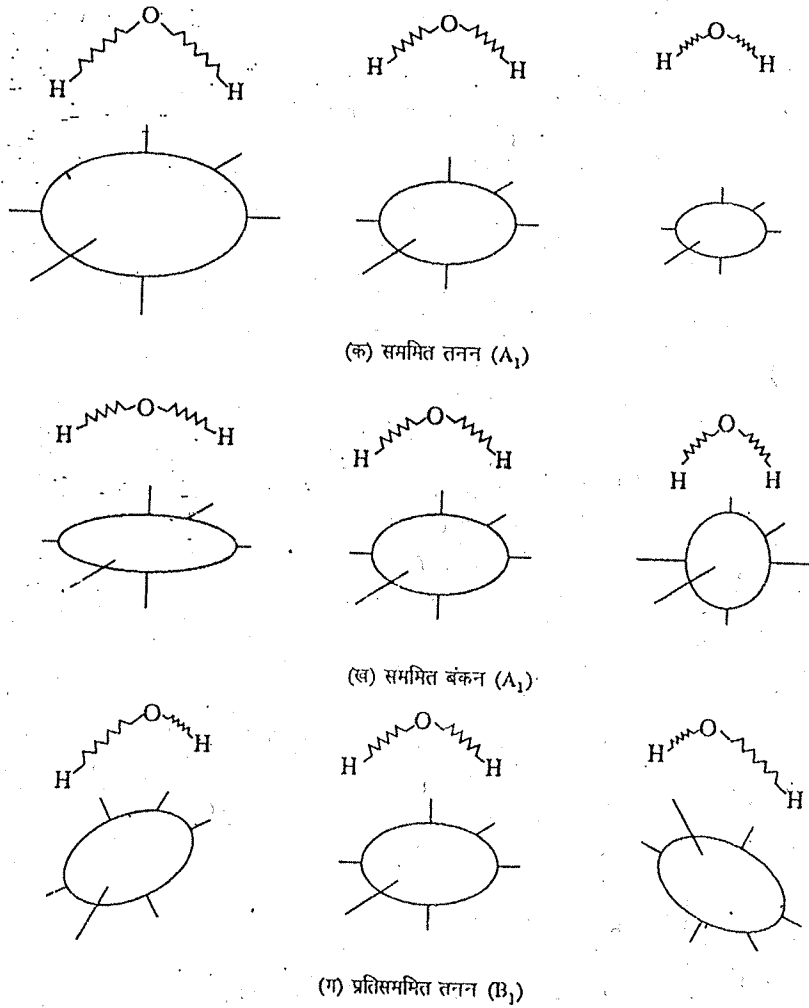
विषमदैशिक गुणधर्म (anisotropic property) के प्रयुक्त बल क्षेत्र की भिन्न दिशाओं में भिन्न मान होते हैं। क्रिस्टलों द्वारा एक्स किरण विवर्तन विषमदैशिक गुणधर्म का उदाहरण है। ध्रुवणीयता की विषमदैशिक प्रकृति, रामन स्पेक्ट्रमों में सक्रियता का मुख्य कारक होती है।

किसी अणु की ध्रुवणीयता सभी दिशाओं में समान नहीं होती है। उदाहरण के लिए किसी साधारण समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु में भी आबंध को बनाने वाले इलेक्ट्रॉनों को आबंध-अक्ष के समकोण पर अनुप्रयुक्त विद्युत् क्षेत्र की अपेक्षा आबंध अक्ष के अनुदिश अनुप्रयुक्त विद्युत् क्षेत्र द्वारा अधिक सुगमतापूर्वक विस्थापित किया जा सकता है। दूसरे शब्दों में, अणुओं की ध्रुवणीयता, एक विषमदैशिक गुणधर्म है। आण्विक ध्रुवणीयता की विषमदैशिक प्रकृति ही रामन स्पेक्ट्रमों में सक्रियता में सहायक होती है।

गोलाकार वस्तुओं की ध्रुवणीयता, समदैशिक गुणधर्म है। उदाहरण के लिए परमाणुओं की ध्रुवणीयता समदैशिक है।  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$  आदि गोलीय शीर्ष (spherical top) अणुओं की ध्रुवणीयता भी समदैशिक गुणधर्म है।

चिरप्रतिष्ठित सिद्धांत द्वारा यह प्रमाणित किया जा सकता है कि रामन स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए आण्विक कम्पन (अथवा घूर्णन), द्वारा अणु की ध्रुवणीयता में कुछ परिवर्तन होना चाहिए। यहाँ हम इस परिणाम को प्रमाणित किए बिना इसका उपयोग करेंगे। ध्रुवणीयता परिवर्तन को ध्रुवणीयता दीर्घ वृत्तजों (polarisability ellipsoid) के रूप में चित्रित करना संभव है जिसमें ध्रुवणीयता को विभिन्न दिशाओं में निरूपित किया जाता है। दीर्घवृत्तज एक त्रिविम पृष्ठ होता है जिसमें अणु के विद्युत् केन्द्र से दूरी ध्रुवणीयता के वर्गमूल के व्युत्क्रमानुपाती होती है (अर्थात्  $1/\sqrt{\alpha}$ )। इस प्रकार, जब ध्रुवणीयता अधिकतम होती है, तब दीर्घवृत्तज के अक्ष से दूरी न्यूनतम होती है और यह विलोमतः भी सही है।  $\text{H}_2\text{O}$  की तीन कम्पन विधाओं, सममित तनन विधा ( $\nu_1$ ), बंकन विधा ( $\nu_2$ ) और प्रतिसममित तनन विधा ( $\nu_3$ ), में से प्रत्येक में ध्रुवणीयता में परिवर्तन होता है और इस प्रकार तीनों विधाएँ रामन सक्रिय होती हैं, देखिए (चित्र 6.1)।

$\text{CO}_2$  अणु में देखा जाता है कि सममित तनन ( $\nu_1$ ) में, दीर्घवृत्तज के आमाप में परिवर्तन के कारण ध्रुवणीयता बदल जाती है। अतः यह विधा रामन सक्रिय होती है। बंकन ( $\nu_2$ ) और प्रतिसममित तनन विधाओं ( $\nu_3$ ) में ध्रुवणीयता दीर्घवृत्तज आमाप में कुल मिलाकर कोई परिवर्तन नहीं होता है, देखिए चित्र 6.2। इसलिए  $\text{CO}_2$  की बंकन और प्रतिसममित तनन विधाएँ रामन-अक्रिय होती हैं। इसकी व्याख्या इस प्रकार



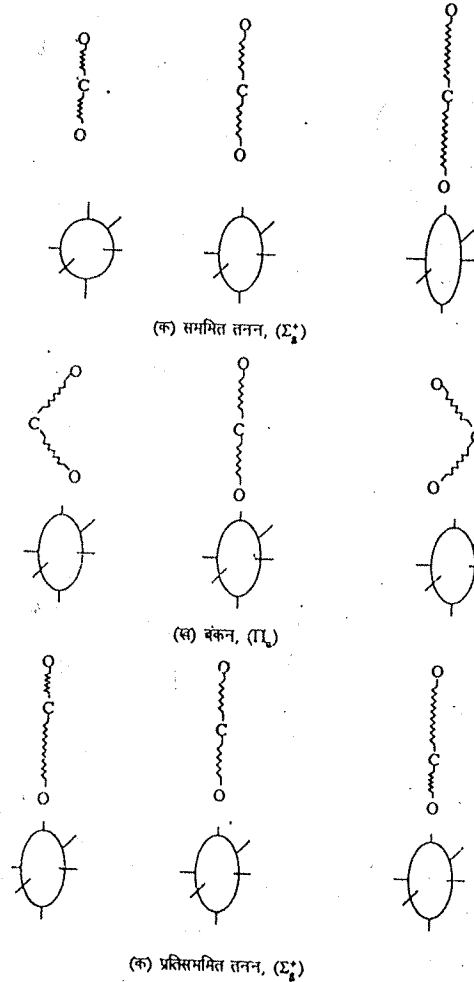
चित्र 6.1 :  $H_2O$  अणु की तीन कम्पनिक विधाओं में ध्रुवणीयता दीर्घवृत्तजों के आकार। बीच में अणु की साम्य स्थिति दिखाई गई है जबकि दाहिने और बाईं ओर कम्पन की चरम स्थितियाँ दिखाई गई हैं।

(क), (ख) और (ग) क्रमशः सममित तनन विधा ( $\nu_1$ ), बंकन विधा ( $\nu_2$ ) और प्रतिसममित तनन विधा ( $\nu_3$ ) को व्यक्त करते हैं।  $H_2O$  के तीनों कम्पनों में ध्रुवणीयता दीर्घवृत्तजों के तीन पहलुओं, अर्थात् आमाप, आकार अथवा दिशा, में से कम से कम एक में परिवर्तन होता है।

की जा सकती है। किसी अणु की ऑप्टिक ध्रुवणीयता को आबंध-ध्रुवणीयताओं के रूप में समझा जा सकता है। हम मान सकते हैं कि नेट आवर्ती ध्रुवणीयता परिवर्तन रामन सक्रियता में सहायक होता है।  $CO_2$  के सममित तनन विधा रामन सक्रिय होती है क्योंकि तनन और संपीडन के दौरान प्रत्येक आबंध में ध्रुवणीयता परिवर्तित होती है जिनके योग से नेट आवर्ती ध्रुवणीयता परिवर्तन होता है।  $CO_2$  के प्रतिसममित तनन में एक आबंध का ध्रुवणीयता परिवर्तन दूसरे आबंध के ध्रुवणीयता परिवर्तन से निरासित हो जाता है। अतः यह विधा रामन अक्रिय होती है। इसी प्रकार,  $CO_2$  के बंकन कम्पनों के दौरान, नेट ध्रुवणीयता परिवर्तन शून्य होता है क्योंकि दो  $C-O$  आबंध बंकन कम्पनों के दौरान आबंध कोण के प्रसार अथवा संपीडन में, विपरीत दिशा में होते हैं। अतः बंकन विधा भी रामन अक्रिय होती है।

रामन बैंड के लिए ध्रुवणीयता का आवर्ती रूप से परिवर्तित होना आवश्यक है।

चित्र 6.1 और चित्र 6.2 में कम्पनों की सममित स्पीशीज़ (जैसे  $A_1$ ,  $B_2$ ,  $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_u^+$  और  $\pi_u$ ) का उल्लेख सगूह सिद्धांत प्रतीकों के रूप में किया गया है। इस संबंध में भाग 6.7 की सारणी 6.2, उसके साथ हाशिए में दी गई पाठ्य सामग्री, तथा इस इकाई के परिशिष्ट के अंत में दी गई संप्रतीक सारणियों का अध्ययन करें।



चित्र 6.2 : (क) सममित तनन ( $\nu_1$ ), (ख) बंकन ( $\nu_2$ ) और (ग) प्रतिसममित तनन ( $\nu_3$ ) विधाओं में  $\text{CO}_2$  अणु के ध्रुवणीयता दीर्घवृत्तजों के आकार। इन तीनों में केवल सममित तनन में दीर्घवृत्तज के आमाप में परिवर्तन होता है और केवल वही रामन सक्रिय होता है।

इकाइयों 3 और 4 में हमने पढ़ा कि अवरक्त (अथवा सूक्ष्म तरंग) क्षेत्र में कोई कम्पन (अथवा घूर्णन) केवल तब सक्रिय होता है जब उसके कारण अणु के द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होता है। इसलिए हम सामान्य रूप से कह सकते हैं कि वह कम्पन (अथवा घूर्णन) जिसके कारण अणु की ध्रुवणीयता में परिवर्तन होता है, रामन सक्रिय होगा जबकि वह कम्पन (अथवा घूर्णन) जिसके कारण अणु के विद्युत् द्विध्रुव आघूर्ण में परिवर्तन होता है, अवरक्त (अथवा सूक्ष्म तरंग) सक्रिय होगा। कुछ कम्पन रामन सक्रिय और अवरक्त सक्रिय दोनों होते हैं। समूह सिद्धांत का उपयोग यह ज्ञात करने के लिए किया जा सकता है कि कोई कम्पन रामन सक्रिय होगा अथवा नहीं। इसकी संक्षिप्त चर्चा इस इकाई के परिशिष्ट में की गई है।

### 6.2.2 रामन स्पेक्ट्रम का क्वांटम सिद्धांत

आइए, रामन स्पेक्ट्रम के क्वांटम यांत्रिकीय विवेचन को समझें। किसी पृथक् अणु के साथ  $\nu$  आवृत्ति के फोटॉन की अन्योन्यक्रिया पर विचार करें। अणु के साथ  $h\nu$  ऊर्जा वाले फोटॉन के दोलायमान विद्युत् क्षेत्र की अन्योन्यक्रिया होती है और यह अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को विरूपित कर देता है। अत्यणु (infinitesimally) सूक्ष्म काल-अवधि के लिए यह माना जा सकता है कि फोटॉन और अणु एक नई अवस्था बनाते हैं जिसे कल्पित अवस्था कहते हैं। अणु की यह नई अवस्था फोटॉन के साथ अन्योन्यक्रिया से प्राप्त होती है। इस अवस्था की, आपतित किरणपुंज की ऊर्जा,  $h\nu$  से अधिक ऊर्जा होती है। कल्पित अवस्था, एक अस्थायी अवस्था होती है और तुरन्त प्रकीर्ण विकिरण के रूप में एक फोटॉन उत्सर्जित होता है और अणु अपने से संबद्ध किसी एक अवस्था में लौट जाता है। माना  $E_a$  और  $E_b$  अणु की आरंभिक और अंतिम ऊर्जा अवस्थाएँ हैं। यदि  $\nu$  और  $\nu'$  क्रमशः आपतित और प्रकीर्ण विकिरण की आवृत्तियाँ हों तो ऊर्जा-संरक्षण नियम के अनुसार हम इस प्रकार लिख सकते हैं :

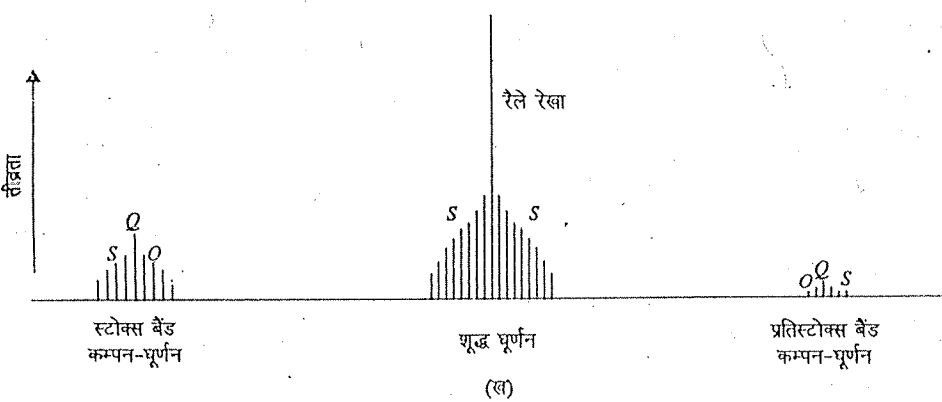
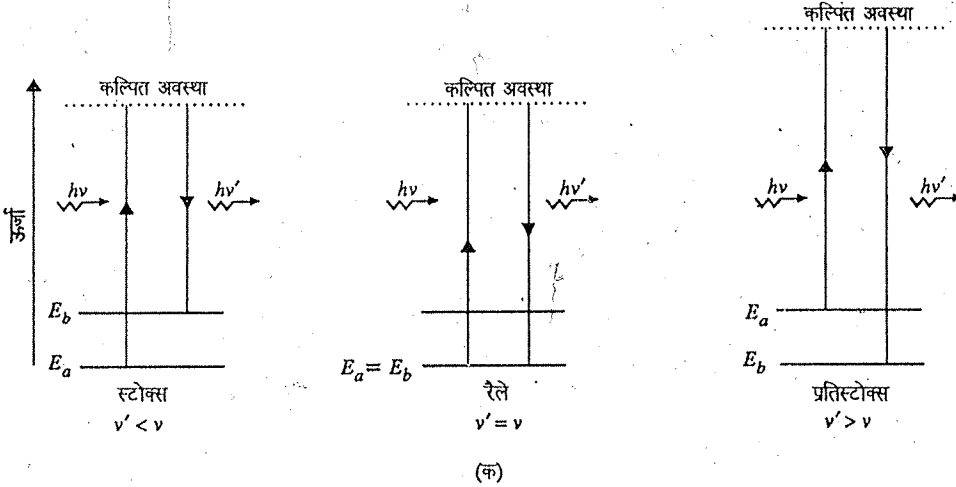
$$h\nu + E_a = h\nu' + E_b \quad \dots(6.2)$$

$$E_a - E_b = h(\nu' - \nu) \quad \dots(6.3)$$

यदि  $E_a = E_b$  हो तो प्रकीर्ण विकिरण की वही आवृत्ति होगी जो आपतित विकिरण की ( $\nu' = \nu$ ) जैसा कि ऊपर समीकरण से स्पष्ट है। इस प्रकार फोटॉनों और अणुओं के बीच का संघट्टन, प्रत्यास्थ होता है और प्रकीर्णन रैले प्रकार का होता है।

यदि  $E_a < E_b$  तो प्रकीर्ण विकिरण की आवृत्ति  $\nu'$ , आपतित विकिरण की आवृत्ति  $\nu$  से कम होगी अथवा प्रकीर्ण विकिरण का तरंग-दैर्घ्य ( $\lambda'$ ), आपतित विकिरण के तरंग दैर्घ्य ( $\lambda$ ) से अधिक होगा अर्थात् स्टोक्स रेखाओं (Stokes lines) में  $\nu' < \nu$  अथवा  $\lambda' > \lambda$ । दूसरे शब्दों में, कुछ ऊर्जा आपतित विकिरण से अणुओं में स्थानांतरित हो जाती है और इस प्रकार स्पेक्ट्रम में प्रकीर्ण विकिरण निम्नतर आवृत्ति (अथवा दीर्घतर तरंग-दैर्घ्य) पर दिखाई देता है। प्रकीर्ण विकिरण, रामन स्पेक्ट्रम में स्टोक्स रेखाओं के रूप में प्राप्त होते हैं।

अंत में यदि  $E_a > E_b$  तो प्रकीर्ण विकिरण, आपतित विकिरण की अपेक्षा उच्चतर आवृत्ति (अथवा लघुतर तरंग-दैर्घ्य) पर प्राप्त होगा। इन्हें प्रतिस्टोक्स रेखाएँ (anti-Stokes lines) कहा जाता है। इस प्रकार प्रतिस्टोक्स रेखाओं में  $\nu' > \nu$  और  $\lambda' < \lambda$ । स्टोक्स रेखाओं, रैले रेखाओं और प्रतिस्टोक्स रेखाओं की उत्पत्ति चित्र 6.3 (क) में दिखाई गई है। चित्र 6.3 (ख) में द्वि-परमाणुक गैस के रामन स्पेक्ट्रम का व्यवस्थात्मक चित्र दिखाया गया है।



चित्र 6.3 : (क) अन्योन्यक्रियाएँ जिनसे स्टोक्स रेखाएँ, प्रतिस्टोक्स रेखाएँ और रैले रेखाएँ प्राप्त होती हैं।  
(ख) द्वि-परमाणुक गैस के रामन स्पेक्ट्रम का व्यवस्थात्मक चित्र।

क्योंकि अणुओं को और अणुओं से, ऊर्जा का स्थानांतरण, एक समान क्वांटम नियमों का पालन करता है इसलिए स्टोक्स रेखाएँ और प्रतिस्टोक्स रेखाएँ दोनों रैले रेखाओं से समान दूरी पर प्रकट होंगी। स्टोक्स और प्रतिस्टोक्स रेखाओं के लिए उभयनिष्ठ व्यंजक को तरंग संख्या के रूप में इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\bar{\nu}' - \bar{\nu} = \pm \Delta \bar{\nu} \quad \dots(6.4)$$

जिसमें  $\bar{\nu}'$  और  $\bar{\nu}$  क्रमशः प्रकीर्ण और आपतित विकिरण की तरंग संख्याएँ हैं और  $\Delta \bar{\nu}$  अणु की घूर्णन अथवा कम्पनिक अथवा घूर्णन-कम्पन तरंग संख्या है।  $\Delta \bar{\nu}$  को रामन सृति (Raman shift) कहते हैं। समीकरण 6.4 में धन चिह्न प्रतिस्टोक्स रेखाओं को निर्दिष्ट करता है जबकि ऋण चिह्न स्टोक्स रेखाओं को निर्दिष्ट करता है।

समीकरण 6.4 द्वारा प्रश्नों को हल करते समय आपको निम्नलिखित बातों को याद रखना होगा :

- (i)  $\bar{\nu}$ , आपतित विकिरण की तरंग-संख्या ( $1/\lambda$ ) है।
- (ii)  $\bar{\nu}'$ , प्रकीर्ण विकिरण की तरंग-संख्या ( $1/\lambda'$ ) है।
- $\bar{\nu}'$  को निरपेक्ष (absolute) तरंग-संख्या भी कहते हैं जहाँ रामन स्पेक्ट्रम में बैंड दिखाई देगा अथवा यह रामन रेखा की स्थिति दर्शाता है।
- (iii)  $\Delta \bar{\nu}$ , कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम में कम्पन बैंड की तरंग-संख्या के संगत अथवा घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम में रेखाओं के विशिष्ट समुच्चय के बीच अंतराल के संगत होता है।



उत्तेजित अवस्था की अपेक्षा मूल अवस्था में अधिक अणु होते हैं तथा मूल अवस्था के अणुओं से स्टोक्स रेखाएँ प्राप्त होती हैं जबकि उत्तेजित अवस्था के अणुओं से प्रतिस्टोक्स रेखाएँ होती हैं। इसलिए प्रतिस्टोक्स रेखाओं से स्टोक्स रेखाएँ अधिक तीव्र होती हैं, (चित्र 6.3 (ख))।

रामन स्पेक्ट्रम, तरंग-संख्या और प्रकीर्ण विकिरण की तीव्रता का आलेख होता है।  $\bar{\nu}$  का संगत बैंड, रैले रेखाएँ बताता है।  $\bar{\nu}$  के बाईं ओर के बैंड, स्टोक्स रेखाएँ होती हैं क्योंकि उनके लिए  $(\bar{\nu}' - \bar{\nu})$  का मान ऋणात्मक होता है।  $\bar{\nu}$  के दाईं ओर के बैंडों का  $(\bar{\nu}' - \bar{\nu})$  मान धनात्मक होता है और वे प्रतिस्टोक्स रेखाएँ होती हैं। रेखाओं की तीव्रता, विभिन्न ऊर्जा स्तरों की समष्टि पर निर्भर करती है, (चित्र 6.3 (ख))। रेखाओं की आपेक्षिक ऊँचाई उनकी आपेक्षिक तीव्रताओं को दर्शाती है।

रामन स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के प्रायोगिक विवरण की चर्चा इस पाठ्यक्रम की इकाई 9 में की जाएगी।

सामान्यतया रामन प्रकीर्णन की तीव्रता बहुत कम होती है। आपतित विकिरण का केवल  $10^{-5}$  भाग रैले प्रकीर्णित होता है और रामन प्रकीर्णित विकिरण की कुल मात्रा, रैले प्रकीर्णित विकिरण का केवल लगभग  $10^{-2}$  होता है। साधारणतया केवल स्टोक्स उत्सर्जन को देखा जाता है क्योंकि कम्पनिक ऊर्जा स्थानांतरण के लिए प्रतिस्टोक्स उत्सर्जन इतना दुर्बल होता है कि उसे पहचाना नहीं जा सकता है।

उपर्युक्त चर्चा से आप समझ सकते हैं कि रामन स्पेक्ट्रमिकी का आदर्श स्रोत अत्यंत तीव्र भी होना चाहिए और अत्यंत एकवर्णी भी। स्रोत के रूप में लेसर के विकास से रामन स्पेक्ट्रमिकी के उपयोग में बहुत सुविधा हो गई है।

साधारण रूप से यह पाया गया है कि रामन सूति ( $\Delta\bar{\nu}$ ) का परास  $3-3000 \text{ cm}^{-1}$  होता है। इसलिए रामन सूति को सुदूर अवरक्त क्षेत्र से लेकर अवरक्त क्षेत्र तक में देखा जा सकता है। किन्तु रामन स्पेक्ट्रमिकी को एक प्रकार की अवरक्त अथवा सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रमिकी नहीं मान लेना चाहिए। स्मरणीय है कि  $2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$  की 'रामन आवृत्ति' अवरक्त क्षेत्र में नहीं मापी जाती है किन्तु वह  $\Delta\bar{\nu}$  लेसर द्वारा उत्तेजन के लिए  $540.8 \text{ nm}$  तरंग-दैर्घ्य पर उत्सर्जन के संगत होती है। अब आप निम्नलिखित उदाहरण का अध्ययन कीजिए।

### उदाहरण 1

$435.8 \text{ nm Hg}$  आपतित विकिरण के उपयोग से प्राप्त  $\text{C}_2\text{H}_2 (\text{g})$  के प्रेक्षित रामन स्पेक्ट्रम में  $511.0 \text{ nm}$  पर एक बैंड प्राप्त होता है। कम्पन बैंड की तरंग संख्या ( $\Delta\bar{\nu}$ ) निर्धारित कीजिए।

(i) क्योंकि  $\lambda' > \lambda$ , अतः प्रेक्षित बैंड एक स्टोक्स रेखा है। स्टोक्स रेखाओं के लिए समीकरण 6.4 का उपयोग करने से,

$$-\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}' - \bar{\nu}$$

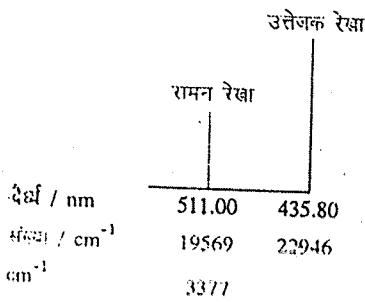
अथवा 
$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu} - \bar{\nu}'$$

$$= \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}$$

$$= \left( \frac{1}{435.8 \times 10^{-9}} - \frac{1}{511.0 \times 10^{-9}} \right) \text{m}^{-1}$$

$$= 3.377 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$$

$$= 3377 \text{ cm}^{-1}$$



	रामन रेखा	उत्तेजक रेखा
तरंग-दैर्घ्य	511.00	435.80
तरंग-संख्या	19569	22946
$\Delta\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	3377	

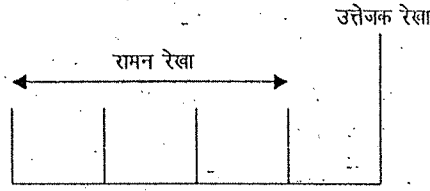
### उदाहरण 2

$435.80 \text{ nm Hg}$  उत्तेजन ऊर्जा के उपयोग से  $\text{CF}_4 (\text{g})$  का रामन स्पेक्ट्रम प्राप्त किया गया। चार मूल कम्पनों के संगत चार बैंड  $444.25 \text{ nm}$ ,  $448.16 \text{ nm}$ ,  $453.80 \text{ nm}$  और  $461.44 \text{ nm}$  पर दृष्टिगोचर हुए। इन मूल कम्पनों की तरंग संख्याएँ ( $\Delta\bar{\nu}$ ) निर्धारित कीजिए।

क्योंकि इन चारों रेखाओं के लिए  $\lambda' > \lambda$ , अतः ये स्टोक्स रेखाएँ हैं। स्टोक्स रेखाओं के लिए समीकरण 6.4 अनुप्रयुक्त करने पर,

$$\bar{\nu}' - \bar{\nu} = -\Delta\bar{\nu}$$

हम निम्न प्रकार इन कम्पनों की तरंग संख्याएँ परिकलित कर सकते हैं।



तरंग-दैर्घ्य / nm	461.64	453.80	448.16	444.25	435.80
तरंग संख्या / cm <sup>-1</sup>	21662	22036	22313	22510	22946
$\Delta \nu$ / cm <sup>-1</sup>	1284	910	633	436	

आगामी तीन भागों में अणुओं के घूर्णों, कम्पनिक और कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रमों की विस्तृत चर्चा की जाएगी। अपितु अगला भाग आरंभ करने से पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 1

क्या किसी अणु के सभी घूर्णनी और कम्पनिक संक्रमण रामन सक्रिय होंगे ?

.....

.....

.....

### 6.3 घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम

इस पाठ्यक्रम की इकाई 3 में शुद्ध घूर्णन स्पेक्ट्रमों की चर्चा करते हुए अणुओं को, रैखिक, गोलीय शीर्ष, समाहित शीर्ष और असमाहित शीर्ष जैसे वर्गों में विभाजित किया गया था। इन वर्गों के अणुओं के लिए भिन्न घूर्णन स्तरों की ऊर्जाओं के परिकलन के लिए और साथ ही एक स्तर से दूसरे स्तर में संक्रमण के लिए आवश्यक ऊर्जा के परिकलन के लिए गणितीय व्यंजकों का उल्लेख भी किया गया था। घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों की चर्चा के लिए हम इसी वर्गीकरण का अनुसरण करेंगे।

#### रैखिक अणु

जैसाकि इस पाठ्यक्रम की इकाई 3 में व्युत्पत्ति की गई है किसी रैखिक अणु के लिए घूर्णन ऊर्जा स्तर समीकरण 6.5 द्वारा व्यक्त किए जाते हैं:

$$E_J = BJ(J+1) \text{ cm}^{-1} \quad \dots(6.5)$$

जिसमें  $J = 0, 1, 2$  आदि हैं,  $B$  अणु का घूर्णन स्थिरांक है और  $E_J$  घूर्णन ऊर्जा है जिसे तरंग-संख्या में व्यक्त किया जाता है।

समीकरण 6.5 में हमने उच्च घात के पदों को छोड़ दिया है क्योंकि रामन स्पेक्ट्रम में प्रायः इतनी अधिक यथार्थता प्राप्त नहीं होती है। घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम के वर्ण नियम इस प्रकार हैं :

$$\Delta \nu = 0 \text{ और}$$

$$\Delta J = 0, \pm 2 \text{ (एक ही ऊर्जा-स्तर में)}$$

स्मरणीय है कि सूक्ष्म-तरंग स्पेक्ट्रमों के लिए वर्ण नियम  $\Delta J = \pm 1$  है। किन्तु घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों के लिए वर्ण नियम  $\Delta J = 0, \pm 2$  है।

हम जानते हैं कि रामन स्पेक्ट्रम में घूर्णनी परिवर्तन, अणु की ध्रुवणीयता पर निर्भर करता है और ध्रुवणीयता का संबंध दो दिध्रुव संक्रमणों से होता है— एक आने वाले फोटॉन के लिए और दूसरा निर्गमि फोटॉन के लिए। इसलिए दो क्वांटम घूर्णी अंश होंगे जिन्हें निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है:

$$\Delta J = \pm 2$$

केवल रैले प्रकीर्णन के रूप में प्रकट होता है।

यदि  $\Delta J = +2$  हो तो संक्रमण  $J \rightarrow J + 2$  के लिए हम इस प्रकार लिख सकते हैं:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{घूर्णन}} &= B[(J+2)(J+3) - J(J+1)] \text{ cm}^{-1} \\ &= B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad \dots(6.6)$$

जबकि  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$  जो निम्न अवस्था में घूर्णन क्वांटम संख्या है।

$\Delta E_{\text{घूर्णन}}$ , संक्रमण के दौरान  $\text{cm}^{-1}$  में घूर्णन ऊर्जा परिवर्तन को व्यक्त करता है। हम  $\Delta E_{\text{घूर्णन}}$  के स्थान पर  $\Delta \bar{\nu}_{\text{घूर्णन}}$  का उपयोग करेंगे और समीकरण को इस प्रकार लिखेंगे:

$$\Delta \bar{\nu}_{\text{घूर्णन}} = B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad \dots(6.7)$$

घूर्णन स्पेक्ट्रमों के लिए समीकरण 6.4 को निम्न प्रकार लिख सकते हैं:

$$\bar{\nu}' - \bar{\nu} = \pm \Delta \bar{\nu}_{\text{घूर्णन}} \quad \dots(6.8)$$

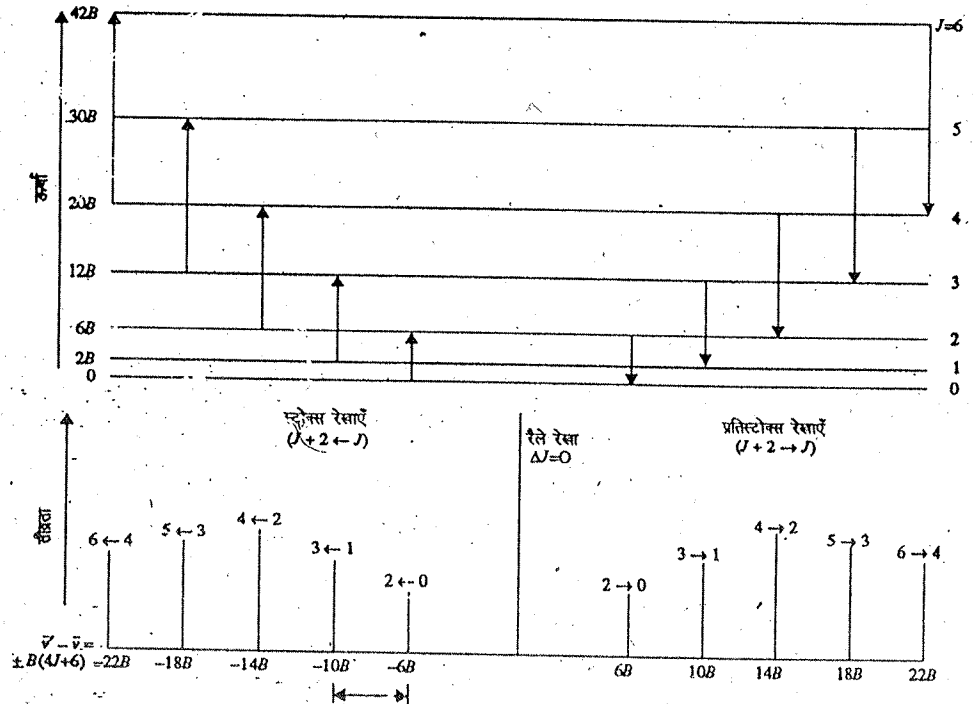
$\Delta \bar{\nu}_{\text{घूर्णन}}$  घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों के लिए रामन सूति अथवा घूर्णी रामन सूति है।

समीकरण 6.7 का उपयोग करते हुए हम इस प्रकार लिख सकते हैं,

$$\bar{\nu}' - \bar{\nu} = \pm B(4J+6) \text{ cm}^{-1} \quad \dots(6.9)$$

हम जानते हैं कि  $+\Delta \bar{\nu}_{\text{घूर्णन}}$  प्रतिस्टोक्स रेखाओं को व्यक्त करता है जबकि  $-\Delta \bar{\nu}_{\text{घूर्णन}}$  स्टोक्स रेखाओं को व्यक्त करता है। द्वि-परमाणुक अणु का व्यवस्थात्मक रामन घूर्णी स्पेक्ट्रम चित्र 6.4 में दिया गया है। प्रत्येक संक्रमण को संक्रमणों के अनुसार चिह्नित किया जाता है। रेखाओं की आपेक्षिक ऊंचाइयाँ उनकी आपेक्षिक तीव्रताओं को बतलाती हैं जो स्वयं विभिन्न ऊर्जा स्तरों की समष्टि पर निर्भर करती हैं।

क्योंकि  $\Delta \bar{\nu}_{\text{घूर्णन}} = B(4J+6)$  है, अतः  $J = 0, 1, 2, 3$  आदि विभिन्न मानों को प्रतिस्थापित करने पर क्रमशः स्टोक्स और प्रतिस्टोक्स रेखाओं के लिए उत्तेजन विकिरण ( $\bar{\nu}$ ) से  $6B, 10B, 14B, 18B$  आदि कम अथवा अधिक पर संगत रेखाएँ प्राप्त होती हैं जैसाकि चित्र 6.4 में दिखाया गया है। इस प्रकार रेखाओं के बीच  $4B$  का अंतराल होता है।



चित्र 6.4 : द्वि-परमाणुक अणु के शुद्ध घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम का व्यवस्थात्मक चित्र।

स्पेक्ट्रम में रेखाओं का प्रणाली का चिन्हित करने का एक साधारण नियम है जिसके अनुसार यदि  $\Delta J = +2, +1, 0, -1, -2$  हो तो आवृत्तियों के संगत समूह को स्पेक्ट्रम की क्रमशः  $S, R, Q, P$  और  $O$  शाखाएँ कहते हैं। इस प्रकार उपर्युक्त उदाहरण में यदि  $\Delta J = +2$  हो तो स्पेक्ट्रम की  $S$  शाखा दिखाई देगी। साथ ही जब  $J = 0$  को समीकरण 6.9 में प्रतिस्थापित किया जाता है तो उत्तेजक रेखा से पहली रेखा  $6B$  के अंतर पर होती है। यदि घूर्णन स्थिरांक  $B$  का मान ज्ञात हो तो अणु के जड़त्व-आघूर्ण का मान निकाल सकते हैं क्योंकि

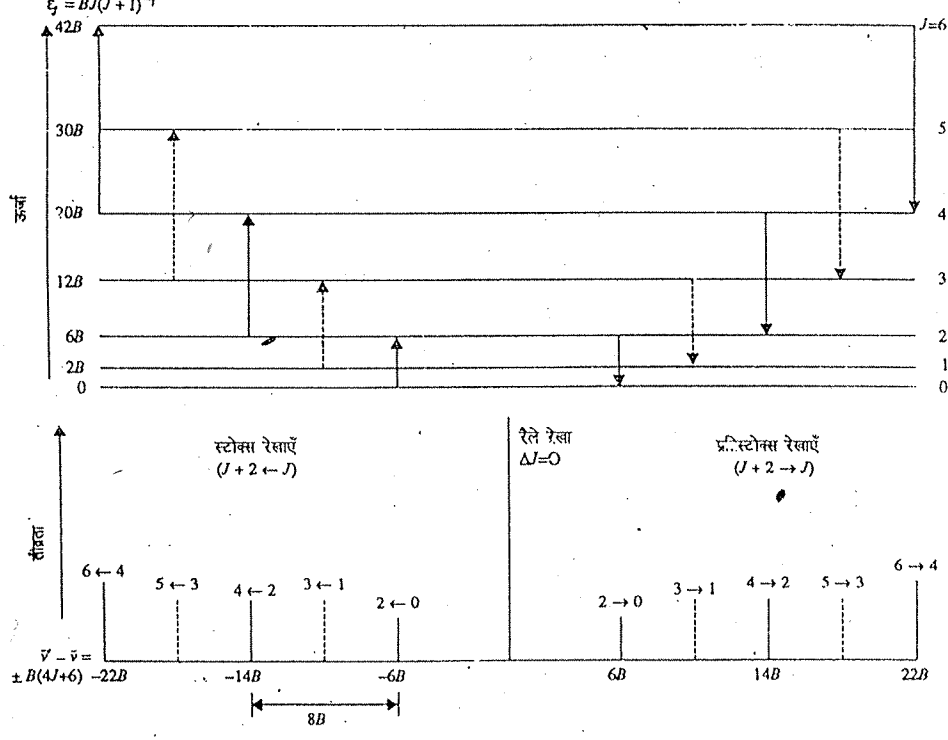
$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$$

$H_2, O_2, HCN, CO_2, C_3O_2$  आदि अणुओं के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम से उनकी आण्विक संरचना के बारे में उपयोगी सूचना प्राप्त होती है। यह सूचना समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं के लिए विशेष उपयोगी होती है जिनसे अवरक्त अथवा सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रम प्राप्त नहीं होते हैं। जिन रेखिक अणुओं में तीन से अधिक परमाणु होते हैं उनके लिए घूर्णी सूक्ष्म संरचना वाला रामन स्पेक्ट्रम प्राप्त नहीं होता है।

उल्लेखनीय है कि यदि अणु में एक सममिति केन्द्र हो (जैसाकि  $H_2, N_2, O_2, CO_2$  में होता है) तो नाभिकीय प्रचक्रण का प्रभाव रामन और अवरक्त स्पेक्ट्रमों पर पड़ता है। नाभिकीय प्रचक्रण प्रभाव द्वारा तीव्रता पैटर्न की व्याख्या की जा सकती है। इस पहलू की सैद्धांतिक पृष्ठभूमि पर चर्चा न करके हम केवल कुछ उदाहरण लेंगे। एक महत्वपूर्ण निष्कर्ष यह है कि आण्विक संरचना के बारे में आंकड़े प्राप्त करने में घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों के तीव्रता पैटर्न की महत्वपूर्ण भूमिका होती है।

तीव्रता पैटर्न पर नाभिकीय प्रचक्रण प्रभाव को प्रदर्शित करने में आइए दो प्रकार के अणुओं पर विचार करें जिनमें एक का नाभिकीय प्रचक्रण शून्य है और दूसरे का नाभिकीय प्रचक्रण शून्येतर है।

(i)  $^{16}O$  परमाणु वाले  $O_2$  और  $^{12}C$  और  $^{16}O$  परमाणुओं (दोनों शून्य नाभिक प्रचक्रण) वाले  $CO_2$  जैसे अणुओं के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों में ( $^{16}O$  और  $^{12}C$  दोनों का नाभिकीय प्रचक्रण शून्य है) प्रत्येक एकांतर (alternate) घूर्णी स्तर अनुपस्थित रहता है।  $CO_2$  और  $O_2$  के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों में आप विशेष प्रकार का अंतर देख सकते हैं।  $CO_2$  में विषम  $J$  मान का प्रत्येक स्तर लुप्त रहता है जिस कारण  $J = 1, 3, 5, \dots$  स्तरों से प्राप्त संक्रमण पूर्णतया अनुपस्थित रहते हैं, (जिन्हें चित्र 6.5 में बिन्दुकित रेखाओं द्वारा दिखाया गया है) जबकि  $J$  के सम मानों की रेखाएँ दिखाई देती हैं।



चित्र 6.5:  $CO_2$  के शुद्ध घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों का व्यवस्थात्मक निरूपण। उल्लेखनीय है कि  $CO_2$  के लिए  $J$  की सभी विषम रेखाएँ अनुपस्थित हैं जैसाकि बिन्दुकित रेखाओं द्वारा दिखाया गया है। सभी अनुमत संक्रमण (जिनके सम  $J$  मान होते हैं) ठोस रेखाओं द्वारा दिखाए गए हैं।

इस प्रकार आसत रेखा पृथक्करण  $8B$  होता है (अर्थात्  $\Delta \nu = 8B$ ) जबकि प्रथम स्टोक्स रेखा और प्रथम प्रतिस्टोक्स रेखा के बीच  $12B$  का अंतर होता है। इसी प्रकार  $^{16}\text{O}_2$  के रामन स्पेक्ट्रम में विषम  $J$  मानों वाले ऊर्जा-स्तरो से संगत स्पेक्ट्रमी संक्रमण प्राप्त होते हैं जबकि सम  $J$  मानों वाले ऊर्जा स्तरों के संगत संक्रमण अनुपस्थित होते हैं। आसत रेखा पृथक्करण  $8B$  होता है जबकि प्रथम स्टोक्स रेखा और प्रथम प्रतिस्टोक्स रेखा के बीच का अंतर  $20B$  होता है।

आइए अब निम्नलिखित प्रश्न को हल करें।

### उदाहरण 3

$\text{CO}_2(\text{g})$  के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम में  $S$  शाखा में  $3.16 \text{ cm}^{-1}$  की दूरी वाले अवशोषण शिखरों की श्रेणी प्राप्त होती है।  $\text{CO}_2$  अणु के लिए घूर्णन स्थिरांक ( $B$ ) का मान ज्ञात कीजिए।

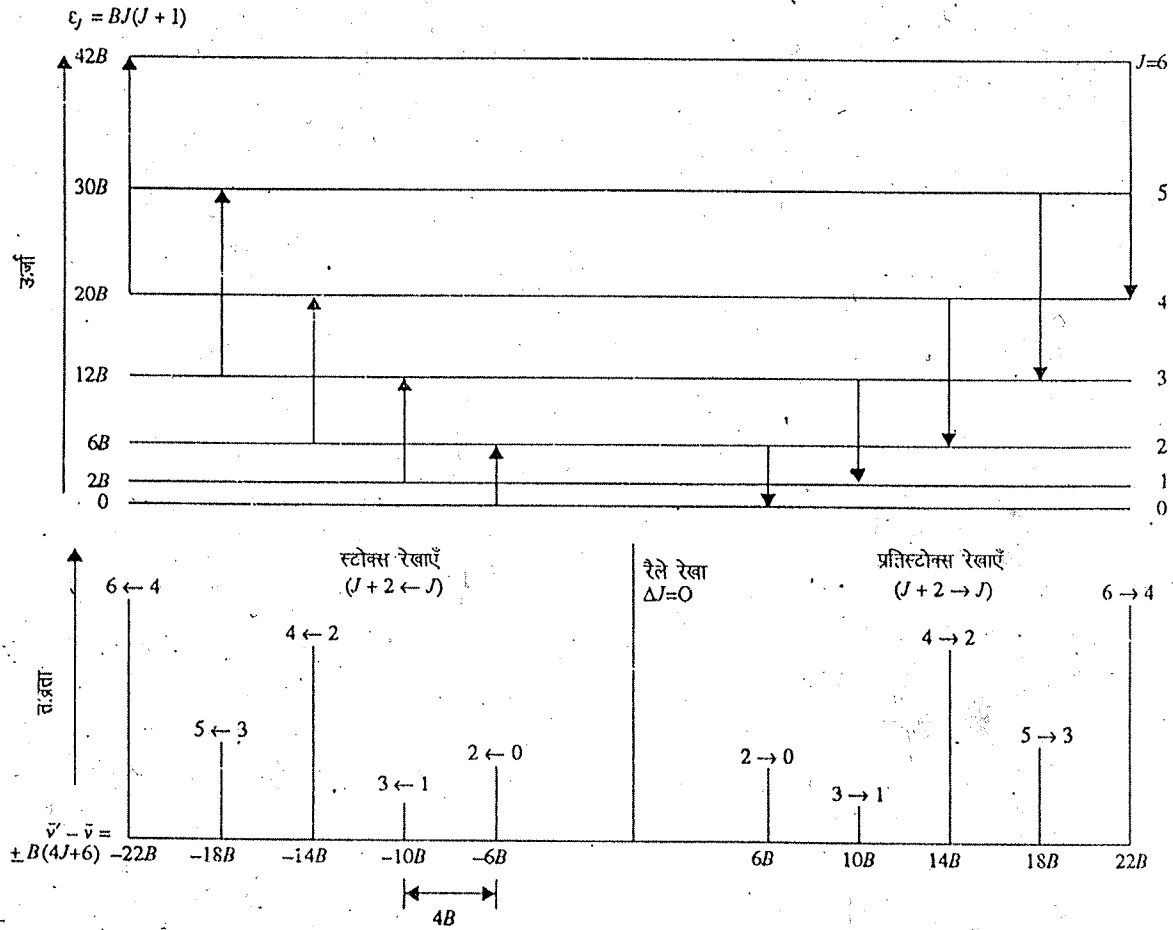
$\text{CO}_2$  अणु के लिए,  $\Delta \nu_{\text{घूर्णन}} = 8B$

$$B = \frac{3.16}{8} \text{ cm}^{-1}$$

$$= 0.395 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 39.5 \text{ m}^{-1}$$

ii)  $\text{H}_2$ ,  $^{14}\text{N}_2$  आदि अणुओं के मामले में (जिनके शून्येतर नाभिकीय प्रचक्रण होते हैं) प्रत्येक एकांतर रेखा की तीव्रता कम होती जाती है। इस प्रकार  $^{14}\text{N}_2$  के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम में क्रमिक रेखाओं के बीच सम  $J$  मानों और विषम  $J$  मानों की रेखाओं में 2.1 का तीव्रता अनुपात दिखाई देता है (चित्र 6.6)। दूसरे शब्दों में  $J$  के विषम मानों की रेखाओं की अपेक्षा सम मानों की रेखाओं की अधिक तीव्रता होती है।  $^1\text{H}_2$  के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम में क्रमिक रेखाओं के बीच 3:1 का तीव्रता अनुपात प्रेक्षित होता है।



चित्र 6.6:  $^{14}\text{N}_2$  के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम।

आणविक प्राचलों को प्राप्त करने के लिए  $H_2$ ,  $N_2$  आदि के घूर्णी रामन स्पेक्ट्रमों का उपयोग करते समय इस बात का ध्यान रखना चाहिए कि  $\Delta \bar{\nu} = 4B$ ।

#### उदाहरण 4

हाइड्रोजन अणु के रामन स्पेक्ट्रम में  $S$  शाखा की रेखाओं के बीच की दूरी  $243.2 \text{ cm}^{-1}$  होती है। हाइड्रोजन की आबंध लंबाई परिकलित कीजिए।

$$\text{हाइड्रोजन परमाणु का द्रव्यमान} = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{हाइड्रोजन अणु के लिए रेखाओं के बीच अंतर } (\Delta \bar{\nu}) = 4B$$

$$4B = 243.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 2.432 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$$

$$B = 6.008 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 Bc} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8 \times (3.143)^2 \times 6.008 \times 10^3 \times 2.998 \times 10^8} \text{ kg m}^2$$

$$= 4.655 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2$$

$$\mu = \frac{m_H \cdot m_H}{m_H + m_H} = \frac{m_H}{2}$$

$$= 8.365 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

$$r = \left( \frac{I}{\mu} \right)^{1/2} = \left( \frac{4.655 \times 10^{-48}}{8.365 \times 10^{-28}} \right)^{1/2} \text{ m} = 7.46 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$= 74.6 \text{ pm}$$

$CH_4$  और  $SF_6$  जैसे गोलीय शीर्ष वाले अणुओं के किसी भी अक्ष पर घूर्णन से उन अणुओं की ध्रुवणीयता में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए गोलीय शीर्ष वाले अणु, घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित नहीं करते हैं। सममित शीर्ष वाले अणुओं और असममित शीर्ष वाले अणुओं के स्पेक्ट्रमों की जटिलता के कारण हम उनकी चर्चा नहीं करेंगे।

आगामी भाग में अणुओं के कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रमों की चर्चा की जाएगी। आगामी भाग को आरंभ करने से पहले आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

#### बोध प्रश्न 2

$CO_2(g)$  के लिए  $I$  और कार्बन-ऑक्सीजन आबंध दूरी ( $r_{C-O}$ ) परिकलित कीजिए। दिया है कि  $B = 39.5 \text{ m}^{-1}$ ।

संकेत :  $I = 2 \times \text{ऑक्सीजन परमाणु का द्रव्यमान} \times (r_{C-O})^2$

$$\text{ऑक्सीजन परमाणु का द्रव्यमान} = \frac{0.016}{6.023 \times 10^{23}} \text{ kg}$$

## 6.4 कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम

हमने पढ़ा कि रामन आवृत्तियाँ उस ऊर्जा-क्षेत्र में प्राप्त होती हैं जो अणुओं के कम्पनिक ऊर्जा स्तरों में परिवर्तन भी कर सकता है। इस प्रकार अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम, दोनों से अणु के कम्पनिक परिवर्तनों के बारे में सूचना प्राप्त हो सकती है क्योंकि इन दो उदाहरणों में स्पेक्ट्रमों का उद्गम भिन्न रूप से होता है, अतः रामन स्पेक्ट्रमों के द्वारा उन अणुओं के बारे में सूचना प्राप्त हो सकती है जिनसे अवरक्त स्पेक्ट्रम में सूचना प्राप्त नहीं होती है।

प्रत्येक कम्पनिक परिवर्तन के साथ घूर्णनी परिवर्तन भी होगा। इसलिए कम्पनिक स्पेक्ट्रम वास्तव में कम्पन-घूर्णन स्पेक्ट्रम होते हैं। किन्तु घूर्णनी परिवर्तन केवल गैसीय अवस्था में दिखाई देते हैं जबकि अणु एक दूसरे से दूर होते हैं और उनमें घूर्णन की पूर्ण स्वतंत्रता होती है। इस प्रकार केवल उच्च विभेदन में गैसीय अवस्था में अणुओं से घूर्णनी सूक्ष्म संरचना के साथ रामन स्पेक्ट्रम प्राप्त होते हैं। इस भाग में केवल कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम की चर्चा की जाएगी।

जैसाकि कम्पनिक स्पेक्ट्रम संबंधी इकाई 4 में चर्चा की गई है कम्पनिक ऊर्जा को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है:

$$\epsilon_{\text{कम्पनिक}} = (v + 1/2) \bar{\nu}_{\text{osc}} - (v + 1/2)^2 \bar{\nu}_{\text{osc}} X \text{ cm}^{-1}; (v=0, 1, 2, \dots) \quad \dots(6.10)$$

जिसमें  $v$  अणु के कम्पनों से संबंधित क्वांटम संख्या है और  $\bar{\nu}_{\text{osc}}$  तरंग संख्या में आवर्ती आवृत्ति है जो  $\bar{\nu}_{\text{osc}}/c$  के बराबर होती है।  $\bar{\nu}_{\text{osc}}$  के अभिप्राय को समझने के लिए इकाई 4 के समीकरण 4.28 को देखें। साथ ही  $X$  अप्रसंवादिता स्थिरांक है।

किसी कम्पनिक संक्रमण के लिए वरण नियम इस प्रकार होता है।

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

यदि हम केवल मूल कम्पन तक सीमित रहें जिसमें  $\Delta v = +1$ , तो संक्रमण  $v=0$  से  $v=+1$  में होता है। दूसरे संक्रमणों की तीव्रताएँ बहुत कम होंगी, अतः उन्हें छोड़ा जा सकता है।

कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम के लिए समीकरणों 6.4 और 6.8 के समान ही समीकरण लिखा जा सकता है।

$$\bar{\nu}' - \bar{\nu} = \pm \Delta \bar{\nu}_{\text{कम्पनिक}} \quad \dots(6.11)$$

जिसमें  $\Delta \bar{\nu}_{\text{कम्पनिक}}$  कम्पनिक रामन सूति है।

समीकरण 6.11 में केवल मूल बैंड को लिया गया है और सरलता के लिए अधिस्वरकों को छोड़ दिया गया है।

समीकरण 6.11 से हम देख सकते हैं कि रामन सक्रिय कम्पनिक आवृत्तियाँ, केन्द्रीय उत्तेजन रेखा जिसकी आवृत्ति  $\bar{\nu}$  होती है, के दोनों ओर स्टोक्स और प्रतिस्टोक्स रेखाओं के रूप में प्राप्त होती हैं। पहले की भांति प्रतिस्टोक्स रेखाओं की अपेक्षा स्टोक्स रेखाएँ अधिक तीव्र होती हैं।

### उदाहरण 5

यदि  $435.8 \text{ nm}$  ( $22946 \text{ cm}^{-1}$ ) Hg विकिरण का उपयोग किया जाए तो  $2960 \text{ cm}^{-1}$  पर ऐल्केन के C-H तनन के लिए रामन कम्पन रेखाओं की स्थिति की प्रागुक्ति कीजिए।

स्टोक्स रेखा: समीकरण 6.11 से,

$$\bar{\nu}' = (22946 - 2960) \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}' = 19986 \text{ cm}^{-1}$$

प्रतिस्टोक्स रेखा: समीकरण 6.11 से,

$$\bar{\nu}' = (22946 + 2960) \text{ cm}^{-1}$$

सममिति केन्द्र वाले अणुओं के लिए सामान्यीकृत नियम है जिसे परस्पर अपवर्जन नियम कहते हैं। यह नियम इन अणुओं के अभिनिर्धारण में बहुत उपयोगी होता है। इसकी चर्चा अगले उपभाग में की गई है।

### परस्पर अपवर्जन सिद्धांत (Mutual Exclusion Principle)

इस सिद्धांत के अनुसार जिस अणु में सममिति केन्द्र होता है उसमें कोई भी ऐसी कम्पनिक विधा नहीं होगी जो रामन सक्रिय भी हो और अवरक्त-सक्रिय भी। परस्पर अपवर्जन सिद्धांत को सही ढंग से इस प्रकार कहा जा सकता है:

सममिति केन्द्र वाले किसी अणु में कोई भी सामान्य कम्पन या तो अवरक्त स्पेक्ट्रम में अथवा रामन स्पेक्ट्रम में (अथवा दोनों में से किसी में भी नहीं) सक्रिय होता है किन्तु दोनों में सक्रिय नहीं होता है।

दोनों में से किसी में भी नहीं का अर्थ है कि कुछ सामान्य कम्पन रामन और अवरक्त दोनों क्षेत्रों में अक्रिय होते हैं। उदाहरण के लिए एथिलीन, जिसमें सममिति केन्द्र होता है, में बारह कम्पनिक विधाएँ होती हैं। इनमें छः रामन सक्रिय होती हैं, पाँच अवरक्त सक्रिय होती हैं और बारहवीं विधा न तो अवरक्त सक्रिय होती है और न रामन सक्रिय। सममिति केन्द्र वाले अणुओं की ऐसी कम्पनिक विधाएँ जो अवरक्त स्पेक्ट्रम और रामन स्पेक्ट्रम दोनों में पूर्णतया अक्रिय होती हैं, स्पेक्ट्रमतः नीरव (spectroscopically silent) मूल कम्पन कहलाती हैं। बेन्जीन में कुल तीस सामान्य विधाएँ होती हैं जिनमें बाइस या तो रामन सक्रिय होती हैं अथवा अवरक्त सक्रिय होती हैं। शेष आठ विधाएँ, रामन और अवरक्त दोनों में पूर्णतया अक्रिय होती हैं। परस्पर अपवर्जन सिद्धांत को सरल रूप में इस प्रकार कहा जा सकता है :

"यदि किसी अणु में सममिति केन्द्र हो तो कोई भी विधा अवरक्त-सक्रिय और रामन-सक्रिय दोनों नहीं हो सकती है।"

उपर्युक्त सिद्धांत के उपकथन के रूप में हम कह सकते हैं कि यदि अणु की किसी कम्पनिक विधा से अवरक्त स्पेक्ट्रम और रामन स्पेक्ट्रम दोनों में एक ही आवृत्ति पर रेखाएँ प्राप्त हो तो अणु में सममिति केन्द्र नहीं होता है। इस इकाई के परिशिष्ट में इस सिद्धांत की चर्चा समूह सिद्धांत के प्रसंग में की जाएगी।

आइए दो त्रिपरमाणुक अणुओं,  $\text{CO}_2$  और  $\text{SO}_2$  के स्पेक्ट्रमों की जाँखा करने में इस नियम के अनुप्रयोग पर विचार करें।  $\text{CO}_2$  के अवरक्त स्पेक्ट्रम में  $2349$  और  $667 \text{ cm}^{-1}$  पर पाए जाने वाले दो शिखर इस अणु के रामन स्पेक्ट्रम में अनुपस्थिति रहते हैं। सममित तनन के कारण हम इस अणु के लिए  $1340 \text{ cm}^{-1}$  पर एकल रामन शिखर की अपेक्षा कर सकते हैं। वास्तव में  $1388 \text{ cm}^{-1}$  और  $1286 \text{ cm}^{-1}$  पर समान तीव्रता के दो शिखर प्राप्त होते हैं जो  $\nu_1$  (सममित तनन आवृत्ति) और  $2\nu_2$  (बंकन आवृत्ति का दोगुना) के बीच फर्मी अनुनाद के कारण होते हैं जैसाकि पिछली इकाई के भाग 5.3 में स्पष्ट किया गया है। फर्मी अनुनाद बैंडों पर परस्पर अपवर्जन सिद्धांत लागू नहीं होता है क्योंकि वह केवल मूल विधाओं के लिए अनुप्रयुक्त होता है। इस प्रकार यह ध्यान देने की बात है कि  $\text{CO}_2$  की मूल विधाएँ जो अवरक्त सक्रिय होती हैं, वे रामन अक्रिय होती हैं।

अतः यह निष्कर्ष निकलता है कि  $\text{CO}_2$  अणु में, परस्पर अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार एक सममिति केन्द्र होना चाहिए। यह इस तथ्य के अनुरूप है कि  $\text{CO}_2$  सममित संरचना वाला एक रैखिक अणु है और उसका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है।

$\text{SO}_2$  में रामन स्पेक्ट्रम और अवरक्त स्पेक्ट्रम दोनों में  $519, 1151$  और  $1361 \text{ cm}^{-1}$  पर तीन शिखर प्राप्त होते हैं। इन प्रेक्षणों से संकेत मिलता है कि  $\text{SO}_2$  अणु में कोई सममिति केन्द्र नहीं होता है। इस तथ्य का उपयोग हम भाग 6.7 में  $\text{SO}_2$  की संरचना की चर्चा में करेंगे।

यह भी देखा गया है कि सममित कम्पनों से तीव्र रामन रेखाएँ प्राप्त होती हैं किन्तु प्रतिसममित कम्पन, स्पेक्ट्रम में दुर्बल रेखाओं को उत्पन्न करते हैं। जिन आवृत्तियों पर ये कम्पन प्राप्त होंगे उन्हें क्वांटम-यांत्रिकी की मदद से परिकलित किया जा सकता है परन्तु इसकी चर्चा इस पाठ्यक्रम में नहीं की जाएगी।

भाग 6.5 का अध्ययन करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्नों का उत्तर दीजिए।



## बोध प्रश्न 3

$C_2H_2$  में दो अवरक्त बैंड और तीन रामन बैंड होते हैं। इनमें से कोई भी एकसमान तरंग संख्या पर प्राप्त नहीं होता है। इसके अतिरिक्त एक अवरक्त बैंड, सरल  $PR$  संरचना प्रदर्शित करता है।  $C_2H_2$  की संरचना पर टिप्पणी कीजिए।

## बोध प्रश्न 4

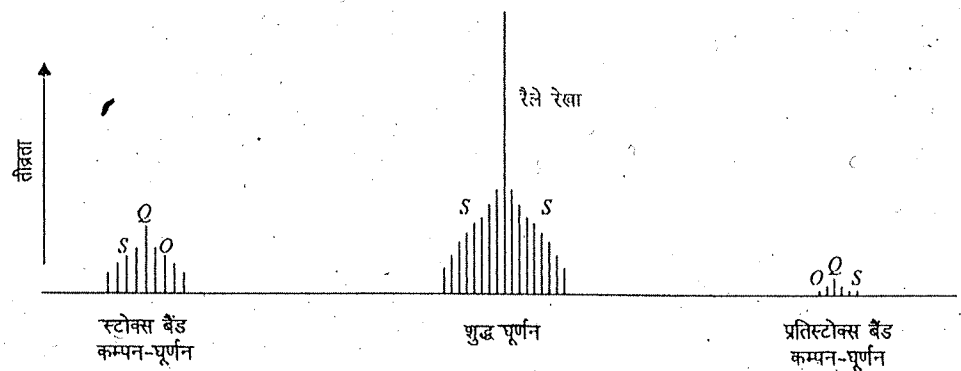
यदि  $N_2O$  की संरचना  $N-O-N$  न होकर  $N-N-O$  हो तो उसके अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों से किस प्रकार का पैटर्न प्राप्त होगा। अपने उत्तर की पुष्टि भाग 6.7 में वर्णित एक केस अध्ययन से कीजिए।

## 6.5 कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रम

अपेक्षाकृत ऐसे बहुत कम अणुओं का अध्ययन किया गया है जिनके लिए कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम, घूर्णनी सूक्ष्म संरचना प्रदर्शित करते हैं। किसी सरलतम द्वि-परमाणुक अणु के लिए कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रमों के वरण नियम इस प्रकार होते हैं:

$$\Delta J = 0, \pm 2 \text{ और } \Delta v = \pm 1$$

जिन संक्रमणों के लिए  $\Delta J = -2$  होता है उनसे  $O$ -शाखा प्राप्त होती है और जिनके लिए  $\Delta J = 0$  होता है उनसे  $Q$ -शाखा प्राप्त होती है और अंततः यदि  $\Delta J = +2$  हो तो  $S$ -शाखा प्राप्त होती है। चित्र 6.7 में, एक द्वि-परमाणुक गैस का कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित किया गया है। रामन स्पेक्ट्रमों में प्रबल  $Q$ -शाखा की उपस्थिति ध्यान देने योग्य है। रामन स्पेक्ट्रम की  $O$  और  $S$  शाखाओं में प्राप्त रेखाओं के विश्लेषण से  $B$ -अडत्व-आघूर्ण और आबंध लंबाई ज्ञात किए जा सकते हैं।



चित्र 6.7 : द्वि-परमाणुक गैस के कम्पन-घूर्णन रामन स्पेक्ट्रम का व्यवस्थात्मक चित्र।

## 6.6 ध्रुवित रामन स्पेक्ट्रम

ध्रुवित रामन स्पेक्ट्रमों की व्याख्या करने से पहले हमें समतल ध्रुवित प्रकाश और विध्रुवण अनुपात जैसे शब्दों का अर्थ जान लेना चाहिए। 'परमाणु और अणु' पाठ्यक्रम की इकाई 6 के भाग 6.10 में आपने पढ़ा होगा कि

कम्पन करता है। ऐसे प्रकाश को समतल ध्रुवित प्रकाश (plane polarised light) कहते हैं। जब समतल ध्रुवित प्रकाश को दूसरे निकल प्रिज़्म में प्रविष्ट किया जाता है तो पारगत प्रकाश की तीव्रता इस बात पर निर्भर करती है कि दो प्रिज़्मों के ध्रुवण-अक्ष एक-दूसरे की ओर किस प्रकार अभिविन्यस्त हैं। यदि दो प्रिज़्मों के ध्रुवण अक्ष एक-दूसरे के समांतर हों तो पारगत प्रकाश की तीव्रता अधिकतम होती है। जब दो अक्ष एक-दूसरे पर लंब होते हैं तो दूसरे निकल प्रिज़्म में से कोई प्रकाश पारगत नहीं होता है। यदि दूसरे निकल प्रिज़्म पर पड़ने वाला आपतित प्रकाश केवल आंशिक रूप से ध्रुवित हो तो ध्रुवण तल पर लंब पारगत प्रकाश की तीव्रता ( $I_{\perp}$ ) न्यूनतम होती है किन्तु शून्य नहीं होती है। आंशिक रूप से ध्रुवित प्रकाश के मामले में अधिकतम ध्रुवण तल के लंब पारगत प्रकाश की तीव्रता ( $I_{\perp}$ ) के साथ अधिकतम ध्रुवण तल के समांतर पारगत प्रकाश की तीव्रता ( $I_{\parallel}$ ) के अनुपात को निर्धारित करना उपयोगी होता है। इस अनुपात को विध्रुवण अनुपात (depolarisation ratio) ( $\rho$ ) कहते हैं जिसे इस प्रकार व्यक्त किया जाता है:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad \dots(6.12)$$

कोई रामन रेखा ध्रुवित है अथवा नहीं - इसे निर्धारित करने में विध्रुवण अनुपात अत्यंत उपयोगी होता है। यदि  $\rho$  का मान 0 और 6/7 के बीच हो तो रामन रेखा को ध्रुवित कहते हैं। यदि  $\rho$  का मान 6/7 से अधिक हो तो रामन रेखा को विध्रुवित कहते हैं।

$\rho$  के प्रायोगिक मानों से ध्रुवित रामन रेखाओं की संख्या प्राप्त हो सकती है जिससे प्रयोगात्मकतः प्रेक्षित आवृत्तियों की कम्पनिक विधाओं के निर्धारण में सहायता मिलती है। साधारण तौर पर यह कहा जा सकता है कि सममित कम्पन से ध्रुवित (अथवा अंशतः ध्रुवित) रामन रेखा प्राप्त होती है जबकि प्रतिसममित कम्पन से विध्रुवित रेखा प्राप्त होती है। ध्रुवित रामन रेखाओं के उपयोग के बारे में भाग 6.7 में बताया जाएगा।

## बोध प्रश्न 5

$\text{CHCl}_3$  के ध्रुवित रामन स्पेक्ट्रम से तीन बैंडों के लिए निम्नलिखित आंकड़े प्राप्त होते हैं:

क्रमिक	रामन बैंड/ $\text{cm}^{-1}$	$I_{\perp}$	$I_{\parallel}$
i)	357	5.8	79.2
ii)	660	1.3	83.2
iii)	760	4.7	6.0

ध्रुवित बैंडों का अभिनिर्धारण कीजिए।

## 6.7 अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोग

अणुओं के रामन और अवरक्त स्पेक्ट्रमों से उपयोगी संरचनात्मक सूचना प्राप्त हो सकती है। अपितु हमें यह समझ लेना चाहिए कि रामन और अवरक्त स्पेक्ट्रम कई प्रकार से एक-दूसरे के पूरक होते हैं जैसाकि सारणी 6.1 में दिखाया गया है।

सारणी 6.1 : रामन और अवरक्त स्पेक्ट्रमों के अभिलक्षण

रामन स्पेक्ट्रम	अवरक्त स्पेक्ट्रम
1. रामन स्पेक्ट्रम, अणुओं द्वारा प्रकाश के प्रकीर्णन से प्राप्त होता है।	1. अवरक्त स्पेक्ट्रम, अणुओं द्वारा विकिरण के अवशोषण से प्राप्त होता है।

2. यह अणु का परिवर्तनशाल ध्रुवणीयता पर निर्भर करता है।

3. समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु, घूर्णनतः और कम्पनतः सक्रिय होते हैं।

4. जल का विलायक के रूप में उपयोग किया जा सकता है।

2. यह अणु में दोलना द्विध्रुव आवृण पर निर्भर करता है।

3. समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु अक्रिय होते हैं।

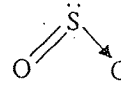
4. विलायक के रूप में जल का उपयोग संभव नहीं है क्योंकि वह अवरक्त विकिरणों के लिए अपारदर्शी होता है।

परिशिष्ट में  $C_{2v}$  समूह के विपरमाणुक अणुओं ( $H_2O$  अथवा  $SO_2$ ) की तीन कम्पनिक विधाओं की रामन सक्रियता की चर्चा की जाएगी।

सारणी 6.2 में सममित स्पीशीज़ को समूह सिद्धांत प्रतीकों के रूप में दिया गया है।

$SO_2$  अणु का उदाहरण लेकर अब हम दिखाएंगे कि अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों द्वारा अणु की संरचना कैसे निर्धारित की जाती है। हम यह भी स्पष्ट करेंगे कि स्पेक्ट्रमों में प्रेक्षित आवृत्तियों की कम्पनिक विधाओं को निर्धारित करने में ध्रुवित रामन स्पेक्ट्रमों का उपयोग कैसे किया जाता है।

भाग 6.4 में यह बताया गया था कि  $SO_2$  अवरक्त स्पेक्ट्रम और रामन स्पेक्ट्रम दोनों में 519, 1151 और  $1361\text{ cm}^{-1}$  पर तीन अवशोषण बैंड उत्पन्न करता है और इसमें सममित केन्द्र नहीं होता है। इसके अतिरिक्त कोई रैखिक बहुपरमाणुक अणु अनुमानतः  $P$  और  $R$  शाखाओं के साथ कुछ अवरक्त बैंड प्रदर्शित करता है जैसा कि द्वि-परमाणुक अणुओं द्वारा होता है (देखिए इकाई 4 का चित्र 4.11)। ये  $PR$  बैंड (अथवा परिखाएँ) उन कम्पनों के कारण प्राप्त होते हैं जिनके फलस्वरूप सममित के मुख्य अक्ष के समांतर द्विध्रुव परिवर्तन होता है।  $SO_2$  के अवरक्त स्पेक्ट्रम में कोई बैंड भी सरल  $PR$  संरचना प्रदर्शित नहीं करता है। इसलिए  $SO_2$  अणु रैखिक नहीं होता है। अतः उसका आकार बंकित (bent) होना चाहिए।



इसके अतिरिक्त 519 और  $1151\text{ cm}^{-1}$  पर पाए जाने वाले बैंड रामन ध्रुवित होते हैं जो बतलाता है कि ये बैंड, सममित कम्पनों के कारण प्राप्त होते हैं। यदि हम यह मान लें कि बंकन आवृत्तियों की अपेक्षा तनन आवृत्तियाँ अधिक मान वाली होती हैं तो यह निश्चित किया जा सकता है कि  $519\text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त बैंड सममित बंकन कम्पन के कारण तथा  $1151\text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त बैंड सममित तनन विधा के कारण उत्पन्न होता है।  $1361\text{ cm}^{-1}$  पर पाया जाने वाला बैंड रामन विध्रुवित होता है जो यह बतलाता है कि यह प्रतिसममित तनन विधा के कारण प्राप्त होता है। इस प्रकार हम कम्पन-विधाओं को  $SO_2$  की प्रेक्षित आवृत्तियों के साथ निर्धारित कर सकते हैं। साथ ही यह निष्कर्ष भी निकलता है कि इसका कोणीय आकार है।

कुछ अणुओं के अवरक्त और रामन सक्रिय कम्पनों की चर्चा सारणी 6.2 में की गई है।

कम्पन की प्रत्येक विधा की सममित स्पीशीज़ को क्रमिक चित्रों में व्यक्त किया गया है। इन सममित स्पीशीज़ के संप्रतीकों को समझने के लिए, आप इस इकाई के परिशिष्ट के अंत में दी गई  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{\infty v}$  और  $D_{\infty h}$  की संप्रतीक सारणियों की सहायता ले सकते हैं। समूह सिद्धांत प्रतीकों के आधार को समझे बिना भी परिशिष्ट में दी सामग्री के अनुसार आप उनका उपयोग कर सकते हैं। यदि आप परिशिष्ट में दी गई सामग्री को न भी समझ पाएँ तो निराश न हों क्योंकि परिशिष्ट को छोड़कर मुख्य पाठयांश को आप फिर भी समझ सकते हैं।

अणु (अथवा आयन)	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O अथवा SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> (अथवा ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
चित्र संख्या	6.2	6.8	6.1	6.9
ज्यामिति	रैखिक (सममित)	रैखिक (असममित)	कोणीय	पिरैमिडी
बिन्दु समूह	D <sub>∞h</sub>	C <sub>∞h</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>3v</sub>
विधाओं की कुल संख्या	4	4	3	6
मूल	3	3	3	4
सममिति स्पीशीज़	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> Π <sub>u</sub>	2Σ <sup>+</sup> Π	2A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub> , 2E
अवरक्त सक्रिय स्पीशीज़	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> Π <sub>u</sub>	2Σ <sup>+</sup> Π	2A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub> , 2E
रामन सक्रिय स्पीशीज़	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	2Σ <sup>+</sup> [Π (बंकन) इतना दुर्बल है कि दिखाई नहीं देता]	2A <sub>1</sub> , B <sub>1</sub>	2A <sub>1</sub> , 2E
ध्रुवित कम्पन	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> (सममित तनन)	Σ <sup>+</sup> (सममित तनन)	2A <sub>1</sub> (सममित तनन और बंकन)	2A <sub>1</sub> (सममित तनन और तल-बाह्य सममित बंकन)

ध्यान दीजिए : Π<sub>u</sub>, Π और E : द्वि-अपभ्रष्ट कम्पन हैं।

आइए संरचना निर्धारण में सारणी 6.2 के उपयोग को स्पष्ट रूप से समझें। रामन स्पेक्ट्रम की व्याख्या करते समय सावधानी रखनी चाहिए क्योंकि कम तीव्रता के कारण एक अथवा अधिक बैंड लुप्त हो सकते हैं (अथवा ये बैंड स्पेक्ट्रमतः नीरव हो सकते हैं)।

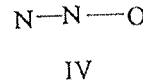
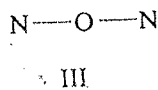
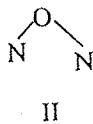
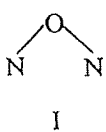
### N<sub>2</sub>O का केस (Case) अध्ययन

हम इस बात की विस्तारपूर्वक चर्चा करेंगे कि सारणी 6.3 में दिए गए अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों के आंकड़ों की सहायता से N<sub>2</sub>O की संरचना कैसे निर्धारित की गई है।

सारणी 6.3: नाइट्रस ऑक्साइड के अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों संबंधी आंकड़े

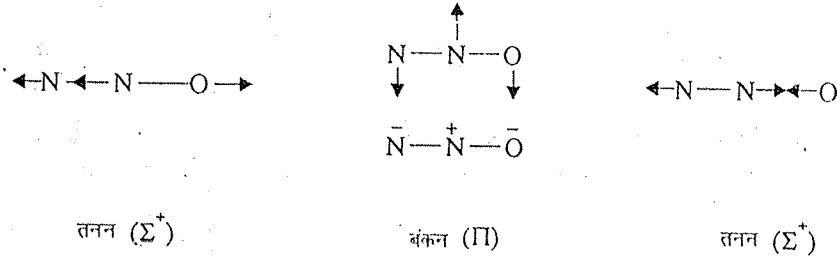
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	अवरक्त	रामन
589	प्रबल ; PQR बैंड	—
1285	अत्यंत प्रबल; FR बैंड	अत्यंत प्रबल
2224	अत्यंत प्रबल, PR बैंड	प्रबल

N<sub>2</sub>O की चार संभावित संरचनाएँ नीचे दी गई हैं:



साधारण PR पाररेखाओं के साथ दो बैंडों की उपस्थिति बतलाती है कि अणु रैखिक है। इसलिए संरचनाएँ I और II वर्जित हैं।

अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम दोनों में कम से कम दो बैंडों ( $1285$  और  $2224 \text{ cm}^{-1}$ ) की उपस्थिति यह बतलाती है कि अणु में सममिति केन्द्र नहीं है। सारणी 6.2 के अनुसार हम अनुमान कर सकते हैं कि तीनों बैंड अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रमों में प्राप्त होते हैं। यह संभव है कि  $589 \text{ cm}^{-1}$  पर तीसरा बैंड बहुत दुर्बल हो और वह रामन स्पेक्ट्रम में न दिखाई दे। अतः स्पष्ट है कि  $\text{N}_2\text{O}$  की IV संरचना है। आइए  $\text{N}_2\text{O}$  की कम्पनिक विधाओं को व्यक्त करने का प्रयास करें (चित्र 6.8)।

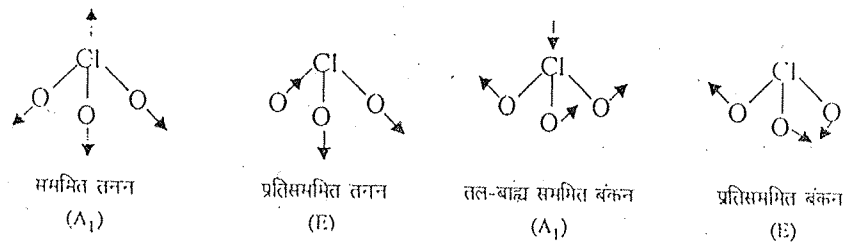


चित्र 6.8 :  $\text{N}_2\text{O}$  की कम्पनिक विधाएँ।

एक अन्य उदाहरण के रूप में सारणी 6.2 और 6.4 में दिए गए आंकड़ों की सहायता से आप निश्चित कर सकते हैं कि  $\text{ClO}_3^-$  आयन की संरचना पिरैमिडी है।  $\text{ClO}_3^-$  आयन की कम्पनिक विधाएँ चित्र 6.9 में दी गई हैं।

सारणी 6.4 :  $\text{ClO}_3^-$  आयन के अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम

$\bar{\nu}_{\text{रामन}} / \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{अवरक्त}} / \text{cm}^{-1}$
450 (त्रिध्रुवित)	434
610 (ध्रुवित)	624
940 (त्रिध्रुवित)	950
982 (ध्रुवित)	994



चित्र 6.9:  $\text{ClO}_3^-$  आयन की कम्पनिक विधाएँ।

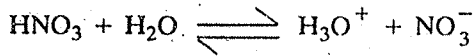
रामन स्पेक्ट्रमिकी का मुख्य लाभ यह है कि उसका स्पेक्ट्रम के दृश्य क्षेत्र में अध्ययन किया जा सकता है जबकि सूक्ष्म तरंग अथवा अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी का नहीं किया जा सकता है। रामन स्रोत के रूप में लेसर किरणपुंज के उपयोग से न्यून आवृत्ति वाले कम्पनों का अध्ययन भी आसानी से किया जा सकता है। अणुओं के जिन घूर्णनों और कम्पनों का सूक्ष्म तरंग अथवा अवरक्त तकनीकों द्वारा अध्ययन नहीं किया जा सकता है

उनका अध्ययन रामन स्पेक्ट्रमिका द्वारा आसानी से किया जा सकता है। उदाहरण के लिए समनीभकिय द्वि-परमाणुक अणुओं के संरचना-प्राचलों को रामन स्पेक्ट्रमों द्वारा आसानी से प्राप्त किया जा सकता है।

कार्बनिक यौगिकों के संरचना-निर्धारण में रामन स्पेक्ट्रम के अनेक अनुप्रयोग हैं। इसका उन यौगिकों के मिश्रण के विश्लेषण में सफलतापूर्वक उपयोग किया जा सकता है जिनका घटकों में पृथक किए बिना अभिनिर्धारण करना कठिन होता है। सामान्य रूप से अवरक्त स्पेक्ट्रम उन कार्बनिक यौगिकों के आण्विक कम्पनों के लिए अधिक उपयुक्त होता है जिनकी आवृत्तियाँ  $650 \text{ cm}^{-1}$  से अधिक होती हैं। रामन स्पेक्ट्रम का अध्ययन  $100 \text{ cm}^{-1}$  तक भी किया जा सकता है इसलिए वह धातु-लिगण्ड तननों जैसे दुर्बल कम्पनों के अध्ययन के लिए बहुत उपयुक्त होता है जिनमें से अधिकांश की आवृत्तियाँ  $600 \text{ cm}^{-1}$  से कम होती हैं। इसके अतिरिक्त जल के समान ध्रुवीय विलायकों का उपयोग भी रामन स्पेक्ट्रम को रिकार्ड करने के लिए किया जा सकता है। आइए, रामन स्पेक्ट्रमों के तीन अन्य अनुप्रयोगों का अध्ययन करें।

### (1) खनिज-अम्लों के वियोजन स्थिरांक

रामन स्पेक्ट्रम द्वारा नाइट्रेट आयन और नाइट्रिक अम्ल की तीव्रता को मॉनीटर करके नाइट्रिक अम्ल का वियोजन स्थिरांक ज्ञात किया जा सकता है।



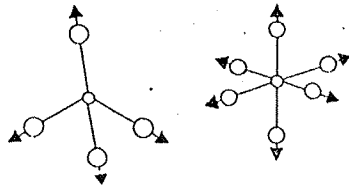
उसी प्रकार  $\text{H}_2\text{SO}_4$  और  $\text{HSO}_4^-$  के वियोजन स्थिरांकों का अध्ययन भी किया गया है। यह पाया गया है कि  $\text{H}_2\text{SO}_4$  के अत्यंत तनु विलयनों को छोड़कर  $\text{H}_2\text{SO}_4$  अम्ल में  $\text{SO}_4^{2-}$  आयनों की सान्द्रता कम होती है।

### (2) विलयन में संकुल आयनों की संरचना

रामन स्पेक्ट्रम का एक महत्वपूर्ण अनुप्रयोग विलयन में पारे, थैलियम और रजत के संकुल आयनों की संरचना का अभिनिर्धारण करना है। पारे के आयनों के रामन स्पेक्ट्रम में प्रेक्षित  $\text{Hg}-\text{Hg}$  तनन आवृत्ति द्वारा यह सुनिश्चित हुआ है कि मर्क्यूरस आयन  $\text{Hg}_2^{2+}$  के रूप में पाए जाते हैं न कि  $\text{Hg}^+$  के रूप में। थैलस आयनों ( $\text{Tl}_2^+$ ) के लिए भी इसी प्रकार के परिणाम प्राप्त हुए हैं।

### (3) धातु-लिगण्ड आबंधन की प्रबलता

रामन-स्पेक्ट्रम द्वारा चतुष्फलकीय संकुल आयनों (जैसे  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$  आदि) और अष्टफलकीय संकुलों (जैसे  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SF}_6$ ) के पूर्णतया सममित कम्पनों (चित्र 6.10) का अध्ययन किया जा सकता है। ये सब अवरक्त अक्रिय होते हैं। उनके रामन स्पेक्ट्रमों से धातु-लिगण्ड आबंध तनन बल स्थिरांक और इस प्रकार धातु-लिगण्ड आबंध की प्रबलता के बारे में सूचना प्राप्त की जा सकती है। यह देखा गया है कि  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  आदि ऑक्सीजन आयनों के बहुत अधिक बल-स्थिरांक होते हैं। यह प्रमाणित करता है कि केन्द्रीय परमाणु और ऑक्सीजन परमाणु के बीच  $\sigma$  आबंधन के अतिरिक्त  $dn-p\pi$  आबंधन है।



चित्र 6.10:  $\text{ML}_4$  और  $\text{ML}_6$  संकुलों के पूर्णतया सममित कम्पन।

### बोध प्रश्न 6

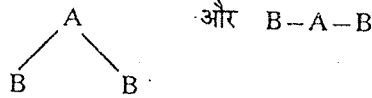
$\text{AB}_2$  अणु के तीन प्रमुख अवरक्त अवशोषण बैंड और एक रामन बैंड हैं। रामन बैंड के लिए कम्पनिक राभन सूति, तीन अवरक्त बैंडों में से किसी एक के साथ संपाती होती है। अवरक्त बैंडों की घूर्णनी सूक्ष्म संरचना जटिल होती है और सरल  $PR$  परिरेखा प्रदर्शित नहीं करती है। अणु का आकार बताइए।

## 6.8 सारांश

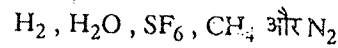
इस इकाई में हमने चिरप्रतिष्ठित और क्वांटम यांत्रिक मॉडलों के रूप में रामन स्पेक्ट्रम की उत्पत्ति की व्याख्या की और दोनों में एक ही निष्कर्ष पर पहुंचे। उसके बाद घूर्णी कम्पनिक और घूर्णन-कम्पन रामन स्पेक्ट्रमों की विस्तृत चर्चा की गई। संबद्ध वरण नियमों का भी उल्लेख किया गया। उसके बाद परस्पर अपवर्जन सिद्धांत के बारे में बताया गया तथा आण्विक संरचना के स्पष्टीकरण में उसके महत्व का उल्लेख किया गया। ध्रुवित रामन रेखाओं के अध्ययन की उपयोगिता की संक्षिप्त रूपरेखा प्रस्तुत की गई। अंत में रामन स्पेक्ट्रमिकों के कुछ अनुप्रयोगों की चर्चा की गई।

## 6.9 अंत में कुछ प्रश्न

- 1) यदि किसी कीटोन की मूल कम्पनिक आवृत्ति  $1730 \text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त हो तो रामन रेखाओं की स्थिति निर्धारित कीजिए। कीटोन को  $514.53 \text{ nm}$  के आर्गन लेसर से किरणित किया गया है।
- 2) इकाई 5 की सारणी 5.3 के अनुसार किसी ऐल्केन के C-H तनन का परास  $2962-2853 \text{ cm}^{-1}$  है। यदि  $514.53 \text{ nm}$  ( $19435 \text{ cm}^{-1}$ ) तरंग-दैर्घ्य के आर्गन लेसर का उपयोग किया गया हो तो C-H तनन के लिए स्टोक्स रेखाओं की स्थितियों के लिए ऊपरी और निम्नतर तरंग-संख्याएँ ज्ञात कीजिए।
- 3) सामान्यता प्रतिस्टोक्स रेखाओं की अपेक्षा स्टोक्स रेखाओं की तीव्रता अधिक क्यों होती है?
- 4) अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम द्वारा आप निम्नलिखित दो संरचनाओं में अंतर कैसे करेंगे?



- 5) नीचे दिए गए अणुओं में किनसे शुद्ध घूर्णी रामन स्पेक्ट्रम प्राप्त होंगे?



- 6) C-H बंकन-कम्पन के लिए कम्पनिक रामन सूति  $1460 \text{ cm}^{-1}$  है।  $19435 \text{ cm}^{-1}$  तरंग-संख्या के आर्गन लेसर के लिए C-H बंकन कम्पन के संगत स्टोक्स और प्रतिस्टोक्स रेखाओं की स्थिति की प्रागुक्ति कीजिए।

## 6.10 उत्तर

### बोध प्रश्न

- 1) कोई आण्विक घूर्णन अथवा कम्पन केवल तब रामन सक्रिय होगा जब उसके साथ ध्रुवणीयता में परिवर्तन हो।

$$\begin{aligned}
 2) \quad I &= \frac{h}{8\pi^2 Bc} \\
 &= \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8 \times (3.143)^2 \times 39.5 \times 2.998 \times 10^8} \text{ kg m}^2 \\
 &= 7.08 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2
 \end{aligned}$$

किन्तु दिए गए संकेत के अनुसार,

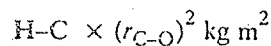
$$I = \frac{2 \times 0.016}{6.023 \times 10^{23}} \times (r_{C-O})^2 \text{ kg m}^2$$

$$r_{C-O} = \left[ \frac{(7.08 \times 10^{-46} \times 6.023 \times 10^{23})}{0.032} \right]^{1/2} \text{ m}$$

$$= 1.15 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 115 \text{ pm}$$

- 3) क्योंकि अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम दोनों में एकसमान तरंग-संख्या पर कोई भी बैंड प्राप्त नहीं होता है अतः  $C_2H_2$  में सममिति-केन्द्र होना चाहिए। साधारण  $PR$  संरचना के साथ अवरक्त बैंड की उपस्थिति से रैखिक संरचना का संकेत प्राप्त होता है। इसलिए  $C_2H_2$  की रैखिक सममित संरचना होती है जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



- 4)  $N-N-O$  संरचना में सममिति केन्द्र नहीं है जबकि  $N-O-N$  संरचना में है। इसलिए यदि  $N-N-O$  संरचना सही है तो अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम दोनों में एक अथवा अधिक बैंडों को एकसमान तरंग-संख्या पर प्राप्त होना चाहिए।
- 5) इन तीनों बैंडों में  $\rho$  मान 6/7 से कम है, अतः ये बैंड ध्रुवित हैं।
- 6) अणु में सममिति-केन्द्र नहीं है, अतः उसकी रैखिक संरचना नहीं हो सकती है। इसलिए  $AB_2$  को कोणीय होना चाहिए।

### अंत में कुछ प्रश्न

- 1) हमें स्टोक्स रेखाओं और प्रतिस्टोक्स रेखाओं दोनों की स्थिति ज्ञात करनी है। समीकरण 6.4 के अनुसार स्टोक्स रेखा के लिए  $\bar{\nu}' = \bar{\nu} - \Delta\bar{\nu}$

$$= \left( \frac{1}{514.53 \times 10^{-9}} - 1.730 \times 10^5 \right) \text{ m}^{-1}$$

$$= (1.9435 \times 10^6 - 1.730 \times 10^5) \text{ m}^{-1}$$

$$= 1.7705 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$= 17705 \text{ cm}^{-1}$$

उसी प्रकार प्रतिस्टोक्स रेखाओं के लिए  $\bar{\nu}' = \bar{\nu} + \Delta\bar{\nu}$

$$= 2.1165 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$= 21165 \text{ cm}^{-1}$$

- 2) समीकरण 6.4 के अनुसार, स्टोक्स रेखाओं के लिए  $\bar{\nu}'$  का मान  $(19435 - 2962) \text{ cm}^{-1}$  और  $(19435 - 2853) \text{ cm}^{-1}$  के बीच अर्थात्  $16473 \text{ cm}^{-1}$  और  $16582 \text{ cm}^{-1}$  के बीच होता है।
- 3) उत्तेजित अवस्था की अपेक्षा मूल अवस्था में अधिक अणु होते हैं। मूल अवस्था से स्टोक्स रेखाएँ प्राप्त होती हैं जबकि उत्तेजित अवस्था से प्रतिस्टोक्स रेखाएँ प्राप्त होती हैं। अतः प्रतिस्टोक्स रेखाओं की अपेक्षा स्टोक्स रेखाएँ अधिक तीव्र होती हैं।
- 4) कोणीय सममित संरचना वाला अणु तीन अवरक्त बैंड और तीन रामन बैंड प्रदर्शित करेगा जबकि तीनों सर्वनिष्ठ (common) होते हैं। रैखिक सममित संरचना वाले अणु में कोई भी बैंड अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम दोनों में प्राप्त नहीं होता है।



5) गैलाय शोध अणु, SF<sub>6</sub> और CH<sub>4</sub>, शुद्ध धूना रामन स्पेक्ट्रम प्रदर्शित नहीं कर सकते हैं जबकि अन्य कर सकते हैं।

6) समीकरण 6.11 के उपयोग से  
स्टोक्स रेखाएँ : (19435 - 1460) cm<sup>-1</sup> = 17975 cm<sup>-1</sup>

प्रतिस्टोक्स रेखाएँ : (19435 + 1460) cm<sup>-1</sup> = 20895 cm<sup>-1</sup>

## 6.11 परिशिष्ट

इस परिशिष्ट में बताया जाएगा कि रामन सक्रिय कम्पनों के अभिनिर्धारण में और परस्पर अपवर्जन सिद्धांत का समझने में समूह सिद्धांत किस प्रकार सहायक होता है।

### रामन सक्रिय कम्पनिक विधाएँ

कोई विशिष्ट कम्पनिक विधा रामन सक्रिय होगी अथवा नहीं, यह ज्ञात करने के लिए समूह सिद्धांत का उपयोग किया जा सकता है। कम्पनिक रामन स्पेक्ट्रम में कोई विशिष्ट कम्पन विधा केवल तब सक्रिय होगी जब कम्पन के दौरान अणु की ध्रुवणीयता में परिवर्तन हो। ध्रुवणीयता संकारक (polarisability operator)  $\alpha$  के रूप में,  $\int \psi_b \alpha \psi_a dt$  पद का उपयोग कर संक्रमण आघूर्ण समाकल प्राप्त किया जा सकता है जिसमें  $\psi_a$  और  $\psi_b$  क्रमशः मूल अवस्था और उयेजित अवस्था के संगत तरंग फलन हैं। इस पद में  $\alpha$  नीचे दिए गए कार्तीय निर्देशांकों के द्विघाती (quadratic) अथवा द्वि-आधारी (binary) फलनों में से एक है:

$$x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx, (x^2 - y^2)$$

कोई कम्पन तब रामन-सक्रिय होगा तब उसका संबंध उसी सममिति स्पीशीज़ से हो जिससे ध्रुवणीयता के घटक का होता है।

एक कम्पन संक्रमण से रामन बैंड तभी प्राप्त हो सकता है जब  $\psi_a \psi_b$  फलनों के गुणनफल की सममिति स्पीशीज़ और  $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$  अथवा उनके किसी संयोजन की सममिति स्पीशीज़ एकसमान हो।

उस स्थिति में संक्रमण आघूर्ण समाकल का शून्येतर मान होगा और कम्पनिक विधा रामन सक्रिय होगी।

इस नियम को H<sub>2</sub>O और NH<sub>3</sub> की कम्पनिक विधाओं की रामन सक्रियता को ज्ञात करने के लिए प्रयुक्त किया जा सकता है।

### H<sub>2</sub>O

इकाई 5 में हमने बताया था कि H<sub>2</sub>O अणु के लिए (SO<sub>2</sub> के लिए भी) दो कम्पनिक विधाओं का संबंध A<sub>1</sub> सममिति से होता है और तीसरी का संबंध B<sub>1</sub> सममिति से है और ये सभी अवरक्त सक्रिय होती हैं। आइए अब ज्ञात करें कि क्या ये रामन सक्रिय भी होती हैं?

#### (i) A<sub>1</sub> सममिति वाली कम्पनिक विधाएँ

C<sub>2v</sub> संप्रतीक सारणी से हम देख सकते हैं कि A<sub>1</sub> सममिति वाली कम्पन विधाएँ उसी अखंडनीय निरूपण से संबंधित होती हैं जिससे  $x^2, y^2$  अथवा  $z^2$  होते हैं। अतः A<sub>1</sub> सममिति वाली कम्पन विधाएँ रामन सक्रिय होती हैं।

#### (ii) B<sub>1</sub> सममिति वाली कम्पनिक विधाएँ

B<sub>1</sub> सममिति वाली कम्पनिक विधा उसी अखंडनीय निरूपण से संबंधित होती है जिससे  $xz$  होता है, अतः यह विधा भी रामन सक्रिय होती है।

### NH<sub>3</sub>

इकाई 5 में, हमने बताया था कि दो कम्पनिक विधाएँ A<sub>1</sub> सममिति से संबंधित होती हैं और अन्य दो विधाएँ E सममिति से संबंधित होती हैं। C<sub>3v</sub> संप्रतीक सारणी से, हम देख सकते हैं कि

(i) A<sub>1</sub> सममिति वाली कम्पनिक विधाएँ उसी अखंडनीय निरूपण से संबंधित होती हैं जिससे  $z^2$  अथवा  $x^2 + y^2$  होते हैं, और

क्योंकि SO<sub>2</sub> का संबंध C<sub>2v</sub> समूह से है (ठीक H<sub>2</sub>O अणु की भांति), अतः SO<sub>2</sub> अणु के लिए दो कम्पनिक विधाओं का संबंध A<sub>1</sub> सममिति से होता है और तीसरी का संबंध B<sub>1</sub> सममिति से होता है। साथ ही ये तीनों विधाएँ अवरक्त और रामन स्पेक्ट्रम, दोनों में सक्रिय होती हैं।

(ii) E समांशित वाला कम्पनिक विधाएँ उसी अखंडनीय निरूपणों से संबंधित होती हैं जिससे  $(x^2 - y^2, xy)$  अथवा  $(xz, yz)$  होते हैं। अतः  $\text{NH}_3$  की चारों कम्पन विधाएँ रामन सक्रिय हैं।

आइए अब समूह सिद्धांत की सहायता से परस्पर अपवर्जन सिद्धांत की व्याख्या करें।

### परस्पर अपवर्जन सिद्धांत

सममिति-केन्द्र वाले अणुओं के बिन्दु समूहों में अखंडनीय निरूपणों के दो सेट होते हैं। जो निरूपण, प्रतीपन के संदर्भ में सममित होते हैं, उन्हें  $g$  (गिराड) (ggrade) निरूपण कहते हैं जबकि प्रतीपन के लिए प्रतिसममित निरूपण को  $u$  (अनगिराड) (ungrade) निरूपण कहते हैं।

आइए अब देखें कि किसी विशेष निरूपण को  $u$  अथवा  $g$  निरूपण में किस प्रकार अभिनिर्धारित करते हैं।

$x, y$  अथवा  $z$  निर्देशांक प्रतीपन संक्रिया द्वारा  $-x, -y$  अथवा  $-z$  हो जाते हैं अर्थात् प्रतीपन पर उनका चिन्ह बदल जाता है।

$$x \xrightarrow{\text{प्रतीपन}} -x$$

$$y \xrightarrow{\text{प्रतीपन}} -y$$

$$z \xrightarrow{\text{प्रतीपन}} -z$$

अतः  $x, y$  और  $z$  निर्देशांक प्रतीपन के प्रति प्रतिसममित हैं। परन्तु निर्देशांकों के द्विघाती अथवा द्वि-आधारी फलन प्रतीपन पर चिन्ह नहीं बदलते हैं; अतः वे प्रतीपन के प्रति सममित हैं।

$$x^2 \xrightarrow{\text{प्रतीपन}} (-x)(-x) = x^2$$

$$xy \xrightarrow{\text{प्रतीपन}} (-x)(-y) = xy$$

ऐसा सभी द्विघाती अथवा द्वि-आधारी निर्देशांकों और उनके संयोजनों के लिए सही है।

$g$  और  $u$  फलनों की परिभाषा को ध्यान में रखते हुए हम कह सकते हैं कि  $x, y$  और  $z$  निर्देशांक जो कि प्रतीपन के प्रति प्रतिसममित होते हैं,  $u$  निरूपण से संबंधित होते हैं जबकि  $x^2, y^2, z^2, xy$  आदि द्विघाती और द्वि-आधारी निर्देशांक  $g$  निरूपणों से संबंधित होते हैं क्योंकि ये प्रतीपन के प्रति सममित हैं।

अवरक्त सक्रिय कम्पन के वरण नियम को, जिसे हमने पिछली इकाई के परिशिष्ट में पढ़ा था, इस प्रकार कह सकते हैं:

कोई कम्पन तब अवरक्त सक्रिय होगा जब उत्तेजित विधा की वही सममिति हो जो कार्तीय निर्देशांकों  $x, y$  और  $z$  की होती है।

इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि सममिति-केन्द्र वाले अणुओं में,  $u$  सममिति स्पीशीज़ से संबंधित कम्पनिक विधाएँ अवरक्त सक्रिय होती हैं।

उसी प्रकार रामन स्पेक्ट्रम के वरण नियम द्वारा — कि कोई सामान्य कम्पन तब रामन सक्रिय होगा जब कम्पनिक विधा का अखंडनीय निरूपण वही हो जो द्विघाती अथवा द्वि-आधारी निर्देशांकों का होता है, यह निष्कर्ष निकलता है कि सममिति-केन्द्र वाले अणुओं में,  $g$  सममिति स्पीशीज़ से संबंधित कम्पनिक विधाएँ रामन सक्रिय होती हैं।

संक्षेप में हम कह सकते हैं कि सममिति-केन्द्र वाले अणुओं में कोई कम्पनिक विधा यदि तो रामन सक्रिय होगी अथवा अवरक्त सक्रिय होगी किन्तु वह दोनों में सक्रिय नहीं हो सकती। यही भाग 6.4 में वर्णित परस्पर अपवर्जन सिद्धांत है।

आप सारणी 6.2 और चित्रों 6.1, 6.2, 6.8 और 6.9 तथा परिशिष्ट में दी गई  $C_{2v}, C_{3v}, C_{\infty v}$  और  $D_{\infty h}$  संप्रतीक सारणियों का उपयोग करते हुए प्रमाणित कर सकते हैं कि

(i) अवरक्त सक्रिय कम्पनों का संबंध उसी सममिति स्पीशीज़ से होता है जिससे  $x, y$  अथवा  $z$  में से किसी का होता है:

(ii) रामन सक्रिय कम्पनों का संबंध उसी सममिति स्पीशीज़ से होता है जिससे कार्तीय निर्देशांकों के किसी द्विघाती अथवा द्वि-आधारी फलनों का होता है।

उदाहरण के लिए, सारणी 6.2, चित्र 6.2 और  $D_{\infty h}$  समूह की संप्रतीक सारणी से यह निष्कर्ष निकलता है कि  $\text{CO}_2$  का सममित तनन कम्पन रामन सक्रिय होता है क्योंकि इसका संबंध  $\Sigma_g^+$  सममिति से होता है जिससे द्विघाती और द्वि-आधारी फलन,  $x^2 + y^2$  और  $z^2$  भी संबंधित होते हैं। इसी प्रकार  $\text{CO}_2$  के बकन और प्रतिसममित तनन अवरक्त सक्रिय होते हैं क्योंकि ये दोनों  $\Pi_u$  और  $\Sigma_u^+$  से संबंधित होते हैं जिनसे कार्तीय निर्देशांक  $x, y$  और  $z$  भी संबंधित होते हैं। आप सारणी 6.2 में  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  और  $\text{ClO}_3$  आयनों के अवरक्त और रामन सक्रिय कम्पनों से संबंधित दी गई प्रविष्टियों को प्रमाणित करके देखें। इसके लिए सारणी 6.2 में दिए गए बिन्दु समूहों की संप्रतीक सारणियों और संबंधित चित्रों को देखें।

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	-1	$R_z$	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2 \cos 2\phi$	0		$(x^2-y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2 \cos 3\phi$	0		
.....	.....	.....	.....		

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\infty C_2$		
$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$\Pi_g$	2	$2 \cos \phi$	0	2	$-2 \cos \phi$	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$\Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0		$(x^2-y^2, xy)$
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....		
$\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$\Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1		
$\Pi_u$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y)$	
$\Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0		
.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....		



खंड

3

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम और यंत्रीकरण

इकाई 7

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम-I

5

इकाई 8

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम-II

33

इकाई 9

प्रकाशिक स्पेक्ट्रमिकी : यंत्रीकरण और प्रतिचयन

50

## इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम और यंत्रीकरण

इस पाठ्यक्रम के खंड 1 में आपने स्पेक्ट्रमिकी की मूल संकल्पनाओं और घूर्णन स्पेक्ट्रम का अध्ययन किया। खंड 2 में द्वि-परमाणुक अणुओं के कंपनिक स्पेक्ट्रमों, बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों तथा रामन स्पेक्ट्रमों का उल्लेख किया गया था। इस खंड में आप इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों तथा प्रकाशिक स्पेक्ट्रमिकी में यंत्रीकरण का अध्ययन करेंगे।

इकाई 7 में द्वि-परमाणुक और बहुपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों के बारे में बताया गया है। इस इकाई में बॉर्न-ओपेनहाइमर सन्निकटन की चर्चा की जाएगी। आप सीखेंगे कि द्वि-परमाणुक अणुओं की मूल और उत्तेजित अवस्थाओं के लिए पद-प्रतीकों को किस प्रकार लिखा जाता है तथा द्वि-परमाणुक अणुओं में संक्रमणों के लिए वरण नियमों के बारे में पढ़ेंगे। उसके बाद फ्रॉक-कॉन्डन सिद्धान्त पर विचार किया जाएगा, जो स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रताओं की विविधता को समझने में सहायक होता है। आप बहुपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में संभव विभिन्न प्रकार के संक्रमणों के बारे में पढ़ेंगे। इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में प्रयुक्त अनेक पदों की परिभाषा भी दी जाएगी। उसके बाद संयुग्मित डाइ-ईनों और इनोनों में अवशोषण उच्चिष्ठों की स्थिति की प्रागुक्ति के नियमों को प्रस्तुत किया जाएगा। इकाई के अंत में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों पर विलायकों के प्रभाव की चर्चा की जाएगी।

इकाई 8 में संक्रमण धातु संकुलों के वर्णों और इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की चर्चा की जाएगी।  $d-d$  और आवेश-स्थानांतरण इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों को ध्यान में रखते हुए संक्रमण धातु संकुलों में वर्णों की उत्पत्ति और उनके इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रमों की व्याख्या करने का प्रयास किया जाएगा। संक्रमण धातु संकुलों में धातु-संलग्नी अन्योन्यक्रियाओं की प्रकृति की व्याख्या करने के लिए क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत और संलग्नी क्षेत्र सिद्धांत का संक्षिप्त उल्लेख किया जाएगा। अंत में उन विभिन्न प्रक्रमों की चर्चा की जाएगी जिनके द्वारा कोई उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्था निष्क्रिय हो जाती है।

इकाई 9 में घूर्णन, कम्पनिक, इलेक्ट्रॉनिक और रामन स्पेक्ट्रमों को रिकार्ड करने के लिए प्रयुक्त विभिन्न यंत्रों के प्रमुख लक्षणों का उल्लेख किया गया है। हम इन स्पेक्ट्रमों को रिकार्ड करने के लिए प्रयुक्त प्रतिदर्श को तैयार करने की विधियों के बारे में पढ़ेंगे। घूर्णन, कम्पनिक, इलेक्ट्रॉनिक और रामन स्पेक्ट्रमों को रिकार्ड करने के लिए प्रयुक्त प्रायोगिक तकनीकों से एन. एम. आर., इ. एस. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों को रिकार्ड करने के लिए प्रयुक्त प्रायोगिक तकनीकों बिल्कुल भिन्न होती हैं। इसलिए एन. एम. आर., इ. एस. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों से संबंधित प्रायोगिक तकनीकों का वर्णन इस पाठ्यक्रम के खंड 4 में क्रमिक इकाइयों के अंतर्गत किया जाएगा।

### उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद, आप

- द्वि-परमाणुक अणुओं के पद-प्रतीकों की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,
- द्वि-परमाणुक अणुओं में विभिन्न अवस्थाओं के बीच अनुमत संक्रमणों की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- फ्रॉक-कॉन्डन सिद्धांत का अनुप्रयोग कर सकेंगे तथा स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तीव्रताओं में पाई जाने वाली विविधता की व्याख्या कर सकेंगे,
- आरेखों की सहायता से  $n - \pi^*$ ,  $\pi - \sigma^*$ ,  $\sigma - \sigma^*$ ,  $\pi - \pi^*$  संक्रमणों की व्याख्या कर सकेंगे,

- मूल अवस्था में अणुओं की वियोजन-ऊर्जा को परिकलित कर सकेंगे,
- संयुग्मित डाइ-ईनों और ट्राइ-ईनों के लिए अवशोषण उच्चिष्ठों की तरंगदैर्घ्य की प्रागुक्ति के लिए वुडवर्ड नियमों को प्रयुक्त कर सकेंगे,
- $\alpha$ ,  $\beta$ -असंतृप्त कीटोनों में अवशोषण की तरंगदैर्घ्य की प्रागुक्ति के लिए फीज़र और स्कॉट नियमों को प्रयुक्त कर सकेंगे,
- इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में  $n - \pi^*$  और  $\pi - \pi^*$  संक्रमणों पर विलायक के प्रभाव की व्याख्या कर सकेंगे,
- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के मूल तत्वों का उल्लेख कर सकेंगे,
- स्पष्ट कर सकेंगे कि संक्रमण धातु आयनों के  $d$ -विक्षक क्यों और कैसे ऊर्जा विपाटन प्रदर्शित करते हैं,
- संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की व्याख्या कर सकेंगे,
- आवेश स्थानांतरण स्पेक्ट्रमों का वर्णन कर सकेंगे,
- जाबलोन्स्की आरेखों की सहायता से उन विभिन्न प्रक्रमों की व्याख्या कर सकेंगे जिनके द्वारा किसी उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्था का निष्क्रियण होता है,
- स्पष्ट कर सकेंगे कि प्राकृतिक रासायनिक निकायों में प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति की क्रियाएँ किस प्रकार होती हैं,
- विभिन्न स्पेक्ट्रम प्रकाशमापियों के घटकों का उल्लेख कर सकेंगे,
- प्रतिदर्शों को तैयार करने की विभिन्न तकनीकों का उल्लेख कर सकेंगे,
- रेखाछिद्र-चौड़ाई का विभेदन क्षमता के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- एकल किरणपुंज और द्वि-किरणपुंज स्पेक्ट्रममापियों में अंतर बता सकेंगे, और
- स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्था-आरेख बना सकेंगे।

# इकाई 7 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम-I

## इकाई की रूपरेखा

- 7.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 7.2 बॉर्न ओपेन हाइमर सन्निकटन
- 7.3 द्विपरमाणुक अणुओं की इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाएँ  
द्विपरमाणुक अणुओं का अणु-कक्षक विवेचन  
अणु पद प्रतीक  
पद प्रतीकों की व्युत्पत्ति  
द्विपरमाणुक अणुओं के मूल और उत्तेजित अवस्था पद प्रतीक  
द्विपरमाणुक अणुओं के स्पेक्ट्रमों के वरण-नियम
- 7.4 फ्रांक-कॉन्डन सिद्धांत और इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की तीव्रताएँ
- 7.5 बहुपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम
- 7.6 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त कुछ महत्वपूर्ण शब्द  
वर्णमूलक  
वर्णवर्धक  
वर्णोत्कर्षी सृति  
वर्णापकर्षी सृति  
अववर्णी प्रभाव  
वर्णातिशायी प्रभाव
- 7.7 ऐथिलीनिक और कार्बोनिल वर्णमूलक के कारण अवशोषण  
ऐथिलीनी वर्णमूलक  
ऐसीटिलीनी और बेन्जेनाइडी वर्णमूलक  
कार्बोनिल वर्णमूलक
- 7.8 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों पर विलायक का प्रभाव  
 $\pi - \pi^*$  संक्रमण  
 $n - \pi^*$  संक्रमण
- 7.9 संरचना
- 7.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 7.11 उत्तर

## 7.1 प्रस्तावना

इकाइयों 4 और 5 में हमने क्रमशः द्विपरमाणुक और बहुपरमाणुक अणुओं के अवरक्त स्पेक्ट्रमों का उल्लेख किया था। हमने अवरक्त कंपनिक स्पेक्ट्रमों पर द्रव्यमान प्रभाव, इलेक्ट्रॉनिक प्रभाव, विलायक प्रभाव और हाइड्रोजन आबंधन प्रभाव के बारे में पढ़ा। हमने अणु संरचना निर्धारण के लिए अवरक्त स्पेक्ट्रम की उपयोगिता के बारे में भी पढ़ा। इकाई 6 में हमने अणु-संरचना के निर्धारण में रामन स्पेक्ट्रमिकी के अनुप्रयोग का अध्ययन किया। इकाई 6 में रामन और अवरक्त स्पेक्ट्रमों का तुलनात्मक अध्ययन भी किया गया था। इस अध्ययन से अणुओं की विभिन्न प्रकार की संरचनाओं के निर्धारण में भी सहायता मिलती है।

अवरक्त, रामन और राक्ष्य तरंग स्पेक्ट्रमों के अध्ययन से भी इस प्रश्न का उत्तर नहीं मिलता है कि कुछ पदार्थ रंगीन क्यों होते हैं। उदाहरण के लिए, वनस्पति का हरा रंग, क्लोरोफिल

नामक योगिक के कारण होता है  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  आदि संक्रमण-धातु-संकुल, रंगीन होते हैं। पदार्थों में रंगों की उत्पत्ति के बारे में तथा अणुओं की उत्तेजित अवस्थाओं के बारे में सूचना उनके इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों के अध्ययन से प्राप्त हो सकती है जो विद्युत् चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के दृश्य (400 - 800 nm) और पराबैंगनी (200 - 400 nm) प्रदेशों में प्राप्त होते हैं। इकाई 7 में द्विपरमाणुक और बहुपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की चर्चा की गई है। इसके बाद इकाई 8 में संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों के बारे में विचार किया जाएगा।

इस इकाई में बॉर्न ओपेन हाइमर सन्निकटन (approximation) के बारे में बताया जाएगा। साथ ही द्विपरमाणुक अणुओं की इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं के निर्धारण के लिए अणु-कक्षक विवेचन की संक्षिप्त पुनरावृत्ति की जाएगी। हम सीखेंगे कि द्विपरमाणुक अणुओं की मूल और उत्तेजित अवस्थाओं के लिए पद-प्रतीक (term symbol) कैसे लिखे जाते हैं। उसके बाद द्विपरमाणुक अणुओं में संक्रमणों के वरण-नियमों की रूपरेखा प्रस्तुत की जाएगी। फ्रॉक-कॉन्डन सिद्धांत का उल्लेख भी किया जाएगा। इस सिद्धांत का उपयोग इलेक्ट्रॉनिक तीव्रताओं में होने वाले विचरणों को समझने के लिए किया जाता है। उसके बाद बहुपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में संभावित विभिन्न प्रकार के संक्रमणों की चर्चा की जाएगी। तत्पश्चात् वर्णमूलक (chromophore), वर्णवर्धक (auxochrome), वर्णापकर्षी (hypsochromic) और वर्णोत्कर्षी (bathochromic) प्रभावों तथा वर्णातिशायी (hyperchromic) और अतवर्णी (hypochromic) प्रभावों की परिभाषा दी जाएगी। तत्पश्चात् संयुग्मित डाइइनों में अवशोषण उच्चिष्ठों की प्रागुक्ति के नियमों को प्रस्तुत किया जाएगा। उसके बाद इकाई के अंत में कार्बोनिल और असंतृप्त यौगिकों में  $n - \pi^*$  और  $\pi - \pi^*$  संक्रमणों पर विलायक के प्रभाव पर विचार किया जाएगा।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- द्विपरमाणुक अणुओं के लिए अणु-कक्षक उपगमन (approach) का वर्णन कर सकेंगे,
- द्विपरमाणुक अणुओं के लिए मूल और उत्तेजित अवस्था विन्यासों को लिख सकेंगे,
- द्विपरमाणुक अणुओं के लिए पद-प्रतीकों की व्युत्पत्ति कर सकेंगे,
- द्विपरमाणुक अणुओं की अवस्थाओं के बीच अनुमत संक्रमणों की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- फ्रॉक-कॉन्डन सिद्धांत का अनुप्रयोग कर सकेंगे तथा  $CN^-$  मूलक,  $CO$  और  $I_2$  अणुओं के स्पेक्ट्रमों की तीव्रताओं में विचरण की व्याख्या कर सकेंगे,
- आरेखों द्वारा  $n - \pi^*$ ,  $n - \sigma^*$ ,  $\sigma - \sigma^*$  और  $\pi - \pi^*$  संक्रमणों की व्याख्या कर सकेंगे,
- इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में वर्णमूलक, वर्णवर्धक, वर्णापकर्षी और वर्णोत्कर्षी प्रभावों तथा वर्णातिशायी और अतवर्णी प्रभावों की परिभाषा दे सकेंगे,
- मूल अवस्था में अणुओं की वियोजन-ऊर्जा परिकलित कर सकेंगे,
- संयुग्मित डाइइनों और ट्राइइनों के लिए अवशोषण उच्चिष्ठ की प्रागुक्ति के लिए वुडवर्ड नियमों को लागू कर सकेंगे,
- $\alpha$ ,  $\beta$ - असंतृप्त कीटोनों के अवशोषण उच्चिष्ठ की प्रागुक्ति के लिए फीज़र और स्कॉट नियमों को प्रयुक्त कर सकेंगे, और
- इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में  $n - \pi^*$  और  $\pi - \pi^*$  संक्रमणों पर विलायक के प्रभाव की



## 7.2 बॉर्न-ओपेन हाइमर सन्निकटन

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम की संरचना में एक साथ कम से कम तीन क्वांटम संख्याओं, अर्थात् इलेक्ट्रॉनिक, कंपनिक और घूर्णी क्वांटम संख्याओं में परिवर्तन होता है। यह बॉर्न-ओपेन हाइमर सन्निकटन के कारण होता है जिसके अनुसार घूर्णी ( $E_R$ ) कंपनिक ( $E_v$ ) और इलेक्ट्रॉनिक ( $E_e$ ) ऊर्जा स्तर एक-दूसरे से स्वतंत्र होते हैं। कुल ऊर्जा  $E$  को इस प्रकार लिख सकते हैं :

$$E = E_e + E_v + E_R$$

किसी अणु में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के कारण होने वाला कुल ऊर्जा-परिवर्तन इस प्रकार होता है:

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_R$$

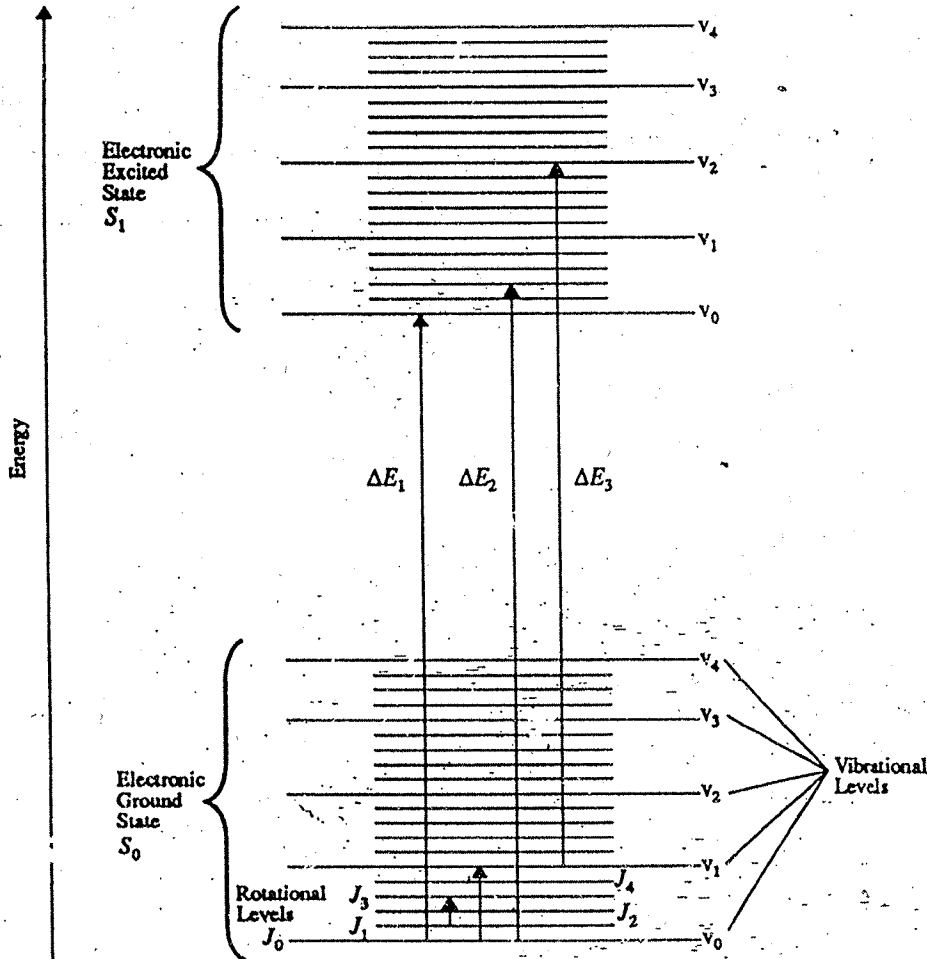
तरंग संख्याओं में परिवर्तन को इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं :

$$\Delta v = \Delta v_e + \Delta v_v + \Delta v_R$$

इन परिवर्तनों की लगभग परिमाण कोटियां इस प्रकार होंगी :

$$\Delta v_e \approx \Delta v_v \times 10^3 \approx \Delta v_R \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$$

इस प्रकार प्रत्येक इलेक्ट्रॉनिक स्तर में अनेक कंपनिक स्तर होते हैं और प्रत्येक कंपनिक स्तर में अनेक घूर्णी स्तर होते हैं जैसा कि चित्र 7.1 में दिखाया गया है।



चित्र 7.1 : अणु में घूर्णी, कंपनिक और इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा-स्तर

उपरोक्त चर्चा के अनुसार क्वांटम के इतना ही माना जाता है कि क्वांटम परिवर्तन से स्थूल (coarse) संरचना प्राप्त होती है और छोटे घूर्णनी परिवर्तनों से इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की सूक्ष्म (fine) संरचनाएं प्राप्त होती हैं। क्योंकि घूर्णनी ऊर्जा-परिवर्तन न्यूनतम होते हैं, अतः उन्हें छोड़ दिया जाता है और इलेक्ट्रॉनिक बैंड निकाय को इलेक्ट्रॉनिक स्तरों के बीच संक्रमणों के रूप में माना जाता है जिनमें प्रत्येक में एक प्रकार के कंपट्रॉनिक (vibronic) स्तरों की श्रेणी होती है।

### 7.3 द्विपरमाणुक अणुओं की इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाएँ

इस पाठ्यक्रम की इकाई 1 में आपने पढ़ा कि किसी परमाणु में इलेक्ट्रॉन के कक्षीय कोणीय संवेग और प्रचक्रण कोणीय संवेग के युग्मन के कारण किसी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अनेक इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाएं उत्पन्न हो सकती हैं। उसी प्रकार अणुओं में उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अनेक इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाएं उत्पन्न हो सकती हैं। अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास की व्युत्पत्ति अणु कक्षक सिद्धांत के आधार पर की जा सकती है जिसका अध्ययन आपने CHE-01 पाठ्यक्रम की इकाई 5 में किया था।

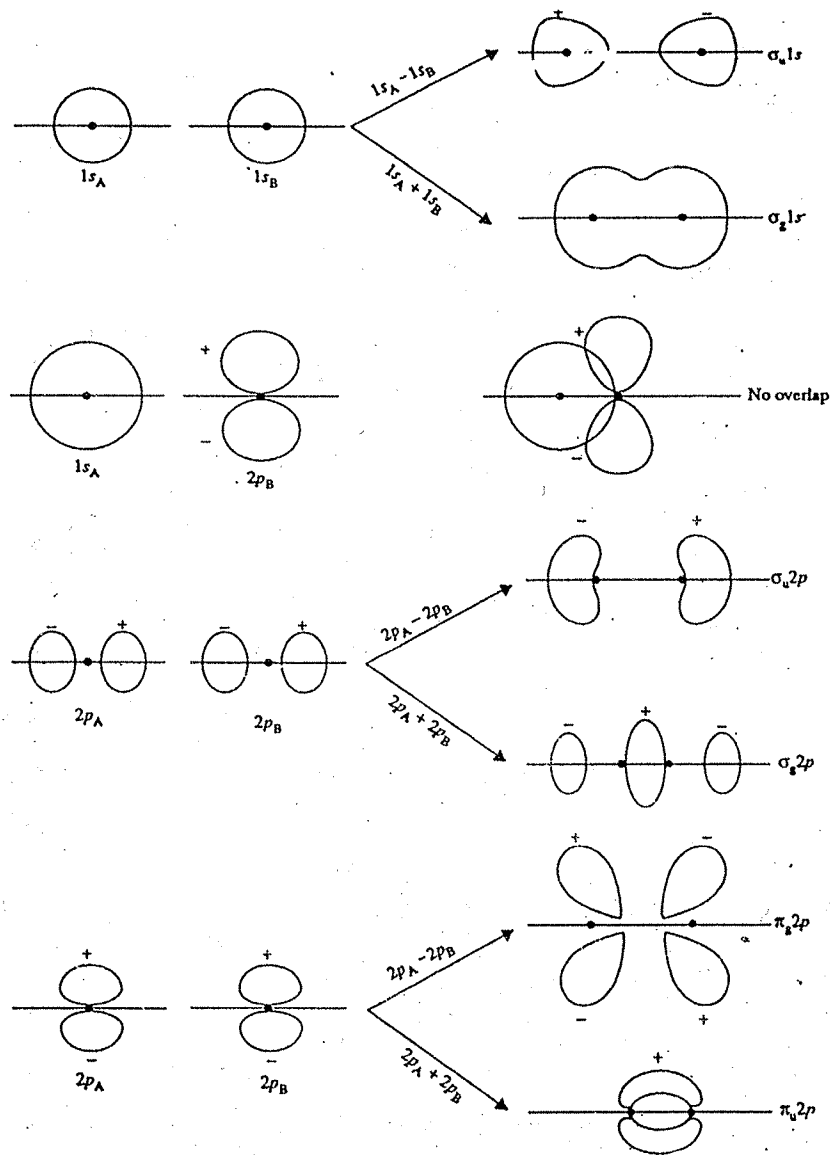
#### 7.3.1 द्विपरमाणुक अणुओं का अणु-कक्षक विवेचन

अणु-कक्षक सिद्धांत के अनुसार अणु-कक्षकों का एक समुच्चय होता है जो अणु के सभी नाभिकों को घेरे रहता है। आपने परमाणु और अणु पाठ्यक्रम (CHE-01) में पढ़ा कि अणु-कक्षकों को उपयुक्त ऊर्जा के परमाणुक कक्षकों के रैखिक संयोजन (एल०सी०ए०ओ०) से बनाया जा सकता है। चित्र 7.2 में एल०सी०ए०ओ० विधि द्वारा निर्मित  $\sigma$  और  $\pi$  अणु-कक्षकों के आकार को दिखाया गया है।  $d, f$  परमाणु कक्षकों के बीच अन्योन्य क्रिया द्वारा  $\delta, \phi$  आदि अधिक जटिल कक्षकों को बनाया जा सकता है। किन्तु इस इकाई में इससे हमारा कोई मतलब नहीं है क्योंकि जिन सरल अणुओं से हमारा संबंध होगा उनमें केवल  $\sigma$  और  $\pi$  कक्षकों का उपयोग होता है।

विभिन्न अणु कक्षकों की भिन्न ऊर्जाएं होती हैं जिनकी परमाणु कक्षकों के समान चार क्वांटम संख्याएं होती हैं। मुख्य क्वांटम संख्या,  $n$  और दिगंशी अथवा गौण क्वांटम संख्या,  $l$  को परमाणु कक्षकों से ही ले लिया गया है और यहाँ भी उनकी वही सार्थकता है। किन्तु चुंबकीय क्वांटम संख्या,  $m_l$  के स्थान पर नई क्वांटम संख्या,  $\lambda$  होती है जो अंतरा-नाभिक अक्ष के अनुदिश ( $\lambda/2\pi$  के मात्रकों में) इलेक्ट्रॉनिक कक्षक कोणीय संवेग के घटक अथवा प्रक्षेप को निरूपित करती है। अणुओं के लिए  $\lambda$  के वही मान हो सकते हैं जो परमाणु कक्षकों के लिए  $m_l$  के होते हैं, अर्थात्  $\lambda = 0 \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ । जब  $\lambda = 0$  होता है तो अणु कक्षक, अंतरा नाभिक अक्ष (अर्थात् दो नाभिकों को जोड़ने वाली रेखा) के चारों ओर सममित होते हैं और इसलिए उन्हें  $\sigma$  कक्षक कहते हैं। जब  $\lambda = \pm 1$  होता है तो कक्षकों को  $\pi \pm$  कक्षक कहते हैं। अणु अक्ष के चारों ओर घूर्णन के लिए  $\pi \pm$  अणु कक्षक प्रतिसममित होते हैं अर्थात् यदि अणु कक्षक को  $180^\circ$  घुमाएँगे तो उनके चिन्ह में परिवर्तन हो जाता है (देखिए चित्र 7.2)। उसी प्रकार  $\lambda = \pm 2, \pm 3 \dots$  आदि  $\delta \pm, \phi \pm, \dots$  आदि अणु कक्षकों को निरूपित करते हैं। विभिन्न प्रकार के अणु कक्षक और साथ में उनके प्रतीक और  $\lambda$  मान नीचे दिए गए हैं :

MO प्रतीक	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$	.....
$\lambda$ मान	0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	.....

उल्लेखनीय है कि  $\sigma, \pi, \delta, \phi$  पद नाम ठीक  $s, p, d, f$  परमाणु-पदनामों के तुल्यरूप नहीं हैं

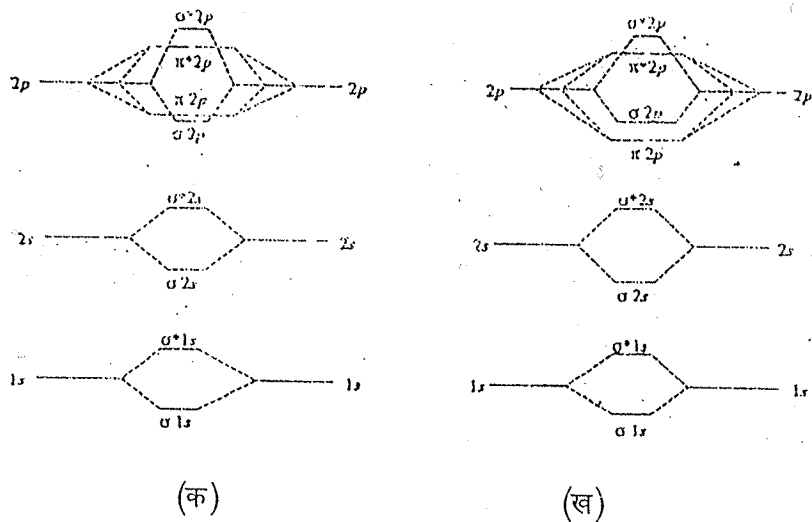


चित्र 7.2: एल०सी०ए०ओ० द्वारा  $\sigma$  और  $\sigma^*$ ,  $\pi$  और  $\pi^*$  अणु कक्षकों का निर्माण

क्योंकि ये  $l$  पर निर्भर करते हैं न कि  $m_l$  मानों पर। यह भी उल्लेखनीय है कि  $\sigma$  कक्षक को छोड़कर जबकि  $\lambda = 0$  होता है अन्य सभी कक्षकों के लिए, जबकि  $\lambda \neq 0$  होता है,  $\lambda$  के  $+\lambda$  और  $-\lambda$ , दो संभावित मान होते हैं अर्थात् प्रत्येक इलेक्ट्रॉनिक अवस्था, द्विधा-समभ्रंश (doubly degenerate) होती है।

प्रचक्रण क्वांटम संख्या  $s$ , परमाणु कक्षकों की प्रचक्रण क्वांटम संख्या के समान ही होती है और प्रचक्रण कोणीय संवेग के घटक के मान  $\pm \frac{1}{2}$  हो सकते हैं।

अणु-कक्षकों की ऊर्जा कोटि का निर्धारण स्पेक्ट्रमी आंकड़ों से किया गया है। समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के ऊर्जा स्तर आरेख चित्र 7.3 में दिखाए गए हैं। उसमें उन परमाणु कक्षकों को भी दिखाया गया है जो संयुक्त होकर अणु-कक्षक बनाते हैं। चित्र 7.3(क) में  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  आदि अपेक्षाकृत बड़े अणुओं के अणु कक्षकों की ऊर्जा कोटि दिखाई गई है जिनमें  $\sigma_{2p}$  और  $\pi_{2p}$  कक्षकों की ऊर्जाएं एक-दूसरे के बहुत निकट होती हैं।  $Li_2$ ,  $B_2$  और  $C_2$  जैसे हल्के अणुओं के लिए इन कक्षकों की ऊर्जाओं का क्रम उल्टा हो जाता है अर्थात्  $\sigma_{2p}$  कक्षक की अपेक्षा  $\pi_{2p}$  कक्षक की ऊर्जा कम हो जाती है चित्र 7.3(ख)।



चित्र 7.3 : (क)  $N_2$ ,  $O_2$  और  $F_2$  अणुओं (ख)  $Li_2$ ,  $B_2$  और  $C_2$  अणुओं के लिए ऊर्जा स्तर आरेख

अणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को भरकर किसी द्विपरमाणुक अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त किया जा सकता है। मुख्यतः उन्हें भरने के लिए वही नियम लागू होते हैं जो परमाणु कक्षकों को भरने के लिए। अर्थात्

- i) इलेक्ट्रॉन, उपलब्ध अणु-कक्षकों को एक-एक करके घेरते हैं, निम्नतम ऊर्जा कक्षक पहले भरता है (ऑफबाऊ नियम)।
- ii) प्रत्येक अणु-कक्षक में अधिकतम दो इलेक्ट्रॉन समाविष्ट हो सकते हैं बशर्ते उनके प्रचक्रण विपरीत हों (पाउली अपवर्जन सिद्धांत)।
- iii) समान ऊर्जा वाले कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक नहीं होगा जब तक उनमें से प्रत्येक में कम से कम एक इलेक्ट्रॉन मौजूद न हो (हुंड अधिकतम बहुकता नियम)।

### 7.3.2 अणु पद प्रतीक

परमाणु की भांति अणु की इलेक्ट्रॉनिक अवस्था भी नेट अथवा संपूर्ण इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर निर्भर करती है। कुल मिलाकर अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को अंतरा-नाभिकीय अक्ष के अनुदिश संपूर्ण कक्षीय कोणीय संवेग (orbital angular momentum) के घटक और संपूर्ण प्रचक्रण कोणीय संवेग (spin angular momentum) द्वारा व्यक्त किया जा सकता है। अणु के लिए अणु-अक्ष के अनुदिश कुल कक्षीय घटक  $\Lambda$  क्वांटम द्वारा व्यक्त किया जाता है जो प्रत्येक इलेक्ट्रॉन की  $\lambda_i$  क्वांटम संख्याओं का योग होता है। इस प्रकार

$\Lambda = \sum \lambda_i$  जिसमें सभी इलेक्ट्रॉनों का संकलन होता है। अणु के विभिन्न  $\Lambda$  मानों को निरूपित करने के लिए निम्नलिखित प्रतीकों (बड़े ग्रीक अक्षरों) का उपयोग किया जाता है:

प्रतीक :	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$
$\Lambda$ मान :	0	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$

किसी अणु का संपूर्ण इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण कोणीय संवेग, संपूर्ण प्रचक्रण क्वांटम संख्या  $S$  द्वारा निरूपित किया जाता है। परमाणुओं की भांति किसी अणु-अवस्था की बहुकता  $2S + 1$  होती है जिसे पद प्रतीक के उपरि-उपसर्ग के रूप में व्यक्त किया जाता है।

किसी अणु अवस्था के  $\Lambda$  और  $S$  के मानों को पद-प्रतीक के रूप में इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :  $^{2S+1}\Lambda$ । इसे पद-प्रतीक कहते हैं।

(superscript) होता है। पादाक्षर  $g$  अथवा  $u$  बतलाता है कि सममिति केन्द्र पर प्रतीपन (inversion) के बाद कक्षक के चिन्ह में परिवर्तन होता है अथवा नहीं। इसे समता (parity) कहते हैं। समनाभिक द्विपरमाणुक अणु में समग्र समता, पृथक समताओं के गुणनफल के बराबर होती है। यदि दो अध्यासित कक्षक गिराड ( $g$ ) हों तो उनका गुणनफल भी गिराड ( $g$ ) होगा। यदि दो अध्यासित (occupied) कक्षक अनगिराड ( $u$ ) हों तो उनका गुणनफल भी गिराड ( $g$ ) होता है। किन्तु एक गिराड और एक अनगिराड कक्षक का गुणनफल, अनगिराड होगा, अर्थात्

$$g \times g = g$$

$$u \times u = g$$

$$g \times u = g$$

अणु पद प्रतीक के दाईं ओर का मूर्धाक्षर (+ अथवा -) नाभिकों वाले तल में परावर्तन (reflection) के अंतर्गत कक्षकों के व्यवहार को व्यक्त करता है।  $\sigma$  नाभिक कक्षकों की पूर्णतया बेलनाकार सममिति होती है और वे इस प्रचालन के संबंध में सदैव सममित होते हैं (अर्थात् अपरिवर्तित रहते हैं), इसलिए उन्हें + चिन्ह दिया जाता है। इसलिए जो अणु तरंग फलन  $\sigma$  प्ररूपी कक्षकों का गुणनफल होता है वह  $\Sigma^+$  होगा। यदि समांतर प्रचरण वाले दो इलेक्ट्रॉन  $\pi$  अथवा  $\delta$  अणु-कक्षकों में मौजूद हों तो  $\Sigma^-$  अवस्था प्राप्त होती है।  $\Pi$  और  $\Delta$  अवस्थाओं को + अथवा - के रूप में वर्गीकृत नहीं किया जाता है। ये अवस्थाएं सदैव समभ्रंश युग्मों के रूप में प्राप्त होते हैं।

### 7.3.3 पद प्रतीकों की व्युत्पत्ति

बहुइलेक्ट्रॉन द्विपरमाणुक अणुओं के पद-प्रतीक निर्धारित करने में निम्नलिखित नियमों को ध्यान में रखना चाहिए :

- सभी पूरित कक्षक (जैसे  $\sigma^2$ ,  $\pi^4$ ,  $\delta^4$ )  ${}^1\Sigma_g^+$  होते हैं। इसका कारण यह है कि संवृत कोश (closed shell) से कोई कक्षीय कोणीय संवेग नहीं होता है, नेट प्रचरण शून्य होता है और समग्र समता  $g$  होती है। समग्र समता  $g$  इस नियम के आधार पर होती है कि किसी बहुइलेक्ट्रॉन अणु में समग्र समता, प्रत्येक इलेक्ट्रॉन की समता के गुणनफल से प्राप्त होती है

$$g \times g = g, \quad u \times u = g, \quad \text{और} \quad g \times u = u.$$

- 'विवर' (hole) की अवस्था, इलेक्ट्रॉन की अवस्था होती है। परमाणुओं के लिए, अवस्था को उन विवरों से निर्धारित किया जा सकता है, जिन्हें कक्षक को पूरा करने के लिए भरना हो। इस प्रकार  $\pi^1$  और  $\pi^3$  विन्यास का पद प्रतीक एक ही होगा तथा  $\delta^1$  और  $\delta^3$  कक्षकों का भी पद प्रतीक एक ही होगा। पद प्रतीकों को निर्धारित करने की सामान्य प्रक्रिया निम्नलिखित उदाहरणों से स्पष्ट हो जाएगी :

$(\sigma_g)^1$  :  $\Lambda = \Sigma \lambda_1 = \lambda = 0$ , इसलिए  $\Sigma$  अवस्था है।  $S = 1/2$ ,  $2S + 1 = 2 \times 1/2 + 1 = 2$  इसलिए द्विक अवस्था है। क्योंकि इलेक्ट्रॉन  $\sigma$  अणु-कक्षक में है जो  $g$  प्रकार का है इसलिए पादाक्षर  $g$  होगा। अणु तल में परावर्तन के अंतर्गत कक्षक के चिन्ह में परिवर्तन नहीं होता है, इसलिए + मूर्धाक्षर होता है। इसलिए पद प्रतीक  ${}^2\Sigma_g^+$  होना चाहिए। उसी प्रकार  $(\sigma_u)^1$  के लिए पद प्रतीक  ${}^2\Sigma_u^+$  होना चाहिए।

$(\sigma_u)^2$  :  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 0 = 0$ , अतः पुनः  $\Sigma$  अवस्था होगी। क्योंकि दोनों इलेक्ट्रॉन एक ही अणु-कक्षक में हैं अतः उनके भिन्न  $m_s$  मान हैं। इस प्रकार

$$M_s = (m_s)_1 + (m_s)_2 = 1/2 + (-1/2) = 0$$

फलनों का गुणनफल गिराई होता है ( $u \times u = g$ ), अतः समता  $g$  है। क्योंकि इलेक्ट्रॉन  $\sigma$  कक्षक में है अतः दायां मूर्धाक्षर + होगा। इसलिए पद प्रतीक  ${}^1\Sigma_u^+$  है।

$(\pi_u)^1$  : इलेक्ट्रॉन या तो  $\pi_+$  ( $\lambda = +1$ ) कक्षक में होगा अथवा  $\pi_-$  ( $\lambda = -1$ ) कक्षक में। इसलिए  $\Lambda = \lambda = \pm 1$  और अवस्था  $\Pi$  है। क्योंकि अणु कक्षक में केवल एक इलेक्ट्रॉन है,  $S = 1/2$ , इसलिए बहुकता  $2S + 1 = 2$  है। समता  $u$  है। इसलिए पद प्रतीक  ${}^2\Pi_u$  है।

$(\pi_u)^3$  : दो संभावित विन्यास इस प्रकार हैं :

$$(\pi_+)^2(\pi_-)^1, \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1 + 1 - 1 = +1$$

$$(\pi_+)^1(\pi_-)^2, \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1 - 1 - 1 = -1$$

इसलिए  $\Lambda = \pm 1$  और अवस्था  $\Pi$  है। साथ ही अवस्था फलन तीन अनगिराड फलनों का गुणनफल है, इसलिए अनगिराड ( $u \times u \times u = u$ )। क्योंकि पूरित अणु कक्षक में इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं, अतः  $(\pi_+)^2$  अथवा  $(\pi_-)^2$  कक्षक से कोई नेट प्रचक्रण योगदान नहीं होता है।  $(\pi_+)^1$  अथवा  $(\pi_-)^1$  अणु कक्षक में केवल इलेक्ट्रॉन उपस्थित रहता है, इसलिए  $S = 1/2$ । अतः बहुकता  $2S + 1 = 2 \times 1/2 + 1 = 2$ , इसलिए पद प्रतीक  ${}^2\Pi_u$  है। उल्लेखनीय है कि यह  $(\pi_u)^1$  विन्यास के पद प्रतीक के समान है।

### 7.3.4 द्विपरमाणुक अणुओं के मूल और उत्तेजित अवस्था पद प्रतीक

अब हम तीन अणुओं अर्थात् हाइड्रोजन,  $H_2$ , लीथियम हाइड्राइड,  $LiH$  और ऑक्सीजन,  $O_2$  अणुओं की मूल और उत्तेजित अवस्थाओं के लिए पद प्रतीकों की व्युत्पत्ति करेंगे। आइए पहले  $H_2$  अणु पर विचार करें।

$H_2$  :  $H_2$  का मूल अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $(\sigma_g 1s)^2$  है। क्योंकि दोनों इलेक्ट्रॉन  $\sigma$  कक्षक में हैं,  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 0 = 0$ , इसलिए अवस्था होगी  $\Sigma$ । क्योंकि इलेक्ट्रॉन युग्मित हैं अतः नेट प्रचक्रण  $S = 0$  है। इसलिए बहुकता  $(2S + 1) = 1$  है। दोनों इलेक्ट्रॉन एक ही कक्षक में हैं जो  $g$  प्रकार का है इसलिए समग्र समता  $g \times g = g$  है और पादाक्षर  $g$  है। दोनों इलेक्ट्रॉन  $\sigma$  कक्षक में हैं और अणु-तल में परावर्तन होने पर उराके चिन्ह में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इसलिए मूर्धाक्षर + है। इस प्रकार हाइड्रोजन मूल अवस्था स्पेक्ट्रमी पद-प्रतीक,  ${}^1\Sigma_g^+$  द्वारा निरूपित होती है।

आइए अब  $H_2$  अणु की प्रथम उत्तेजित अवस्था पर विचार करें जिसका विन्यास  $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_u 1s)^1$  है।  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 0 = 0$ , इसलिए अवस्था पुनः  $\Sigma$  होगी। एक इलेक्ट्रॉन  $g$  समता के कक्षक में है जबकि दूसरा  $u$  समता में है। समग्र समता  $g \times u = u$  है, अतः पादाक्षर  $u$  है। अणु तल में परावर्तन से कक्षकों के चिन्ह में कोई परिवर्तन नहीं होता है, इसलिए मूर्धाक्षर + है। इसके अलावा इलेक्ट्रॉनों के समांतर अथवा प्रतिसमांतर प्रचक्रण हो सकते हैं इसलिए नेट प्रचक्रण  $S$ , का मान 1 अथवा 0 होगा। संगत बहुकता  $(2S + 1)$  3 (त्रिक) अथवा 1 (एकक) हो सकती है। इसलिए पद प्रतीक  ${}^1\Sigma_u^+$  अथवा  ${}^3\Sigma_u^+$  होगा। इसी प्रकार आप हाइड्रोजन अणु की अन्य उत्तेजित अवस्थाओं के लिए पद-प्रतीक प्राप्त कर सकते हैं।

$LiH$  : अब हम  $LiH$  पर विचार करेंगे जो विषम नाभिक द्विपरमाणुक अणु है।  $LiH$  का मूल अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $K(\sigma_g 2s)^2$  है, जिसमें  $K$  का उपयोग  $1s$  कक्षक में दो इलेक्ट्रॉनों को व्यक्त करने के लिए किया जाता है।  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 0 = 0$ ; अतः उसका संबंध  $\Sigma$  अवस्था से है। नेट प्रचक्रण ( $S$ ) शून्य है, इसलिए बहुकता  $2S + 1 = 1$  है। अणु-तल में परावर्तन के अन्तर्गत कक्षक अपरिवर्तित रहते हैं। समग्र परावर्तन सममिति

अणु के मूल अवस्था का प्रतीक  $1\Sigma^+$  होगा। इसलिए  $LiH$  का मूल अवस्था पद प्रतीक  $1\Sigma^+$  है।

$LiH$  की उत्तेजित अवस्था का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $K(\sigma_r 2s)^1(\sigma_r 2p)^1$  हो सकता है।  $\Lambda$  का मान पुनः शून्य है, इसलिए  $\Sigma$  अवस्था है।  $S$  का मान 0 (विपरीत प्रचरण) अथवा 1 (समांतर प्रचरण) हो सकता है। इसलिए बहुकता  $(2S + 1)$  का मान 1 अथवा 3 होगा। परावर्तन के अंतर्गत  $\sigma_r 2s$  और  $\sigma_r 2p$  कक्षक अपरिवर्तित रहते हैं, इसलिए समग्र परावर्तन सममिति (+)  $\times$  (+) = + होगी। अतः  $LiH$  की उपर्युक्त उत्तेजित अवस्था के पद प्रतीक  $1\Sigma^+$  और  $3\Sigma^+$  होंगे। इसके अलावा अनेक अन्य उत्तेजित अवस्थाएं भी हो सकती हैं।

$O_2$  : आइए अब ऑक्सीजन अणु के मूल अवस्था पद प्रतीक पर विचार करें जिसका विन्यास  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^2$ । जैसा कि आप जानते हैं, पूर्णतया पूरित अणु कक्षक का पूर्ण कक्षक कोणीय संवेग और कुल प्रचरण कोणीय संवेग में कोई योगदान नहीं होता है और समग्र समता  $g$  होती है, अतः हमें केवल  $(\pi_g 2p)^2$  कक्षकों के योगदान पर विचार करना है। निम्नलिखित योगदान संभव हैं :

$$\left. \begin{aligned} (\pi+)^2 (\pi-)^0 : \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 + 1 = 2 \\ (\pi+)^0 (\pi-)^2 : \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = -1 - 1 = -2 \\ (\pi+)^1 (\pi-)^1 : \Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 1 - 1 = 0, \Sigma \text{ अवस्था} \end{aligned} \right\} \Delta \text{ अवस्था}$$

$\Delta$  अवस्था में इलेक्ट्रॉनों को युग्मित होना चाहिए क्योंकि वे एक ही आकाशीय कक्षक में होते हैं। इसलिए  $S = 0$ ,  $2S + 1 = 1$ ; अतः यह एकक ( $1\Delta$ ) अवस्था है।

$\Sigma$  अवस्था के लिए, दो इलेक्ट्रॉन भिन्न अणु कक्षकों में होते हैं जिनके  $\Lambda$  मान  $\pm 1$  है। अतः उनके समान  $m_s$  मान (समांतर प्रचरण) अथवा भिन्न  $m_s$  मान (अर्थात् प्रतिसमांतर प्रचरण) हो सकते हैं। नेट प्रचरण  $S$  का मान क्रमशः 1 अथवा 0 होगा, जिससे त्रिक और एकक दोनों प्रकार की अवस्थाएं  $3\Sigma$  और  $1\Sigma$  प्राप्त होंगी। क्योंकि समग्र समता  $g \times g = g$  है, अतः पद  $3\Sigma_g$  और  $1\Sigma_g$  हैं। इस प्रकार  $O_2$  के लिए मूल अवस्था या तो  $1\Delta$  या  $3\Sigma_g$  अथवा  $1\Sigma_g$  होनी चाहिए।

हुन्ड नियम के अनुसार मूल अवस्था की अधिकतम प्रचरण बहुकता होती है। इसलिए मूल अवस्था  $3\Sigma_g$  है। जैसा कि पहले कहा गया है, जब समांतर प्रचरण वाले दो इलेक्ट्रॉन  $\pi$  अथवा  $\delta$  अणु कक्षकों में स्थित रहते हैं तो  $\Sigma^-$  अवस्थाएं प्राप्त होती हैं। इसलिए  $O_2$  का पूर्ण मूल अवस्था पद प्रतीक  $3\Sigma_g^-$  है; अन्य  $\Sigma$  अवस्था  $1\Sigma_g^+$  है।

उल्लेखनीय है कि  $\pi^2$  विन्यास के पद प्रतीक  $1\Delta$ ,  $3\Sigma_g^-$  और  $1\Sigma_g^+$  हैं। मूल अवस्था का पद प्रतीक  $3\Sigma_g^-$  है।

स्मरणीय है कि  $\pm$  सममिति को केवल  $\Sigma$  अवस्थाओं के लिए माना जाता है। उसका कारण यह है कि  $\Lambda \neq 0$  अवस्थाओं के लिए  $\pi$  कक्षकों से गुजरने वाले तल में तरंग फलन के परावर्तन के फलस्वरूप  $\lambda$  का चिन्ह बदल जाता है। अर्थात् अवस्थाओं के समभ्रंश युग्म का एक सदस्य, दूसरे में स्थानांतरित हो जाता है।

सारणी 7.1 में द्विपरमाणुक अणुओं के विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों से प्राप्त होने वाले पद-प्रतीकों की सूची दी गई है।

विन्यास	पद
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma\pi; \sigma\pi^3$	$^1\Pi, ^3\Pi$
$\pi\pi, \pi\pi^3$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$
$\pi\delta; \pi^3\delta; \pi\delta^3$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$
$\sigma$	$^2\Sigma^+$
$\sigma^2; \pi^4; \delta^4$	$^1\Sigma^+$
$\pi; \pi^3$	$^2\Pi$
$\pi^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$
$\delta; \delta^3$	$^2\Delta$
$\delta^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$

इसके पहले कि हम द्विपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम वरण नियमों का उल्लेख करें, आप निम्नलिखित बोधप्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कीजिए :

### बोध प्रश्न 1

बताइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं अथवा गलत। प्रत्येक कथन के अंत में दिए गए खाने में सही के लिए T तथा गलत के लिए F लिखिए। यदि कथन गलत हो तो सही कथन लिखिए।

- (क) यदि समनाभिक द्विपरमाणुक अणु का अणु-कक्षक का पादाक्षर  $g$  हो तो वह बतलाता है कि कक्षक, परावर्तन के लिए सममित है। [ ]
- (ख)  $\pi$  इलेक्ट्रॉन वाले ऑक्सीजन अणु के लिए अवस्था या तो  $\Sigma$  होती है अथवा  $\Delta$ । [ ]
- (ग) LiH अणु के लिए स्पेक्ट्रमी पद प्रतीक में दाईं ओर  $g$  अथवा  $u$  पादाक्षर होगा। [ ]
- (घ) मूल अवस्था में  $H_2$  का स्पेक्ट्रमी पद प्रतीक  $^2\Sigma_u^+$  होता है। [ ]
- (ङ) ऑक्सीजन अणु की मूल अवस्था त्रिक अवस्था होती है। [ ]
- (च) जब पूर्ण कोणीय संवेग के अक्षीय घटक का मान 3 होता है तो उस अवस्था को  $\Phi$  अवस्था कहते हैं। [ ]

### 7.3.5 द्विपरमाणुक अणुओं के स्पेक्ट्रमों के वरण-नियम

द्विपरमाणुक अणुओं में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों के लिए निम्नलिखित वरण-नियम लागू होते हैं :

- अंतरानाभिकीय अक्ष के अनुदिश पूर्ण कोणीय संवेग के घटक,  $\Lambda$ , का मूल और उत्तेजित अवस्थाओं में समान मान होता है ( $\Delta\Lambda = 0$ ) अथवा  $\Delta\Lambda = \pm 1$ । इसलिए  $\Sigma$  और  $\Sigma$ , अथवा  $\Pi$  और  $\Sigma$  अथवा  $\Pi$  और  $\Delta$  अवस्थाओं के बीच संक्रमण अनुमत होते हैं। किन्तु  $\Delta$  और  $\Sigma$  अवस्थाओं के बीच अथवा  $\Phi$  और  $\Pi$  अवस्थाओं के बीच संक्रमण अनुमत नहीं होते हैं।
- $\Delta S = 0$ , अर्थात् संक्रमण के दौरान इलेक्ट्रॉन अपना प्रचक्रण नहीं बदलता है। केवल दो एकक अथवा दो द्विक अथवा दो त्रिक अवस्थाओं के बीच ही संक्रमण अनुमत होते हैं। भारी नाभिकों वाले अणुओं के लिए यह नियम लागू नहीं होता है।



3.  $\Sigma^+$  अवस्थाओं का संक्रमण केवल दूसरी  $\Sigma^+$  अवस्थाओं (अथवा  $\Pi$  अवस्थाओं) में हो सकता है, जबकि  $\Sigma^-$  का संक्रमण केवल  $\Sigma^-$  (अथवा  $\Pi$ ) अवस्थाओं में हो सकता है। प्रतीकात्मक रूप से :

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

4. समद्विपरमाणुक अणुओं में मूल अवस्था की अपेक्षा उत्तेजित अवस्था की समता, भिन्न होनी चाहिए।  $g \leftrightarrow u$  और  $u \leftrightarrow g$  संक्रमण अनुमत है; लेकिन  $g \leftrightarrow g$  अथवा  $u \leftrightarrow u$  संक्रमण निषिद्ध हैं, अर्थात्

$$g \leftrightarrow u, g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$$

सारणी 7.2 में द्विपरमाणुक अणुओं के लिए कुछ अनुमत इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों को सूचीबद्ध किया गया है।

सारणी 7.2 : द्विपरमाणुक अणुओं के अनुमत संक्रमण

समनाभिकीय	विषमनाभिकीय
$\Sigma_g^+ \leftrightarrow \Sigma_u^+$	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$
$\Sigma_g^- \leftrightarrow \Sigma_u^-$	$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$
$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^+$	$\Pi \leftrightarrow \Sigma^+$
$\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^+$	$\Pi \leftrightarrow \Sigma^-$
$\Pi_g \leftrightarrow \Sigma_u^-$	$\Pi \leftrightarrow \Pi$
$\Pi_u \leftrightarrow \Sigma_g^-$	$\Pi \leftrightarrow \Delta$
$\Pi_g \leftrightarrow \Pi_u$	$\Delta \leftrightarrow \Delta$
$\Pi_g \leftrightarrow \Delta_u$	$\Delta \leftrightarrow \Phi$
$\Pi_u \leftrightarrow \Delta_g$	$\Phi \leftrightarrow \Phi$
$\Delta_g \leftrightarrow \Delta_u$	etc.
etc.	

आगे बढ़ने से पहले निम्नलिखित बोधप्रश्न का उत्तर दीजिए ताकि इस भाग में वर्णित संकल्पनाओं के बारे में आपकी जानकारी का पता लग सके।

बोध प्रश्न 2 .

निम्नलिखित कथनों में रिक्त स्थानों की पूर्ति के लिए दिए गए शब्दों में से सही शब्द का चयन कीजिए।

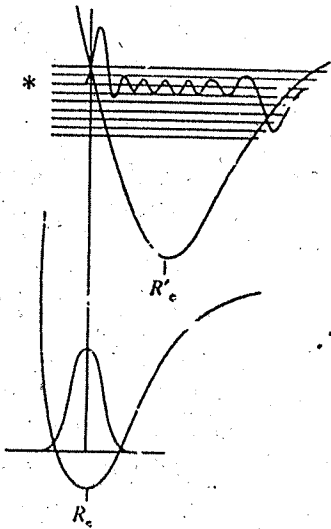
एकक, निषिद्ध, बहुकता, समान, समता

- (क) अंतरानाभिकीय अक्ष के अनुदिश कोणीय संवेग के घटक का अणु की मूल और उत्तेजित अवस्थाओं के लिए \_\_\_\_\_ मान होता है।
- (ख) दो \_\_\_\_\_ के मध्य संक्रमण अनुमत होते हैं।
- (ग) समद्विपरमाणुक अणुओं में मूल अवस्था से उत्तेजित अवस्था की \_\_\_\_\_ भिन्न होनी चाहिए।
- (घ) द्विपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में  $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$  संक्रमण \_\_\_\_\_ होता है।
- (ङ) इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के दौरान मूल और उत्तेजित अवस्थाओं की एक ही प्रचक्रण \_\_\_\_\_ होनी चाहिए।

भाग 7.2 में हमने पढ़ा कि कंपनिक ऊर्जा परिवर्तनों से इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में स्थूल संरचना प्राप्त होती है। इलेक्ट्रॉनिक बैंड में कंपनिक संरचना की उत्पत्ति की व्याख्या फ्रांक कॉन्डन सिद्धांत के आधार पर की जा सकती है। आगामी भाग में इसी सिद्धांत की चर्चा की गई है।

## 7.4 फ्रांक कॉन्डन सिद्धांत और इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की तीव्रताएँ

फ्रांक कॉन्डन सिद्धांत के अनुसार इलेक्ट्रॉनों के संक्रमण के लिए आवश्यक समय (लगभग  $10^{-15}$  सेकंड) की अपेक्षा किसी अणु द्वारा कंपन करने के लिए आवश्यक समय (लगभग  $10^{-12}$  सेकंड) बहुत अधिक होता है। इसलिए इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के दौरान नाभिकों की स्थितियों में कोई पर्याप्त परिवर्तन नहीं होता है। इसका अर्थ हुआ कि संक्रमण के दौरान अंतरनाभिकीय दूरी में कोई परिवर्तन नहीं होता है। चित्र 7.6 में स्थितिज ऊर्जा वक्रों द्वारा फ्रांक कॉन्डन सिद्धांत को समझा जा सकता है। अवशोषण से पहले अणु, मूल इलेक्ट्रॉनिक अवस्था की मूल कंपनिक अवस्था में होता है। नाभिक, साम्य अंतराल  $R_e$  पर स्थित होते हैं। जब संक्रमण होता है तो अणु उत्तेजित होकर ऊपरी वक्र द्वारा निरूपित अवस्था में गमन कर जाता है। फ्रांक कॉन्डन सिद्धांत के अनुसार उत्तेजन के दौरान नाभिकीय ढांचा स्थिर रहता है। अतः इस संक्रमण को ऊर्ध्वाधर रेखा द्वारा निरूपित कर सकते हैं (चित्र 7.4)।



चित्र 7.4 : ऊर्ध्वाधर कंपनिक संक्रमण का निरूपण

इस प्रकार कहा जाता है कि इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण ऊर्ध्वाधर होता है। ऊर्ध्वाधर संक्रमण बतलाता है कि इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण, नाभिकीय ज्यामिति में परिवर्तन के बिना होता है। ऊर्ध्वाधर संक्रमण, ऊपरी इलेक्ट्रॉनिक अवस्था के अनेक कंपनिक स्तरों को काटता है। \* चिन्हित स्तर वह है जिसमें नाभिक, संभवतः पृथकन  $R_e$  पर होते हैं। यह संक्रमण के समापन के लिए सर्वाधिक संभव स्तर होता है। लेकिन इस स्तर के पास ही अनेक दूसरे कंपनिक स्तर भी होते हैं जिनमें नाभिकों के  $R_e$  पृथकन पर होने की काफी प्रायिकता होती है। अतः इस क्षेत्र में सभी कंपनिक स्तरों तक संक्रमण होते हैं। किन्तु \* चिन्हित स्तर तक संक्रमण सर्वाधिक तीव्र होता है।

इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में बैंड की तीव्रता की मात्रात्मक प्रागुक्ति फ्रांक-कॉन्डन गुणक के परिकलन द्वारा की जाती है (जो इस पाठ्यक्रम के विषय से बाहर है)।

क्वांटम यांत्रिक परिकलनों की मदद से यह दिखाया जा सकता है कि किसी बैंड की तीव्रता का संबंध क्रमशः मूल और उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं की नाभिकीय दूरियों  $R_e$  और  $R'_e$  के अंतर से होता है।

$R_e$  और  $R'_e$  के आपेक्षिक मानों के आधार पर इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की तीन स्थितियाँ हो सकती हैं :

स्थिति 1 :  $R'_e = R_e$  (चित्र 7.5 क)

स्थिति 2 :  $R'_e > R_e$  (चित्र 7.5 ख)

स्थिति 3 :  $R'_e \gg R_e$  (चित्र 7.5 ग)

स्थिति 1 : चित्र 7.5(क) में  $\text{CN}^-$  मूलक का निकट पराबैंगनी स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। स्थितिज ऊर्जा निम्निष्ठ एक-दूसरे के ऊपर स्थित रहते हैं। 0-0 बैंड की अधिकतम तीव्रता होती है। 1-0, 2-0, 3-0 बैंडों की तीव्रता कम होती है।  $\text{CN}^-$  मूलक के 0-0 बैंड के लिए साम्य आबंध लंबाईयाँ ( $R_e$ ,  $R'_e$ ) और कंपनिक तरंग संख्याएँ ( $w$ ,  $w'$ ) नीचे दी गई हैं :

$$R'_e = 0.11506 \text{ nm}, \quad w' = 2164.1 \text{ cm}^{-1}$$

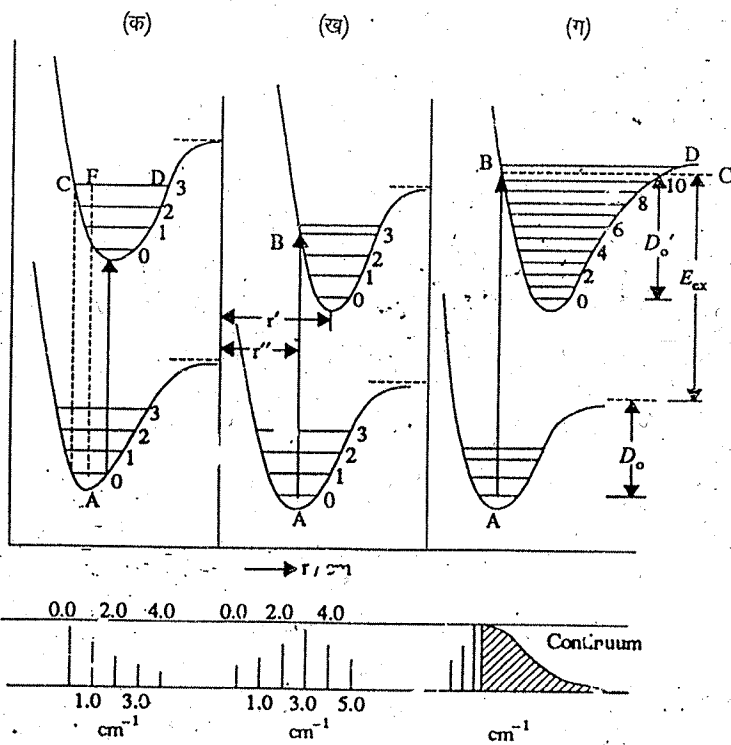
$$R_e = 0.11718 \text{ nm}, \quad w = 2068.7 \text{ cm}^{-1}$$

स्थिति 2 : चित्र 7.5(ख) में CO का स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। निम्न स्थितिज ऊर्जा की अपेक्षा ऊपरी स्थितिज ऊर्जा का निम्निष्ठ, साधारणतया उच्च  $R_e$  मान (0.01 – 0.02 nm) में स्थित रहता है। 0-3 बैंड की अधिकतम तीव्रता होती है और दोनों ओर अन्य बैंडों की तीव्रताएं कम होती हैं। साम्य आबंध लंबाइयाँ और कंपनिक तरंग संख्याएँ नीचे दी गई हैं :

$$R'_e = 0.1235 \text{ nm}, \quad w' = 1515.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$R_e = 0.1128 \text{ nm}, \quad w = 2170.2 \text{ cm}^{-1}$$

स्थिति 3 :  $I_2$  के स्पेक्ट्रम में ऊपरी स्थितिज ऊर्जा वक्र का निम्निष्ठ, निम्न स्थितिज ऊर्जा वक्र के निम्निष्ठ से पर्याप्त दूरी पर होता है (चित्र 7.5 ग)। इस स्थिति में ऊपरी अवस्था में संक्रमण अति उच्च कंपनिक स्तर को होता है जो सांतत्यक (continuum) स्तर के तदनुरूप होता है। सांतत्यक स्तर की अति उच्च ऊर्जा होती है और अणु का वियोजन हो जाता है। इस स्पेक्ट्रम में 0-0 बैंड अनुपस्थित रहता है।



चित्र 7.5: (क) CN मूलक (ख) CO अणु (ग)  $I_2$  अणु के स्पेक्ट्रमों के लिए फ्रांक-कॉन्डन सिद्धांत का अनुप्रयोग

स्थिति 3 के संगत स्पेक्ट्रम, मूल अवस्था में अणु की वियोजन ऊर्जा को प्राप्त करने में उपयोगी होते हैं। यदि कोई द्विपरमाणुक अणु उत्तेजित अवस्था से परमाणुओं में वियोजित हो जाए तो खंडन से प्राप्त एक परमाणु मूल अवस्था में होगा और दूसरा परमाणु उत्तेजित अवस्था में। यदि सांतत्यक की संगत-ऊर्जा ( $hcw_m$ ) और उत्तेजन ऊर्जा ( $E_{ex}$ ) ज्ञात हो तो मूल अवस्था में वियोजन ऊर्जा ( $D_0$ ) का मान निम्नलिखित सूत्र द्वारा प्राप्त किया जा सकता है :

$$D_0 = hcw_m - E_{ex}$$

यह ऊर्जा एक फोटॉन के संगत होती है। kcal में एक मोल के लिए ऊर्जा प्राप्त करने के

लिए  $D_0$  को  $(N_0/4.2 \times 10^{10})$  से गुणा किया जाता है जिसमें  $N_0$  आवोगाद्रो संख्या है। नीचे दिए गए उदाहरण में  $I_2$  अणु की मूल अवस्था के लिए वियोजन ऊर्जा का अभिकलन किया गया है।

### उदाहरण 7.1

आयोडीन गैस के लिए सांतत्यक अवशोषण सीमा 499.5 nm पर प्राप्त होती है। आयोडीन परमाणु के लिए उत्तेजन ऊर्जा 0.94 eV है।  $I_2$  के लिए मूल-अवस्था वियोजन ऊर्जा अभिकलित कीजिए।

हल :

$$w_m = 1/\lambda = 1/(499.5 \times 10^{-7} \text{cm}) = 10^7/499.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$hcw_m = 6.6256 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10} \times 10^7/499.5$$

$$= 3.976 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$E_{ex} = 0.94 \text{ eV} = 0.94 \times 1.6 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$= 1.504 \times 10^{-12} \text{ erg.}$$

$$D_0 = hcw_m - E_{ex} \text{ प्रति फोटॉन}$$

$$= 3.976 \times 10^{-12} - 1.504 \times 10^{-12} \text{ erg प्रति फोटॉन}$$

$$= (3.976 - 1.504) \times 10^{-12} \text{ erg प्रति फोटॉन}$$

$$= 2.472 \times 10^{-12} \text{ erg प्रति फोटॉन}$$

ऊर्जा को kcal प्रति मोल में प्राप्त करने के लिए इस मान को  $N_0/4.2 \times 10^{10}$  से गुणा किया जाता है।

$$D_0 = 2.472 \times 10^{-12} \times 6.023 \times 10^{23}/4.2 \times 10^{10} \text{ kcal प्रति मोल}$$

$$= 2.472 \times 6.023 \times 10/4.2 = 35.4496 \text{ kcal प्रति मोल}$$

हमने फ्रांक-कॉन्डन सिद्धांत तथा भिन्न द्विपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक बैंड स्पेक्ट्रमों के लिए उसके अनुप्रयोग के बारे में पढ़ा। अब आप निम्नलिखित बोधप्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 3

नीचे दिए गए कथनों के रिक्त स्थानों में निम्नलिखित शब्दों में से सही शब्दों को लिखिए  
सांतत्यक, अपरिवर्तित, वियोजन

(क) फ्रांक-कॉन्डन सिद्धांत के अनुसार इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के दौरान अंतरानाभिकीय दूरी \_\_\_\_\_ रहती है।

(ख) जब मूल इलेक्ट्रॉनिक अवस्था से उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्था का नाभिकीय पृथक्करण  $R_0$  बहुत भिन्न हो तो अणु का \_\_\_\_\_ हो जाता है।

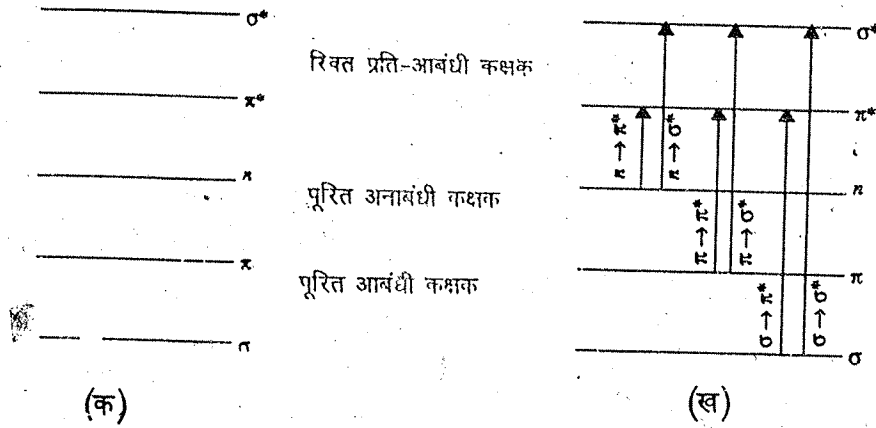
(ग) यदि \_\_\_\_\_ स्तर के लिए तरंग संख्या और अणु की उत्तेजन ऊर्जा ज्ञात हो तो अणु के लिए मूल अवस्था में वियोजन-ऊर्जा अभिकलित की जा सकती है।

## 7.5 बहुपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम

द्विपरमाणुक अणुओं से भिन्न बहुपरमाणुक अणुओं में घूर्णी (rotational) सूक्ष्म संरचना नहीं दिखाई देती है तथा कंपनिक संरचना पृथु (broad) बैंडों के रूप में विद्यमान रहती है। बहुपरमाणुक अणुओं में घूर्णी सूक्ष्म संरचना की उपस्थिति का कारण अल्प अंतराली घूर्णी ऊर्जा स्तर तथा जड़त्व आघूर्ण (moments of inertia) के उच्च मान हैं। इसलिए

द्विपरमाणुक अणुओं के स्पेक्ट्रमों की तुलना में बहुपरमाणुक अणुओं में अल्प विभेदन (resolution) होता है। इस सीमा के बावजूद बहुपरमाणुक अणुओं के स्पेक्ट्रमों से इलेक्ट्रॉनिक संरचना के बारे में महत्वपूर्ण सूचना प्राप्त होती है।

बहुपरमाणुक अणुओं के स्पेक्ट्रमों के सैद्धांतिक पहलुओं को समझने के लिए अणु-कक्षक सिद्धांत का उपयोग किया जाता है। बहुपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों में तीन प्रकार के अणु कक्षक होते हैं :  $\sigma$  और  $\sigma^*$ ,  $\pi$  और  $\pi^*$  और  $n$  (अनाबंधी) कक्षक। बिना \* वाले कक्षकों को आबंधी कक्षक कहते हैं और \* वाले कक्षकों को प्रति-आबंधी कक्षक कहते हैं। इन सभी अणु-कक्षकों के ऊर्जा-स्तरो को, ऊर्जा के बढ़ते क्रम में, चित्र 7.6 में दिखाया गया है।



चित्र 7.6: (क) अणु-कक्षक ऊर्जाओं का क्रम (ख) संभावित इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों का व्यवस्था आरेख

जब कोई अणु पराबैंगनी अथवा दृश्य प्रदेश में ऊर्जा का अवशोषण करता है तो इलेक्ट्रॉन उत्तेजित होकर किसी विशिष्ट अणु-कक्षक से उच्चतर ऊर्जा के अणु-कक्षक में चला जाता है। अणु-कक्षकों के बीच इलेक्ट्रॉन के संभावित संक्रमण इस प्रकार हो सकते हैं :

$$\sigma - \sigma^*, n - \sigma^*, n - \pi^*, \pi - \pi^*, \pi - \sigma^* \text{ और } \sigma - \pi^*$$

इन संक्रमणों के लिए घटती ऊर्जा क्रम इस प्रकार होगा :

$$\sigma - \sigma^* > \sigma - \pi^* \approx \pi - \sigma^* > \pi - \pi^* \approx n - \sigma^* > n - \pi^*$$

उपरोक्त सभी संभावित संक्रमणों में अंतिम तीन 200-800 nm के प्रदेश में अवशोषण के लिए उत्तरदायी होते हैं, जबकि अन्य को बहुत अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

**$\sigma - \sigma^*$  संक्रमण :** चित्र 7.6 से प्रकट होता है कि इस संक्रमण के लिए उच्च ऊर्जा की आवश्यकता होती है। प्राप्त अवशोषण स्पेक्ट्रम सुदूर पराबैंगनी प्रदेश ( $\ll 200$  nm) में दृष्टिगोचर होता है। इस प्रकार का स्पेक्ट्रम उत्पन्न करने वाले अणु, संतृप्त हाइड्रोकार्बनों अथवा अन्य यौगिकों के होते हैं जिनमें सभी संयोजकता इलेक्ट्रॉन, एकल आबंध निर्माण में शामिल रहते हैं। क्योंकि स्पेक्ट्रममापी सामान्यतया 185 nm से कम नहीं माप सकता है अतः  $\sigma - \sigma^*$  संक्रमणों वाला प्रदेश, रासायनिक विश्लेषण के लिए कम महत्वपूर्ण होता है।

**$n - \sigma^*$  संक्रमण :**  $n - \sigma^*$  संक्रमण के संगत स्पेक्ट्रम पराबैंगनी अथवा दृश्य प्रदेश में दृष्टिगोचर होते हैं। अनाबंधी अथवा एकल-युग्म इलेक्ट्रॉन वाले यौगिक, इस संक्रमण को प्रदर्शित करते हैं। उदाहरण के लिए मेथिल ऐल्कोहॉल वाष्प, अवशोषण उच्चिष्ठ 183 nm पर प्रदर्शित करते हैं। मेथिल क्लोराइड और मेथिल ऐमीन क्रमशः 173 nm और 213 nm पर अवशोषण उच्चिष्ठ प्रदर्शित करते हैं।

$n - \pi$  संक्रमण : इस प्रकार का संक्रमण, असंतृप्त अणुओं द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जिनमें अनाब्धी इलेक्ट्रॉन होते हैं।  $>C=N$ ,  $-N=O$ ,  $>C=O$  आदि कार्बनिक समूह इस प्रकार का संक्रमण प्रदर्शित करते हैं और इन निकायों के अवशोषण उच्चिष्ठ 280 nm से अधिक तरंगदैर्घ्यों पर प्राप्त होते हैं। 175 nm से अधिक तरंगदैर्घ्यों पर अवशोषण करने वाले  $>C=N$ ,  $-N=O$ ,  $>C=O$ ,  $-COOH$  आदि समूहों को वर्णमूलक समूह कहते हैं। वर्णमूलकों के बारे में अधिक सूचना बाद में दी जाएगी।

$\pi - \pi^*$  संक्रमण :  $\pi - \pi^*$  संक्रमण के कारण बैंड उन यौगिकों के स्पेक्ट्रमों में पाया जाता है जिनमें  $>C=C<$ ,  $-C \equiv C-$ ,  $>C=O$  और  $>C=N-$  अभिलक्षक समूह होते हैं। एथिलीन और ऐसीटोन क्रमशः 165 और 150 nm पर  $\pi - \pi^*$  संक्रमण प्रदर्शित करते हैं।  $\pi - \pi^*$  संक्रमण पर संयुग्मन का बहुत प्रभाव पड़ता है। सी एच ई-01 पाठ्यक्रम के अंतर्गत इकाई 8 में आपने पढ़ा कि पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रमों में अवशोषण बैंडों में दो मुख्य प्राचल (parameters) होते हैं जो इस प्रकार हैं :

i)  $\lambda_{\max}$  मान : तरंगदैर्घ्य के जिस मान पर अवशोषण उच्चिष्ठ प्राप्त होता है उसे  $\lambda_{\max}$  मान कहते हैं। यह उस विकिरण के तरंगदैर्घ्य के संगत होता है जिसकी ऊर्जा, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के लिए आवश्यक ऊर्जा के बराबर होती है। क्योंकि भिन्न संक्रमणों के लिए भिन्न ऊर्जाओं की आवश्यकता होती है अतः उनके  $\lambda_{\max}$  मान भिन्न होते हैं।

ii)  $\epsilon_{\max}$  मान :  $\epsilon$  मान अवशोषण की मात्रा अथवा अवशोषण की तीव्रता का माप होता है, इसे मोलर अवशोषकता (molar absorptivity) अथवा मोलर विलोपन गुणांक (molar extinction coefficient) कहते हैं।  $\epsilon$  मान, किसी दिए गए तरंगदैर्घ्य पर यौगिक का अभिलाक्षणिक होता है। साधारणतया अधिकतम अवशोषण के तरंगदैर्घ्य ( $\lambda_{\max}$ ) के लिए मोलर अवशोषकता को  $\epsilon_{\max}$  के रूप में व्यक्त किया जाता है।

अवशोषण की तीव्रता (intensity) को पारगम्यता (transmittance) के रूप में व्यक्त किया जाता है। पारगम्यता, नमूने से पारगत (transmitted) विकिरण की तीव्रता ( $I$ ) का नमूने पर आपतित (incident) विकिरण की तीव्रता ( $I_0$ ) के साथ अनुपात होता है, अर्थात्

$$T = I/I_0$$

अवशोषण की तीव्रता अधिक सुगमतापूर्वक अवशोषणांक ( $A$ ) के रूप में व्यक्त की जाती है जो पारगम्यता ( $T$ ) के व्युत्क्रम का लघुगुणक होता है, अर्थात्

$$A = \log_{10} (1/T) = \log_{10} (I_0/I)$$

किसी बैंड के अवशोषणांक का संबंध नमूने की मोटाई और अवशोषक स्पीशीज़ की सान्द्रता से होता है। इस संबंध को बियर-लैम्बर्ट नियम के रूप में व्यक्त किया जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है :

$$A = \epsilon cl = \log_{10} (I_0/I)$$

अथवा  $\epsilon = A/cl$

जिसमें,  $\epsilon$  = मोलर अवशोषणांक अथवा मोलर अवशोषण स्थिरांक

$c$  = विलेय की सान्द्रता

$l$  = नमूने की मोटाई अथवा नमूने के बीच से पथ की लंबाई

अवशोषणांक एक विमाहीन मात्रा है। सान्द्रता ( $c$ ) को प्रायः  $\text{mol dm}^{-3}$  में व्यक्त किया जाता है और पथ-लंबाई ( $l$ ) को cm में। इसलिए  $c$  के मात्रक  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  होते हैं। एस० आइ० मात्रकों में सान्द्रता को  $\text{mol m}^{-3}$  और पथ-लंबाई को m में व्यक्त किया जाए

तो  $\epsilon$  का मात्रक  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$  होगा।  $\epsilon$  के मानों को  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$  मात्रकों से  $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$  मात्रकों में इस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है :

$$\begin{aligned}\epsilon &= \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} = 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} (10^{-2} \text{m})^{-1} \\ &= 10^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

इसलिए  $\epsilon$  के  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  में प्रकाशित मानों को एस०आइ० मात्रकों में आसानी से परिवर्तित किया जा सकता है। इसके लिए  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  में उपलब्ध संख्यात्मक मात्रा में 10 का भाग दिया जाता है।

उन अवशोषण बैंडों को जिनका  $\epsilon_{\text{max}}$  मान  $10^3 \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$  से अधिक होता है उच्च तीव्रता वाले अथवा प्रबल बैंड माना जाता है, जबकि  $10^2 \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$  से कम  $\epsilon_{\text{max}}$  मान वाले अवशोषण बैंडों को अल्प तीव्रता वाले अथवा दुर्बल बैंड माना जाता है।

## 7.6 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी में प्रयुक्त कुछ महत्वपूर्ण शब्द

वर्णमूलक :

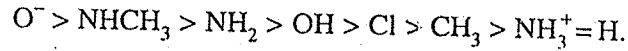
अनेक अणुओं में यह ज्ञात किया जा सकता है कि फोटॉन का अवशोषण कुछ सहसंयोजक असंतृप्त समूहों के इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है। उदाहरण के लिए ऐलिडहाइडों अथवा कीटोनों में कार्बोनिल समूह। इलेक्ट्रॉन अवशोषण के लिए उत्तरदायी ऐसे समूहों को वर्णमूलक (chromophore) कहते हैं।  $>C=C<$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-COOH$ ,  $-N=O$ ,  $-NO_2$ ,  $-N=N-$  आदि वर्णमूलक समूहों के अन्य उदाहरण हैं। यूनानी में क्रोमोफोर का अर्थ है वर्ण उत्पन्न करने वाला और वर्णमूलक की उपस्थिति के कारण पदार्थों में वर्ण (रंग) उत्पन्न होता है। नीचे सारणी में कुछ विशिष्ट वर्णमूलकों के अवशोषण उच्चिष्ठों की सूची दी गई है।

सारणी 7.3 : वियुक्त (isolated) वर्णमूलकों के अवशोषण आंकड़े

वर्णमूलक समूह	निकाय	उदाहरण	संक्रमण	$\lambda_{\text{max}}$ nm	$\epsilon_{\text{max}}$ $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$	विलायक
एथिलीनी	$RCH=CHR$	एथिलीन	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	1500	वाष्प
ऐसीटिलीनी	$R-C\equiv C-R$	ऐसीटिलीन	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6000	वाष्प
कार्बोनिल	$RR_1C=O$	ऐसीटोन	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	188 279	900 1.5	n-हेक्सेन
कार्बोनिल	$RHC=O$	ऐसीटैलिडहाइड	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.6	हेप्टेन
कार्बोनिल	$R'COOH$	ऐसीटिक एसिड	$n \rightarrow \pi^*$	204	6.0	जल
ऐमिडो	$RCONH_2$	ऐसीटैमाइड	$n \rightarrow \pi^*$	< 208	-	-
ऐजोमेथाइन	$>C=N-$	ऐसीटॉक्सिम	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	5000	जल
नाइट्राइल	$-C\equiv N$	ऐसीटोनाइट्राइल	$\pi \rightarrow \pi^*$	< 160	-	-
ऐजो	$-N=N-$	ऐजोमेथेन	$n \rightarrow \pi^*$	347	0.45	डाइऑक्सेन
नाइट्रोसो	$-N=O$	नाइट्रोसोब्यूटेन	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	300 665	10 2.0	ईथर
नाइट्रेट	$-ONO_2$	एथिल नाइट्रेट	$n \rightarrow \pi^*$	270	1.2	डाइऑक्सेन
नाइट्रो	$-NO_2$	नाइट्रोमेथेन	$n \rightarrow \pi^*$	271	1.86	एल्कोहॉल
नाइट्राइट	$-ONO$	ऐमिलनाइट्राइट	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	218.5 346.5	112	पेट्रोलियम ईथर

### वर्णवर्धक :

वर्णवर्धक (auxochrome) उस अनाबन्धी इलेक्ट्रॉन वाले संतृप्त समूह को कहते हैं जो वर्णमूलक के साथ संयुक्त होने पर अवशोषण की तरंगदैर्घ्य और तीव्रता दोनों को बदल देता है। उदाहरण के लिए OH, NH<sub>2</sub> और Cl समूह। किन्तु वर्णवर्धक स्वयं यौगिक को रंग प्रदान नहीं कर सकता है। वर्णवर्धक प्रभाव, रासायनिक समूह द्वारा संयुग्मित निकाय को इलेक्ट्रॉन प्रदान करने की क्षमता पर निर्भर करता है। इसका अध्ययन ऐरोमैटिक निकायों के साथ किया गया है और एक-प्रतिस्थापित (monosubstituted) ऐरोमैटिक यौगिकों की स्पेक्ट्रमी सृष्टियों (shifts) का संबंध वर्णवर्धकों की इलेक्ट्रॉन दाता शक्ति के साथ किया गया है। कुछ सामान्य वर्णवर्धकों की इलेक्ट्रॉन दाता शक्ति नीचे क्रम में घटती जाती है :



इस सूची में NH<sub>2</sub> समूह के प्रोटॉनीकरण प्रभाव पर ध्यान देना चाहिए। प्रोटॉन, ऐमीनो समूह के नाइट्रोजन में उपस्थित अनाबन्धी (एकल युग्म) इलेक्ट्रॉनों को आबद्ध करता है और उन्हें बेन्जीन π-इलेक्ट्रॉन निकाय के साथ अन्योन्य क्रिया करने से रोकता है। इस प्रकार ऐनिलीन (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) और ऐनिलीनियम आयन (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) के λ<sub>max</sub> मान क्रमशः 230 nm और 203 nm हैं जबकि बेन्जीन का λ<sub>max</sub> मान 204 nm है।

### वर्णोत्कर्षी सृष्टि अथवा अभिरक्त सृष्टि :

माध्यम में परिवर्तन से अथवा वर्णवर्धक की उपस्थिति से अवशोषण उच्चिष्ठ के दीर्घतर तरंगदैर्घ्य (कम आवृत्ति) की ओर होने वाली सृष्टि को वर्णोत्कर्षी सृष्टि (bathochromic shift) अथवा अभिरक्त सृष्टि (red shift) कहते हैं।

### वर्णापकर्षी सृष्टि अथवा नील सृष्टि :

माध्यम परिवर्तन अथवा संयुग्मन (conjugation) के निराकरण द्वारा लघु तरंगदैर्घ्य (उच्च आवृत्ति) की ओर होने वाली सृष्टि को वर्णापकर्षी सृष्टि (hypsochromic) अथवा नील सृष्टि (blue shift) कहते हैं। उदाहरण के लिए ऐनिलीन के नाइट्रोजन परमाणु पर स्थित इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म का बेन्जीन वलय के π-आबन्ध निकाय के साथ संयुग्मन होता है। ऐनिलीन के प्रोटॉनीकरण द्वारा संयुग्मन का निराकरण हो जाता है। अतः ऐनिलीन जबकि 230 nm पर अवशोषण करता है, किन्तु अम्ल विलयन में ऐनिलीनियम आयनों की उपस्थिति के कारण मुख्य शिखर 203 nm की ओर विस्थापित हो जाता है।

### अववर्णी प्रभाव :

जिस प्रभाव के कारण अवशोषण तीव्रता कम होती है उसे अववर्णी (hypochromic) प्रभाव कहते हैं।

### वर्णातिशायी प्रभाव :

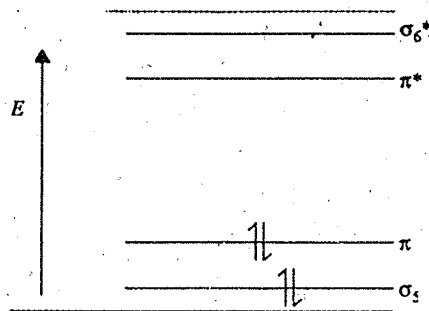
जिस प्रभाव के कारण अवशोषण तीव्रता बढ़ जाती है उसे वर्णातिशायी (hyperchromic) प्रभाव कहते हैं।

## 7.7 एथिलीनी और कार्बोनिल वर्णमूलक के कारण अवशोषण

इस भाग में केवल दो प्रमुख वर्णमूलकों के इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण की कुछ विस्तार से चर्चा की जाएगी। ये हैं - एथिलीनी और कार्बोनिल वर्णमूलक। इसके अलावा ऐसीटिलीनी और बेन्जेनॉइड वर्णमूलकों के अवशोषण का संक्षिप्त उल्लेख भी किया जाएगा।



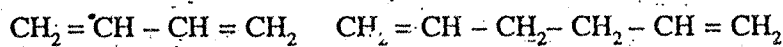
जैसा कि आप जानते हैं एथिलीन में पांच  $\sigma$  आबंध (चार C-H और एक C-C) तथा एक  $\pi$  आबंध होता है। यदि  $\sigma$  अणु कक्षकों को  $\sigma_1, \sigma_2$  आदि द्वारा व्यक्त किया जाए और हम केवल बारह संयोजकता इलेक्ट्रॉनों पर ही विचार करें तो एथिलीन का मूल अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास  $(\sigma_1)^2 (\sigma_2^*)^2 (\sigma_3)^2 (\sigma_4^*)^2 (\sigma_5)^2 (\pi)^2$  होता है। यदि केवल उच्चतम कक्षकों को ही लें तो अणु कक्षकों का क्रम चित्र के अनुसार होगा। एथिलीन में केवल चार इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण संभव हैं जो इस प्रकार हैं —  $\pi - \pi^*, \sigma - \sigma^*, \pi - \sigma^*$  और  $\sigma - \pi^*$ । इनमें बाद के दो संक्रमण सममिति निषिद्ध (symmetry forbidden) हैं। अन्य दो में, जैसा कि चित्र 7.7 से ज्ञात होता है,  $\pi - \pi^*$  संक्रमण को कम ऊर्जा की आवश्यकता होगी। एथिलीन में वाष्प प्रावस्था में  $\pi - \pi^*$  संक्रमण 165 nm ( $\epsilon_{\max} = 1000 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) पर दृष्टिगोचर होता है। यह संक्रमण अधिकांश स्पेक्ट्रममापियों के परास से बहार होता है।



चित्र 7.7 : एथिलीन का कक्षक ऊर्जा-आरेख

एथिलीनी यौगिक के ऐल्किल प्रतिस्थापन से अवशोषण, दीर्घतर तरंगदैर्घ्यों में होता है (वर्णोत्कर्षी सृति)। जैसे-जैसे ऐल्किल समूहों की संख्या बढ़ती जाती है, यह प्रभाव भी बढ़ता जाता है। एथिलीनी बंधता (ethylenic linkage) पर विषम-परमाणु (जिसमें अनाबंधित इलेक्ट्रॉन हों) के संलग्न रहने से भी रक्त अथवा वर्णोत्कर्षी सृति होती है। नाइट्रोजन और सल्फर सबसे अधिक प्रभावशाली विषम परमाणु हैं जो अवशोषण को निकट पराबैंगनी प्रदेश में काफी अंदर विस्थापित कर देते हैं। उदाहरण के लिए मेथिल वाइनिल सल्फाइड ( $\text{CH}_3\text{SCH} = \text{CH}_2$ ), 228 nm पर अवशोषण करता है। चक्रीय मोनो ओलिफिनों के अवशोषण, विवृत शृंखल-ओलिफिनों के समान होते हैं तथा अवशोषण का वलय आमाप से कोई संबंध नहीं होता है। जब किसी अणु में दो या अधिक वियुक्त (isolated) एथिलीनी आबंध होते हैं तो वह उसी स्थान पर अवशोषण करता है जहाँ एकल एथिलीनी वर्णमूलक करता है। किंतु अवशोषण की तीव्रता अणु में वियुक्त वर्णमूलक समूहों की संख्या के समानुपाती होती है।

वियुक्त एथिलीनी वर्णमूलक के कारण अवशोषण, सुदूर पराबैंगनी प्रदेश में होता है। अतः वियुक्त द्विआबंध की पहचान करने में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी का बहुत कम उपयोग होता है। संयुग्मन के कारण  $>C = C <$  वर्णमूलक के अवशोषण की स्थिति पर विशेष प्रभाव पड़ता है जिससे वर्णोत्कर्षी सृति हो जाती है। इस प्रकार 1,3-ब्यूटाडाइईन के  $\pi - \pi^*$  संक्रमण के  $\lambda_{\max}$  का मान 217 nm होता है जबकि इसकी तुलना में 1,5-हेक्साडाइईन के लिए  $\lambda_{\max}$  का मान 185 nm होता है।



1,3-ब्यूटाडाइईन

1,5-हेक्साडाइईन

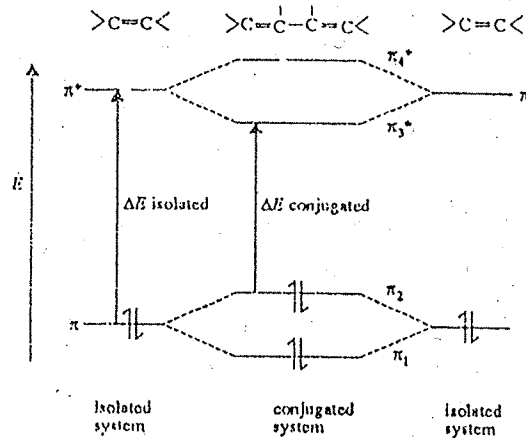
$\lambda_{\max}$  217 nm

$\lambda_{\max}$  185 nm

$\epsilon_{\max}$  2100  $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\epsilon_{\max}$  2000  $\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}$

संयुग्मन के कारण अवशोषण के तरंगदैर्घ्य में अपेक्षाकृत अधिक वृद्धि की व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है। एथिलीन में  $2p$  परमाणु कक्षक परस्पर संयुक्त होकर  $\pi$  और  $\pi^*$  अणु कक्षकों का सेट बनाते हैं। संयुग्मित डाइरिनों में, जैसे 1,3-ब्यूटाडाइरिन में, जबकि दो एथिलीनी बंधों के  $\pi$  और  $\pi^*$  अणु-कक्षक बहुत समीप होते हैं, अतिव्यापन (overlap) हो सकता है। फलस्वरूप दो  $\pi$  अणु कक्षकों के संयोग से निम्न और उच्च ऊर्जा वाले दो विस्थानित  $\pi$  कक्षक ( $\pi_1$  और  $\pi_2$ ) प्राप्त होते हैं। उसी प्रकार दो  $\pi^*$  कक्षकों से भिन्न ऊर्जाओं वाले दो विस्थानीकृत  $\pi^*$  कक्षक ( $\pi_3^*$  और  $\pi_4^*$ ) प्राप्त होते हैं (चित्र 7.8)। इस प्रकार 1,5-हेक्साडाइरिन के न्यूनतम ऊर्जा ( $\pi - \pi^*$ ) संक्रमण (185 nm) की तुलना में 1,3-ब्यूटाडाइरिन में न्यूनतम ऊर्जा  $\pi_2 - \pi_3^*$  संक्रमण अधिक तरंगदैर्घ्य (217 nm) पर होता है।



चित्र 7.8 : विद्युग्मित और संयुग्मित डाइरिनों के  $\pi$  कक्षकों के बीच अणु-कक्षक ऊर्जा संबंध

जैसे-जैसे संयुग्मन की मात्रा में वृद्धि होती है उच्चतम अध्यासित  $\pi$  कक्षक से निम्नतम अनध्यासित  $\pi^*$  कक्षक में संक्रमण की ऊर्जा कम होती जाती है। परिणामस्वरूप  $\lambda_{\max}$  का मान बढ़ जाता है।

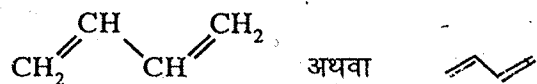
सारणी 7.4 में इस प्रभाव को प्रदर्शित करने वाले कुछ संयुग्मित पॉलिइनों के तरंगदैर्घ्य दिए गए हैं।

सारणी 7.4 : संयुग्मित पॉलिइनों  $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$  के अवशोषण बैंड

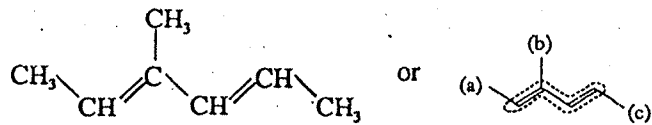
$n$	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
2	217
3	268
4	304
5	334
6	364
7	390
8	410

संयुग्मित डाइरिनों के अवशोषण बैंडों पर प्रतिस्थापियों और ज्यामिति के प्रभाव में पर्याप्त संगतता होती है। विवृत शृंखल (अचक्रीय) और छः सदस्यों वाले वलय डाइरिनों के अवशोषण की प्रागुक्ति के लिए वुडवार्ड ने कुछ आनुभविक (empirical) नियमों का सूत्रण किया है। इन नियमों में फीजर और स्कॉट द्वारा संशोधन किया है। इन नियमों को संक्षेप में सारणी 7.5 में दिया गया है।

इन नियमों को प्रयुक्त करने के लिए आपको सारणी 7.5 में निर्दिष्ट संरचनाओं की किस्मों को अभिनिर्धारित करना चाहिए। मूल वर्णमूलक यूनिट 1,3-ब्यूटाडाइईन है जिसे जनक अचक्रीय डाइईन माना जाता है।



यदि डाइईन के साथ संतृप्त ऐल्किल समूहों को संलग्न कर दिया जाए तो प्रत्येक समूह के लिए अतिरिक्त अंशदान को जोड़ दिया जाता है। उदाहरण के लिए 1,2,4-ट्राइमेथिल ब्यूटाडाइईन (I) में  $\pi-\pi^*$  अवशोषण का विश्लेषण नियमों के अनुसार इस प्रकार किया जाता है :



(I)

अचक्रीय डाइईन (I) का आधार मान = 217 nm

तीन मेथिल समूहों के लिए जोड़ें  $3 \times 5 = +15 \text{ nm}$

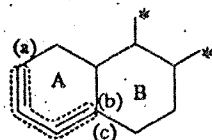
$\pi-\pi^*$  संक्रमण के लिए प्रागुक्त  $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$

$\pi-\pi^*$  संक्रमण के लिए प्रेक्षित  $\lambda_{\text{max}} = 231 \text{ nm}$

सारणी 7.5 : डाइईनों में  $\pi-\pi^*$  अवशोषण की प्रागुक्ति के वुडवार्ड नियम

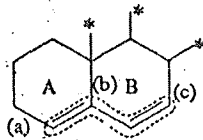
जनक विवृत शृंखल डाइईन का निर्दिष्ट मान	= 217 nm
जनक विषम वलयाकार डाइईन का निर्दिष्ट मान	= 214 nm
जनक समवलयाकार डाइईन का निर्दिष्ट मान	= 253 nm
(क) प्रत्येक ऐल्किल प्रतिस्थापी अथवा वलय अवशिष्ट के लिए वृद्धि	= 5 nm
(ख) प्रत्येक बाह्य चक्रीय द्विआबंध के लिए वृद्धि	= 5 nm
(ग) संयुग्मन वाले प्रत्येक द्वि-आबंध के लिए वृद्धि	= 30 nm
(घ) वर्णवर्धक	
-O (ऐसिल)	= 0 nm
-O (ऐल्किल)	= 6 nm
-S (ऐल्किल)	= 30 nm
-Cl, -Br	= 5 nm
-N (ऐल्किल) <sub>2</sub>	= 60 nm
परिकलित $\lambda_{\text{max}}$	= कुल मान

यदि डाइईन निकाय एकल वलय में हो तो उसे समवलयाकार कहते हैं। उदाहरण के लिए यौगिक (II)। दूसरी ओर यदि वह दो वलयों में हो तो उसे विषम वलयाकार कहते हैं। उदाहरण के लिए यौगिक (III)।



(II)

समवलयाकार डाइईन



(III)

विषमवलयाकार डाइईन

यौगिक (II) का आधार मान	=	253 nm
तीन वलय अवशिष्टों (a), (b) और (c) के लिए जोड़े $3 \times 5$	=	+15 nm
वलय A में निम्न द्वि-आबंध B वलय से जुड़ा है किन्तु उससे बाहर है अर्थात् वह B वलय का बाह्य चक्रीय है, 5 nm जोड़े	=	+5 nm
प्रागुक्त $\lambda_{\max}$ मान	=	273 nm
प्रेक्षित $\lambda_{\max}$ मान	=	275 nm
उल्लेखनीय है कि * अंकित समूह अंशदान नहीं करते हैं क्योंकि वे डाईन निकाय के साथ सीधे नहीं जुड़े हैं।		
यौगिक (III) के लिए आधार मान	=	214 nm
तीन वलय अवशिष्टों (a), (b) और (c) के लिए जोड़े $3 \times 5$	=	+15 nm
वलय A का द्वि-आबंध B की बाह्य चक्रीय स्थिति में है, 5 nm जोड़े	=	+5 nm
प्रागुक्त $\lambda_{\max}$ मान	=	234 nm
प्रेक्षित $\lambda_{\max}$ मान	=	235 nm
इस प्रकार तीन मामलों में प्रागुक्त $\lambda_{\max}$ मान, प्रेक्षित मानों के अनुरूप है।		

### 7.7.2 ऐसीटिलीनी और बेन्जेनॉइडी वर्णमूलक

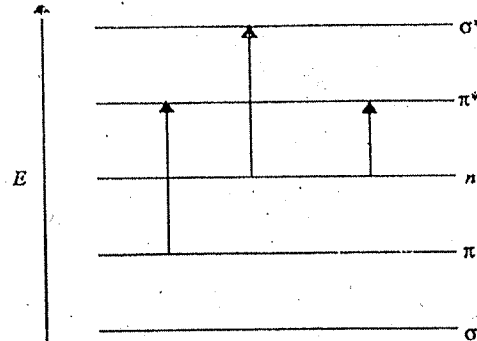
एथिलीनी वर्णमूलकों की अपेक्षा ऐसीटिलीनी और बेन्जेनॉइडी वर्णमूलकों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम अधिक जटिल होते हैं। उनकी व्याख्या एथिलीनी वर्णमूलक के लिए अपनाई गई विधि के अनुसार नहीं की जा सकती है। वे तीन अवशोषण बैंड प्रदर्शित करते हैं, जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

ऐसीटिलीन 152 nm (प्रबल), 182 nm (मध्यम), 220 nm (दुर्बल)  
बेन्जीन 134 nm (प्रबल), 204 nm (मध्यम), 254 nm (दुर्बल)

प्रत्येक मामले में निम्नतम ऊर्जा अवशोषण बैंड दुर्बल है जो निषिद्ध संक्रमण का अभिलाक्षणिक है। उदाहरणार्थ  $\pi - \pi^*$  किन्तु इन अणुओं में कोई भी अनाबंधी इलेक्ट्रॉन नहीं है। इस प्रकार तीनों संक्रमण  $\pi - \pi^*$  संक्रमणों से उत्पन्न होते हैं। ऐसीटिलीन और बेन्जीन अत्यंत सममित अणु हैं जिनके समभ्रंश (degenerate) अणु-कक्षक होते हैं। इन उदाहरणों में समभ्रंश कक्षकों के बीच संक्रमण से उनके इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में जटिलता उत्पन्न होती है।

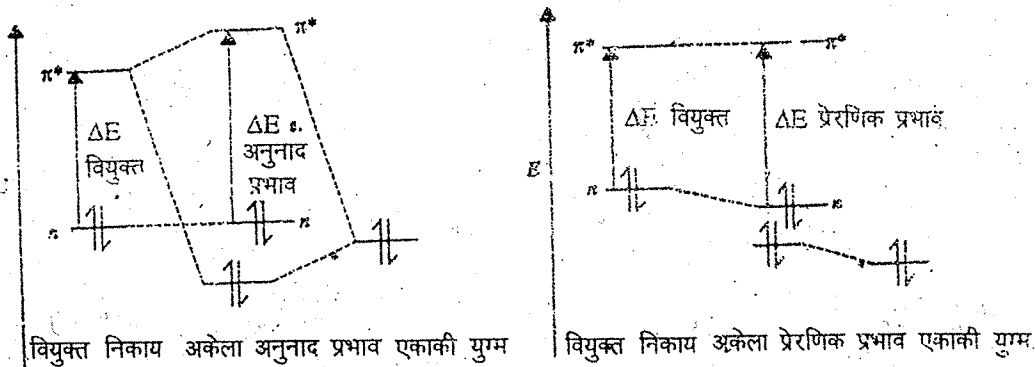
### 7.7.3 कार्बोनिल वर्णमूलक

आप जानते हैं कि कार्बोनिल समूह में  $\sigma$  इलेक्ट्रॉनों के एक युग्म के अतिरिक्त  $\pi$  इलेक्ट्रॉनों का एक युग्म और अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों के दो युग्म होते हैं। संतृप्त ऐलिडहाइड और कीटोन  $\pi - \pi^*$ ,  $n - \sigma^*$  और  $n - \pi^*$  संक्रमणों के कारण तीन अवशोषण बैंड प्रदर्शित करते हैं।



चित्र 7.9 : ऐलिडहाइडों और कीटोनों में कार्बोनिल समूह का इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण

चित्र 7.9 में दो बैंड सुदूर पराबैंगनी प्रदेश में 150 nm और 190 nm प्रदेश के निकट पाए जाते हैं जो क्रमशः  $\pi - \pi^*$  और  $n - \sigma^*$  संक्रमणों के कारण प्राप्त होते हैं। तीसरा बैंड निषिद्ध  $n - \pi^*$  संक्रमण के कारण प्राप्त होता है जो निकट पराबैंगनी प्रदेश के 270-300 nm क्षेत्र में दुर्बल बैंड के रूप में  $(\epsilon_{\max} < 3.0 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1})$  पाया जाता है। फॉर्मैलिडहाइड में  $n - \pi^*$  अवशोषण बैंड 310 nm पर पाया जाता है। ऐल्कीनों से भिन्न ऐल्किल प्रतिस्थापन के कारण यह अवशोषण उच्च ऊर्जा पर होता है। इस प्रकार ऐसीटैलिडहाइड और कीटोन में यह बैंड क्रमशः 290 nm और 279 nm पर होता है। Cl, OH,  $\text{NH}_2$  आदि वर्णवर्धक, कार्बोनिल  $n - \pi^*$  अवशोषण में लघु तरंगदैर्घ्य की ओर अधिक विस्थापन करते हैं। अवशोषण में विस्थापन, अनुनाद (resonance) और प्रेरणिक (inductive) प्रभावों के मिलने से होता है। प्रतिस्थापी के एकाकी युग्म से  $\pi^*$  कक्षक की ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है किन्तु कार्बोनिल समूह के अनाबन्धी इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता है (चित्र 7.10 क)। ऋण प्रेरणिक प्रभाव ( $\sigma$ -इलेक्ट्रॉन अपनयन) से, समूह का कार्बन परमाणु अधिक धनात्मक हो जाता है और अनाबन्धी कक्षक की ऊर्जा कम हो जाती है (चित्र 7.10 ख)। समग्र विस्थापन, इन दो प्रभावों के योग से प्राप्त होता है।

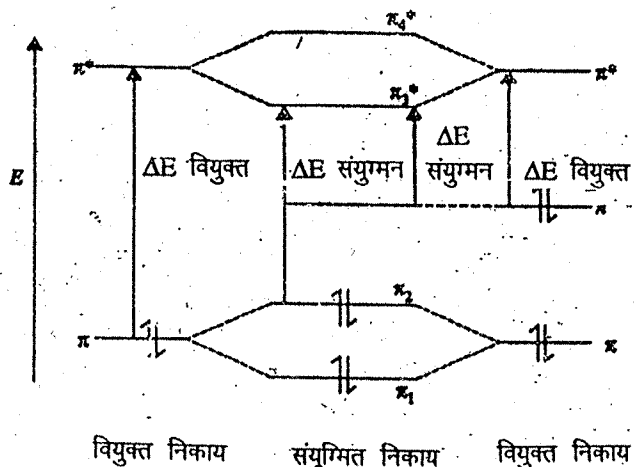


(क)

(ख)

चित्र 7.10: कार्बोनिल समूह के  $n - \pi^*$  संक्रमण पर प्रतिस्थापी के (क) अकेले अनुनाद प्रभाव (ख) अकेले प्रेरणिक प्रभाव का व्यवस्था आरेख।

जब किसी कीटोन के कार्बोनिल समूह का कार्बन-कार्बन द्वि-आबन्ध ( $>C=C<$ ) के साथ संयुग्मन होता है तो प्राप्त यौगिक को ईनोन अथवा  $\alpha, \beta$ -असंतृप्त कीटोन कहते हैं। उदाहरणार्थ मेथिल वाइनिल कीटोन ( $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$ )। संयुग्मन का  $n - \pi^*$  संक्रमण की ऊर्जा पर वैसा ही प्रभाव पड़ता है जैसा ऐल्कीनों में। जैसे-जैसे संयुग्मन द्वारा  $\pi^*$  कक्षक की ऊर्जा कम होती जाती है (चित्र 7.11),  $\pi - \pi^*$  और  $n - \pi^*$  अवशोषण, दीर्घतर तरंगदैर्घ्य



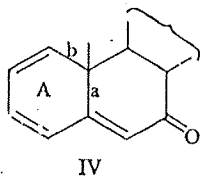
चित्र 7.11: वियुक्त और संयुग्मित  $C=C$  और  $C=O$  समूहों के बीच कक्षक ऊर्जा संबंध

क्रमशः 202 nm और 336 nm पर होते हैं।

संयुग्मित डाइईनों की भांति ईनोनों में  $\pi - \pi^*$  बैंड की स्थिति की प्रागुक्ति के भी आनुभविक नियम हैं। इन नियमों को वुडवार्ड ने प्रस्तुत किया था और बाद में फीजर तथा स्कॉट ने उनमें संशोधन किया। इन नियमों को संक्षेप में सारणी 7.6 में दिया गया है।

सारणी 7.6 :  $\alpha, \beta$ -असंतृप्त कीटोनों (ईनोनों) और ऐल्डिहाइडों में  $\pi - \pi^*$  अवशोषण की प्रागुक्ति के फीजर-स्कॉट नियम

जनक अचक्रीय कीटोन का मान	=	215 nm
जनक छः-सदस्य वलय कीटोन का मान	=	215 nm
जनक पांच-सदस्य वलय कीटोन का मान	=	202 nm
जनक असंतृप्त ऐल्डिहाइड का मान	=	207 nm
क) प्रत्येक संयुग्मक द्वि-आबंध के लिए वृद्धि	=	30 nm
ख) प्रत्येक ऐल्किल समूह अथवा वलय अवशिष्ट के लिए वृद्धि	$\alpha$	= 10 nm
	$\beta$	= 12 nm
	$\gamma$ और उच्च	= 18 nm
ग) वर्णद्वर्धक के लिए वृद्धि		
i) -OH	$\alpha$	= 35 nm
	$\beta$	= 30 nm
	$\delta$	= 50 nm
ii) -OAc	$\alpha, \beta, \delta$	= 6 nm
iii) -OMe	$\alpha$	= 35 nm
	$\beta$	= 30 nm
	$\gamma$	= 17 nm
	$\delta$	= 31 nm
iv) -Salk		= 85 nm
v) -Cl	$\alpha$	= 15 nm
	$\beta$	= 12 nm
vi) -Br	$\alpha$	= 25 nm
	$\beta$	= 30 nm
vii) $NR_2$	$\beta$	= 95 nm
घ) बाह्य चक्रीय द्वि-आबंध के लिए वृद्धि	=	5 nm
ङ) समवलयकार डाइईन घटक के लिए वृद्धि	=	39 nm
परिकलित $\lambda_{max}$ मान	=	कुल



अब यौगिक IV में अवशोषण उच्चिष्ठ की प्रागुक्ति के लिए  $\alpha, \beta$  असंतृप्त कीटोनों के लिए ऊपर वर्णित नियम प्रयुक्त किए जाएंगे।

$\alpha, \beta$ असंतृप्त कीटोन के लिए जनक मान	=	215 nm
$\beta$ -प्रतिस्थापी (a चिन्हित); 12 nm जोड़ें	=	+12 nm
$\omega$ -प्रतिस्थापी (b चिन्हित); 18 nm जोड़ें	=	+18 nm
दो संयुग्मक द्वि-आबंध; $2 \times 30$ nm जोड़ें	=	+60 nm

समवलयाकार डाइइन घटक, 379 nm जोड़ें

बाह्यचक्रीय द्वि-आबंध; 5 nm जोड़ें

परिकलित  $\lambda_{\max}$  मान

$$= +5 \text{ nm}$$

$$= 349 \text{ nm}$$

इस यौगिक के लिए तीन  $\lambda_{\max}$  मान, 230 nm, 278 nm और 348 nm, प्रेक्षित किए गए हैं। दीर्घतम तरंगदैर्घ्य का शिखर, परिकलित मान के अनुरूप है।

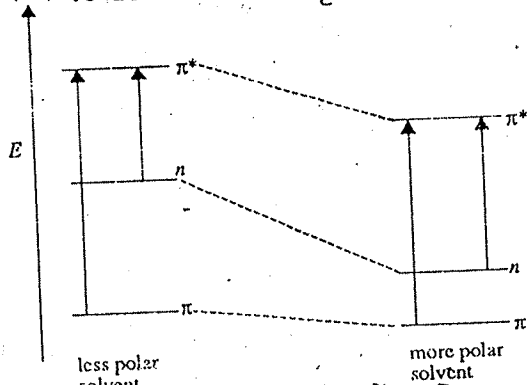
आगामी भाग में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों पर विलायक के प्रभाव का उल्लेख किया गया है।

## 7.8 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों पर विलायक का प्रभाव

कंपनिक स्पेक्ट्रमों की भांति ही, इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम की माप करते समय प्रयुक्त नमूने अथवा विलायक की प्रावस्था का स्पेक्ट्रम पर बहुत प्रभाव पड़ता है। मोटे तौर पर दो चरम स्थितियाँ होती हैं: एक ओर वाष्प प्रावस्था और अधुवीय विलायक और दूसरी ओर धुवीय और हाइड्रोक्सिलिक विलायक। आइए  $\pi - \pi^*$  और  $n - \pi^*$  संक्रमणों पर विलायक के प्रभाव का एक-एक करके करें।

### $\pi - \pi^*$ संक्रमण

जब धुवीय विलायक का उपयोग किया जाता है तो विलायक अणुओं के साथ द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया (interaction) से मूल अवस्था की अपेक्षा उत्तेजित अवस्था की ऊर्जा में अधिक कमी होती है (चित्र 7.12)। उसका कारण यह है कि मूल अवस्थाओं की अपेक्षा उत्तेजित अवस्थाएं अधिक धुवीय होती हैं। उत्तेजित और मूल अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर कम हो जाता है। इससे धुवीय विलायकों में अवशोषण उच्चिष्ठ की कुछ रक्त सृति हो जाती है। इस प्रकार जब विलायक के रूप में हेक्सेन के स्थान पर एथेनॉल का उपयोग किया जाता है तो  $\pi - \pi^*$  संक्रमण में 10-20 nm की रक्त-सृति हो जाती है।



चित्र 7.12:  $n - \pi^*$  आर  $\pi - \pi^*$  संक्रमणों पर विलायक का प्रभाव

### $n - \pi^*$ संक्रमण

$\pi - \pi^*$  संक्रमणों की अपेक्षा  $n - \pi^*$  संक्रमणों के लिए विलायक का विपरीत प्रभाव होता है। अधुवीय विलायकों अथवा वाष्प प्रावस्था की अपेक्षा धुवीय विलायक के कारण कम तरंगदैर्घ्य (नील सृति) की ओर सृति होती है। हाइड्रोक्सिलिक विलायकों में यह प्रभाव अधिक स्पष्ट होता है। अनाबंधी कक्षक के एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन, धुवीय विलायक के साथ या तो हाइड्रोजन आबंधन करते हैं अथवा तीव्र अन्योन्य क्रिया करते हैं जिससे अनाबंधी कक्षक की ऊर्जा कम हो जाती है जबकि  $\pi^*$  कक्षक पर बहुत कम प्रभाव पड़ता है (चित्र 7.12)। फलस्वरूप कम धुवीय के बजाय अधिक धुवीय विलायक का उपयोग करने से संक्रमण ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है। उदाहरण के लिए हेक्सेन विलयन में ऐसीटोन द्वारा अवशोषण उच्चिष्ठ 279 nm पर प्रदर्शित होता है जबकि जलीय विलयन में अवशोषण उच्चिष्ठ 264.5 nm पर प्राप्त होता है।

बोध प्रश्न 4

नीचे दिए गए कथनों में रिक्त स्थानों में दिए गए शब्दों में से सही शब्द लिखिए।

ध्रुवीय, रक्त, वृद्धि, हास

- (क)  $\pi - \pi^*$  संक्रमण अधिक ध्रुवीय विलायकों में \_\_\_\_\_ सृति प्रदर्शित करता है।  
 (ख)  $n - \pi^*$  संक्रमण अधिक \_\_\_\_\_ विलायकों में नील सृति प्रदर्शित करता है।  
 (ग) वर्णातिशायी प्रभाव का अर्थ है कि अवशोषण की तीव्रता में \_\_\_\_\_ हो जाती है।  
 (घ) वर्णापकर्षी प्रभाव का अर्थ है कि अवशोषण की तीव्रता में \_\_\_\_\_ हो जाता है।

7.9 सारांश

इस इकाई में आपने द्विपरमाणुक अणुओं के अणु-कक्षक विवेचन के बारे में अध्ययन किया। हमने द्विपरमाणुक अणुओं के मूल और उत्तेजित अवस्था विन्यासों और पद-प्रतीकों का अध्ययन भी किया। इसमें विभिन्न ऊर्जा अवस्थाओं के बीच संक्रमण के वरण-नियमों का उल्लेख किया गया है।

विभिन्न प्रकार के अणुओं के स्पेक्ट्रमों की तीव्रताओं में भिन्नता की व्याख्या करने के लिए हमने फ्रांक-कॉन्डन सिद्धांत और उसके अनुप्रयोग की चर्चा की। हमने इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों में प्रयुक्त कुछ महत्वपूर्ण परिभाषाओं के बारे में भी पढ़ा। संयुग्मित डाइइनों, ट्राइइनों और  $\alpha, \beta$ -असंतृप्त ऐलिडहाइडों और कीटोनों में अवशोषण उच्चिष्ठों की प्रागुक्ति के नियमों की चर्चा भी की गई। इस इकाई में हमने जो कुछ पढ़ा वह संक्षेप में इस प्रकार है :

- समद्विपरमाणुक अणुओं के लिए अणु-पद-प्रतीकों को लिखते समय हमें इन अणुओं पर परावर्तन (reflection) और प्रतीपन (inversion) जैसे सममिति प्रचालनों के प्रभाव की जानकारी प्राप्त करनी चाहिए।
- किसी द्विपरमाणुक अणु में संक्रमण के लिए उत्तेजित और मूल अवस्थाओं की प्रचक्रण बहुकता एक समान होनी चाहिए।
- सममिति-केन्द्र वाले द्विपरमाणुक अणु में स्पेक्ट्रमी संक्रमण के समय समता में परिवर्तन होना चाहिए।
- कार्बोनिल यौगिकों में  $\pi - \pi^*$  संक्रमण प्रबल होता है क्योंकि वह इलेक्ट्रॉनिकतः अनुमत होता है जबकि  $n - \pi^*$  संक्रमण, दुर्बल होता है क्योंकि वह चुम्बकतः अनुमत होता है।
- फीशर और स्कॉट द्वारा संशोधित वुडवार्ड नियम, संयुग्मित डाइइनों, ट्राइइनों और  $\alpha, \beta$ -असंतृप्त ऐलिडहाइडों और कीटोनों में अवशोषण उच्चिष्ठों की प्रागुक्ति करने में सहायता करते हैं।
- $\pi - \pi^*$  संक्रमण, अधिक ध्रुवीय विलायकों में रक्त सृति प्रदर्शित करता है।  $n - \pi^*$  संक्रमण, अधिक ध्रुवीय विलायकों में नील सृति प्रदर्शित करता है।

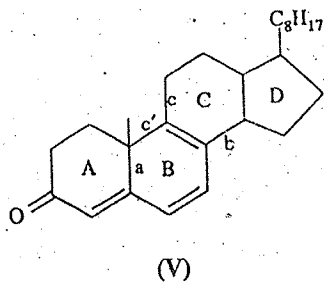
7.10 अंत में कुछ प्रश्न

1. हाइड्रोजन अणु की निम्नलिखित तीन उत्तेजित अवस्थाओं के लिए अणु पद प्रतीक ज्ञात कीजिए :

$$(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_g 2s)^1; (\sigma_g 1s)^1 (\sigma_g 2p)^1, (\sigma_g 1s)^1 (\pi_u 2p)^1$$



- ऑक्सीजन के पराबैंगनी अवशोषण स्पेक्ट्रम में सांतत्यक अवशोषण  $56876 \text{ cm}^{-1}$  पर आरंभ होता है। ऑक्सीजन परमाणु की उत्तेजन ऊर्जा  $15868 \text{ cm}^{-1}$  है। ऑक्सीजन अणु की मूल अवस्था में, kcal/mole मात्रक में, वियोजन ऊर्जा ज्ञात कीजिए।
- क्लोरीन अणु की मूल अवस्था में वियोजन ऊर्जा  $239.42$  किलो जूल प्रति मोल है। यदि क्लोरीन की उत्तेजन ऊर्जा  $881 \text{ cm}^{-1}$  हो, तो क्लोरीन अणु की सांतत्यक कंपनिक तरंग संख्या की गणना कीजिए।
- बुडवार्ड नियमों का उपयोग कर असंतृप्त कीटोन (V) का  $\lambda_{\text{max}}$  मान परिकलित कीजिए।



## 7.11 उत्तर

### बोध प्रश्नों के उत्तर

- क) ग. सही कथन इस प्रकार है "यदि समनाभिक द्विपरमाणुक अणु का  $g$  पादाक्षर हो तो वह बतलाता है कि कक्षक परावर्तन के प्रति सममित है।"  
ख) स:  
ग) ग. सही कथन इस प्रकार है "LiH अणु के लिए स्पेक्ट्रमी पद प्रतीक में दाईं ओर  $g$  अथवा  $u$  पादाक्षर नहीं होगा क्योंकि वह विषम नाभिक अणु है जिसका कोई सममित केन्द्र नहीं है।"  
घ) ग. सही कथन इस प्रकार है : "मूल अवस्था में  $\text{H}_2$  का स्पेक्ट्रमी पद प्रतीक  $^1\Sigma_g^+$  है।"  
ड) स.  
च) स.
- क) समान ख) एकक ग) समता घ) निषिद्ध ड) बहुकता
- क) अपरिवर्तित ख) वियोजन ग) सांतत्यक
- क) रक्त ख) ध्रुवीय ग) वृद्धि घ) हास

### अंत में कुछ प्रश्न

- क) क्योंकि दोनों इलेक्ट्रॉन,  $\sigma$ -इलेक्ट्रॉन हैं,  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 0 = 0$ । इससे  $\Sigma$  अवस्था उत्पन्न होती है। नेट प्रचरण  $S$  के दो मान हो सकते हैं, 0 और 1 संगत बहुकता  $(2S + 1)$  के मान 1 (एकक) और 3 त्रिक्रु होंगे। क्योंकि दोनों घटक कक्षकों की  $g$  समता है अतः समग्र समता  $g$  होगी,  $g \times g = g$ । परावर्तन में, कक्षक, अपरिवर्तित रहते हैं। इसलिए परावर्तन सममिति  $(+) \times (+) = +$  होगी। पद-प्रतीक  $^1\Sigma_g^+$  और  $^3\Sigma_g^+$  होंगे।

ख) क्योंकि दोनों इलेक्ट्रॉन  $\sigma$  हैं,  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 0 + 0 = 0$ , अतः  $\Sigma$  अवस्था प्राप्त होती है। समग्र समता,  $g \times g = g$  होगी। परावर्तन में दोनों कक्षक अपरिवर्तित रहते हैं, इसलिए परावर्तन सममिति  $(+) \times (+) = +$  होगी। पद प्रतीक  $^1\Sigma_g^+$  और  $^3\Sigma_g^+$  होंगे।

ग) क्योंकि एक इलेक्ट्रॉन  $\pi$  कक्षक में है, अतः  $\Lambda$  का मान  $= \lambda_1 + \lambda_2 = 0 \pm 1 = \pm 1$  और  $\Pi$  अवस्था होगी। पुनः एक इलेक्ट्रॉन  $\sigma$  कक्षक में और दूसरा  $\pi$  कक्षक में, अतः समग्र समता  $g \times u = u$  होगी। नेट प्रचक्रण  $S$  का मान 0 अथवा 1 होगा और बहुकता 1 अथवा 3 होगी। पद प्रतीक  $^1\Pi_u$  अथवा  $^3\Pi_u$  होगा।

$$\begin{aligned}
 2. \quad D &= hc(w_m - \nu_e) \text{ erg प्रति फोटॉन} \\
 &= 6.6256 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10} \times (56876 - 15868) \\
 &= 8.14564 \times 10^{-12} \text{ erg प्रति फोटॉन} \\
 &= 8.14564 \times 10^{-12} \times 6.023 \times 10^{23} / 4.2 \times 10^{10} \text{ kcal/mol} \\
 &= 11.681 \times 10 = 116.81 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

वियोजन ऊर्जा 116.81 kcal/mol है।

$$\begin{aligned}
 3. \quad D &= hcw_m - E_{ex} \\
 D/\text{प्रति फोटॉन} &= (D/6.023 \times 10^{23}) \times 10^{10} \text{ erg} \\
 &= 239.42 \times 10^{10} / 6.023 \times 10^{23} \\
 &= 39.75 \times 10^{-13} \text{ erg}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ex} &= hcw_0 \\
 &= 6.6256 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10} \times 881 \text{ erg} \\
 &= 1.7499 \times 10^{-13} \text{ erg}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 w_m &= (D + E_{ex})/hc \\
 &= (39.75 \times 10^{-13} + 1.7499 \times 10^{-13}) / (6.6256 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10}) \\
 &= (39.75 + 1.7499) \times 10^{-13} / (6.6256 \times 2.998 \times 10^{-17}) \\
 &= (41.4999 \times 10^4) / 6.6256 \times 2.998 \\
 &= 20892.4 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4. \quad \text{जनक } \alpha, \beta\text{-असंतृप्त कीटोन का मान} &= 215 \text{ nm} \\
 \text{दो द्वि-आबंध जो संयुग्मन का विस्तार कर रहे हैं, उनके लिए} & \\
 (2 \times 30) \text{ nm जोड़ें} &= +60 \text{ nm} \\
 \text{वलय अवशिष्ट } \beta \text{ (a चिन्हित) के लिए } 1 \times 12 \text{ nm जोड़ें} &= +12 \text{ nm} \\
 \text{वलय अवशिष्ट (b चिन्हित) के लिए } 1 \times 18 \text{ nm जोड़ें} &= +18 \text{ nm} \\
 \text{वलय अवशिष्टों (चिन्हित c और c') के लिए } 2 \times 18 \text{ nm जोड़ें} &= +36 \text{ nm} \\
 \text{A चिन्हित वलय में एक बाह्यचक्रीय द्विआबंध के लिए} & \\
 1 \times 5 \text{ nm जोड़ें} &= +5 \text{ nm} \\
 \text{समवलयाकार डाईन घटक के लिए } 1 \times 39 \text{ nm जोड़ें} &= +39 \text{ nm} \\
 \text{परिकलित } \lambda_{\max} &= \underline{\underline{385 \text{ nm}}}
 \end{aligned}$$

## इकाई की रूपरेखा

- 8.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 8.2 धातु-संलग्नी अन्योन्यक्रियाओं के मॉडल
- 8.3 क्रिस्टल-क्षेत्र-सिद्धांत की मूल धारणाएँ
- 8.4 'निषिद्ध' बनाम 'अनुमत'  $d-d$  अवशोषण : दुर्बल और प्रबल  $d-d$  बैंडों की उत्पत्ति
- 8.5 आवेश-स्थानांतरण स्पेक्ट्रम : सामान्य चर्चा
- 8.6 संलग्नीयों के प्रभाव और क्रिस्टल क्षेत्र मॉडल का परिष्करण : संलग्नी क्षेत्रों की भाषा
- 8.7 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी में वि-उत्तेजन प्रक्रम : जाबलोन्स्की आरेख  
कंपनिक पुनर्वितरण  
वियोजन  
पूर्व वियोजन  
कंपनिक विश्रांति  
आंतरिक और बाह्य रूपांतरण  
प्रतिदीप्ति  
अंतरा निकाय लंघन और स्फुरदीप्ति  
प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति शमन
- 8.8 सारांश
- 8.9 अंत में कुछ प्रश्न
- 8.10 उत्तर

27A

## 8.1 प्रस्तावना

इकाई 7 में अनेक साधारण अणुओं के, उनके मूल और उत्तेजित अवस्था अभिविन्यासों में, इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तरों के मूल सिद्धांत का विकास किया गया था। हमने उन वरण-नियमों का अध्ययन भी किया था जिनकी सहायता से हम उस स्थिति में इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों का प्रेक्षण कर सकते हैं, जब इन अणुओं का मूल-अवस्था से उत्तेजित अवस्था में ऊर्जा-संक्रमण होता है। हमने यह भी देखा कि इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करने से अनेक रासायनिक पदार्थों के रंगों की मात्रात्मक जानकारी और साथ ही पदार्थों में उपस्थित विशिष्ट अणु-समूहों की जानकारी प्राप्त हो सकती है।

वास्तव में पदार्थों का आसानी से दृष्टिगोचर होने वाला गुणधर्म उनका रंग है। उदाहरण के लिए कॉपर सल्फेट और पोटैशियम परमैंगनेट आदि अनेक क्रिस्टलीय अकार्बनिक पदार्थों के विविध रंगों ने हममें से प्रत्येक व्यक्ति को विद्यार्थी जीवन से मंत्रमुग्ध किया है।

इस इकाई में सबसे पहले संक्रमण धातु संकुलों के रंग से संबंधित अत्यंत आकर्षक विषय का अध्ययन किया जाएगा तथा  $d-d$  और आवेश-स्थानांतरण संक्रमणों के रूप में उनके इलेक्ट्रॉनिक-अवशोषण-स्पेक्ट्रमों की व्याख्या की जाएगी। उसके बाद इस व्यापक प्रश्न पर विचार किया जाएगा कि किसी उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्था का वि-उत्तेजन किस प्रकार होता है अर्थात् उत्तेजित अवस्था विभिन्न क्रियाविधियों द्वारा अपनी अतिरिक्त ऊर्जा खोकर मूल अवस्था में किस प्रकार लौट आती है।

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

- क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के अवयवों का उल्लेख कर सकेंगे और स्पष्ट रूप से बता सकेंगे कि संक्रमण धातु आयनों के  $d$ -कक्षक क्यों और कैसे ऊर्जा-विपाटन (splittings) प्रदर्शित करते हैं;
- संक्रमण धातु संकुलों के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की चर्चा कर सकेंगे;
- आवेश-स्थानांतरण-स्पेक्ट्रमों की व्याख्या कर सकेंगे;
- जाबलोन्स्की आरेख की मदद से उन विभिन्न प्रक्रमों की व्याख्या कर सकेंगे जिनके द्वारा कोई उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्था वि-उत्तेजित हो जाती है; और
- देख सकेंगे कि अनेक प्राकृतिक रासायनिक निकायों में, प्रतिदीप्ति (fluorescence) और स्फुरदीप्ति (phosphorescence) उत्सर्जन स्पेक्ट्रमिकी के दो महत्वपूर्ण उदाहरण हैं।

## 8.2 धातु संलग्नी अन्योन्यक्रियाओं के मॉडल

सी एच ई-02 पाठ्यक्रम के खंड 4 में आपने पढ़ा कि प्रथम संक्रमण श्रेणी (आवर्त सारणी में Ti से Cu तक) के धातु-आयन यौगिकों की विस्तृत श्रेणी बना सकते हैं। इन यौगिकों में धातु के बाह्यतम संयोजकता कोश में पांच  $3d$  कक्षक होते हैं। इस कोश में इलेक्ट्रॉन केवल अंशतः अध्यासित रहते हैं। संक्रमण धातु ( $M$ ) की मुक्त अथवा अबद्ध (unbound) अवस्था में, इन पांच  $d$ -कक्षकों की समान ऊर्जा होती है (अर्थात् वे समभ्रंश (degenerate) होते हैं)। किन्तु इस पांच-गुना समभ्रंशता का संलग्नियों ( $L$ ) के प्रभाव द्वारा निराकरण हो जाता है। ये संलग्नी धातु  $M$  से संबद्ध (linked) अणु अथवा आयन होते हैं। इस अंशतः पूरित कोश के घटक  $d$ -कक्षकों के बीच इलेक्ट्रॉन के संक्रमण के कारण आकर्षक रंग उत्पन्न होते हैं जो इन यौगिकों के अभिलाक्षणिक होते हैं। हम देखेंगे कि इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रमों से न केवल संक्रमण धातु संकुलों के रंगों की बल्कि  $M$  के चारों ओर संलग्नियों के ज्यामितीय विन्यास की जानकारी भी प्राप्त होती है।

सामान्य संलग्नी ( $L$ ) एक-परमाणुक अथवा बहुपरमाणुक ऋण-आयन ( $Cl^-$ ,  $CN^-$  आदि) अथवा उदासीन ध्रुवीय अणु होते हैं जिनमें प्रायः इलेक्ट्रॉनों के एक अथवा अधिक एकाकी युग्म होते हैं ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$  आदि)।

अनेक संक्रमण-धातु-संकुलों में संलग्नी,  $M$  के चारों ओर एक अथवा अनेक निश्चित सममितियों (अष्टफलकीय, चतुष्फलकीय, चतुष्कोणीय अथवा वर्ग समतली) में पाए जाते हैं। इसके अलावा आयनी संलग्नियों के ऋणात्मक सिरे अथवा ध्रुवीय अणु संलग्नियों के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म धन आवेशित-धातु-आयन की ओर आकर्षित होते हैं। धातु-संलग्नी ( $L-M$ ) अन्योन्यक्रिया की चर्चा के लिए दो मॉडलों का उपयोग किया जाता है। पहले मॉडल का नाम क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत है जिसे बेटे (Bethe) और फान व्लेक (Van Vleck) ने प्रस्तुत किया था। इसने अन्योन्यक्रिया को संलग्नियों के ऋण आवेश तथा केन्द्रीय धातु के इलेक्ट्रॉनों के बीच स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षण के रूप में माना जाता है अर्थात् संलग्नियों को 'बिन्दु' विद्युत आवेशों के रूप में माना जाता है। इस मॉडल में यह माना जाता है कि धातु और उसके चारों ओर स्थित संलग्नियों के बीच पूर्णतया आयनी आबंध होते हैं।

आप जानना चाहेंगे कि क्या ऐसे शुद्ध स्थिर-वैद्युत अथवा आयनी मॉडल सदैव वास्तविक होते हैं? यथार्थ में ऐसा नहीं होता है क्योंकि दैनिक रसायन से ज्ञात होता है कि कुछ संकुलों में जहां इलेक्ट्रॉनों को पूर्णतया धातु के  $d$ -कक्षकों में स्थित माना जाता है वे वास्तव में बाहर जाकर संलग्नियों के कक्षकों में कुछ समय व्यतीत करते हैं अथवा विलोमतः। इस प्रकार

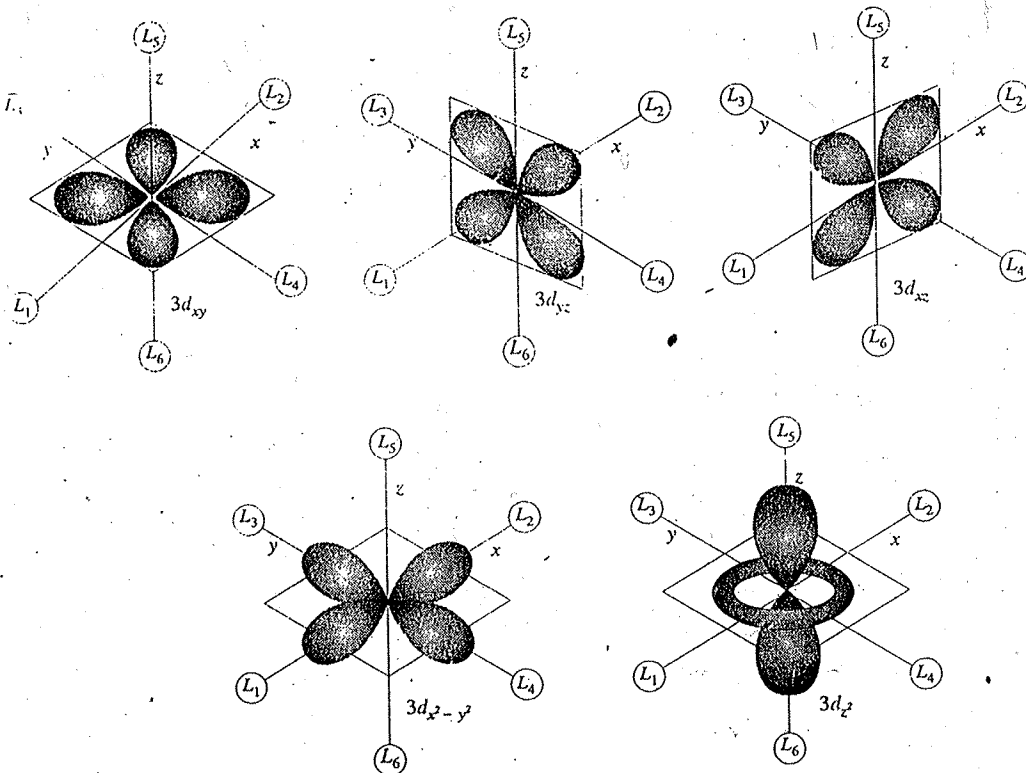
जाती है।

तदनुसार दूसरे सिद्धांत में (जिसे अणु कक्षक सिद्धांत कहते हैं) संलग्नी के एकाकी युग्म कक्षक,  $M$  के  $s$ ,  $p$  और  $d$ -कक्षकों के साथ संयुक्त होकर 'आबंधी' और 'प्रतिआबंधी' कक्षक बनाते हैं। संलग्नियों के इलेक्ट्रॉन, आबंधी कक्षकों को अध्यासित कर लेते हैं जिससे संकुल को स्थायित्व प्राप्त हो जाता है। शेष इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधी कक्षकों को आंशिक रूप से पूरित करते हैं। प्रत्येक उदाहरण में आप देखेंगे कि ये दोनों सिद्धांत  $d$ -कक्षक समभ्रंशता की भिन्न प्रकार से व्याख्या करते हैं किन्तु दोनों से ऊर्जा-स्तर का समान पैटर्न प्राप्त होता है। इन दो सिद्धांतों के संयुक्त रूप को संलग्नी क्षेत्र सिद्धांत कहते हैं।

### 8.3 क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की मूल धारणाएँ

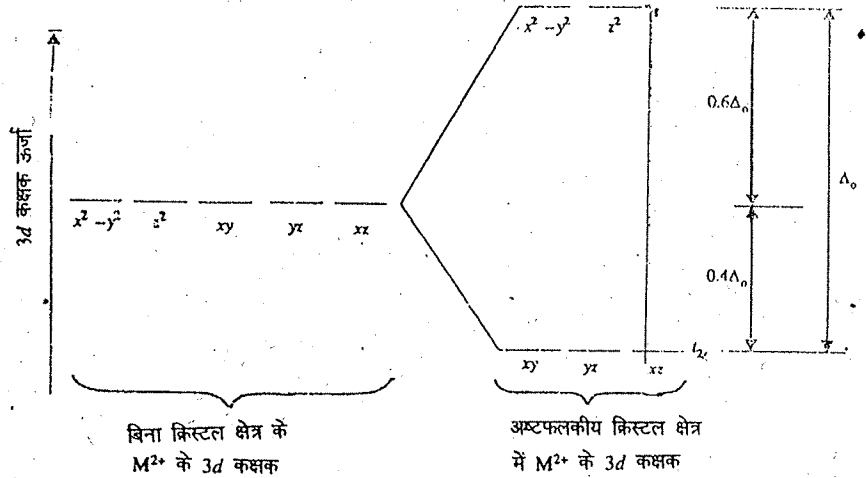
आइए पहले अष्टफलकीय समन्वय के क्रिस्टल क्षेत्र उपगमन पर विचार करें जिसमें  $M-L$  अन्योन्यक्रिया की सादृश्यता के लिए, केन्द्रीय  $M$  आयन से दूर,  $\pm x, \pm y, \pm z$  अक्षों के अनुदिश, समान दूरी पर छः समान ऋण आवेश स्थित हैं। चित्र 8.1 से ज्ञात होता है कि  $d_{xy}, d_{xz}$  और  $d_{yz}$  कक्षकों की पालियां (lobes), इन आवेशों के बीच की ओर संकेत करती हैं जबकि  $d_{z^2}$  और  $d_{x^2-y^2}$  कक्षकों की पालियां सीधे आवेशों की ओर संकेत करती हैं। इसलिए कम स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षण के कारण बाद के कक्षक-समूह की अपेक्षा पहले कक्षक-समूह में स्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा कम होगी।

इस प्रकार अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र की उपस्थिति में पांच  $3d$  कक्षक (देखिए चित्र 8.2) दो समूहों में विपाटित हो जाते हैं जिनके बीच  $\Delta_0$  का ऊर्जा-अंतर होता है। दो कक्षकों का ऊपरी समूह द्वि-संभ्रंश होता है (और  $e_g$  द्वारा



चित्र 8.1 : संक्रमण धातु-आयन के चारों ओर अष्टफलकीयतः छः संलग्नियों के स्थित होने पर पांच  $3d$  कक्षकों का अभिविन्यास

चिन्हित रहता है) तथा तीन कक्षकों का निचला समूह त्रि-समभ्रंश होता है (और  $t_{2g}$  द्वारा चिन्हित रहता है)। दो पृथकित कक्षक-सेटों के बीच का ऊर्जा-अंतर ( $\Delta_0$ ) अत्यंत महत्वपूर्ण होता है क्योंकि यही  $\Delta_0$ , अष्टफलकीय संकुल के  $d-d$  इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के साथ अभिनिर्धारित होता है। कुछ पाठ्य पुस्तकों में यह ऊर्जा-अंतर ' $Dq$ ' (अथवा सुविधा के लिए  $10Dq$ ) द्वारा अंकित किया जाता है। इसका क्या अर्थ है? यह ज्ञात होता है कि  $d-d$  ऊर्जा-अंतर, संलग्नियों के आवेश की मात्रा ( $q$ ) और केन्द्रीय धातु आयन की घुवता ( $D$ ) के गुणनफल पर निर्भर करता है। क्योंकि अभ्यास में  $D$  और  $q$  को पृथक नहीं कर पाएँगे, अतः गुणनफल  $Dq$  को एकल समजनीय (adjustable) प्राचल के रूप में लेंगे। यदि यह स्मरण रखें कि  $\Delta_0 = 10Dq$  तो संपूर्ण भ्रांति दूर हो जाएगी।



चित्र 8.2 : पांच  $3d$  कक्षकों की ऊर्जाओं पर अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र का प्रभाव

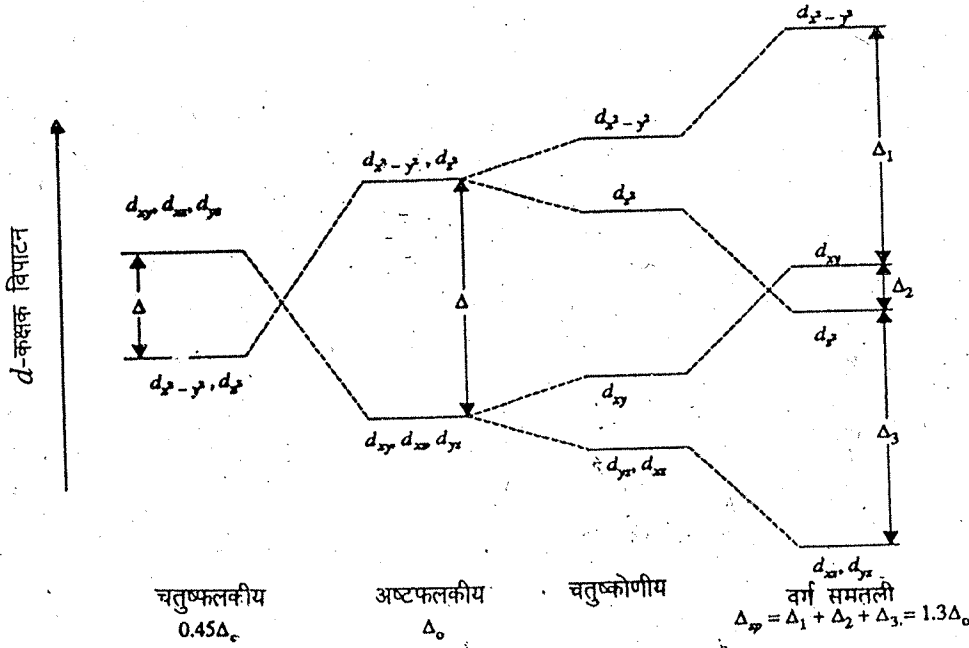
$\Delta_0$  के रूप में ऊर्जा संबंधों को चित्र 8.2 में स्पष्ट किया गया है। चित्र में हम देख सकते हैं कि  $e_g$  कक्षकों की ऊर्जा  $0.6 \Delta_0$  बढ़ जाती है और  $t_{2g}$  कक्षकों की ऊर्जा  $0.4 \Delta_0$  कम हो जाती है। इस प्रकार यदि पहली संक्रमण श्रेणी के  $M^{2+}$  आयन के  $3d$  इलेक्ट्रॉन, उपलब्ध कक्षकों में इस प्रकार वितरित हों कि अधिकतम इलेक्ट्रॉन, अयुग्मित (उच्च प्रचक्रण) अवस्था में रहें तो  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  और  $Zn^{2+}$  को छोड़कर सभी में इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा का नेट अवनमन होगा जैसा कि नीचे सारणी 8.1 में दिखाया गया है।

सारणी 8.1 :  $Ca^{2+}$  से  $Zn^{2+}$  आयनों की क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जाएँ

	$Ca^{2+}$	$Sc^{2+}$	$Ti^{2+}$	$V^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
3d इलेक्ट्रॉनों की संख्या	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
उच्च प्रचक्रण विन्यास के लिए वितरण $e_g$	-	-	-	-	1	2	2	2	2	3	4
$t_{2g}$	0	1	2	3	3	3	4	5	6	6	6
ऊर्जा का अवनमन: $\Delta_0$	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0

इस सरल स्थिर वैद्युत व्याख्या के अनुसार अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र के प्रभाव में ( $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  और  $Zn^{2+}$  को छोड़कर) सभी  $M^{2+}$  आयन,  $\Delta_0$  के विभिन्न गुणजों द्वारा स्थायीकृत होंगे। इस वास्तविक स्थायीकरण ऊर्जा को क्रिस्टल-क्षेत्र-स्थायीकरण-ऊर्जा (सी०एफ०एस०ई०) कहते हैं।

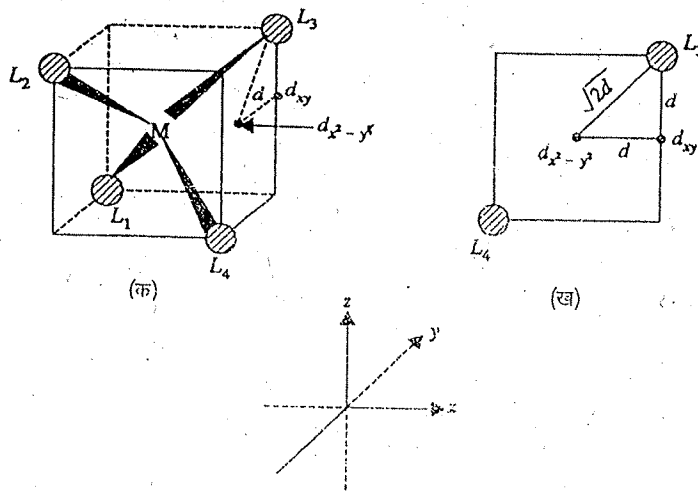
इस स्थिति में आप जानना चाहेंगे कि अन्य अक्सर पाई जाने  $M-L$  समन्वय ज्यामितियाँ - अर्थात् चतुष्कोणीय, वर्ग समतली और चतुष्फलकीय - में  $d$ -कक्षक समभ्रंशता किस प्रकार विपाटित हो जाती है। आइए अब उन पर विचार करें। माना आप अष्टफलक के  $\pm z$  अक्ष पर मौजूद दो संलग्नियों को केन्द्रीय धातु से दूर खींचते हैं ताकि वे  $xy$  समतल में मौजूद अन्य चार संलग्नियों से अधिक दूर हो जाएं। इस स्थिति में धातु के चारों ओर चतुष्कोणीय विन्यास प्राप्त हो जाता है। इससे प्राप्त होने वाला  $d$ -कक्षक विपाटन चित्र 8.3 में दिखाया गया है। अष्टफलकीय विपाटन के अभिलक्षणिक समभ्रंश कक्षकों के दो सेट और विपाटित हो जाते हैं। अब  $d_{x^2-y^2}$  की अपेक्षा  $d_{z^2}$  निम्न ऊर्जा स्तर में चला जाता है और  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  युग्म,  $d_{xy}$  से नीचे हो जाता है क्योंकि  $z$ -अक्ष के अनुदिश स्थिर वैद्युत प्रतिकर्षण कम हो जाता है। यदि  $\pm z$  अक्ष पर मौजूद दो संलग्नियों को अनंत तक हटा दिया जाए (चरम स्थिति) तो विपाटन से वर्ग समतली संकुल प्राप्त होता है जिसे चित्र 8.3 में दिखाया गया है।



चित्र 8.3 : धातु आयन के  $d$ -कक्षकों का भिन्न ज्यामिति वाले संकुलों में क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन

अंत में, चतुष्फलकीय संकुलों की सबसे अधिक रोचक स्थिति में,  $d$ -कक्षक विपाटन अष्टफलकीय विपाटन का उल्टा होता है। किसी घन के अंदर चतुष्फलक को खींचकर आप इसकी सहज कल्पना कर सकते हैं (चित्र 8.4 क)।

चतुष्फलक के चार कोनों पर स्थित संलग्नी, एकान्तर घन कोनों पर छायाित (shaded) वृत्तों की भाँति दिखाई देते हैं।  $d_{x^2-y^2}$  और  $d_{z^2}$  कक्षक समभ्रंश हो जाते हैं और घन फलकों के केन्द्रों की ओर संकेत करते हैं।  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  कक्षक समभ्रंश हो जाते हैं तथा घन के कोरों के मध्य बिन्दुओं की ओर संकेत करते हैं। चित्र 8.4(ख) में घन के एक फलक का परीक्षण किया गया है जिस पर  $L_3$  और  $L_4$  संलग्नी स्थित हैं। हम देखते हैं कि  $d_{x^2-y^2}$  इस फलक के केन्द्र में है।  $d_{xy}$  कोर के बीच में है तथा  $L_3$  और  $L_4$  विपरीत कोनों में हैं। यदि  $d$  कोर लंबाई का आधा हो तो  $d_{xy}$  की एक पालि से  $L_3$  की दूरी  $d$  होगी किन्तु  $d_{x^2-y^2}$  की एक पालि से  $L_3$  की दूरी  $\sqrt{2}d$  होगी, फलस्वरूप प्रतिकर्षण उन कक्षकों पर अधिक होगा जो संलग्नियों के अधिक समीप हैं, अर्थात्  $d_{z^2}$  और  $d_{x^2-y^2}$  की अपेक्षा  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  और  $d_{xz}$  कक्षकों पर प्रतिकर्षण अधिक होगा।



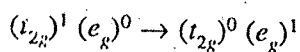
चित्र 8.4 : चतुष्फलकीय संकुल जो यह प्रदर्शित करता है कि संलग्नी  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  और  $d_{xz}$  कक्षकों की अपेक्षा  $d_{x^2-y^2}$  और  $d_{z^2}$  कक्षकों को कम प्रतिकर्षित करते हैं

इसलिए चतुष्फलकीय क्रिस्टल क्षेत्र के लिए द्वि-समभ्रंश सेट ( $e$  चिन्हित) की अपेक्षा त्रि-समभ्रंश सेट ( $t_2$  चिन्हित) की ऊर्जा उच्च होगी। अष्टफलकीय क्रिस्टल क्षेत्र में दो सेटों के लिए ठीक इसका विपरीत होगा। आपको ध्यान देना चाहिए कि चतुष्फलक में कोई ऐसा सममिति केन्द्र नहीं है जिस पर चित्र को उल्टा जा सके। इसलिए हम  $t_2$  और  $e$  सममिति लेबलों से  $g$  पादाक्षर को निकाल देते हैं। इस प्रकार एक ही इलेक्ट्रॉन विन्यास  $d^n$  के लिए अष्टफलकीय और चतुष्फलकीय क्षेत्रों के ऊर्जा-संबंध ठीक विपरीत होते हैं। इस तथ्य से इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों की व्याख्या करने में बहुत आसानी होती है।

विभिन्न ज्यामितियों वाले संक्रमण धातु संकुलों के अनेक प्रायोगिक आंकड़ों के विश्लेषण से ज्ञात होता है कि  $d^0-d$  विपाटनों का संबंध इस प्रकार होता है :

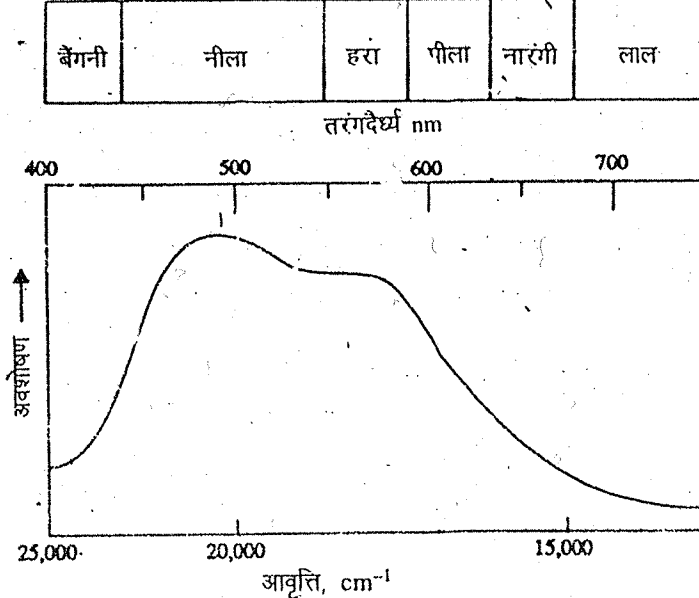
$$\begin{array}{ccccc} \text{वर्ग समतली} & > & \text{अष्टफलकीय} & > & \text{चतुष्फलकीय} \\ (1.3 \Delta_0) & & (\Delta_0) & & (0.45 \Delta_0) \end{array}$$

अब हम एकल  $d$ -इलेक्ट्रॉन वाले संकुल में  $d-d$  इलेक्ट्रॉनिक बैंड का उदाहरण लेते हैं जो बहुत सरल किन्तु अत्यंत विशिष्ट और मनोरंजक उदाहरण है।  $Ti_2(SO_4)_3$  के जलीय विलयन का रंग लाल-जामुनी होता है और उसमें  $20400 \text{ cm}^{-1}$  के आसपास दृश्य स्पेक्ट्रमी प्रदेश में एकल पृथु (broad) अवशोषण उच्चिष्ठ होता है (चित्र 8.5)। किन्तु यह दुर्बल तीव्रता ( $\epsilon = 0.6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) का बैंड होता है और यह एक प्रमुख 'वरण नियम' पर आधारित है जिसकी यहां चर्चा की जाएगी। यहां केन्द्रीय धातु आयन  $Ti^{3+}$  है। किन्तु यह किस प्रकार और किन संलग्नीयों के साथ समन्वित है? उल्लेखनीय है कि यह जलीय विलयन है जिसमें अनेक जल-अणु संलग्नी की भांति कार्य करते हैं। वास्तव में यह अष्टफलकीय संकुल,  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  ही उपरोक्त इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण बैंड के लिए उत्तरदायी होता है तथा उसका कारण एकल  $d$ -इलेक्ट्रॉन का  $t_{2g}$  से  $e_g$  स्तर में उत्तेजन को माना जा सकता है। इस संक्रमण को निम्न रूप में लिखा जा सकता है :



इसे  $d-d$  संक्रमण अथवा  $d-d$  अवशोषण बैंड कहते हैं जिसके लिए  $\Delta_0 = 20400 \text{ cm}^{-1}$ । प्रथम संक्रमण श्रेणी वाले तत्वों के अधिकांश संकुलों के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या  $\Delta_0$  की वैसी ही परमाणु-कोटियों द्वारा की जा सकती है।



चित्र 8.5 :  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  का दृश्य अवशोषण स्पेक्ट्रम

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  की व्याख्या चित्र 8.5 में दिए गए वर्ण मापक्रम (colour scale) द्वारा की जा सकती है। आप देखेंगे कि संकुल, दृश्य प्रदेश के नीले-हरे क्षेत्र में तीव्रता से अवशोषण करता है। इसलिए उसका रंग बैंगनी-लाल होता है।

हम प्रायोगिक अवशोषण स्पेक्ट्रमों से  $d-d$  संक्रमण के एक अन्य दिलचस्प परिणाम की जाँच करेंगे और सारणी 8.1 की सहायता से क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा (सी०एफ०एस०ई०) का नमूने के रूप में परिकलन करेंगे। उदाहरण के रूप में हम  $\text{NiCl}_2$  क्रिस्टल लेंगे जिसमें  $\text{Ni}^{2+}$  आयन के चारों ओर अष्टफलकीय विन्यास में छः  $\text{Cl}^-$  संलग्नी स्थित हैं। इस क्रिस्टल से इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है जिसका शिखर  $9270 \text{ cm}^{-1}$  पर है। क्योंकि एक इलेक्ट्रॉन वोल्ट ऊर्जा की संगत तरंग संख्या  $8066 \text{ cm}^{-1}$  है और साथ ही  $1 \text{ eV} = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ । अतः  $9270 \text{ cm}^{-1}$  वाले अवशोषण उच्चिष्ठ का क्रिस्टल क्षेत्र विपाटन ( $\Delta_0$ ) मान  $9270/8066 \times 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  प्राप्त होता है। अष्टफलकीय क्षेत्र में  $d^8 \text{ Ni}^{2+}$  की क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा  $1.2 \Delta_0$  है (देखिए सारणी 8.1)।

इसलिए

$$\begin{aligned} \text{सी०एफ०एस०ई०} &= 1.2 \Delta_0 \\ &= 1.2 \times \frac{9270}{8066} \times 96.5 \\ &= 133 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

इस प्रकार  $3d$  कक्षकों के विपाटन से  $133 \text{ kJ mol}^{-1}$  क्रिस्टल क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जा प्राप्त होती है।

आगे अध्ययन से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए ताकि अब तक विकसित संकल्पनाओं की जानकारी का पता लग सके।

बोध प्रश्न 1

(क) बताइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं अथवा गलत। दिए गए खानों में 'स' अथवा 'ग' लिखिए।

- (i) धातु से जुड़े संलग्नीयों के प्रभाव से  $d$ -कक्षकों की पाँच-गुना समभ्रंशता का निराकरण हो जाता है।

$d_{xz}$  कक्षकों में स्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा कम होती है।

(iii) चतुष्फलकीय संकुल में  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  और  $d_{xz}$  कक्षकों की अपेक्षा  $d_{z^2}$  अथवा  $d_{x^2-y^2}$  कक्षक में स्थित इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा अधिक होती है।

(iv) अष्टफलकीय संकुल में  $e_g$  कक्षकों की ऊर्जा  $0.4 \Delta_0$  कम हो जाती है और  $t_{2g}$  कक्षकों की ऊर्जा  $0.6 \Delta_0$  बढ़ जाती है।

(ख) नीचे दिए गए शब्दों में से सही शब्द को रिक्त स्थानों में लिखिए :  
सममिति केन्द्र, ध्रुवता, अष्टफलकीय, बिन्दु, उत्क्रम (उल्टा)।

(i) चतुष्फलकीय संकुल में  $d$ -कक्षक विपाटन वास्तव में अष्टफलकीय संकुल का \_\_\_\_\_ होता है।

(ii) चतुष्फलक का कोई ऐसा \_\_\_\_\_ नहीं होता है जिस पर चित्र को उल्टा जा सके।

(iii)  $Ti_2(SO_4)_3$  के इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रम के लिए \_\_\_\_\_ संकुल,  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  उत्तरदायी माना जाता है।

(iv)  $d-d$  ऊर्जा-अंतर, आवेश और केन्द्रीय धातु आयन की \_\_\_\_\_ के गुणनफल पर निर्भर करता है।

(v) क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत में संलग्नियों को विद्युत् आवेश का \_\_\_\_\_ माना जाता है।

### 8.4 'निषिद्ध' बनाम 'अनुमत' $d-d$ अवशोषण : दुर्बल और प्रबल बैंडों की उत्पत्ति

इकाई 7 से आपको याद होगा कि लापोर्टे वरण नियम के अनुसार मुक्त आयन में  $d-d$  इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण पूर्णतया निषिद्ध होता है। संक्रमण धातु संकुलों में भी, जब  $M$  के चारों ओर क्रिस्टल क्षेत्र की अष्टफलकीय सममिति होती है, समता वरण नियम 'सम  $\leftrightarrow$  सम' अथवा गिराड  $\leftrightarrow$  गिराड, संक्षेप में ' $g \leftrightarrow g$ ' के अनुसार  $d-d$  इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण निषिद्ध होता है। किन्तु रसायन की दुनिया में कभी-कभी हम देखते हैं कि नियम, अंडे के छिलके की भांति केवल तोड़ने के लिए बने होते हैं। इसलिए 'अनुमत' और 'निषिद्ध' संक्रमणों के बजाय 'पूर्णतया अनुमत' और 'कम अनुमत' संक्रमणों का उपयोग किया जाता है। उदाहरण के लिए नाभिकों की कंपनिक गति के कारण जैसे ही  $M-L$  अष्टफलक का सममिति केन्द्र नष्ट हो जाता है,  $g \leftrightarrow g$  निषिद्धता को तोड़ा जा सकता है जिससे अणु 'विषम' अथवा अनगिराड सममिति की कंपनिक अवस्था में प्राप्त होता है। क्रियाविधि इस प्रकार है: इस कंपन के कारण उत्पन्न विस्थापित विन्यास में केन्द्रीय  $M$  आयन के  $d$  कक्षक,  $p$  (अथवा  $f$ ) कक्षकों के साथ मिल जाते हैं और साथ ही विकृत  $d$  कक्षकों के लिए संलग्नी कक्षकों का योगदान असमान हो सकता है। इस प्रकार पूर्णतया अनुमत  $d-d$  संक्रमण कुछ अनुमत हो जाता है। अवशोषणों का अल्प मान, जिसका उल्लेख पहले  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  के लिए किया गया था, ऐसे ही कंपनिकतः प्रेरित और इसलिए कम अनुमत, इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के कारण होता है। इस बैंड को व्यक्त करने के लिए अत्यंत उपयुक्त शब्द "कम्पट्रानीय संक्रमण" (vibronic transition) का निर्माण किया गया है।

यदि  $t_{2g} \rightarrow e_g$  संक्रमण की इस तथाकथित निषिद्धता के बारे में ऊपर दिया गया तर्क सही है

तो बिना सममिति-केन्द्र वाले संकुलों में (जैसे चतुष्फलकीय संकुलों में)  $d$ -कक्षक का अन्य कक्षकों के साथ मिश्रण साम्य विन्यास (अर्थात् अकंपनी विन्यास) के लिए भी हो सकता है जिससे अत्यंत 'सममिति-अनुमत' संक्रमण प्राप्त होते हैं जिनके अवशोषणांक मान बहुत अधिक होते हैं। वास्तव में  $Cr^{4+}$  के ऐल्कोक्साइडों,  $Cr(OR)_4$ , जैसे चतुष्फलकीय संकुलों (जिनमें  $15000\text{ cm}^{-1}$  पर केन्द्रित तीव्र  $d-d$  बैंड होते हैं) के लिए यही होता है। यह, यह प्रमाणित करता है कि संक्रमण धातु संकुलों में इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण के व्यवहार की प्रागुक्ति करने में क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत अत्यंत सहायक होता है।

## 8.5 आवेश स्थानांतरण स्पेक्ट्रम : सामान्य चर्चा

इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण की एक अन्य संभावित किस्म है जिसे 'आवेश स्थानांतरण संक्रमण' (charge transfer transition) कहते हैं। उसकी तुलना में अब तक चर्चित विभिन्न  $d-d$  संक्रमण अपेक्षाकृत दुर्बल होते हैं। आइए कार्बनिक रसायन का एक सुविदित और अत्यंत दिलचस्प उदाहरण लेकर 'आवेश स्थानांतरण' की व्याख्या करें। जब क्लोरैनील (हल्का पीला) और ऐनिलीन (रंगहीन) के विलयनों को मिलाया जाता है तो प्राप्त विलयन का रंग गहरा बैंगनी होता है। इस मिश्रित विलयन के स्पेक्ट्रम द्वारा जो अवशोषण प्रदर्शित किया जाता है वह शुद्ध अवस्था में मिश्रण के किसी घटक द्वारा नहीं किया जाता है। साथ ही किसी क्रिया के होने का प्रमाण भी नहीं मिलता है। यह आवेश स्थानांतरण स्पेक्ट्रम का एक उदाहरण है जिसमें विकिरण का अवशोषण, इलेक्ट्रॉन 'दाता' अणु (D) और इलेक्ट्रॉन 'ग्राही' अणु (A) के बीच बने दुर्बल संकुल द्वारा किया जाता है जिसके फलस्वरूप इलेक्ट्रॉनिक आवेश का D से A में स्थानांतरण हो जाता है। आवेश स्थानांतरण बैंड प्रायः चौड़े, संरचनाहीन बैंड होते हैं क्योंकि संकुलों की बंधक ऊर्जाएँ बहुत कम होती हैं जिससे विभिन्न विन्यास परस्पर साम्यावस्था में पाए जा सकते हैं।

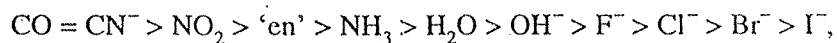
अकार्बनिक यौगिकों में यद्यपि साधारणतया रंग का संबंध अंशतः पूरित  $d$ -कोशों की उपस्थिति से होता है किन्तु  $d^0$  और  $d^{10}$  विन्यास वाले अनेक यौगिकों का भी तेज़ रंग होता है। मर्करी (II) आयोडाइड (इष्टिका लाल,  $d^{10}$ ), सुविदित परमैंगनेट(VII) आयन (तेज बैंगनी,  $d^0$ ) और विस्मथ(III) आयोडाइड (लाल-नारंगी,  $d^{10}s^2$ ) इसके कुछ उदाहरण हैं। इनमें रंग, अंशतः, प्रकाश के अवशोषण के फलस्वरूप उत्पन्न होता है। ऐसा तब होता है जब इलेक्ट्रॉन का संलग्नी कक्षक से धातु कक्षक में स्थानांतरण हो जाता है और विलोमतः। ऐसे आवेश-स्थानांतरण (अथवा इलेक्ट्रॉन-स्थानांतरण) प्रक्रमों को क्रमशः  $L$ -से- $M$  और  $M$ -से- $L$  (उत्क्रम) आवेश स्थानांतरण कहते हैं।

प्रायः  $d-d$  संक्रमणों की अपेक्षा आवेश स्थानांतरण प्रक्रम की उच्च क्वांटम ऊर्जा होती है और वे पराबैंगनी अथवा सुदूर पराबैंगनी स्पेक्ट्रमी क्षेत्र में होते हैं। किन्तु यदि धातु आसानी से ऑक्सीकरणीय हो और संलग्नी शीघ्र अपचयनीय हो, अथवा विलोमतः, तो आवेश स्थानांतरण संक्रमण, दृश्य क्षेत्र में हो सकते हैं। बहुधा ये स्पेक्ट्रम अत्यंत तीव्र होते हैं और  $d-d$  संक्रमणों को आच्छादित (mask) कर देते हैं। वास्तव में संक्रमण धातु आयोडाइड संकुलों के  $d-d$  स्पेक्ट्रमों को प्राप्त करना कठिन होता है क्योंकि आयोडाइड आयन शीघ्र ऑक्सीकरणीय होता है। आगामी भाग में 'संलग्नी क्षेत्र' प्रभावों को अधिक ईमानदारी के साथ निरूपित कर 'क्रिस्टल क्षेत्र' मॉडल को परिष्कृत करने के बाद 'धातु संलग्नी' आवेश स्थानांतरण परिघटनाओं का आगे अध्ययन किया जाएगा।

## 8.6 संलग्नियों का प्रभाव और क्रिस्टल क्षेत्र मॉडल का परिष्करण : संलग्नी क्षेत्रों की भाषा

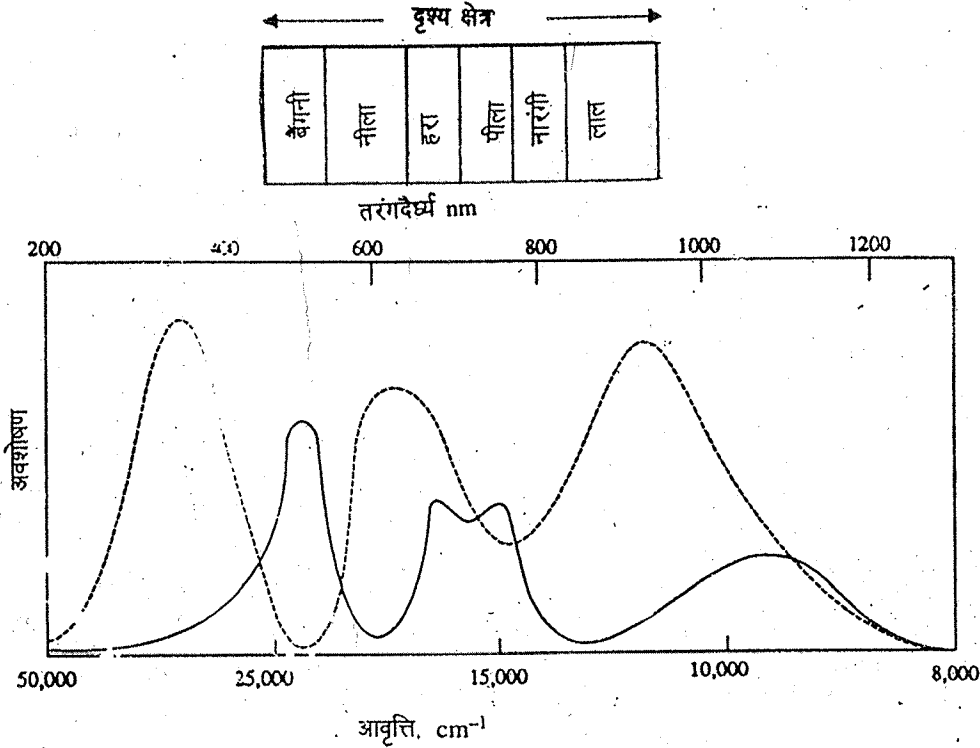
रासायनिक आबंधन के तीन प्रमुख प्रकारों को शामिल करके अब साधारण क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत की पूर्व चर्चा में संशोधन किया जा सकता है।  $L$  और  $M$  के मध्य रासायनिक आबंधन तीन प्रकार से हो सकता है। ये हैं (i)  $L \rightarrow M$  सिग्मा-आबंधन अन्योन्यक्रियाएँ, (ii)  $L \rightarrow M$  पाई-आबंधन अन्योन्यक्रियाएँ, और  $M \rightarrow L$  पश्च आबंधन (back bonding,  $\pi^*$ ) अन्योन्यक्रियाएँ। उदाहरण के लिए  $ML_6$  अष्टफलकीय संकुलों में, प्रबल  $L \rightarrow M$  सिग्मा-अन्योन्यक्रिया से  $e_g$  स्तर में वृद्धि होती है, जिससे  $\Delta_0$  मान बढ़ जाता है। दूसरी ओर  $L \rightarrow M$  पाई-अन्योन्यक्रिया से  $t_{2g}$  स्तर में वृद्धि होती है, इसलिए  $\Delta_0$  मान कम हो जाता है। अंत में  $M \rightarrow L$  ( $\pi^*$ ) अन्योन्यक्रिया से भी  $t_{2g}$  स्तर में कमी हो जाती है जिससे  $\Delta_0$  बढ़ जाता है। यहाँ दी गई सूचना सभी सामान्य ज्यामितियों के लिए  $d$ -कक्षक विपाटन की साधारण स्थिति को निरूपित करती है जिन्हें (जैसा कि पहले दिखाया गया है)  $\Delta_0$  की भिन्नो के रूप में व्यक्त किया जा सकता है।

इसलिए  $L$  और  $M$  के विभिन्न प्रकार जिस प्रकार क्रिया करेंगे उसका  $\Delta$  पर और फलस्वरूप स्थायीकरण ऊर्जाओं पर प्रभाव पड़ेगा जिन्हें वर्तमान मॉडल में संलग्नी क्षेत्र स्थायीकरण ऊर्जाएँ (एल०एफ०एस०इ०, पहले वर्णित सी०एफ०एस०इ० के विपरीत) कहा जाता है। उदाहरण के लिए  $CN^-$  और  $CO$  जैसे उत्तम  $\pi$ -इलेक्ट्रॉन 'ग्राही' संलग्नी प्रबल  $M \rightarrow L$  (पश्च आबंधन) अन्योन्यक्रिया का समर्थन करते हैं। फलस्वरूप ये संलग्नी  $30,000 \text{ cm}^{-1}$  अथवा  $3.72 \text{ eV}$  के ऊर्जा परास में बहुत अधिक विपाटन करते हैं। इसकी तुलना में इलेक्ट्रॉनों के एकाकी-युग्म वाले संलग्नी, जिन्हें 'दाता' (धातु के  $\pi$ -कक्षकों को) कह सकते हैं,  $10,000 \text{ cm}^{-1}$  अथवा  $1.24 \text{ eV}$  का अल्प विपाटन करते हैं।  $Br^-$  और  $I^-$  इनके उदाहरण हैं। विपाटन के मध्यवर्ती परास में  $NH_3$  और  $H_2O$  आते हैं। इन संलग्नियों में कोई  $\pi$ -आबंधन क्षमता नहीं होती है। पहली दृष्टि में हमें आश्चर्य हो सकता है कि ऋण आवेश वाले हैलोजन ऋणायनों  $I^-$  और  $Br^-$  के कारण, उदासीन संलग्नी  $NH_3$  की अपेक्षा कम विपाटन होता है। कम से कम हमें साधारण स्थिर वैद्युत अथवा क्रिस्टल क्षेत्र मॉडल के अनुसार तो ऐसा ही आभास होगा कि यह परिणाम अप्रत्याशित है। किन्तु यहीं हम स्वीकार करते हैं कि सहसंयोजकता प्रभाव अत्यंत महत्वपूर्ण हैं।  $NH_3$  का एकाकी युग्म सुनिर्दिष्ट  $sp^3$  संकर कक्षक में होता है और रिक्त धातु (संकर) कक्षक के साथ अन्योन्यक्रिया करता है। दूसरी ओर हैलाइड संलग्नी के पूरित  $p$ -कक्षक,  $M$  के रिक्त  $d$ -कक्षकों के साथ तीव्र अन्योन्यक्रिया करते हैं अर्थात् विद्युत् आवेश, संलग्नी से धातु में स्थानांतरित हो जाता है। अतः इस  $L \rightarrow M$  अन्योन्यक्रिया के फलस्वरूप, आवेश स्थानांतरण संक्रमण उत्पन्न होते हैं। इस स्थानांतरण से धातु पर धन आवेश कम हो जाता है और '10Dq' में  $D$  पद कम हो जाता है। उसी धातु के लिए संलग्नी अपचयन शक्ति जितनी अधिक होगी (उदाहरणार्थ  $I^- > Br^- > Cl^-$ ), आवेश स्थानांतरण बैंड ऊर्जा उतनी ही कम होगी। इसी प्रकार समान  $L$  के लिए धातु आयन की ऑक्सीकरण शक्ति जितनी अधिक होगी, आवेश स्थानांतरण बैंड ऊर्जा उतनी ही कम होगी। समान आवेश वाले संक्रमण धातु आयनों के लिए  $\Delta$  के मान में कमी होगी जैसा कि नीचे श्रेणीक्रम में दिया गया है :



जबकि उपर्युक्त आयन और उदासीन अणु उन संलग्नियों को निरूपित करते हैं जो संक्रमण धातु आयन को चारों ओर से घेरते हैं। उपर्युक्त श्रेणी को स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणी कहते हैं।

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  और  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  के इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमों (चित्र 8.6) से स्पेक्ट्रमी रासायनिक श्रेणियों के अनुप्रयोग का पता लगता है।  $\text{NiSO}_4$  के जलीय विलयन का रंग हल्का हरा होता है किन्तु एथिलीन डाइऐमीन (en) मिलाने पर रंग गहरा नीला हो जाता है। जिस क्षेत्र में हरे रंग का अवशोषण होता है,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  न्यूनतम अवशोषण (अथवा अधिकतम पारगम्यता (transmittance)) प्रदर्शित करता है। किन्तु दृश्य स्पेक्ट्रम के अन्य सभी क्षेत्रों में वह कुछ अवशोषण करता है जिससे हरा रंग उत्पन्न होता है। दूसरी ओर  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ , हरे रंग का तीव्र अवशोषण करता है और केवल नील-बैंगनी और कुछ लाल रंग का पारगमन करता है। इसलिए उसका गहरा नीला रंग होता है।



बोध प्रश्न 2

यद्यपि  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$  और  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  के स्पेक्ट्रम बहुत समान हैं किन्तु ब्रोमाइड संकुल में  $L \rightarrow M$  बैंड  $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  पर होता है जबकि क्लोराइड संकुल में  $44,000 \text{ cm}^{-1}$  पर। इस अंतर का संभवतः कारण बताइए।

## 8.7 इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिकी में वि-उत्तेजन प्रक्रम : जाबलोन्स्की आरेख

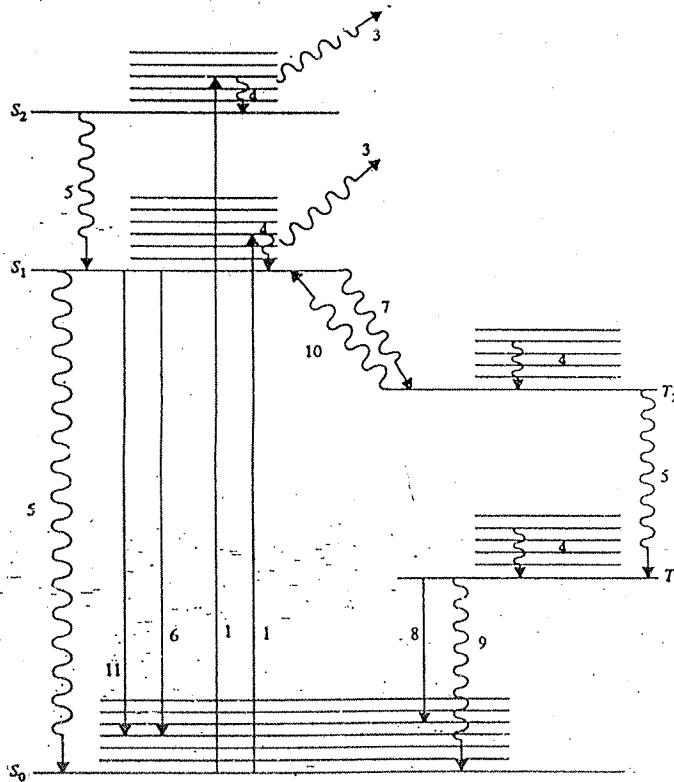
अब तक इलेक्ट्रॉनिक अवशोषण स्पेक्ट्रमों की चर्चा में हमारा ध्यान अणु द्वारा मूल अवस्था में प्रकाश ऊर्जा के अवशोषण पर केन्द्रित था। प्रकाश ऊर्जा के अवशोषण के बाद अणु 'उत्तेजित' हो जाता है। अब हम जानना चाहेंगे कि प्रकाश-क्वांटम को अवशोषित करने के बाद उत्तेजित अणु में मौजूद इस आधिक्य ऊर्जा का क्या होता है।

आइए किसी विशिष्ट अवशोषण प्रक्रम के लिए आवश्यक समय का परिकलन करें। कोई प्रकाश फोटॉन  $3 \times 10^8 \text{ m sec}^{-1}$  अथवा  $3 \times 10^{18} \text{ A sec}^{-1}$  के वेग से गमन करता है। प्रकाश

फोटॉन जिस अणु के साथ अन्योन्यक्रिया करता है माना उसका व्यास  $\sim 3 \text{ \AA}$  है। इसलिए फोटॉन, अणु 'पर'  $3/(3 \times 10^{18}) = 10^{-8} \text{ sec}$  अथवा उससे कम समय तक रहेगा। तदनुसार अवशोषण प्रक्रम  $10^{-18}$  सेकंड अथवा उससे कम समय तक होगा। इस अल्प समय-अंतराल में अणुओं के नाभिकों में कोई गति नहीं होती है। यही तथ्य फ्रैंक-कॉन्डन सिद्धांत का आधार है (इकाई 7)। इस सिद्धांत के अनुसार इलेक्ट्रॉनिक उत्तेजन से अधिकांश अणु, उत्तेजित अवस्था के कंपनिकतः उत्तेजित स्तर में प्रवेश करते हैं।

वास्तव में, मुक्त मूलकों को छोड़कर, सभी कार्बनिक अणुओं में (जिनमें पूरित अणु कक्षक होते हैं) एकक मूल अवस्था होती है जिन्हें  $S_0$  द्वारा व्यक्त किया जाता है। इलेक्ट्रॉनिकतः उत्तेजित एककों को बढ़ती ऊर्जाओं के क्रम में  $S_1, S_2$  आदि द्वारा व्यक्त किया जाता है।  $S_0$  सहित इन  $S_1, S_2$  आदि को एकक बहुक (singlet manifold) कहते हैं। उसी प्रकार  $T_1, T_2$  आदि को त्रिक बहुक (triplet manifold) कहते हैं। उत्तेजन से त्रिक अवस्थाएं प्राप्त न होकर प्रायः एकक उत्तेजित अवस्थाएं प्राप्त होती हैं क्योंकि  $S_0 \rightarrow T_1$  संक्रमण में (इलेक्ट्रॉनिक) प्रचरण बहुकता में परिवर्तन होता है जो अत्यंत निषिद्ध है (इकाई 7)।

उत्तेजन के कारण मूल अवस्था का अणु अपने निम्नतम कंपनिक स्तर से, जिसमें वह प्रायः पाया जाता है, उत्तेजित एकक अवस्था में चला जाता है। संभावित उत्तेजित एकक अवस्थाएं,  $S_1, S_2$  आदि अनेक होती हैं। जिन विभिन्न प्रक्रमों द्वारा उत्तेजित एकक अवस्था वाले अणु को वि-उत्तेजित किया जा सकता है उनकी व्याख्या चित्र 8.7 में जाबलोन्स्की आरेखों द्वारा की गई है। इन आरेखों में सतत् रेखाएं विकिरणी (radiative) प्रक्रमों को और तरंगित रेखाएं अ-विकिरणी (non-radiative) प्रक्रमों को निरूपित करती हैं। अब संक्षेप में उन अनेक संभावित घटनाओं की चर्चा की जाएगी जिनके द्वारा वि-उत्तेजन अथवा आधिक्य-ऊर्जा का हास होता है। घटनाओं की चर्चा उनके लिए आवश्यक समय के बढ़ते हुए क्रम में की जाएगी, सबसे तीव्र की चर्चा सबसे पहले होगी।



चित्र 8.7 : जाबलोन्स्की आरेख जिसमें अणुओं की विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं को संयुक्त करने वाले प्रक्रम दिखाए गए हैं : (1) अवशोषण (3) वियोजन और पूर्व वियोजन (4) कंपनिक विभ्रंति (5) आंतरिक और बाह्य रूपांतरण (6) प्रतिदीप्ति (7) अंतरा-निकाय लघन (8) स्फुरदीप्ति (9) शमन (10) उच्च अंतरानिकाय लघन (11) विलंबित प्रतिदीप्ति

### 8.7.1 कंपनिक पुनर्वितरण

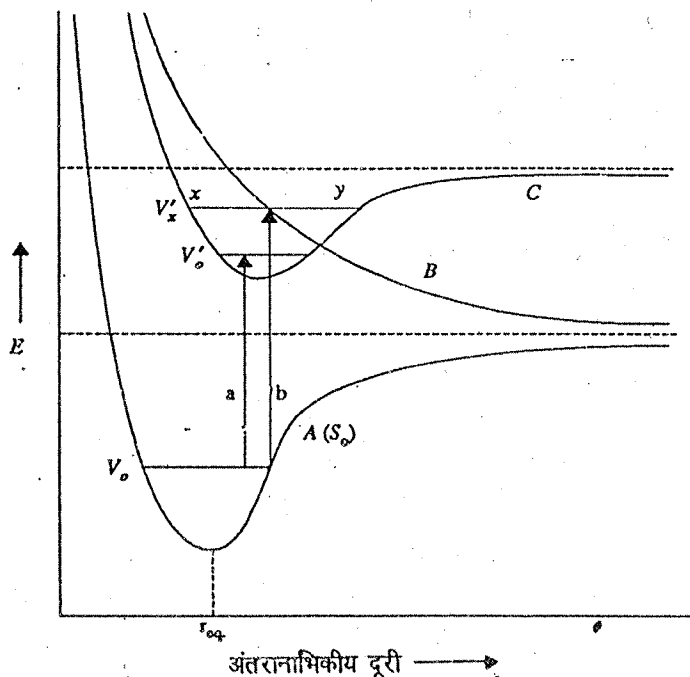
उत्तेजन (चित्र 8.7 में प्रक्रम 1) के बाद इलेक्ट्रॉनिकतः और कंपनिकतः उत्तेजित अणु में होने वाला सर्वाधिक तीव्र प्रक्रम, विभिन्न कंपनिक विधाओं (vibrational modes) (प्रक्रम 2, चित्र 8.7 में नहीं दिखाया गया है) के बीच आधिक्य कंपनिक ऊर्जा का पुनर्वितरण है। इसका अणुओं के वियोजन में और बड़े अणुओं के पूर्व-वियोजन में विशेष महत्व है।

### 8.7.2 वियोजन

वियोजन (dissociation, चित्र 8.7, प्रक्रम 3), निश्चय ही कुछ कंपनों की काल-अवधि के अंदर हो जाता है। उदाहरण के लिए यदि कंपनिक ऊर्जा  $300$  और  $3000 \text{ cm}^{-1}$  के बीच हो तो कंपनिक आवृत्ति  $10^{13}$  और  $10^{14} \text{ sec}^{-1}$  के बीच होती है। इसका अर्थ हुआ कि एक कंपन के लिए आवश्यक समय लगभग  $10^{-14}$  से  $10^{-13}$  सेकंड है। पर्याप्त ऊर्जा उपलब्ध होने पर,  $\text{H}_2$  के समान किसी द्विपरमाणुक अणु को एक कंपन की अवधि में वियोजित हो जाना चाहिए बशर्ते संघटन (collision) यदि कोई अन्य प्रक्रम रुकावट न डाले।

### 8.7.3 पूर्व-वियोजन

बहुपरमाणुक अणुओं में आकर्षी और प्रतिकर्षी अवस्थाओं के बीच प्रायः अतिरिक्त अवस्थाएँ होती हैं जिसे चित्र 8.8 में दिखाया गया है। उत्तेजित अवस्था को, जो प्रतिकर्षी अवस्था नहीं है, इस चित्र में  $C$  वक्र के रूप में दिखाया गया है  $\vee C$  वक्र के न्यून कंपनिक स्तर में होने वाला उत्तेजन (तीर a) सामान्य संक्रमण की भांति कार्य करता है। किन्तु  $C$  वक्र के उच्च कंपनिक स्तर में होने वाला उत्तेजन (तीर b) अणु को ऊर्जा की दृष्टि से  $B$  और  $C$  वक्रों के प्रतिच्छेद (intersection) से ऊपर स्थित कर देता है।  $C$  वक्र में इसकी कंपनिक गति, अर्थात्  $x$  बिन्दु से  $y$  बिन्दु तक और वापस, इस प्रतिच्छेद-बिन्दु से होती है और इस बात की संभावना रहती है कि अणु अपने मार्ग से भटक जाए और  $B$  वक्र पर चला जाए जिससे वह पुनर्वियोजित हो जाता है। इस प्रक्रम को पूर्व-वियोजन प्रक्रम कहते हैं। यह प्रक्रम भारी द्विपरमाणुक और बहुपरमाणुक अणुओं में अक्सर होता है।



चित्र 8.8 : पूर्व-वियोजन प्रदर्शित करने वाले अणुओं की मूल और उत्तेजित इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं के स्थितिज ऊर्जा वक्र

जब अणु, उच्चतर कंपनिक उत्तेजित अवस्था में रहते हैं तो यह भी संभव है कि उनके पुनर्विन्यास से आबंध-निर्माण, आबंध भंगन अथवा दोनों हो जाएं। किन्तु हमें यह याद रखना चाहिए कि  $S_1$  से उच्चतर उत्तेजित एकक अवस्थाओं में जीवन-काल बहुत कम होता है और  $S_1$  के न्यूनतम कंपनिक स्तर में भी जीवनकाल अपेक्षाकृत कम होता है। यदि अणु,  $T_1$  अवस्था (त्रिक बहुक) में चला जाए तो अन्य आकर्षक प्रक्रम संभव है, जहाँ उसका जीवन-काल, जैसा कि हम पढ़ेंगे, बहुत अधिक होता है।

### 8.7.4 कंपनिक विश्रांति

समय-मापक्रम में अगला प्रक्रम (प्रक्रम 4, चित्र 8.7) कंपनिक विश्रांति (vibrational relaxation) अथवा न्यूनतम कंपनिक स्तर तक गिरना है जिसमें इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता है। इस प्रक्रम की क्रियाविधि में निस्सदेह या तो संघट्टन की आवश्यकता होती है (गैस प्रावस्था) अथवा पर्यावरण के साथ संघट्टन सदृश क्रिया होती है। गैस प्रावस्था संघट्टनों में, गैस-दाब के अनुसार,  $10^{-13}$  से  $10^{-12}$  सेकंड अथवा अधिक की आवश्यकता होती है जबकि द्रव-प्रावस्था संघट्टन प्रक्रम उसी समय होता है जब कंपन होता है ( $10^{-14}$  से  $10^{-13}$  सेकंड)।

### 8.7.5 आंतरिक और बाह्य रूपांतरण

ये प्रक्रम (संख्या 5, चित्र 8.7), पूर्व चर्चित प्रक्रमों से मंद होते हैं और इनके फलस्वरूप अणु की दिए गए बहुक (एकक अथवा त्रिक) के अंतर्गत निम्न ऊर्जा अवस्था में विश्रांति हो जाती है।

जैसा कि आरंभ में गैसों के दीप्ति (luminescence) संबंधी प्रेक्षणों से परिभाषित किया गया है, उसी स्पीशीज़ के अन्य अणुओं के साथ संघट्टन द्वारा उत्तेजित अणुओं के विसक्रियण (deactivation) अथवा शमन (quenching) को आंतरिक रूपांतरण (internal conversion) कहते हैं जबकि असमान अणुओं के साथ संघट्टन द्वारा होने वाले विसक्रियण को बाह्य रूपांतरण (external conversion) कहते हैं। विलयन में इस अंतर का कोई अर्थ नहीं रह जाता है जहाँ केवल आंतरिक रूपांतरण होता है जिसका तात्पर्य विसक्रियण प्रक्रम से है जिसमें अन्य अणुओं (सामान्यतया विलायक) के साथ संघट्टन द्वारा इलेक्ट्रॉनिक-उत्तेजन-ऊर्जा का ऊष्मीय ऊर्जा के रूप में क्षय (dissipation) हो जाता है। चित्र 8.7 से हम देखते हैं कि यह अ-विकिरणी रूपांतरण, भिन्न इलेक्ट्रॉनिक अवस्थाओं के बीच होता है।

### 8.7.6 प्रतिदीप्ति

अभी तक वर्णित सभी प्रक्रम अपेक्षाकृत तीव्र गति से होते हैं और बहुत कम मामलों में उन्हें स्पेक्ट्रम द्वारा देखा जा सकता है। फलस्वरूप इन प्रक्रमों के बारे में केवल निष्कर्ष द्वारा हमें जानकारी मिल सकती है।

जिस विकिरण के उत्सर्जन में (प्रक्रम 6, चित्र 8.7) बहुकता में कोई परिवर्तन हुए बिना अणु का उत्तेजित अवस्था से मूल अवस्था में संक्रमण हो जाता है उसे प्रतिदीप्ति (fluorescence) कहते हैं जो विशेषतः  $10^{-8}$  सेकंड में हो जाता है। इसलिए प्रतिदीप्ति सदैव एकक बहुक की निम्नतम उत्तेजित अवस्था से होती है क्योंकि बहुक में यही एक ऐसी अवस्था है जिसका जीवनकाल विभिन्न संघट्टन आश्रित विश्रांति (relaxation) और रूपांतरण (conversion) प्रक्रमों के लिए आवश्यक समय से अधिक होता है। क्योंकि प्रतिदीप्ति सदैव  $S_1$  की निम्नतम कंपनिक अवस्था से होती है और अवशोषण की भांति उत्सर्जन, सदैव ऊर्ध्वधर होता है, अतः अणु का मूल अवस्था के उत्तेजित कंपनिक स्तर में अवरोहण हो जाता है (चित्र 8.7)। यह अवशोषण में होने वाली क्रिया का ठीक विपरीत है जिसमें  $S_0$  में  $v = 0$  स्तर से उन्नयन

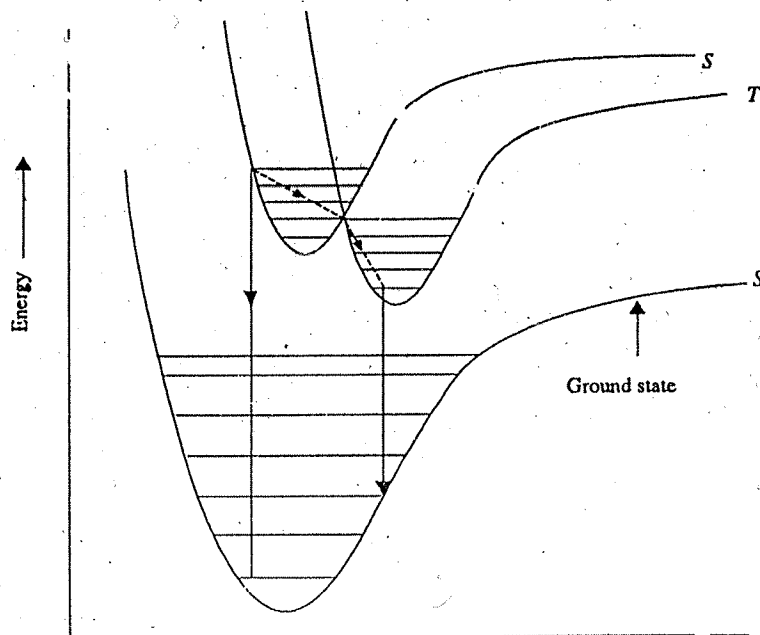


होता है और अणु उच्चतर कंपनिक स्तरों ( $S_1$  में  $v > 0$ ) में चला जाता है। तदनुसार हम अवशोषण और प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रमों के बीच दर्पण-प्रतिबिम्ब संबंध की अपेक्षा कर सकते हैं जिसमें अवशोषण-स्पेक्ट्रम की अपेक्षा प्रतिदीप्ति-स्पेक्ट्रम दीर्घ तरंगदैर्घ्य (अथवा न्यून आवृत्ति) पर प्राप्त होता है।

### 8.7.7 अंतरा-निकाय लंघन और स्फुरदीप्ति

स्फुरदीप्ति (phosphorescence) उत्तेजित अवस्था के विसक्रियण का अन्य प्रक्रम है। इसमें भिन्न प्रचक्रण बहुकता की अवस्थाओं के बीच इलेक्ट्रॉन के संक्रमण के फलस्वरूप विकिरण का उत्सर्जन होता है (चित्र 8.7 प्रक्रम 8)। ऐसा प्रचक्रण कक्षक युग्मन (spin orbit coupling) द्वारा होता है जिसमें भिन्न प्रचक्रण कोणीय संवेगों और कक्षीय कोणीय संवेगों वाली अवस्थाएं परस्पर किंचित मिल जाती हैं क्योंकि उनका कुल कोणीय संवेग समान होता है।

स्फुरदीप्ति परिघटना को इस प्रकार समझा जा सकता है। चित्र 8.9 एकक  $S$  और त्रिक  $T$  अवस्थाओं की स्थितिज ऊर्जा वक्रों के विन्यास को निरूपित करता है जिससे स्फुरदीप्ति उत्पन्न होती है। विकिरण के अवशोषण से इलेक्ट्रॉन का मूल एकक अवस्था से उत्तेजित एकक अवस्था में उत्तेजन हो जाता है। अब संघट्टन विसक्रियण से उत्तेजित एकक अवस्था की ऊर्जा उस बिन्दु से नीचे तक कम हो जाती है जहाँ कि एकक अवस्था का स्थितिज ऊर्जा वक्र, त्रिक अवस्था के स्थितिज ऊर्जा वक्र को काटता है। यद्यपि भिन्न बहुकता वाली अवस्थाओं के बीच आंतरिक रूपांतरण आसान नहीं है, अतः इस प्रक्रम से, जिसे अंतरा-निकाय लंघन (inter-system crossing) कहते हैं (प्रक्रम 7, चित्र 8.7) त्रिक अवस्था अणु प्राप्त होते हैं।



चित्र 8.9 : स्फुरदीप्ति में शामिल एकक और त्रिक अवस्थाओं के स्थितिज ऊर्जा वक्र

एक बार अंतरा-निकाय लंघन द्वारा भिन्न प्रचक्रण बहुकता वाला बहुक (manifold) प्राप्त हो जाने पर वही दिशाति प्रक्रम महत्वपूर्ण होते हैं जो आरंभिक बहुक में प्रासंगिक थे। इसी तर्क के आधार पर अणु, नये बहुक की निम्नतम इलेक्ट्रॉनिक अवस्था के निम्नतम कंपनिक स्तर में विश्राम करेगा। यह स्थिति प्राप्त हो जाने पर मूल अवस्था के लिए अंतिम क्षय बहुत मंद होता है जिससे अनेक परिघटनाएँ उत्पन्न होती हैं।

निम्नतम उत्तेजित एकक से निम्नतम त्रिक में अंतरानिकाय लंघन एक अत्यंत महत्वपूर्ण प्रकाश रासायनिक प्रक्रम है क्योंकि निम्नतम त्रिक का दीर्घ जीवनकाल होता है। निम्नतम त्रिक से मूल अवस्था में ऊर्जा-हास या तो स्फुरदीप्ति नामक विकिरणी प्रक्रम (प्रक्रम 8, चित्र 8.7)

द्वारा अथवा विश्रांति प्रक्रम द्वारा होता है। विश्रांति प्रक्रम में उत्क्रम अंतरानिकाय लंघन (प्रक्रम 10, चित्र 8.7) होता है जिसमें आंतरिक अथवा बाह्य रूपांतरण होते हैं। निम्नतम त्रिक में सीधे एकक → त्रिक अवशोषण द्वारा वृद्धि करना (populate) कठिन होता है और विकिरण के उत्सर्जन द्वारा उसमें कमी करना भी उतना ही कठिन होता है। यदि वि-सक्रियण के अविकिरणी पथों को विलुप्त कर दिया जाए (उदाहरण के लिए बहुत कम ताप का प्रयोग करके) तो त्रिक के स्वाभाविक विकिरणी जीवनकाल का आकलन किया जा सकता है। स्फुरदीप्ति स्पेक्ट्रमों को 70-80 K पर जमे हुए विलयनों में निर्धारित किया जाता है। प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रमों की अपेक्षा स्फुरदीप्ति स्पेक्ट्रम, दीर्घ तरंगदैर्घ्य (निम्न आवृत्ति) पर प्राप्त होते हैं। क्यों? (जाबलोन्स्की आरेख का सावधानीपूर्वक अध्ययन करें)।

### 8.7.3 प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति शमन

प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति, इन दो विकिरणी प्रक्रमों को आसानी से देखा जा सकता है और आसानी के साथ उनका अध्ययन किया जा सकता है। जब वे नहीं दिखाई देते हैं अथवा जब विशेष परिस्थितियों में वे लुप्त हो जाते हैं तो उन्हें शमित (quenched) कहा जाता है (प्रक्रम 9, चित्र 8.7)। इसका अर्थ यह है कि: निकाय के संभावित प्रक्रमों के बीच प्रतियोगिता के समय निकाय के बीच किसी वैकल्पिक प्रक्रम के अधिक तीव्र होने से एक विकिरणी प्रक्रम लुप्त हो जाता है। इस प्रकार प्रतिदीप्ति प्रक्रम आंतरिक और बाह्य रूपांतरणों के साथ, अंतरानिकाय लंघन के साथ और संभवतः कुछ प्रकाश-रासायनिक प्रक्रमों के साथ प्रतिस्पर्द्धा करता है। प्रतिदीप्ति केवल तब देखा जा सकता है जब वह अन्य प्रक्रमों की अपेक्षा तीव्र हो अथवा कम से कम उनके बराबर तीव्र हो। उसी प्रकार स्फुरदीप्ति, मूल अवस्था तक उत्क्रम अंतरानिकाय लंघन द्वारा विश्रांति के साथ, विलंबित प्रतिदीप्ति (प्रक्रम 11, चित्र 8.7), प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ, त्रिक-त्रिक विलोपन (annihilation) और उत्तेजद्वयी (excimer) प्रतिदीप्ति जैसे अन्य बाहरी प्रक्रमों के साथ प्रतिस्पर्द्धा करता है।

### बोध प्रश्न 3

बताइए कि निम्नलिखित कथन सही हैं अथवा गलत। दिए गए खानों में 'स' अथवा 'ग' लिखिए।

- (क) अंतरानिकाय लंघन में अवस्थाओं की प्रचक्रण बहुकता में परिवर्तन होता है।
- (ख) प्रतिदीप्ति  $10^{-8}$  सेकंड में होती है।
- (ग) भारी द्वि-परमाणुक और बहुपरमाणुक अणुओं में अक्सर पूर्व-वियोजन परिघटना होती है।
- (घ) मुक्त मूलकों को छोड़कर अधिकांश कार्बनिक अणु त्रिक अवस्था में होते हैं।

## 8.8 सारांश

इस इकाई में आपने पढ़ा कि संलग्नियों की उपस्थिति में किसी धातु आयन के  $d$ -कक्षकों की बीच गुना समभ्रंशता समाप्त हो जाती है। स्पेक्ट्रमों के दृश्य क्षेत्र में ऊर्जा का अवशोषण कक्षक-इलेक्ट्रॉनों का  $d-d$  संक्रमण हो जाता है। संक्रमण धातु संकुलों के रंगों की उत्पत्ति की व्याख्या  $d-d$  और आवेश स्थानांतरण इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों तथा क्रिस्टल क्षेत्र सिद्धांत के आधार पर की जा सकती है, आपने उन प्रक्रमों का भी अध्ययन किया जिनके द्वारा किसी इलेक्ट्रॉनिक अवस्था का वि-उत्तेजन होता है।

## 8.9 अंत में कुछ प्रश्न

1. अष्टफलकीय पर्यावरण में  $t_{2g}$  कक्षकों की अपेक्षा  $e_g$  कक्षकों की ऊर्जा अधिक होती है, किन्तु चतुष्फलकीय विन्यास में यह क्रम उल्टा हो जाता है। स्पष्ट कीजिए, क्यों?
2.  $Ti_2(SO_4)_3$  का अवशोषण स्पेक्ट्रम दीजिए और उसमें होने वाले इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण के प्रकार की व्याख्या कीजिए।
3.  $HgS$ ,  $KMnO_4$  और  $K_2CrO_4$  इन सब का तेज रंग होता है यद्यपि उनमें  $d-d$  संक्रमण की संभावना नहीं है। स्पष्ट कीजिए, क्यों?

## 8.10 उत्तर

बोध-प्रश्नों के उत्तर

1. (क) i) स    ii) स    iii) स    iv) ग  
(ख) i) उत्क्रम    ii) सममिति केन्द्र    iii) अष्टफलकीय    iv) ध्रुवता  
v) बिन्दु
2. आवेश स्थानांतरण स्पेक्ट्रमों में, रंगमती की अपचायक शक्ति जितनी अधिक होगी, आवेश-स्थानांतरण-बैंड-प्राप्ति की ऊर्जा उतनी ही कम होगी। क्योंकि  $Cl^-$  आयन की अपेक्षा  $Br^-$  आयन की अपचायक शक्ति अधिक होती है अतः  $[Pt Br_4]^{2-}$  और  $[Pt Cl_4]^{2-}$  के स्पेक्ट्रमों में आवेश स्थानांतरण बैंड क्रमशः  $36,000 \text{ cm}^{-1}$  और  $44,000 \text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त होते हैं।
3. क) स    ख) स    ग) स    घ) ग

अंत में कुछ प्रश्नों के उत्तर

1. देखिए - भाग 8.3
2. देखिए - भाग 8.3
3.  $HgS$ ,  $KMnO_4$  और  $K_2CrO_4$  के तेज रंग, आवेश स्थानांतरण संक्रमणों के कारण प्राप्त होते हैं क्योंकि उनमें से किसी में भी  $d-d$  संक्रमण की संभावना नहीं होती है।  $HgS$  का लाल रंग  $S^{2-}(n) \rightarrow Hg(6s)$  संक्रमण के कारण प्राप्त होता है अर्थात् सल्फाइड आयन के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का मर्करी(II) आयन के रिक्त  $6s$  कक्षक में स्थानांतरण के कारण प्राप्त होता है।  $KMnO_4$  और  $K_2CrO_4$  के तेज रंग  $O^{2-}$  आयन के एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के  $Mn^{7+}$  और  $Cr^{6+}$  आयनों के रिक्त  $t_{2g}$  कक्षकों में स्थानांतरण के कारण प्राप्त होते हैं। स्मरणीय है कि  $Mn^{7+}$  और  $Cr^{6+}$ ,  $d^0$  आयनों के उदाहरण हैं जबकि  $Hg^{2+}$  का  $d^{10}$  विन्यास होता है।

## इकाई की रूपरेखा

- 9.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 9.2 स्पेक्ट्रमी घटक  
घोत  
एक वर्णित्र  
संसूचक
- 9.3 प्रतिदर्श हस्तन तकनीकें
- 9.4 सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रममापी
- 9.5 अवरक्त स्पेक्ट्रममापी
- 9.6 रामन स्पेक्ट्रममापी
- 9.7 इलेक्ट्रॉनिक (दृश्य और पराबैंगनी) स्पेक्ट्रममापी
- 9.8 प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति स्पेक्ट्रममापी
- 9.9 संकेत-स्व अनुपात और विभेदन क्षमता
- 9.10 सारांश
- 9.11 अंत में कुछ प्रश्न
- 9.12 उत्तर

## 9.1 प्रस्तावना

इससे पहले हमने विभिन्न प्रकार के स्पेक्ट्रमों - अर्थात् घूर्णन, कंपन, इलेक्ट्रॉनिक, और रामन स्पेक्ट्रमों - के बारे में पढ़ा। हमने पढ़ा कि इनमें से प्रत्येक स्पेक्ट्रम कैसे प्राप्त होता है तथा अणु-संरचना के बारे में उससे किस प्रकार की सूचना प्राप्त होती है। किन्तु हमने यह नहीं पढ़ा कि प्रयोग द्वारा इन स्पेक्ट्रमों को कैसे प्राप्त किया जाता है। क्योंकि विभिन्न प्रकार के स्पेक्ट्रमों को प्राप्त करने की प्रायोगिक तकनीकों में बहुत समानता है अतः उनका अध्ययन इस इकाई में किया जाएगा। साथ ही उनमें से प्रत्येक का विस्तृत विवरण एक-दूसरे से भिन्न है अतः प्रत्येक की चर्चा अलग-अलग भागों में की गई है। आप देखेंगे कि इस इकाई में एन०एम०आर०, इ०एस०आर० और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों (mass spectra) को शामिल नहीं किया गया है क्योंकि उनकी प्रायोगिक तकनीकें इस इकाई में वर्णित तकनीकों से बिल्कुल भिन्न हैं। इसलिए एन०एम०आर०, इ०एस०आर० और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों से संबंधित प्रायोगिक तकनीकों की चर्चा उनकी इकाइयों में ही की गई है। किसी नमूने के स्पेक्ट्रम को एक यंत्र की सहायता से रिकार्ड किया जाता है जिसे स्पेक्ट्रममापी (spectrometer) अथवा स्पेक्ट्रम प्रकाशमापी (spectrophotometer) कहते हैं। स्पेक्ट्रममापी, किसी क्षेत्र में विभिन्न तरंगदैर्घ्यों पर नमूने से पारगत विकिरण क्षमता (radiant power) के किसी प्रकार्य (function) (जैसे प्रतिशत अवशोषण अथवा पारगमन) को रिकार्ड करता है। स्पेक्ट्रममापी से दो विद्युत् चुंबकीय किरण पुंजों की विकिरण क्षमता का अनुपात प्राप्त होता है। उत्सर्जन स्पेक्ट्रम की अपेक्षा अवशोषण स्पेक्ट्रम बहुत अधिक तीव्र होता है इसलिए नमूने के अवशोषण-स्पेक्ट्रम को रिकार्ड किया जाता है। इस इकाई में स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों में प्रयुक्त अवशोषण स्पेक्ट्रममापियों की चर्चा की जाएगी।

इस इकाई के अध्ययन के बाद आप,

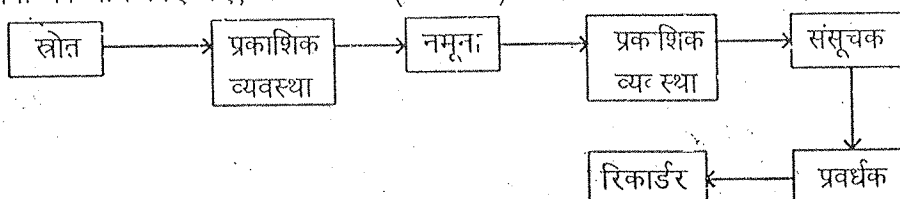
- विभिन्न स्पेक्ट्रममापियों के भिन्न-भिन्न घटकों का उल्लेख कर सकेंगे,
- स्पेक्ट्रममापियों से संबंधित संकेत - रव अनुपात, विभेदन-क्षमता आदि शब्दों की व्याख्या कर सकेंगे,
- विभिन्न प्रतिचयन (sampling) तकनीकों का वर्णन कर सकेंगे,
- विभेदन-क्षमता (resolving power) के साथ रेखाछिद्र की चौड़ाई का संबंध बता सकेंगे,
- एकल किरणपुंज स्पेक्ट्रममापी और द्विकिरणपुंज स्पेक्ट्रममापी के बीच भेद कर सकेंगे, और
- स्पेक्ट्रममापी का खंड-आरेख (block diagram) खींच सकेंगे।

## 9.2 स्पेक्ट्रमी घटक

इस भाग में हम स्पेक्ट्रममापियों के प्रमुख लक्षणों की चर्चा करेंगे। उसके बाद स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों की आवश्यकतानुसार भिन्न-भिन्न घटकों की चर्चा की जाएगी। सर्वप्रथम विद्युत् चुंबकीय विकिरण के उपयुक्त स्रोत (source) की आवश्यकता होती है जिससे उस स्पेक्ट्रम के संपूर्ण क्षेत्र में सतत् और पर्याप्त विकिरण ऊर्जा उपलब्ध हो सके जिसका अध्ययन किया जाना है। स्पेक्ट्रम को रिकार्ड करते समय स्रोत की तीव्रता में कोई परिवर्तन नहीं होना चाहिए। स्पेक्ट्रम के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों के लिए भिन्न-भिन्न विकिरण स्रोतों की आवश्यकता होती है जिनकी चर्चा उपभाग 9.2.1 में की गई है।

उसके बाद विकिरणों को नमूने (sample) और संसूचक (detector) तक ले जाने के लिए कुछ प्रकाशिक युक्तियों (devices) की आवश्यकता होती है। इनमें रेखाछिद्र (slit), लेन्स (lens), दर्पण, प्रिज्म/ग्रेटिंग एकवर्णित्र (monochromators) शामिल हैं। क्योंकि एकवर्णित्र सभी प्रकार के स्पेक्ट्रममापियों में होते हैं अतः उनकी चर्चा उपभाग 9.2.2 में की जाएगी। अन्य प्रकाशिक घटकों की चर्चा उपयुक्त स्थानों पर की गई है, क्योंकि भिन्न यंत्रों के लिए भिन्न प्रकाशिक घटकों की आवश्यकता होती है। स्वयं नमूना भी गैस, द्रव अथवा ठोस अवस्था में हो सकता है और तदनुसार उपयोग करने की तकनीकें भी अलग-अलग होती हैं। इन तकनीकों का वर्णन अलग से उपभाग 9.2.3 में किया गया है।

अंत में नमूने में विकिरण को प्रतिष्ठ करने के बाद विकिरण का संसूचन और उसको रिकार्ड किया जाता है। इनका वर्णन उपभाग 9.2.3 में किया गया है। तत्पश्चात् इन संसूचकों को प्रवर्धकों (amplifiers) और फिर एक रिकार्डर के साथ जोड़ दिया जाता है। इस प्रकार तरंगदैर्घ्य अथवा आवृत्ति में परिवर्तन के साथ अवशोषणांक (absorbance) अथवा पारगम्यता (transmittance) का आलेख प्राप्त होता है। संसूचक का कार्य उसमें पड़ने वाले विकिरण को विद्युत् धारा में परिवर्तित करना है जिसका रिकार्डर परिवर्धन कर देता है। ऊपर दी गई सूचना को नीचे दिए गए, खंड-आरेख (चित्र 9.1) द्वारा व्यक्त किया जा सकता है।



चित्र 9.1 : स्पेक्ट्रममापी का खंड-आरेख

जैसा कि पहले बताया गया है स्रोत द्वारा, स्पेक्ट्रम क्षेत्र में सतत और एक समान विकिरण प्राप्त होने चाहिए। उसमें कोई तीव्र उत्सर्जन रेखा भी नहीं होनी चाहिए। इन बातों को ध्यान में रखते हुए निम्नलिखित स्रोत उपयोगी होते हैं जिनका विभिन्न क्षेत्रों में उपयोग किया जाता है।

**सूक्ष्म तरंग क्षेत्र :** सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में विकिरणों का मुख्य स्रोत, प्रतिवर्ती क्लाइस्ट्रॉन वाल्व (reflex Klystron valve) होता है। वह संकीर्ण आवृत्ति-परास के विकिरणों का उत्सर्जन करता है इसलिए उसमें एकवर्णीता की आवश्यकता नहीं होती है। इस क्षेत्र की आवृत्ति को क्लाइस्ट्रॉन वाल्व पर प्रयुक्त वोल्टता द्वारा नियंत्रित किया जा सकता है। इस प्रकार वोल्टता में धीरे-धीरे परिवर्तन करके स्पेक्ट्रम के संपूर्ण क्षेत्र का क्रमवीक्षण (scan) किया जा सकता है। क्लाइस्ट्रॉन वाल्व में केवल मात्र कठिनाई यह है कि वह बहुत कम आवृत्ति परास के विकिरणों को उत्सर्जित करता है। सूक्ष्म तरंगों को प्रकाशिक युक्तियों द्वारा दिष्ट (directed) नहीं किया जा सकता है। दूसरी ओर सूक्ष्म तरंगों को आयताकार धातु नली के अनुदिश दिष्ट किया जा सकता है जिसे तरंग पथक (waveguide) कहते हैं।

**अवरक्त क्षेत्र :** अवरक्त क्षेत्र का स्रोत ग्रायः कोई तन्तु होता है जिसे विद्युत्धारा द्वारा लाल-गरम किया जाता है। दो आमतौर पर प्रयुक्त तन्तुओं को नेन्स्ट ग्लोवर (Nernst glower) और ग्लोबार तन्तु (Globar filament) कहते हैं। नेन्स्ट ग्लोवर, खोखली शलाका के रूप में जर्कोनियम और इट्रियम (दुर्लभ मृदा) ऑक्साइडों का बना होता है। इस शलाका का व्यास लगभग 2 mm और लंबाई 30 mm होती है। उसे लगभग 2000°C तक गरम किया जाता है जबकि वह लगभग 7000 cm<sup>-1</sup> पर अधिकतम विकिरण उत्पन्न करता है। ग्लोबार तन्तु, सिलिकन कार्बाइड का बना होता है। उसे लगभग 1500°C तक गरम किया जाता है जबकि वह लगभग 5000 cm<sup>-1</sup> पर अधिकतम विकिरण उत्पन्न करता है। इससे नेन्स्ट ग्लोवर की अपेक्षा कम तीव्र विकिरण उत्पन्न होते हैं। किन्तु ग्लोबार तन्तु का उपयोग उच्च तरंगदैर्घ्यों पर काम करने के लिए किया जाता है जिसका कारण यह है कि नेन्स्ट ग्लोवर की अपेक्षा इसमें विकिरण क्षमता निर्गम (output) मंद गति से कम होती है।

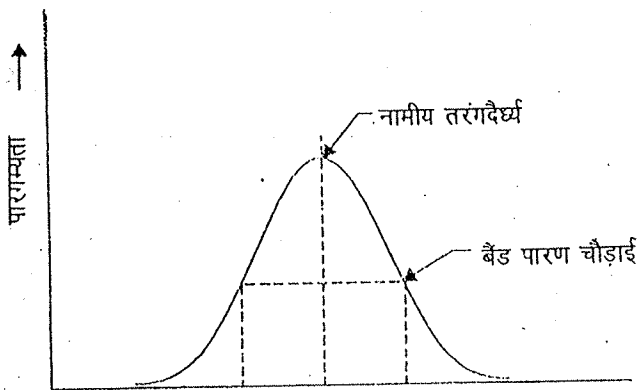
**रामन :** रामन स्पेक्ट्रममापियों के लिए प्रयुक्त सामान्य उत्तेजन स्रोत, पारद विसर्जन लैम्प है। उससे 253.7, 365, 404.7, 435.8 और 546.1 nm पर अभिलाक्षणिक रेखाओं की श्रेणी प्राप्त होती है। स्रोत के रूप में एकल तरंगदैर्घ्य का उपयोग किया जाता है। उपयुक्त फिल्टरों के उपयोग से अन्य तरंगदैर्घ्यों को हटा दिया जाता है। सर्वाधिक प्रयुक्त विकिरण 435.8 nm के संगत होता है। क्योंकि रामन स्पेक्ट्रम की तीव्रता, उत्तेजन-रेखा की आवृत्ति की चौथी घात के समानुपाती होती है अतः उच्च आवृत्ति का इस्तेमाल उपयोगी होता है। अति उच्च आवृत्ति से प्रकाश-अपघटन अथवा रामन-सुतियों का अतिव्यापन हो सकता है। अतः इष्टतम मान की रेखा का चयन किया जाता है। हाल में पारद विसर्जन लैम्पों के स्थान पर लेसर स्रोतों का उपयोग होने लगा है जिनसे उच्च तीव्रता के अत्यंत एकवर्णी विकिरण प्राप्त होते हैं। सामान्य तौर पर प्रयुक्त हीलियम-निऑन लेसर द्वारा 632.8 nm पर तीव्र रेखा उत्सर्जित होती है। अधिक लागत को छोड़कर इसके उच्च तीव्रता, एकवर्णी गुण आदि सभी लाभप्रद हैं और इसमें फिल्टर की आवश्यकता भी नहीं होती है। इसका अतिरिक्त लाभ यह भी है कि इसका उपयोग रंगीन विलयनों और अत्यल्प नमूनों के लिए किया जा सकता है।

**पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र :** पराबैंगनी क्षेत्र में कार्य करने के लिए हाइड्रोजन विसर्जन लैम्प का उपयोग किया जाता है। इसका उपयोग 200 nm और 375 nm के बीच किया जा सकता है। हाइड्रोजन के स्थान पर ड्यूटीरियम का उपयोग करने से लैम्प की तीव्रता लगभग तीन गुना बढ़ जाती है। उच्च तीव्रता के दूसरे लैम्प भी होते हैं, किन्तु अनेक कठिनाइयों के कारण उनका उपयोग नहीं किया जाता है।

दृश्य क्षेत्र के लिए टंगस्टेन तन्तु तापदीप्त लैम्प प्रमुख स्रोत है। उसका उपयोग 350 nm से

### 9.2.2 एक वर्णित्र

नमूने से गुजरने वाले तरंगदैर्घ्य बैंड को सीमित करने के लिए एक प्रकाशिक युक्ति की आवश्यकता होती है जिसे एकवर्णित्र (monochromator) कहते हैं। एकवर्णित्रों में एक परिक्षेपण युक्ति (dispersing device) होती है जो बहुवर्णी किरणपुंज को स्पेक्ट्रम में विभाजित कर देती है। इस कार्य के लिए दो युक्तियां प्रयुक्त होती हैं: (1) प्रिज्म, और (2) ग्रेटिंग। केवल सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में इनके स्थान पर तरंग पथकों का उपयोग किया जाता है। प्रिज्म अथवा ग्रेटिंग के अतिरिक्त एकवर्णित्र में दो रेखाच्छिद्र भी होते हैं। उनमें एक रेखाच्छिद्र, अंदर आने वाले किरणपुंज को सुनिश्चित करता है। दूसरे रेखाच्छिद्र को परिक्षेपण माध्यम के बाद रखा जाता है जो नमूने पर विकिरण के केवल संकीर्ण किरणपुंज को गिरने देता है। परिक्षेपण युक्ति के दो महत्वपूर्ण अभिलक्षण चित्र 9.2 में दिखाए गए हैं। नामीय (nominal) तरंगदैर्घ्य, बैंड-केन्द्र का तरंगदैर्घ्य होता है। जिन दो बिन्दुओं पर पारगम्यता, अधिकतम पारगम्यता का आधा होती है उनके बीच के तरंगदैर्घ्य-परास को बैंड पारण चौड़ाई (pass width) कहते हैं। मुख्यतः यह निर्गम रेखाच्छिद्र की चौड़ाई होती है। बैंड पारण चौड़ाई, परिक्षेपण यूनिट के स्वभाव और एकवर्णित्र की फोकस-दूरी पर निर्भर करती है। बैंड पारण चौड़ाई, ग्रेटिंग के रेखांकन (ruling) पर भी निर्भर करती है। क्योंकि किसी विशिष्ट ग्रेटिंग के लिए वह नियत होती है, अतः ग्रेटिंग स्पेक्ट्रममापियों में पूरे स्पेक्ट्रम में किसी रेखाच्छिद्र के लिए बैंड पारण चौड़ाई नियत रहती है। प्रिज्म स्पेक्ट्रममापियों में बैंड पारण चौड़ाई, तरंगदैर्घ्य के साथ बदलती है क्योंकि प्रिज्म का परिक्षेपण, तरंगदैर्घ्य के साथ बदलता है। हम जानते हैं कि बहुवर्णी विकिरण का स्पेक्ट्रम में परिक्षेपण, तरंगदैर्घ्य के साथ अपवर्तनांक में परिवर्तन के कारण होता है। इसलिए दो तरंगदैर्घ्यों का पृथक्करण, प्रिज्म-पदार्थ की परिक्षेपण क्षमता पर निर्भर करता है। तरंगदैर्घ्यों का पृथक्करण सर्वत्र एकसमान नहीं होता है और उच्चतर तरंगदैर्घ्यों पर पृथक्करण कम होता है। दृश्य स्पेक्ट्रम के लिए प्रिज्म-पदार्थ के रूप में काँच और क्वार्ट्ज का उपयोग किया जाता है। प्रिज्म के रूप में काँच को प्राथमिकता दी जाती है क्योंकि क्वार्ट्ज की अपेक्षा उसकी परिक्षेपण क्षमता तीन गुना होती है। किन्तु पराबैंगनी क्षेत्र में काँच पारदर्शी नहीं होता है अतः इस क्षेत्र के लिए क्वार्ट्ज प्रिज्मों का उपयोग किया जाता है।



चित्र 9.2 : एकवर्णित्र के पारगम्यता अभिलक्षण

बहुवर्णी किरणपुंज का स्पेक्ट्रम में परिक्षेपण, ग्रेटिंग द्वारा भी किया जा सकता है। ग्रेटिंग में

किसी बहुत पालिशदार पृष्ठ पर असंख्य समांतर रेखाएँ होती हैं। सामान्यतया पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्रों में प्रति मिलीमीटर 600 रेखाएँ होती हैं। प्रत्येक रेखा का प्रकाश किरणों के लिए प्रकीर्णन-केन्द्र का काम करता है और प्रकाश कोणों के परास में फैलता है।

### 9.2.3 संसूचक

यह तो स्पष्ट है कि स्पेक्ट्रम के भिन्न-भिन्न क्षेत्रों के लिए भिन्न-भिन्न संसूचकों की आवश्यकता होगी। इस भाग में हम स्पेक्ट्रम के भिन्न क्षेत्रों के लिए प्रयुक्त विभिन्न संसूचकों का अध्ययन करेंगे।

सूक्ष्म तरंग क्षेत्र के लिए संसूचक के रूप में प्रायः क्वार्ट्ज क्रिस्टल का उपयोग किया जाता है। उसे क्रिस्टल के साथ बिन्दु-संपर्क में स्थित टंगस्टेन विस्कर के बने कार्ट्रिज पर आरूढ़ किया जाता है। यह उस पर फोकसित विकिरणों का संसूचन करता है तथा सूक्ष्म-तरंग शक्ति को दिष्ट धारा निर्गम में परिवर्तित कर देता है। उससे प्राप्त संकेत को आवर्धित कर रिकार्ड में भरण कर दिया जाता है। यह अत्यंत सुग्राही होता है और इसका उपयोग आसान होता है। क्वार्ट्ज क्रिस्टल के स्थान पर सुपर हिट्रोडायन रेडियो ग्राही (superhetrodyne radio receiver) अथवा सिलिकन-टंगस्टेन क्रिस्टल का उपयोग भी किया जा सकता है।

रामन स्पेक्ट्रम में, विशेषतः जब स्रोत के रूप में पारद आर्क लैम्प का उपयोग किया जाता है, अत्यंत सुग्राही संसूचकों का उपयोग करना चाहिए। इस कार्य के लिए आमतौर पर प्रयुक्त संसूचक या तो प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नलियाँ (photomultiplier tube) होती हैं अथवा फोटोग्राफी प्लेट। प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली में एक प्रकाशनली होती है और इलेक्ट्रोडों की एक श्रेणी होती है जिसे डायोड कहते हैं। प्रकाश नली काँच का बल्ब होता है जो अंदर से अंशतः पोटैशियम ऑक्साइड अथवा सिल्वर ऑक्साइड जैसे प्रकाश सुग्राही पदार्थ की पतली परत द्वारा लेपित रहता है। नली के छोटे से भाग को अलेपित छोड़ दिया जाता है ताकि प्रकाश अंदर प्रवेश कर सके। लेपित परत को बैटरी के ऋण सिरे से जोड़ दिया जाता है। बल्ब के केन्द्र में स्थित धातु-दण्ड को बैटरी के धन सिरे के साथ जोड़कर ऐनोड बनाया जाता है। पूरे बल्ब को निर्वात कर दिया जाता है। जब प्रकाश कैथोड पर पड़ता है तो प्रकाश सुग्राही परत इलेक्ट्रॉनों को उत्सर्जित करती है जो ऐनोड की ओर आकर्षित होते हैं और बाहरी परिपथ में विद्युत्धारा प्रवाहित होती है।

जैसा कि ऊपर बताया गया है, प्रकाशवर्धक नली में उत्सर्जित इलेक्ट्रॉनों को इलेक्ट्रोडों की श्रेणी पर गिरने दिया जाता है जो क्रमशः उच्चतर विभवों पर आवेशित रहते हैं। प्रत्येक इलेक्ट्रोड एक ऐसे पदार्थ से आच्छादित रहता है जो उसके पृष्ठ पर गिरने वाले प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के बदले में अनेक इलेक्ट्रॉनों को उत्सर्जित करता है। फलस्वरूप विद्युत्धारा का कई गुना आवर्धन हो जाता है।

अवरक्त स्पेक्ट्रममापियों में प्रायः दो प्रकार के संसूचक होते हैं: (i) गोले कोष्ठिका (Golay cell) (ii) बोलोमीटर (bolometer) अथवा ताप युग्म। दोनों मुख्यतः ताप संसूचक हैं जो क्षेत्र में सभी आवृत्तियों पर अनुक्रिया करते हैं।

गोले कोष्ठिका : जब अवरक्त विकिरणों को किसी छोटी कोष्ठिका में बंद गैस पर गिरने दिया जाता है तो गैस गरम हो जाती है जिससे कोष्ठिका के दाब में परिवर्तन हो जाता है। इन दाब परिवर्तनों को रिकार्ड कर लिया जाता है। यह कोष्ठिका भारी और खर्चीली होती है, इसलिए कम इस्तेमाल होती है।

दूसरी ओर बोलोमीटरों और तापयुग्मों में प्रकाश चालकता परिघटना का उपयोग होता है।

बोलोमीटर : हमें ज्ञात है कि किसी धात्विक चालक का प्रतिरोध, ताप के साथ बदलता है। जब अवरक्त विकिरण पतले धातु चालक पर गिरते हैं तो उसके ताप में परिवर्तन हो जाता है और तदनुसार उसके प्रतिरोध में भी परिवर्तन हो जाता है। प्रतिरोध में परिवर्तन को हीटस्टोन ब्रिज की मदद से मापा जा सकता है। बोलोमीटर, ब्रिज की एक भुजा बनाता है



और दूसरी संतुलक भुजा उसी के समान धातु की एक पट्टी होती है जो विकिरण द्वारा उद्भासित (exposed) नहीं रहती है। यदि बोलोमीटर पर कोई विकिरण न गिरे तो कोई धारा प्रवाहित नहीं होगी और ब्रिज संतुलित रहेगी; किन्तु जब बोलोमीटर पर अवरक्त विकिरण गिरते हैं तो प्रतिरोध में परिवर्तन होने से गैल्वेनोमीटर में धारा प्रवाहित होने लगती है। गैल्वेनोमीटर से प्रवाहित होने वाली धारा, बोलोमीटर पर गिरने वाले विकिरणों के अनुक्रमानुपाती होती है।

**तापयुग्म :** उच्च तापवैद्युत् क्षमता के भिन्न अर्ध-चालक पदार्थों के दो तारों के सिरों को परस्पर जोड़ दिया जाता है। एक संधि (तप्त संधि) पर अवरक्त विकिरणों को गिराया जाता है जबकि दूसरी संधि (अल्पतप्त संधि) को स्थिर ताप पर रखा जाता है। इस तापांतर से दो संधियों के बीच वैद्युत् विभवांतर उत्पन्न हो जाता है। विभवांतर, तप्त संधि पर गिरने वाले विकिरण की मात्रा पर निर्भर करता है और इस प्रकार विकिरण की माप होता है।

परबैंगनी अथवा दृश्य स्पेक्ट्रममापी में संसूचक का कार्य प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली करती है।

### बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित में रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए :

- हाइड्रोजन के स्थान पर \_\_\_\_\_ का उपयोग करने से विसर्जन लैम्प की तीव्रता में वृद्धि हो जाती है।
- दृश्य क्षेत्र के लिए टंगस्टेन तन्तु का उपयोग \_\_\_\_\_ nm और \_\_\_\_\_ nm के बीच किया जाता है।
- प्रिज्म स्पेक्ट्रममापी में \_\_\_\_\_ के साथ बैड पारण चौड़ाई में परिवर्तन होता है।

### बोध प्रश्न 2

अवरक्त स्पेक्ट्रम प्रकाशमापी के संसूचकों के नाम क्या हैं? उनके मूल सिद्धांत बताइए।

## 9.3 प्रतिदर्श हस्तन तकनीकें

सभी यंत्रों में प्रतिदर्श अथवा नमूने को रखने के लिए किसी न किसी प्रकार के पात्र की आवश्यकता होता है। किसी पात्र की पहली और प्रमुख आवश्यकता यह है कि जिस क्षेत्र में स्पेक्ट्रम को रिकार्ड किया जाना है उसमें पात्र को पारदर्शी होना चाहिए। दूसरा, जब विलयन में किसी नमूने के स्पेक्ट्रम को रिकार्ड किया जाता है तो पात्रों अथवा कोष्ठिकाओं को ऐसे पदार्थ का बनाया जाना चाहिए जो विलायक के लिए निष्क्रिय हो। कोष्ठिका की मोटाई एकसमान होनी चाहिए। इनके अलावा यह भी ध्यान में रखना चाहिए कि आपतित विकिरण की ओर का पृष्ठ, चपटा हो। अब स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों के लिए प्रयुक्त भिन्न-भिन्न प्रकार के सेलों की चर्चा की जाएगी।

### सूक्ष्म तरंग क्षेत्र

नमूने को रखने के लिए तंबे अथवा चाँदी की आयताकार नली का उपयोग किया जाता है जिसे तरंग पथक कहते हैं; पतली अभ्रक की खिड़कियों द्वारा नली के दोनों सिरों को बंद कर दिया जाता है। नमूने को प्रवेश करने और हवा को निकालने के लिए नली में छिद्र बनाए

जाता है। नली के आर-पार किरणपुंज का दिशा को स्थिर किया जा सकता है इसलिए तरंग पथक आयताकार धात्विक चालक का बना होता है।

### अवरक्त क्षेत्र

अवरक्त क्षेत्र के लिए कॉच की कोष्ठिकाओं का उपयोग नहीं किया जा सकता है। अवरक्त क्षेत्र में अधिकांश आवृत्तियों पर कॉच, तीव्र अवशोषण करता है। NaCl और KBr आदि कुछ लवण स्पेक्ट्रम के इस क्षेत्र में पारदर्शी होते हैं। इसलिए कोष्ठिकाओं का निर्माण लवणों से किया जाता है।  $4000-650 \text{ cm}^{-1}$  क्षेत्र में नैत्य (routine) कार्य के लिए प्रायः NaCl कोष्ठिकाओं का उपयोग किया जाता है। ये KBr कोष्ठिकाओं से सस्ते होते हैं।  $650 \text{ cm}^{-1}$  से नीचे KBr कोष्ठिकाओं का उपयोग करना चाहिए क्योंकि इस क्षेत्र में NaCl अवशोषण करता है। ठोस, द्रव अथवा गैस प्रादस्था के अनुसार प्रतिदर्श हस्तन तकनीकों में परिवर्तन हो जाता है।

- i) गैसों का प्रतिचयन : गैस नमूनों को एक कोष्ठिका में रखा जाता है जिसकी लंबाई लगभग 10 cm होती है और जिसके दोनों सिरों पर सोडियम क्लोराइड की खिड़कियां बनी होती हैं। उसे अवरक्त किरणपुंज के पथ के आर-पार रखा जाता है। इन सेलों को 1 वायुमंडल अथवा अधिक दाब की गैसों के लिए प्रयुक्त किया जाता है। कम दाब की गैसों के लिए विशेष निर्मित कोष्ठिकाओं का उपयोग किया जाता है। क्योंकि स्पेक्ट्रममापियों में उपलब्ध क्षेत्र सीमित होता है अतः दर्पणों द्वारा सेल के अंदर बार-बार परावर्तन करने से किरणपुंज की पथ लंबाई (path length) में वृद्धि की जा सकती है।
- ii) द्रवों का प्रतिचयन : द्रव नमूनों के हस्तन के लिए स्थिर पथ लंबाई और परिवर्ती पथ लंबाई दोनों प्रकार की कोष्ठिकाएं बाजार में उपलब्ध रहती हैं। द्रव नमूनों की मोटाई 0.01 से 0.05 mm के बीच होनी चाहिए जिससे 20-70 प्रतिशत पारगम्यता प्राप्त होगी। इन मोटाइयों वाली कोष्ठिकाएं सोडियम क्लोराइड अथवा पोटैशियम क्लोराइड की आयताकार प्लेटों की बनी होती हैं जिन्हें गास्केटो से सील कर एक-दूसरे के साथ कस दिया जाता है। NaCl/KBr प्लेटों के बीच द्रव की एक बूंद संपीडित की जाती है और उन्हें कोष्ठिका होल्डर में रखकर क्रमवीक्षण (scan) किया जाता है। विलयनों के लिए प्रायः दो एकसमान कोष्ठिकाओं का उपयोग किया जाता है। एक में विलयन होता है और दूसरे में शुद्ध विलायक लेकर द्वि-किरणपुंज स्पेक्ट्रोमीटर द्वारा क्रमवीक्षित किया जाता है। किन्तु पूर्णतया समान सेलों का युग्म प्राप्त करना कठिन होता है क्योंकि सेल-पदार्थ पर नमी का शीघ्र प्रभाव पड़ता है। ऐसी परिस्थितियों में विलायकों का सावधानीपूर्वक चयन किया जाता है ताकि वे स्पेक्ट्रम के वांछित क्षेत्र में पारदर्शी रहें। उपयोग से पहले विलेय पर विलायक विशेष के प्रभाव की जाँच भली-भाँति कर लेनी चाहिए।
- iii) ठोसों का प्रतिचयन : ठोस नमूने के उपयोग की मुख्यतः दो भिन्न तकनीकें होती हैं। इनमें आमतौर पर प्रयुक्त तकनीक को नूजोल मल तकनीक कहते हैं। इसमें नमूने को खनिज तेल अथवा हेक्साक्लोरोब्यूटाडाइईन की अल्प मात्रा में बारीक पीसकर लुग्दी बना ली जाती है। इससे तेल में नमूने का सूक्ष्म कणिक निलम्बन अथवा मल बन जाता है। मल को दो NaCl/KBr प्लेटों के बीच संपीडित करने से नमूने की बारीक परत प्राप्त होती है। दो प्लेटों को एक होल्डर में कस दिया जाता है जबकि दोनों ओर खुली खिड़कियां होती हैं। इस पूरे समायोजन (assembly) को अवरक्त किरणपुंज के पथ में रख दिया जाता है। दो स्पेक्ट्रमों को अलग-अलग रिकार्ड किया जाता है - एक को नूजोल मल के साथ और दूसरे को हेक्साक्लोरोब्यूटाडाइईन मल के साथ। यद्यपि अवरक्त क्षेत्र में हेक्साक्लोरोब्यूटाडाइईन अनेक आवृत्तियों पर अवशोषण करता है किन्तु वह उन सब क्षेत्रों में पारदर्शी होता है जहां नूजोल अवशोषण करता है। इसलिए दो स्पेक्ट्रमों के संयुक्त अध्ययन से वे सब आवृत्तियां प्राप्त हो सकती हैं जिन पर नमूना अवशोषण करता है।

दूसरा तकनीक का गुटिका (pellet) तकनीक कहते हैं। इसमें नमूने की थोड़ी सी मात्रा को उसके भार से सौ गुना भार के पोटैशियम ब्रोमाइड के साथ पीस लिया जाता है। नमी को हटाने के लिए मिश्रण को निर्वातनीय (evacuatable) रूपदा (die) में स्थानांतर कर दिया जाता है और उसके बाद पारदर्शी गुटिका प्राप्त करने के लिए उच्च दाब प्रयुक्त किया जाता है। उसे उपयुक्त होल्डर में रखने के बाद पूरे संमायोजन को अवरक्त किरणपुंज की दिशा में रख दिया जाता है। होल्डर खुले रेखाछिद्रों वाला मोटा मुड़ा कागज भी हो सकता है। किरणपुंज के पथ में समान विमा की रिक्त  $KBr$  गुटिका को रखा जाता है। इस तकनीक के परिणामों को आसानी से पुनः प्राप्त नहीं किया जा सकता है। नूजोल मल विधि की तुलना में इसके द्वारा अच्छा विभेदन होता है।

### रामन स्पेक्ट्रम

रामन स्पेक्ट्रम के लिए प्रयुक्त कोष्ठिका की किस्म, नमूने की मात्रा और स्रोत की तीव्रता पर निर्भर करती है। जब नमूने की मात्रा कम होती है, तो बहुचक्रीय (multitraversal) नली का उपयोग किया जाता है जिसमें नली में से निकलने से पहले आपतित किरणपुंज का दर्पणों द्वारा अनेक बार परावर्तन किया जाता है। द्रवों के लिए प्रयुक्त नमूना कोष्ठिकाओं की तुलना में गैसों के लिए प्रयुक्त नमूना कोष्ठिकाएं बड़ी होती हैं।

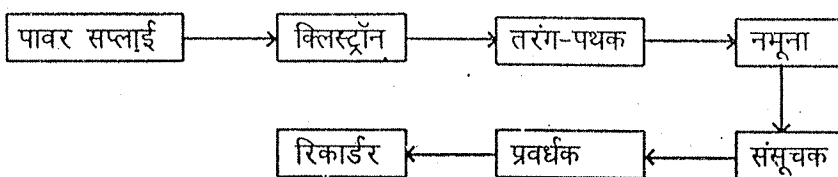
बेलनाकार नली की सामान्य लम्बाई 20-30 cm और व्यास 1-2 cm होता है जिसके सिरे चपटे होते हैं। स्रोत प्रायः पारद विसर्जन लैम्प होता है। किन्तु जब स्रोत के रूप में लेसर किरणपुंज का उपयोग किया जाता है तो नमूना धारकों की क्षमता बहुत कम, लगभग 1 ml होती है और वे क्वार्ट्ज के बने होते हैं।

### पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र

अच्छे किस्म का काँच अथवा क्वार्ट्ज 200 nm तक के विकिरणों का पारगमन कर सकता है। इसलिए पराबैंगनी और दृश्य क्षेत्र में नैत्य कार्य के लिए प्रायः क्वार्ट्ज सेलों का उपयोग किया जाता है। क्षार फ्लुओराइड अथवा कैल्सियम फ्लुओराइड लगभग 100 nm तक पारदर्शी होते हैं इसलिए उनका उपयोग उन विशिष्ट नमूनों के लिए किया जाता है जहाँ वांछित अवशोषण 200 nm से नीचे होता है। प्रायः कोष्ठिका की मोटाई 1 cm होती है और वह आयताकार होती है। सामान्यतया उन्हें एकसमान युग्म के रूप में वितरित किया जाता है।

## 9.4 सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रममापी

सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रममापी को चित्र 9.3 में खंड-आरेख के रूप में दिखाया गया है। जैसा कि चित्र 9.3 में दिखाया गया है, सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में एकवर्णी विकिरणों के स्रोत के रूप में क्लिस्ट्रॉन का उपयोग किया जाता है जिसकी उत्सर्जन आवृत्ति को एक परास में परिवर्तित किया जा सकता है। क्योंकि आवृत्ति, प्रयुक्त वोल्टता पर निर्भर करती है, अतः वोल्टता में परिवर्तन करके सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रम के संपूर्ण क्षेत्र का क्रमवीक्षण किया जा सकता है। इसके अलावा हम पढ़ चुके हैं कि क्लिस्ट्रॉन से संकीर्ण आवृत्ति परास के विकिरण उत्सर्जित होते हैं, इसलिए उसमें एकवर्णित की आवश्यकता नहीं होती है।

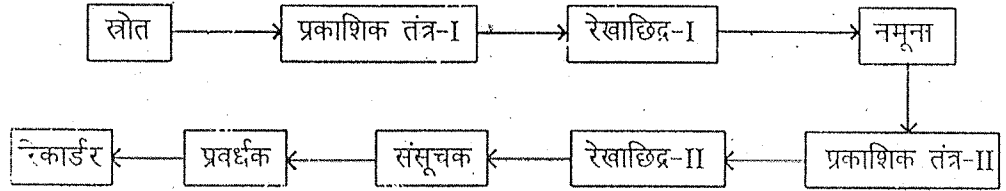


चित्र 9.3 : सूक्ष्म तरंग स्पेक्ट्रममापी का खंड-आरेख

नमूने में से गुजरने के बाद विकिरण संसूचक पर गिरते हैं। स्फटिक क्रिस्टल संसूचक का काम करता है जो विकिरणों को विद्युत् संकेतों में परिवर्तित कर देता है जिनका बाद में प्रवर्धन हो जाता है। प्रवर्धित संकेत को लेखनी-मसी रिकार्डर (pen-ink recorder) के साथ जोड़ दिया जाता है। विभिन्न भागों के कार्य का विस्तृत विवरण पिछले भागों में दिया गया है।

## 9.5 अवरक्त स्पेक्ट्रममापी

दो प्रकार के अवरक्त स्पेक्ट्रममापी उपलब्ध हैं: एकल किरणपुंज और द्वि-किरणपुंज। एकल किरणपुंज स्पेक्ट्रममापी का खंड-आरेख चित्र 9.4 में दिया गया है।



चित्र 9.4 : एकल किरणपुंज अवरक्त स्पेक्ट्रममापी का खंड-आरेख

लिट्रोन दर्पण : प्रिज्म के पीछे उपयुक्त कोण पर एक समतल दर्पण रखा जाता है। जब प्रकाश किरणपुंज, प्रिज्म से गुजरता है तो वह दर्पण द्वारा परावर्तित हो जाता है। इस प्रकार किरणपुंज प्रिज्म से दो बार गुजरता है जिससे उत्पन्न परिक्षेपण दुगुना हो जाता है। इसे द्वि-पारण तंत्र (double pass system) कहते हैं। यदि किरणपुंज को प्रिज्म में से एक बार और प्रविष्ट किया जा सके तो विभेदन में संशोधन किया जा सकता है। इस प्रकार कुल चार पारण हो जाएंगे। इससे प्रकीर्ण (scattered) विकिरण भी नगण्य हो जाता है।

प्रकाशिक तंत्र-I के अन्तर्गत स्रोत के निकट स्थित समांतरकारी (collimating) दर्पणों का प्रयोग होता है। समांतर ऊँचाई की किरणों को उत्पन्न करने के लिए परवलयिक (parabolic) दर्पण का उपयोग किया जाता है। रेखाछिद्र-I, नमूने तक पहुँचने वाली आपतित विकिरणों को नियमित करता है। नमूने से गुजरने के बाद विकिरणों का प्रकाशिक तंत्र-II द्वारा विश्लेषण किया जाता है। प्रकाशिक तंत्र-II में प्रिज्म अथवा ग्रेटिंग का सेट, लिट्रोन दर्पण और एक गोलीय दर्पण होता है। गोलीय दर्पण का उपयोग विकिरण को संसूचक पर केन्द्रित करने के लिए किया जाता है।

प्रकाशिक तंत्र का उपयोग निम्नलिखित कार्यों के लिए किया जाता है :

- विकिरण की उचित आवृत्ति के चयन के लिए,
- विकिरण को विशिष्ट दिशा में निर्देशित करने के लिए, और
- उत्तम स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए।

नमूने की तीव्रता तथा नमूने से गुजरने के बाद विकिरण की तीव्रता (जिसकी माप संसूचक द्वारा की जाती है) ज्ञात होने पर यह मालूम किया जा सकता है कि विकिरण की कितनी मात्रा का अवशोषण हुआ है। यद्यपि द्वि-किरणपुंज स्पेक्ट्रममापी की अपेक्षा एकल किरणपुंज स्पेक्ट्रममापी की रचना सस्ती और आसान होती है किन्तु उसमें कुछ अंतर्निहित समस्याएँ होती हैं। पहला, स्पेक्ट्रम के संपूर्ण क्षेत्र में विकिरण की उत्सर्जन-तीव्रता एकसमान नहीं होती है अतः रेखाछिद्र के चौड़ाई में परिवर्तन करके उसे लगातार संतुलित करना होता है। दूसरा, स्पेक्ट्रम के कुछ क्षेत्रों में वायुमंडल में मौजूद जल-वाष्प और  $CO_2$  भी अवशोषण करते हैं। इसलिए रिक्त प्रयोग की मदद से इस अवशोषणांक को स्पेक्ट्रम में से घटा देना चाहिए। प्रत्येक नमूने के साथ इस 'पृष्ठभूमि' स्पेक्ट्रम को दोहराना चाहिए क्योंकि वायुमंडल में जलवाष्प की प्रतिशत मात्रा परिवर्तनीय होती है। यदि नमूना उन आवृत्तियों पर अभिलाक्षणिक अवशोषकता प्रदर्शित करे जहाँ  $H_2O$  और  $CO_2$  अवशोषण करते हैं तो इससे भी हमारी समस्या हल नहीं होगी। इसलिए स्पेक्ट्रम को रिकार्ड करने से पहले इन्हें किसी प्रकार पूरी तरह पृथक कर देना चाहिए। फिर भी यह कार्य आसानी से और पूर्ण रूप से नहीं किया जा सकता है। अंत में यदि नमूने के स्पेक्ट्रम को विलयन में रिकार्ड करना हो तो वह विलायक के कारण अवशोषकता शिखरों को प्रदर्शित करेगा। द्वि-किरणपुंज स्पेक्ट्रममापी में इन सभी समस्याओं का भली-भाँति ध्यान रखा जाता है।

द्विकिरणपुंज स्पेक्ट्रममापी : द्विकिरणपुंज यंत्र में स्रोत के सामने एक समतल दर्पण रखा जाता है जो किरणपुंज को दो समान अर्ध-किरणपुंजों में विभाजित कर देता है। दो किरणपुंजों को पृथक अवतल दर्पण तंत्र द्वारा फोकस किया जाता है जिनमें एक नमूने से गुजरता है जबकि दूसरे संदर्भ किरणपुंज को खाली छोड़ दिया जाता है अथवा विलायक में प्रविष्ट किया जाता है। संदर्भ किरणपुंज की तीव्रता को कम करने के लिए उसके पथ में एक

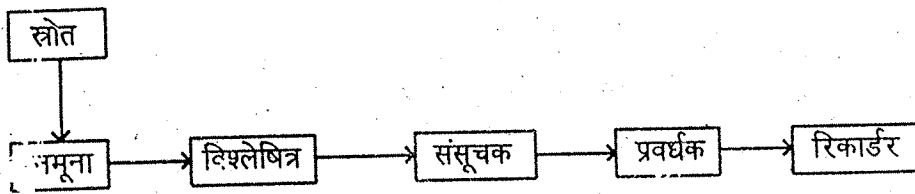
कपाट कंकत (shutter comb) स्थित किया जाता है ताकि दो किरणपुंज पुनः संतुलित हो जाएं। दर्पण तंत्र की सहायता से दो अर्ध-किरणपुंज पुनः संयुक्त होकर संसूचक तक पहुंचते हैं। संसूचक से प्राप्त संकेत को प्रवर्धित कर रिकार्ड-तंत्र में निविष्ट किया जाता है। इसमें प्रिज्म (ग्रेटिंग), लिट्रोन दर्पण आदि की भूमिका वही रहती है जो एकल किरणपुंज यंत्र में थी। इस प्रकार चार्ट कागज पर रिकार्ड किए गए स्पेक्ट्रम से नमूने की आपेक्षिक पारगम्यता प्राप्त होती है।

### बोध प्रश्न 3

विलयन में अवरक्त स्पेक्ट्रम के अध्ययन के लिए उपयोगी यंत्र का नाम बताइए।

## 9.6 रामन स्पेक्ट्रममापी

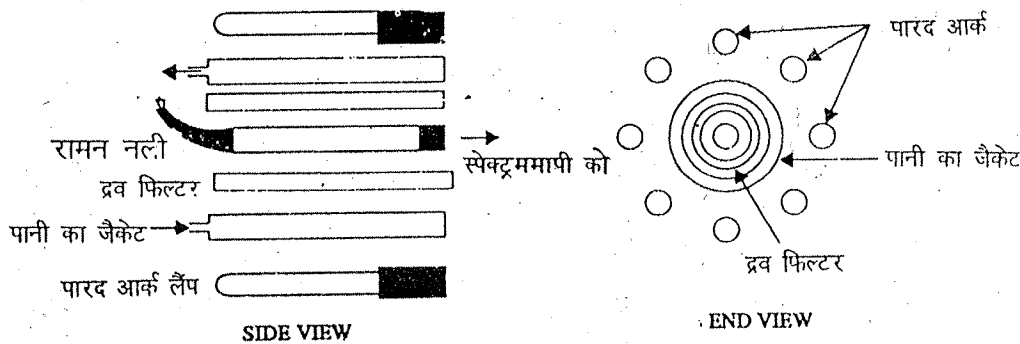
रामन स्पेक्ट्रममापी का खंड-आरेख चित्र 9.5 में दिखाया गया है।



चित्र 9.5 : रामन स्पेक्ट्रममापी का खंड-आरेख

नमूने को एकवर्णी प्रकाश के तीव्र किरणपुंज द्वारा किरणित किया जाता है और प्रकीर्ण विकिरणों को आपतित किरणपुंज के समकोण पर एकत्रित किया जाता है। फिर इन्हें क्रमशः विश्लेषित्र, संसूचक, प्रवर्धक और रिकार्डर में भेजा जाता है। रामन तीव्रताएँ, आपतित प्रकाश का लगभग 0.01 प्रतिशत होती है, इसलिए आपतित प्रकाश बहुत तीव्र होना चाहिए। इसे प्राप्त करने के लिए नमूने के चारों ओर चार से आठ नलिकाकार पारद आर्क लैम्प स्थित किए जाते हैं। इन आर्कों से पर्याप्त ऊष्मा उत्पन्न होती है। इसलिए प्रतिदर्श को ऊष्मा से बचाने के लिए रामन नली के चारों ओर पानी का जैकेट होता है जिसमें से टोंटी का पानी घूमता रहता है। पारद आर्क लैम्प में उपयोगी रेखाओं का चयन करने के लिए स्रोत और नमूना नली के बीच उपयुक्त द्रव फिल्टर स्थित किए जाते हैं। संपूर्ण व्यवस्था का अनुप्रस्थ परिच्छेद आरेख चित्र 9.6 में दिया गया है।

लेसर : विकिरणों के उद्दीपित उत्सर्जन द्वारा प्रकाश का प्रवर्धन लेसर कहलाता है।



चित्र 9.6 : नमूना नली का विन्यास और रामन उत्तेजन स्रोत

और एकवर्णी किरणपुंज प्राप्त होता है। लेसर किरणपुंज को सीधे नमूने पर फोकस किया जाता है। इस उदाहरण में नमूना धारक पात्र, एक आयताकार क्वार्ट्ज-नली होती है जिसकी लंबाई लगभग 2 cm और अनुप्रस्थ परिच्छेद  $0.5 \text{ cm}^2$  होता है। उसमें विलयन के स्थानांतरण के लिए उपयुक्त स्थानों पर छिद्र होते हैं।

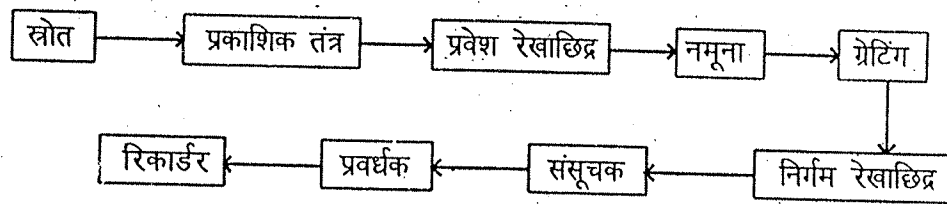
नमूने से गुजरने के बाद प्रकीर्ण प्रकाश को, दो प्रिज्मों और लेन्सों की मदद से स्पेक्ट्रममापी के अग्र रेखाछिद्र में फोकस किया जाता है। गोलीय दर्पणों की सहायता से प्रवेश-द्वार से आने वाले किरणपुंज को दो एकवर्णित्रों में गिरने दिया जाता है। ग्रेटिंगों को रैखिकतः तरंग संख्याओं में घुमाया जाता है और तरंग संख्या के सेटिंग को गणित्र (counter) में पढ़ लिया जाता है। उसके बाद किरणपुंज निर्गम रेखाछिद्र से होते हुए घूर्णी दर्पण में प्रवेश करता है। घूर्णी दर्पण का कार्य एकांतरतः किरणपुंज को प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नलियों में दिष्ट करना है। इस व्यवस्था से ऊर्जा-हानि नहीं होती है। दो प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नलियों से प्राप्त संकेतों को संयुक्त कर दिया जाता है। दूसरी संदर्भ प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली, उत्तेजक विकिरण के एक भाग को वैकल्पिक प्रकाश पथ द्वारा एकत्रित करती है। संदर्भ और रामन किरणपुंज से प्राप्त दो संकेतों को प्रवर्धित कर उनकी तुलना की जाती है। ऊपर वर्णित द्वि-एकवर्णित्र के उपयोग से नमूने में धूल कणों द्वारा प्रकीर्णन के प्रभाव को कम किया जा सकता है।

बोध प्रश्न 4

रामन स्पेक्ट्रममापी में घूर्णी दर्पण का कार्य क्या है ?

## 9.7 इलेक्ट्रॉनिक (दृश्य और पराबैंगनी) स्पेक्ट्रममापी

एकल किरणपुंज पराबैंगनी-दृश्य स्पेक्ट्रममापी की मूल रूपरेखा चित्र 9.7 में दी गई है।



चित्र 9.7 : दृश्य और पराबैंगनी स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्था आरेख

किन्हीं उपयुक्त स्रोत से प्राप्त विकिरण को लेन्स तंत्र की मदद से प्रवेश रेखाछिद्र पर फोकस किया जाता है। एकल किरणपुंज स्पेक्ट्रममापी में किरणपुंज नमूने से निकलकर घूर्णी मेज पर आरूढ़ प्रिज्म अथवा ग्रेटिंग पर गिरता है। प्रिज्म अथवा ग्रेटिंग से परिक्षेपण के बाद वांछित तरंगदैर्घ्य निर्गम रेखाछिद्र से निकलकर संसूचक पर पड़ता है। संसूचक से प्राप्त संकेत को प्रवर्धित कर रिकार्डर में प्रविष्ट किया जाता है। द्विकिरणपुंज स्पेक्ट्रममापी में, किरणपुंज को लेन्स-तंत्र की मदद से दो समान अर्ध-किरणपुंजों में विभाजित किया जाता है। किरण का एक भाग नमूने से गुजरता है और दूसरा संदर्भ सेल से, जिसमें विलायक होता है। नमूना और संदर्भ सेल से निकलने वाले किरणपुंज के दो भागों को संसूचक पर फोकस किया जाता है। यह संसूचक दो किरणपुंजों के पारगम्यता अंतर को रिकार्ड करता है। संसूचक से प्राप्त संकेत को प्रवर्धक में प्रविष्ट किया जाता है, जबकि प्रवर्धक के रूप में प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली

का उपयोग किया जाता है। प्रवर्धक द्वारा प्रेषित संकेत रिकार्डर में प्रवेश करता है। रिकार्डर में एक पेन और एक चार्ट पेपर होता है जिसकी गति, ग्रेटिंग की गति के तुल्यकालिक होती है। इस प्रकार चार्ट पेपर में तरंगदैर्घ्य और अवशोषण (अथवा पारगम्यता) के मध्य ग्राफ आलेखित होता है।

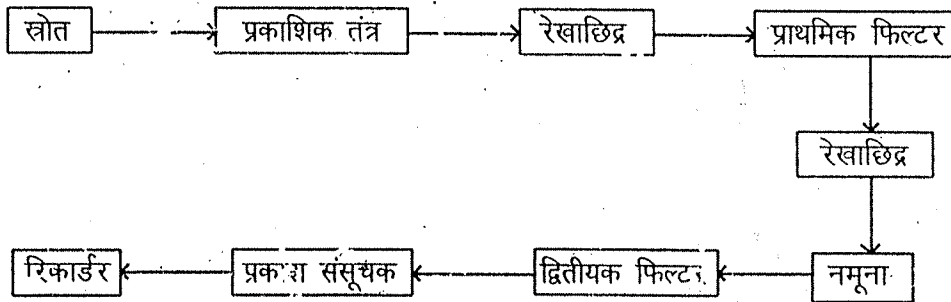
पराबैंगनी और दृश्य स्पेक्ट्रममापी में केवल मात्र भिन्नता विकिरण-स्रोत के चयन की है। दृश्य क्षेत्र के लिए टंगस्टेन तन्तु लैंप का उपयोग किया जाता है, जो 350-800 nm के क्षेत्र में उपयोगी होता है। पराबैंगनी क्षेत्र के लिए, जिसके अंतर्गत 150-350 nm तक का परास आता है, हाइड्रोजन लैंप-अथवा ड्यूटीरियम लैंप का उपयोग किया जाता है। मूलतः यह एक विसर्जन नली होती है जिसमें दाब पर हाइड्रोजन अथवा ड्यूटीरियम गैस होती है। सतत स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए गैस को उच्च दाब पर रखा जाता है अन्यथा रेखा-स्पेक्ट्रम प्राप्त होगा। बाजार में अन्य प्रकार की विसर्जन नलियां भी उपलब्ध हैं किन्तु ऊपर वर्णित नली का सर्वाधिक प्रयोग किया जाता है।

इस प्रकार केवल हाइड्रोजन लैंप के स्थान पर टंगस्टेन तन्तु लैंप का स्रोत के रूप में उपयोग करके उसी स्पेक्ट्रममापी द्वारा 150-800 nm तक स्पेक्ट्रम को रिकार्ड कर सकते हैं। जैसा कि पहले बताया गया है इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम को प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली का संसूचक के रूप में उपयोग करके, फोटोग्राफी प्लेट अथवा चार्ट पेपर पर रिकार्ड किया जा सकता है। अल्पजीवी स्पीशीज़ के लिए फोटोग्राफी प्लेट अधिक उपयोगी होती है क्योंकि वह पूरे स्पेक्ट्रम को सेकंड से भी कम समय में रिकार्ड कर लेती है। कोई भी संसूचक इतनी तीव्र गति से काम नहीं कर सकता है। उद्भासन-समय बढ़ाकर, अत्यंत दुर्बल संकेत देने वाले अस्थायी स्पीशीज़ को भी फोटोग्राफी प्लेट पर रिकार्ड किया जा सकता है। प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली द्वारा भी ये संकेत छूट जाते हैं। प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली में एक कमी यह है कि महंगी होने के साथ-साथ उसकी विभेदन क्षमता सीमित होती है। स्पेक्ट्रम के रिकार्ड हो जाने के बाद - जो मुख्यतः अवशोषकता (अथवा पारगम्यता) और तरंगदैर्घ्य के बीच आलेख होता है - उसके विश्लेषण से उपयोगी सूचना प्राप्त होती है।

## 9.8 प्रतिदीप्ति और स्फुरदीप्ति स्पेक्ट्रममापी

प्रतिदीप्ति (fluorescence) मापने के लिए प्रयुक्त यंत्र को ब्रिटेनवासी फ्लुओरोमीटर (fluorimeter) और अमरीकी फ्लुओरोमीटर (fluorometer) कहते हैं। आगे उनका वर्गीकरण फिल्टर फ्लुओरोमीटर और प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रममापी में किया जाता है। इनमें अंतर का कारण उत्तेजन विकिरण और प्रतिदीप्ति (उत्सर्जन) विकिरण के चयन की भिन्न-भिन्न विधियां हैं।

फिल्टर फ्लुओरोमीटर के मूल घटकों को चित्र 9.8 में खंड-आरेख के रूप में दिखाया गया है।



चित्र 9.8 : फ्लुओरोमीटर का खंड-आरेख

उत्तेजन-स्रोत प्रायः पारद विसर्जन लैंप होता है। इसकी मुख्य रेखाएँ 366, 405, 436, 546 और 578 nm पर प्राप्त होती हैं। प्राथमिक फिल्टर की मदद से इन उत्तेजन रेखाओं में से किसी का भी चयन किया जा सकता है। नमूने में से गुजरने के बाद किरणपुंज, द्वितीयक फिल्टर से निकलता है और फिर आपतित किरणपुंज के समकोण पर स्थित फोटोसेल पर गिरता है ताकि उस पर प्राथमिक विकिरण का प्रभाव न पड़े। प्राथमिक विकिरण के अवशोषण और प्रतिदीप्त विकिरण के पारगमन के लिए उपयुक्त प्रकाशिक तंत्र और द्वितीयक फिल्टरों का उपयोग किया जाता है। प्रतिदीप्ति की तीव्रता किसी मानक पदार्थ के सापेक्ष में मापी जाती है।

प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रममापी में, फिल्टरों के स्थान पर दो एकवर्णित - सामान्यतया ग्रेटिंगों - का उपयोग किया जाता है। इस प्रकार उत्तेजन विकिरण और प्रतिदीप्ति शिखरों के तरंगदैर्घ्य का भी वरणात्मकतः उपयोग किया जा सकता है। इसके अलावा किरणपुंज विपाटक (splitter) के उपयोग द्वारा अतिरिक्त संशोधन किया जा सकता है। किरणपुंज के एक हिस्से को सीधे मॉनीटर करने वाली प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली पर परावर्तित किया जाता है और दूसरा भाग नमूने से गुजरने के बाद सामान्य रूप से प्रतिदीप्ति प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नली द्वारा संसूचित किया जाता है। दो प्रकाश इलेक्ट्रॉनी संवर्धक नलियों से प्राप्त निर्गतों को एक रिकार्डर में निविष्ट किया जाता है। इस प्रकार वास्तविक उत्तेजन-स्पेक्ट्रम प्राप्त किया जा सकता है।

**स्फुरदीप्ति स्पेक्ट्रममापी :** स्फुरदीप्ति (phosphorescence) स्पेक्ट्रममापी मुख्य रूप से प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रममापियों के समान ही होते हैं। उनमें दो मूल भिन्नताएँ हैं। स्फुरदीप्ति संक्रमणों के अभाव में संघट्टन (collision) द्वारा अन्य सभी अवकर्षक (degradation) प्रक्रमों को कम करने के उद्देश्य से नमूने को द्रव नाइट्रोजन ताप पर रखा जाता है। दूसरा जिस पदार्थ का अध्ययन किया जा रहा है उससे स्फुरदीप्ति और प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रम दोनों प्राप्त हो सकते हैं। क्योंकि हमें केवल स्फुरदीप्ति स्पेक्ट्रम रिकार्ड करना है, अतः हम एक नई युक्ति (device) का प्रयोग करते हैं जिसे स्फुरदीप्तिदर्शी (phosphoroscope) कहते हैं। उससे नमूने के किरणित होने और स्फुरदीप्ति के दिखाई देने के समय में अंतर हो जाता है। आमतौर पर प्रयुक्त दो प्रकार के स्फुरदीप्तिदर्शी हैं - घूर्णी डिस्क (rotating disc) और घूर्णी ड्रम (rotating drum)।

घूर्णी डिस्क स्फुरदीप्तिदर्शी में, परिवर्ती चाल वाले मोटर द्वारा चालित शैफ्ट पर आरूढ़ दो खांचित (slotted) डिस्क होते हैं। डिस्कों को इस प्रकार व्यवस्थित किया जाता है कि एक के छिद्र दूसरे के अखांचित भाग के साथ सीध में हों। नमूने को दो डिस्कों के बीच में रखा जाता है। जब डिस्कों को घुमाया जाता है तो नमूना पहले दीप्त (illuminated) और फिर अदीप्त (darkened) हो जाता है। जब वह अदीप्त होता है तो स्फुरदीप्ति दूसरे डिस्क से गुजरता है और उसे सामान्य रूप में रिकार्ड किया जा सकता है। घूर्णी ड्रम स्फुरदीप्तिदर्शी में नमूने के चारों ओर एक खोखला ड्रम होता है जिसमें समान दूरी पर रेखाछिद्र होते हैं। जब कोई रेखाछिद्र, उत्तेजक विकिरण की सीध में होता है तो नमूना दीप्त होता है और फिर अदीप्त हो जाता है। स्फुरदीप्ति विकिरण दूसरे रेखाछिद्र से उत्तेजक विकिरण के समकोण पर निकलकर एकवर्णित पर गिरता है। स्फुरदीप्ति अध्ययन के लिए प्रयुक्त विलायक, एथिल ईथर, आइसोपेन्टीन और ऐथेनॉल का मिश्रण होता है। द्रव-नाइट्रोजन ताप पर वह स्वच्छ दृढ़ काँच बन जाता है।

## 9.9 संकेत-रव अनुपात और विभेदन-क्षमता

स्पेक्ट्रम की कोटि, पदार्थ के स्वभाव, स्पेक्ट्रममापी की किस्म और नमूना हस्तन तकनीक पर निर्भर करती है। किन्तु एक-दो बातें ऐसी हैं जिनका ध्यान रखने पर अच्छा स्पेक्ट्रम प्राप्त हो सकता है। उनकी चर्चा संकेत-रव (S/N) अनुपात (signal to noise ratio) और



विभेदन-क्षमता (resolving power) का अर्थ है कि जितना कम बैंड चौड़ाई, उतना ही परस्पर संबंध रहता है और कुछ हद तक अप्रत्यक्ष रूप से एकवर्णित्र के रेखाछिद्र की चौड़ाई पर निर्भर करते हैं।

प्रकाशिक स्पेक्ट्रोमिटर  
यंत्रिकरण और प्रतिचयन

**S/N अनुपात :** यह सुविदित है कि सभी इलेक्ट्रॉनिक युक्तियां, चाहे वह संसूचक हो अथवा प्रवर्धक, नकली इलेक्ट्रॉनिक संकेत उत्पन्न करते हैं। ये संकेत असमान और यादृच्छिक (random) होते हैं। ऐसे संकेतों को 'रव' (noise) कहते हैं। ये किसी भी इलेक्ट्रॉनिक युक्ति की अंतर्निहित कमियां होती हैं। रव का मुख्य कारण जानना कठिन नहीं है। इलेक्ट्रॉन जो संकेत (आवेश) वाहक होते हैं, वे संकेत के न्यून ऊर्जा मान तक ही सीमित न होकर तापीय गति के कारण ऊर्जा मानों के परास में फैले होते हैं और इसलिए कूट (false) संकेत प्राप्त होते हैं। यदि नमूने के अवशोषण के कारण संकेत की तुलना में यंत्र का रव कम हो तो रव कोई व्यवधान पैदा नहीं करता है और उसकी उपेक्षा की जा सकती है। किन्तु नमूने के कारण अवशोषण बहुत कम हो तो वह यंत्र के रव में लुप्त हो जाएगा। सुग्राही संसूचकों द्वारा भी संकेतों को आसानी से केवल तब पहचाना जा सकता है जब उनकी तीव्रता, रव से तीन या चार गुना हो।

**विभेदन क्षमता :** यह पहले ही बताया जा चुका है कि इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम एकल आवृत्ति पर प्राप्त नहीं होता है। वह आवृत्तियों के परास में फैला होता है। यदि दो अवशोषण शिखर एक-दूसरे के बहुत निकट हों तो जैसे ही विकिरण रेखाछिद्र के आर-पार गुजरेंगे तो हम दो शिखरों के कारण होने वाले कुल अवशोषण को रिकार्ड कर लेंगे। यदि रेखाछिद्र की चौड़ाई कम की जाए तो कुछ हद तक दो शिखरों में विभेदन किया जा सकता है किन्तु बहुत अधिक विभेदन के कारण संकेत पर अनावश्यक रव अध्पारोपित हो जाएगा। दूसरी ओर बहुत कम विभेदन से शिखर ऊँचाइयां कम हो जाती हैं और बैंडों का पृथक्करण कम सुनिश्चित होता है। अतः इष्टतम (optimum) बैंड चौड़ाई के साथ ही कार्य किया जा सकता है।

बैंडों के वियोजन को ग्रेटिंग अथवा प्रिज्म के क्रमवीक्षण चाल, आमाप और परिक्षेपण अभिलक्षणों द्वारा भी निर्धारित किया जा सकता है। यहाँ पर इन कारकों की चर्चा नहीं की जाएगी।

## 9.10 सारांश

इस इकाई में हमने विकिरण के विभिन्न स्रोतों और विभिन्न स्पेक्ट्रमी क्षेत्रों के लिए प्रयुक्त संसूचकों का अध्ययन किया। हमने भिन्न प्रकार के पदार्थों के उपयोग के कारणों और उनकी सीमाओं का विश्लेषण भी किया। स्पेक्ट्रम के विभिन्न प्रदेशों में नमूने को इस्तेमाल करने की तकनीकें भी अलग-अलग होती हैं। उसके बाद स्पेक्ट्रममापियों की कार्य प्रणाली की चर्चा की गई जिसमें हमने विभिन्न क्षेत्रों के प्रकाशिक तंत्रों की विविधताओं पर ध्यान केन्द्रित किया। एकवर्णित्रों और फिल्टरों की भूमिका का उल्लेख भी किया गया है। हमने संकेत-रव अनुपात (S/N अनुपात), रेखाछिद्र चौड़ाई और विभेदन क्षमता जैसे शब्दों की व्याख्या की। पूरी इकाई में इस बात पर जोर दिया गया कि इस चर्चा से आपकी यंत्रिकरण के बारे में संक्षिप्त धारणा बनेगी, ताकि आप किसी भी यंत्र को जादू की पेटी न समझ लें, जिसमें उतने नमूने को डाला और परिणाम प्राप्त हो जाए!

## 9.11 अंत में कुछ प्रश्न

1. 'बैंड पारण चौड़ाई' से आप क्या समझते हैं ?
2. निम्नलिखित स्पेक्ट्रममापियों के लिए विकिरण स्रोत बताइए।  
i) अवरक्त      ii) रामन      iii) पराबैंगनी

3. ज्वरद्वारा स्पेक्ट्रममापीयों में लिट्रॉन दर्पण का कार्य क्या होता है।
4. स्फुरदीप्ति और प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रममापियों में अंतर बताइए।
5. स्पेक्ट्रममापी का रङ्ग-आरेख खींचिए।

## 9.12 उत्तर

### बोध प्रश्न

1. i) ड्यूटीरियम  
ii) 350 nm; 800 nm  
iii) तरंगदैर्घ्य
2. गोले कोष्ठिका, बोलोमीटर और तापयुग्म अवरक्त स्पेक्ट्रम प्रकाशमापी में संसूचक होते हैं।

### सिद्धांत :

गोले कोष्ठिका : विकिरण से गैस गरम होती है जिससे कोष्ठिका के अंदर दाब परिवर्तित हो जाता है। इन परिवर्तनों को रिकार्ड कर लिया जाता है।

बोलोमीटर और तापयुग्म : ये प्रकाश चालकता परिघटना द्वारा कार्य करते हैं।

3. द्विकिरणपुंज स्पेक्ट्रम प्रकाशमापी।
4. धूर्णी दर्पण का कार्य किरणपुंज को एकांतरतः दो प्रकाश इलेक्ट्रॉन संवर्धक नलियों में दिष्ट करना है।

### अंत में कुछ प्रश्न

1. जिन दो बिन्दुओं पर पारगम्यता, अधिकतम पारगम्यता का आधा होती है, उनके बीच के तरंगदैर्घ्य परम को बैंड पारण चौड़ाई कहते हैं।
2. i) नेस्ट ग्लोवर और ग्लोबार तन्तु  
ii) पारद विसर्जन लैम्प  
iii) हाइड्रोजन अथवा ड्यूटीरियम विसर्जन लैम्प।
3. इसका उपयोग विभेदन में सुधार के लिए किया जाता है।
4. प्रतिदीप्ति स्पेक्ट्रममापियों में भिन्न, स्फुरदीप्ति स्पेक्ट्रममापियों से द्रव नाइट्रोजन ताप और स्फुरदीप्तिदर्शी का उपयोग किया जाता है।
5. देखिए चित्र 9.1।

### कुछ उपयोगी पुस्तकें

1. J.R.Dyer, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Eastern Economy Edition, Prentice-Hall of India Pvt.Ltd.
2. D.H.Williams and Ian Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Tata Mc Graw Hill Publishing Co. Ltd. 4thEd.
3. C.N Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd Ed, Tata McGraw Hill Publishing Co. Ltd.



खंड

4

अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति

---

इकाई 10

नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी

5

इकाई 11

इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी

31

इकाई 12

द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति

47

इकाई 13

आइ. आर., पराबैंगनी, एन एम. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी तकनीकों द्वारा संरचना निर्धारण

63

## अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति

इस पाठ्यक्रम के पिछले खंडों में आपने अनेक स्पेक्ट्रमी तकनीकों का अध्ययन किया। इस खंड में आप अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रम के का अध्ययन करेंगे जिनका संरचना-निर्धारण में विस्तृत उपयोग होता है। अंतिम इकाई में बताया गया है कि स्पेक्ट्रमी आंकड़ों के आधार पर अज्ञात यौगिक की संरचना कैसे ज्ञात की जाती है।

इकाई 10 और 11, दोनों में अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी का उल्लेख किया गया है। इकाई 10 में नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी की चर्चा की गई है जबकि इकाई 11 में इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी का उल्लेख है। सिद्धांत रूप में, ये दोनों तकनीकें स्पेक्ट्रमिकी में विशिष्ट हैं क्योंकि इनमें जिस पदार्थ का अध्ययन किया जाता है उसे किसी बाहरी चुंबकीय क्षेत्र में रखने से ऊर्जा स्तर उत्पन्न किया जाते हैं। इकाई 10 में प्रोटॉन के वैश्लेषिक अनुप्रयोगों के साथ उसके नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रम की विस्तृत चर्चा की गई है। इकाई 11 में इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण अनुनाद से संबद्ध मूल संकल्पनाओं का उल्लेख है। इसमें सरल उदाहरणों द्वारा संरचना-स्पेक्ट्रम संबंध की व्याख्या की गई है।

इकाई 12 में द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति का उल्लेख है। यद्यपि यह तकनीक विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के अवशोषण के सामान्य सिद्धांत पर आधारित नहीं है किन्तु संरचना निर्धारण में महत्वपूर्ण भूमिका के कारण उसका अध्ययन अन्य स्पेक्ट्रमी तकनीकों के साथ किया जाता है।

इकाई 13 में कुछ प्ररूपी उदाहरण दिए गए हैं और स्पष्ट रूप से बताया गया है किस प्रकार स्पेक्ट्रमी तकनीकों से प्राप्त जानकारी के आधार पर अज्ञात यौगिक की संरचना ज्ञात की जाती है।

### उद्देश्य

इस खंड के अध्ययन के बाद, आप :

- नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद के सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- रासायनिक सृति की परिभाषा दे सकेंगे,
- प्रचक्रण-प्रचक्रण विपाटन के बारे में बता सकेंगे,
- संरचना निर्धारण में एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी की उपयोगिता बता सकेंगे,
- सरल अणुओं के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमों का उनकी संरचना के साथ संबंध बता सकेंगे,
- इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी के सिद्धांत की चर्चा कर सकेंगे,
- सरल मूलकों में नाभिकीय अतिसूक्ष्म विपाटन की व्याख्या कर सकेंगे,
- कुछ सरल स्पीशीज की संरचना के स्पष्टीकरण में इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम के अध्ययन की उपयोगिता बता सकेंगे,
- द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति की तकनीक की व्याख्या कर सकेंगे,
- विभिन्न खंडन प्रकारों और उन्हें प्रभावित करने वाले कारकों की चर्चा कर सकेंगे,
- मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास का वर्णन कर सकेंगे,
- सरल अणुओं के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों का उनकी संरचना की साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे,
- किसी यौगिक की संरचना ज्ञात करने के लिए पराबैंगनी, आइ. आर., एन. एम. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी आंकड़ों का उपयोग कर सकेंगे।

### कुछ उपयोगी पुस्तकें

1. J.R. Dyer, Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds, Eastern Economy Edition, Prentice-Hall of India Pvt. Ltd.
2. D.H. Williams and Ian Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Tata McGraw Hill Publishing Co. Ltd. 4th Ed.
3. C.N. Banwell, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, 3rd Ed, Tata McGraw Hill Publishing Co. Ltd.

## इकाई की रूपरेखा

- 10.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 10.2 चुंबकीय और अचुंबकीय नाभिक  
चुंबकीय आघूर्ण  
क्वान्टमीकरण
- 10.3 लारमोर पुरस्सरण और अनुनाद परिघटना  
चुंबकीय बल-आघूर्ण और परिभ्रमण  
अनुनाद और नाभिकीय प्रेरण  
विश्रान्ति परिघटना
- 10.4 एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का अभिलेखन
- 10.5 रासायनिक सृति
- 10.6 एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का प्रस्तुतीकरण
- 10.7 प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन
- 10.8 रासायनिक सृति को प्रभावित करने वाले कारक
- 10.9 प्रचक्रण विद्युग्मन
- 10.10 प्रोटॉनों के अतिरिक्त अन्य नाभिकों का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम
- 10.11 काल-प्रान्त एम. एन. आर.
- 10.12 वैश्लेषिक अनुप्रयोगों के निरूपक उदाहरण
- 10.13 सारांश
- 10.14 अंत में कुछ प्रश्न
- 10.15 उत्तर

## 10.1 प्रस्तावना

अभी तक हमने अनेक स्पेक्ट्रमी तकनीकों का वर्णन किया जिनमें परमाणुओं और अणुओं की इलेक्ट्रॉनिक, कंपनिक और घूर्णनी अवस्थाओं की माप की गई। उपर्युक्त तकनीकों में निकाय को उपयुक्त ऊर्जा (अथवा तरंग-दैर्घ्य) के विद्युत्-चुंबकीय विकिरणों के प्रभाव में रख कर विद्युत्-चुंबकीय विकिरण के विशिष्ट क्षेत्रों में हुए अवशोषण की जांच की जाती है। स्पेक्ट्रमिकी की एक अन्य दिलचस्प शाखा है जिसे चुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी (magnetic resonance spectroscopy) कहते हैं। इसमें निकाय को बाहरी चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव में रखा जाता है और चुंबकीय क्षेत्र द्वारा इन निकायों में उत्पन्न ऊर्जा-स्तरों की जांच की जाती है। यदि कोई निकाय चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव में अनेक नए ऊर्जा-स्तर उत्पन्न करे, तो यह स्पष्ट है कि स्वयं उस निकाय में भी कुछ चुंबकीय गुणधर्म होने चाहिए। उदाहरण के लिए, मुक्त मूलक अथवा अपूर्ण रूप से भरित इलेक्ट्रॉन कौशों वाले निकाय और साथ ही जिन निकायों में स्थायी चुंबकीय द्विध्रुव आघूर्ण वाले कुछ विशिष्ट परमाणु नाभिक होते हैं, उनके चुंबकीय गुणधर्म होते हैं। पहली श्रेणी के निकायों को इलेक्ट्रॉन अनुचुंबकीय निकाय (electron paramagnetic systems) कहते हैं जबकि बाद की श्रेणी के निकायों को नाभिकीय अनुचुंबकीय निकाय (nuclear paramagnetic systems) कहते हैं। इस इकाई में हम अनुचुंबकीय नाभिकों के स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करेंगे जिसे नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (Nuclear Magnetic Resonance) अथवा एन. एम. आर. (NMR) कहते हैं और आगामी इकाई में इलेक्ट्रॉन अनुचुंबकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिकी (Electron paramagnetic resonance spectroscopy) का उल्लेख किया जाएगा। संक्षेप में, चुंबकीय अनुनाद

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- प्रगुक्ति कर सकेंगे कि कोई नाभिक, चुंबकीय गुणधर्म प्रदर्शित करेगा अथवा नहीं,
- चुंबकीय आघूर्ण का वर्णन कर सकेंगे,
- लारमोर पुरस्सरण का उल्लेख कर सकेंगे,
- नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद के सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- एन. एम. आर. स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्थात्मक निरूपण कर सकेंगे,
- विश्रांति परिघटना और उसकी क्रियाविधि का वर्णन कर सकेंगे,
- रासायनिक सृति की व्याख्या कर सकेंगे,
- प्रचक्रण-प्रचक्रण विपाटन की चर्चा कर सकेंगे,
- काल-ग्रान्त एन. एम. आर. की व्याख्या कर सकेंगे,
- संरचना-निर्धारण में एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमित्री के उपयोगों को बता सकेंगे,
- साधारण अणुओं के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का उसकी संरचना के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे।

## 10.2 चुंबकीय और अचुंबकीय नाभिक

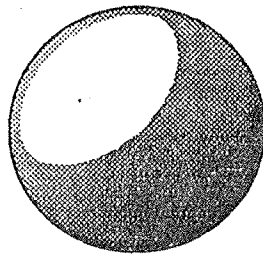
### 10.2.1 चुंबकीय आघूर्ण

नाभिकीय प्रचक्रण को प्रचक्रण कोणीय  
सवेग क्वांटम संख्या,  $l$  द्वारा व्यक्त  
किया जाता है। एन. एम. आर.  
स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करने वाले नाभिकों  
में  $l > 0$  होता है।

नीचे भिन्न नाभिकों की प्रचक्रण  
क्वांटम संख्या के लिए कुछ सामान्य  
नियम दिए गए हैं :

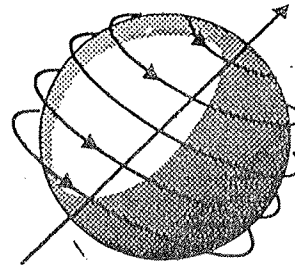
- i. जिन नाभिकों में प्रोटॉनों और  
न्यूट्रॉनों की सम संख्या होती है,  
उनके लिए  $l = 0$  होता है। ऐसे  
नाभिकों के उदाहरण हैं:  
 ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{12}\text{C}$  और  ${}^{16}\text{O}$ ।
- ii. जिन नाभिकों में प्रोटॉनों और  
न्यूट्रॉनों की विषम संख्या होती  
है, उनमें  $l$  का मान पूर्णांक  
होता है। उदाहरण के लिए,  
 ${}^3\text{H}$  और  ${}^{14}\text{N}$  में  $l = 1$  होता है।
- iii. जिन नाभिकों में प्रोटॉनों और  
न्यूट्रॉनों का योग विषम संख्या  
होती है उनमें  $l$  का मान  
अर्ध-पूर्णांक होता है। इस प्रकार  
 ${}^2\text{H}$  और  ${}^{15}\text{N}$  में  $l = \frac{1}{2}$  और  
 ${}^{17}\text{O}$  में  $l = \frac{3}{2}$  होता है।

नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद परिघटना का वर्णन करने से पहले, आइए, स्वयं अपने से यह पूछें  
कि कुछ नाभिक चुंबकीय क्यों होते हैं और कुछ चुंबकीय क्यों नहीं होते? हम जानते हैं कि सभी  
परमाणु-निकायों तथा अणुओं में उपस्थित परमाणुओं के केन्द्र में एक नाभिक होता है तथा  
नाभिक के बाहरी स्थान में इलेक्ट्रॉन विद्यमान रहते हैं। हम यह भी जानते हैं कि परमाणुओं और  
अणुओं के उदासीन होने के लिए नाभिक धन आवेशित होते हैं। यद्यपि सभी नाभिक धन  
आवेशित होते हैं, किन्तु कुछ नाभिकों में धन आवेश के अतिरिक्त प्रचक्रण गुणधर्म भी होते हैं।  
इसे चित्र 10.1 में दिखाया गया है।



$\mu = 0$

गोलीय अप्रचक्रणी  
नाभिक



$\mu \neq 0$

गोलीय प्रचक्रणी  
नाभिक

चित्र 10.1 : अप्रचक्रणी और प्रचक्रणी नाभिक।

नाभिकों के प्रचक्रण अभिलक्षणों को प्रचक्रण कोणीय सवेग क्वांटम संख्या,  $l$  द्वारा परिभाषित किया  
जाता है। प्रचक्रण कोणीय सवेग के परिमाण ( $I$ ) का प्रचक्रण कोणीय सवेग क्वांटम संख्या,  $l$  के साथ  
संबंध इस प्रकार होता है :

$$|I| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad \dots (10.1)$$

उल्लेखनीय है कि हमने खंड 1 में इलेक्ट्रॉन के प्रचक्रण कोणीय संवेग का भी इस प्रकार के व्यंजक द्वारा व्यक्त किया था (समीकरण 1.14 ख)। यह प्रचक्रण कोणीय संवेग, नाभिक के घटक कणों अर्थात् न्यूट्रॉनों और प्रोटॉनों के अलग-अलग प्रचक्रण कोणीय संवेग का सदिश योग होता है। न्यूट्रॉन और प्रोटॉन ठीक-ठीक जिस प्रकार सदिश विधि से युग्मित रहते हैं, उसे नाभिकीय-कोश मॉडल द्वारा समझा जा सकता है किन्तु यहाँ आप इसके बारे में नहीं पढ़ेंगे। यदि नाभिक में प्रचक्रण कोणीय संवेग हो, अर्थात्  $I \neq 0$  तो वह प्रचक्रणी घन आवेश होता है और प्रत्येक प्रचक्रणी आवेश द्वारा चुंबकीय आघूर्ण ( $\vec{\mu}$ ) उत्पन्न होगा। किसी भी नाभिक का चुंबकीय आघूर्ण,  $\vec{\mu}$ , उसके प्रचक्रण कोणीय संवेग ( $I$ ) के समानुपाती होता है जिसे निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है :

$$\vec{\mu} = \frac{g_N e}{2m} I$$

जिसमें  $g_N$  को नाभिकीय  $g$ -गुणक (nuclear  $g$  factor) कहते हैं, जो नाभिक विशेष का अभिलाक्षणिक होता है।  $m$  प्रोटॉन का आवेश और  $e$  प्रोटॉन का द्रव्यमान है। उसी प्रकार, चुंबकीय आघूर्ण और प्रचक्रण कोणीय संवेग के परिमाणों के बीच इस प्रकार संबंध होता है :

$$\begin{aligned} |\vec{\mu}| &= \frac{g_N e}{2m} \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (\text{समीकरण 10.1 से } I \text{ का उपयोग करने पर}) \\ &= g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad \dots (10.2) \end{aligned}$$

जिसमें  $\beta_N = \frac{e \hbar}{2m}$  है और उसे नाभिकीय मैग्नेटॉन (nuclear magneton) कहते हैं।

ध्यान दीजिए कि चुंबकीय आघूर्ण एक सदिश होता है इसे  $\vec{\mu}$  अथवा मोटे  $\mu$  द्वारा निरूपित किया जाता है।

ध्यान दीजिए की  $\frac{g_N e}{2m}$  को घूर्ण

चुंबकीय अनुपात (gyromagnetic ratio),  $\gamma$  कहते हैं। अतः

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \gamma I \\ &= \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \end{aligned}$$

जब कण पर घन आवेश होता है, तब चुंबकीय आघूर्ण सदिश ( $\vec{\mu}$ ) और कोणीय संवेग सदिश ( $I$ ) एक ही दिशा में होते हैं। परंतु जब कण पर ऋण आवेश होता है (जैसे इलेक्ट्रॉन में), तब ये दोनों सदिश विपरीत दिशा में होते हैं।

उदाहरण :

प्रोटॉन के नाभिकीय मैग्नेटॉन का मान परिकल्पित कीजिए। दिया है  $m = 1.672 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ , प्रोटॉन का द्रव्यमान =  $1.672 \times 10^{-27} \text{ kg}$

निम्नलिखित सारणी (सारणी 10.1) में कुछ चुंबकीय नाभिक, उनकी प्रचक्रण कोणीय चुंबकीय क्वांटम संख्या  $I$ , चुंबकीय आघूर्ण  $\vec{\mu}$  और नाभिकीय  $g_N$  गुणक दिए गए हैं।  $^{12}\text{C}$  (6 प्रोटॉन + 6 न्यूट्रॉन) और  $^{16}\text{O}$  (8 प्रोटॉन + 8 न्यूट्रॉन) नाभिकों में  $I=0$  होता है और वे अचुंबकीय होते हैं अर्थात् उन पर चुंबकीय क्षेत्र का प्रभाव नहीं पड़ता है।

सारणी 10.1 : कुछ चुंबकीय नाभिकों के गुणधर्म

नाभिक (प्रतिशत बाहुल्य)	Z	M	I	$\vec{\mu}$ (नाभिकीय मैग्नेटॉन में)	$g_N$
$^1\text{H}$ प्रोटॉन (99.99)	1	1	1/2	2.7928	5.585
$^2\text{H}$ ड्यूटेरॉन (0.01)	1	2	1	0.8574	0.857
$^{13}\text{C}$ कार्बन (1.1)	6	13	1/2	0.7024	1.405
$^{19}\text{F}$ फ्लुओरीन (100)	9	19	1/2	2.6288	5.257
$^{31}\text{P}$ फॉस्फोरस (100)	15	31	1/2	1.1317	2.263
$^{14}\text{N}$ नाइट्रोजन (99.63)	7	14	1	+0.4038	0.403
$^{15}\text{N}$ नाइट्रोजन (0.37)	7	15	1/2	-0.2831	-0.567



यद्यपि हम कह सकते हैं कि प्रचक्रण चुंबकीय क्षेत्र के समांतर अथवा विपरीत होते हैं, परंतु चुंबकीय आघूर्ण सदिश पूरी तरह न तो चुंबकीय क्षेत्र से संरेखित होता है और न ही असंरेखित। इसका कारण है

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{I_z}{|I|} \\ &= \frac{m_l \hbar}{\sqrt{l(l+1)} \hbar} \\ &= \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \end{aligned}$$

जिसमें  $\theta$  चुंबकीय आघूर्ण सदिश और चुंबकीय क्षेत्र की दिशा के बीच का कोण है। प्रोटॉन के लिए,

$$l = \frac{1}{2} \text{ और } m_l = +\frac{1}{2}$$

अतः,

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{+\frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \therefore \theta &= 35^\circ 15' \end{aligned}$$

और

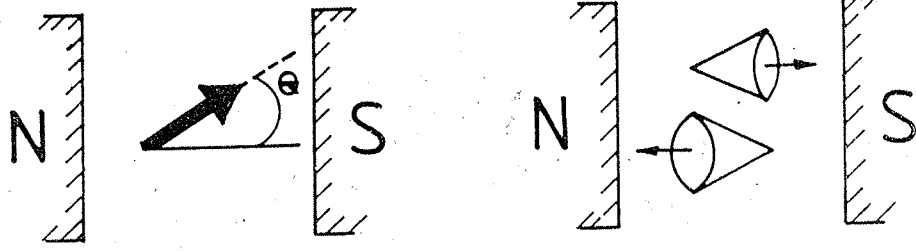
$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{-\frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}} \\ &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \therefore \theta &= 144^\circ 45' \end{aligned}$$

समीकरण 10.3 को इस प्रकार भी लिखा जा सकता है :

$$\mu_z = \gamma I_z$$

उल्लेखनीय है कि खंड 1 की इकाई 1 में आपने इलेक्ट्रॉन के लिए ऐसे ही व्यंजकों का अध्ययन किया था।

जिन नाभिकों में प्रचक्रण कोणीय सविवेग होता है, उनसे संबद्ध चुंबकीय आघूर्ण भी होता है और उन्हें एक छोटे दंड चुंबक (bar magnet) के रूप में माना जा सकता है। किन्तु साधारण दंड चुंबक और 'नाभिक प्रचक्रण चुंबक' में स्पष्ट भेद है क्योंकि नाभिक प्रचक्रण चुंबक एक क्वांटम कण है। दूसरे शब्दों में, जब दंड चुंबक को बाह्य चुंबकीय क्षेत्र में स्थित किया जाता है, तो वह कोई भी अभिविन्यास ग्रहण कर सकता है जो कि स्थितिज ऊर्जा के सतत परिवर्तन के संगत होता है (चित्र 10.2 (क)), किन्तु नाभिकीय चुंबकीय क्वांटम दंड चुंबक केवल कुछ अनुमत अभिविन्यास ही ग्रहण कर सकता है। अतः जिस नाभिक की प्रचक्रण क्वांटम संख्या  $l$  हो, वह बाह्य चुंबकीय क्षेत्र में



(क)

(ख)

चित्र 10.2: (क) किसी क्षेत्र में स्थूलदर्शी चुंबक (macroscopic magnet) का अभिविन्यास जिसमें वह कोई भी अभिविन्यास ( $\theta$ ) ग्रहण कर सकता है और ऊर्जा  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  के समानुपाती होती है। (ख) नाभिकीय चुंबकीय आघूर्ण, क्वांटम यांत्रिकीय स्तराँ (quantum mechanical entities) होने के कारण बाह्य क्षेत्र के समांतर अथवा प्रतिसमांतर संरेखित रहते हैं।

$(2l+1)$  अभिविन्यास ग्रहण कर सकता है। यदि किसी नाभिक की प्रचक्रण क्वांटम संख्या  $l = \frac{1}{2}$  हो,

तो वह बाह्य क्षेत्र में केवल दो  $(2l+1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2)$  अभिविन्यास ग्रहण कर सकता है। हम

प्रचक्रण  $l = \frac{1}{2}$  वाले नाभिकों के अभिविन्यास को बाह्य क्षेत्र के समांतर अथवा प्रतिसमांतर संरेखण

के रूप में आसानी से समझ सकते हैं। इनके अतिरिक्त अन्य कोई भी अभिविन्यास अनुमत नहीं होता है। इसका व्यवस्थात्मक निरूपण चित्र 10.2 (ख) में किया गया है।

अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र  $B_z$  की दिशा में नाभिक के चुंबकीय आघूर्ण के घटक  $\mu_z$  को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है :

$$\mu_z = \frac{|g_N| e}{2m} I_z \quad \dots (10.3)$$

जिसमें  $I_z$  अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में प्रचक्रण कोणीय सविवेग का घटक है।  $I_z$  को इस प्रकार भी व्यक्त किया जा सकता है :

$$I_z = m_l \hbar \quad \dots (10.4)$$

जिसमें  $m_l$  घटक के लिए क्वांटम संख्या है, जिसके मान  $-l, \dots, +l$  तक हो सकते हैं। इसे चित्र 10.3 (क) में स्पष्ट रूप से समझाया गया है।

$m_l$  के भिन्न मानों से  $I_z$  और तत्पश्चात्  $\mu_z$  के भिन्न मान प्राप्त होते हैं। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि

$$l = \frac{1}{2} \text{ के लिए } m_l = -\frac{1}{2} \text{ और } +\frac{1}{2}$$

$$\text{और } I_z = -\frac{1}{2} \hbar \text{ और } +\frac{1}{2} \hbar \quad (\text{समीकरण 10.4 से})$$

$I_z$  के इन मानों को समीकरण 10.3 में प्रतिस्थापित करने पर हम कह सकते हैं कि,

$$\begin{aligned} \mu_z &= \frac{|g_N| e}{2m} \times -\frac{1}{2} \hbar \quad \text{और} \quad \frac{|g_N| e}{2m} \times \frac{1}{2} \hbar \\ &= \frac{-|g_N| e \hbar}{4m} \quad \text{और} \quad \frac{|g_N| e \hbar}{4m} \end{aligned}$$

$$\mu_z = -\frac{1}{2} |g_N| \beta_N \text{ और } \frac{1}{2} |g_N| \beta_N$$

चूंकि  $B_z$  प्रबलता के चुंबकीय क्षेत्र में चुंबकीय द्विध्रुव की ऊर्जा इस प्रकार व्यक्त की जाती है।

$$E = -\mu_z B_z \quad \dots (10.5)$$

अतः हम पाते हैं कि

$$E = -\frac{1}{2} |g_N| \beta_N B_z \text{ और } E = +\frac{1}{2} |g_N| \beta_N B_z$$

ये ऊर्जा स्तर चित्र 10.3 (ख) में दिखाए गए हैं।

$$\mu_z = \gamma I_z$$

$$= \gamma m_I \hbar$$

अतः

$$E = -\gamma m_I \hbar B_z$$

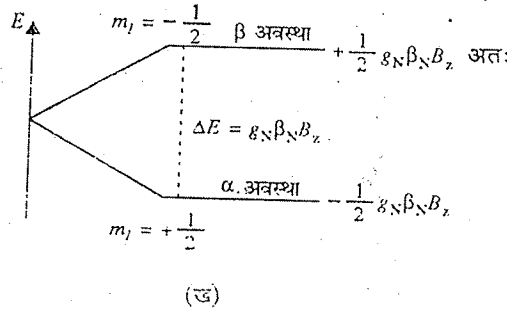
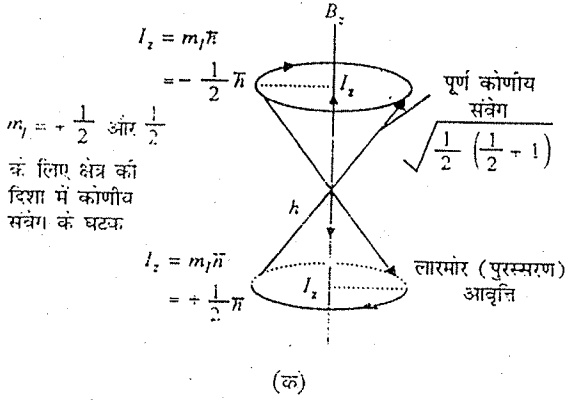
$$m_I = \frac{1}{2} \text{ के लिए, } E_\alpha = -\frac{\gamma}{2} \hbar B_z$$

$$m_I = -\frac{1}{2} \text{ के लिए, } E_\beta = +\frac{\gamma}{2} \hbar B_z$$

$$\text{और } \Delta E = E_\beta - E_\alpha$$

$$= \frac{\gamma}{2} \hbar B_z - \left( -\frac{\gamma}{2} \hbar B_z \right)$$

$$= \gamma \hbar B_z$$



चित्र 10.3: (क) अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में  $I = \frac{1}{2}$  के लिए कुल कोणीय संवेग

$$I = \sqrt{I(I+1)} \hbar \text{ और उसके } I_z \text{ घटक। } I_z = m_I \hbar \text{ जिसमें } m_I = +\frac{1}{2} \text{ और } -\frac{1}{2} \text{ है।}$$

(ख)  $m_I = +\frac{1}{2}$  (निचला स्तर) और  $m_I = -\frac{1}{2}$  (उपरी स्तर) के संगत दो ऊर्जा-स्तर।

उल्लेखनीय है कि प्रोटॉन के लिए ( $I = \frac{1}{2}$ ) निचला प्रचक्रण स्तर  $m_I = +\frac{1}{2}$  के तदनुरूप होता है और  $\alpha$ -अवस्था कहलाता है। उच्च प्रचक्रण अवस्था का  $m_I = -\frac{1}{2}$  होता है और वह  $\beta$ -अवस्था कहलाती है। इन दो प्रचक्रण अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर इस प्रकार होता है।

चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में इन दो स्तरों की समान ऊर्जा होती है और ये अपभ्रंश (degenerate) कहलाते हैं।

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \frac{1}{2} |g_N| \beta_N B_z - \left( -\frac{1}{2} |g_N| \beta_N B_z \right) = |g_N| \beta_N B_z \quad \dots (10.6)$$

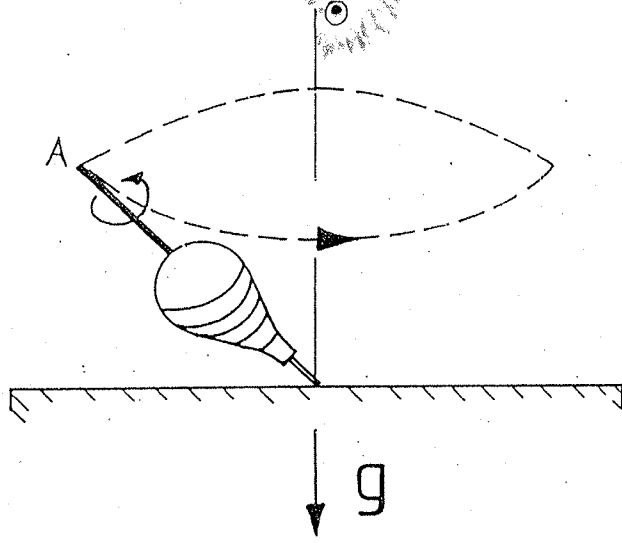
$$\text{और } \nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{|g_N| \beta_N B_z}{h}$$

चुंबकीय क्षेत्र में  $I$  प्रचक्रण के नाभिक के लिए नाभिकीय ऊर्जा स्तरों का  $(2I+1)$  स्तरों में विपाटन नाभिकीय जेमान प्रभाव कहलाता है, जो एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी की मुख्य परिघटना है।

## 10.3 लारमोर पुरस्सरण और अनुनाद परिघटना

### 10.3.1 चुंबकीय बल-आघूर्ण और परिभ्रमण

हम जानते हैं कि चुंबकीय क्षेत्र में नाभिकीय चुंबकीय ऊर्जा स्तरों का विपाटन होता है। इसके अतिरिक्त प्रचक्रणों की गति का परिघटनात्मक विवरण जानना भी हमारे लिए महत्वपूर्ण है। बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के प्रभाव में नाभिक (प्रोटॉन) का प्रचक्रण या तो क्षेत्र के साथ संरेखित हो सकता है अथवा वह बाह्य क्षेत्र का विरोध करता है। इसके अतिरिक्त वह पुरस्सरण गति (precessional motion) भी प्रदर्शित करता है। घूमते हुए लट्टू की पुरस्सरण गति चित्र 10.4

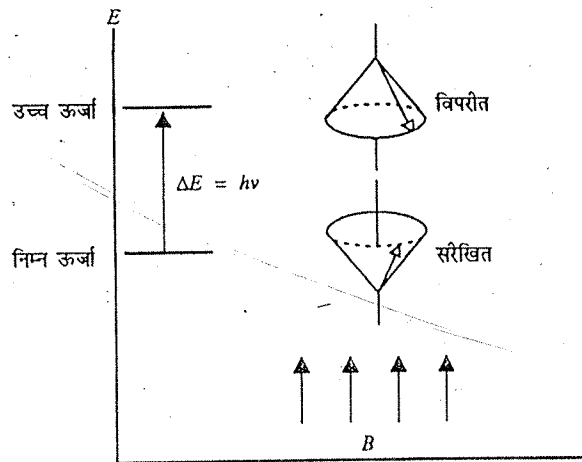


चित्र 10.4 : गुरुत्वीय बल-आघूर्ण,  $g$ , के प्रभाव में घूमते हुए लट्टू की परिभ्रमण गति।

में दिखाई गई है। लट्टू, A अक्ष के चारों ओर घूमता है। साथ की प्रचक्रणी अक्ष A, धीरे-धीरे उर्ध्वाधर अक्ष O के चारों ओर घूमता है जिसे पुरस्सरण गति कहा जाता है।

जिस प्रकार घूमते हुए लट्टू पर गुरुत्वीय बल आघूर्ण का प्रभाव पड़ता है और वह पुरस्सरण गति (परिभ्रमण) करता है, उसी प्रकार बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के चुंबकीय बल-आघूर्ण के प्रभाव से प्रचक्रणी परमाणु नाभिक भी पुरस्सरण गति करता है।

प्रोटॉन की पुरस्सरण गति के दो अभिविन्यास हो सकते हैं, जैसाकि चित्र 10.5 में दिखाया गया



चित्र 10.5 : नाभिक (प्रोटॉन) का पुरस्सरण।

पुरस्सरण परिघटना को लारमोर पुरस्सरण (Larmor precession) कहते हैं और पुरस्सरण आवृत्ति को लारमोर आवृत्ति (Larmor frequency) कहते हैं।

है। निम्न ऊर्जा अभिविन्यास, क्षेत्र के साथ संरेखण प्रदर्शित करता है, जबकि उच्च ऊर्जा अभिविन्यास, क्षेत्र के विपरीत होता है।

आपको याद होगा कि इकाई 1 के भाग 1.10 में  $\omega$  को लारमोर पुरस्सरण कहा गया था।

अब आपके पास दो प्रकार की गतियाँ और आवृत्तियाँ हैं। पहली (A अक्ष के चारों ओर) प्रचक्रण आवृत्ति (spinning frequency) और दूसरी (O अक्ष के चारों ओर) पुरस्सरण आवृत्ति (precessional frequency)। प्रचक्रण आवृत्ति में कोई परिवर्तन नहीं होता है, जबकि पुरस्सरण आवृत्ति, अनुप्रयुक्त क्षेत्र की प्रबलता के समानुपाती होती है। पुरस्सरण आवृत्ति,  $\omega$ , का व्यंजक नीचे दिया गया है :

$$\nu = \frac{\gamma B_z}{2\pi} \quad \text{अथवा} \quad 2\pi\nu = \omega = \gamma B_z \quad \dots (10.7)$$

जिसमें  $\gamma$  धूर्णचुंबकीय अनुपात (gyromagnetic ratio) और  $B_z$  प्रोटॉन द्वारा अनुभव किए गए अनुप्रयुक्त चुंबकीय क्षेत्र की प्रबलता है।

उपर्युक्त समीकरण में  $\gamma$  को  $\frac{\mu}{I}$  से प्रतिस्थापित करने पर,

$$\nu = \frac{\mu B_z}{2\pi I}$$

$\mu$  और  $I$  के मान प्रतिस्थापित करने पर हम लिख सकते हैं कि,

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{g_N \beta_N \sqrt{I(I+1)} \cdot B_z}{2\pi \sqrt{I(I+1)} \hbar} \\ &= \frac{g_N \beta_N B_z}{2\pi \frac{h}{2\pi}} \\ &= \frac{g_N \beta_N B_z}{h} \quad \dots (10.8) \end{aligned}$$

कुछ विशिष्ट क्षेत्र प्रबलताओं पर कुछ नाभिकों की पुरस्सरण आवृत्तियाँ सारणी 10.2 में दी गई हैं।

सारणी 10.2: विभिन्न क्षेत्र प्रबलताओं पर कुछ नाभिकों की पुरस्सरण आवृत्तियाँ

$B_z/T$	1.4	1.9	2.3	4.7	7.1	11.7	14.1
$^1\text{H}$	60	80	100	200	300	500	600
$^2\text{H}$	9.2	12.3	15.3	30.6	46.0	76.8	92
$^{11}\text{B}$	19.2	25.6	32.0	64.2	96.9	159.8	192
$^{13}\text{C}$	15.1	20.1	25.1	50.3	75.5	125.7	151
$^{14}\text{N}$	4.3	5.7	7.2	14.5	21.7	36.1	43
$^{15}\text{N}$	6.1	8.1	10.1	20.3	30.4	50.7	61
$^{17}\text{O}$	8.1	10.8	13.6	27.1	40.7	67.8	81
$^{19}\text{F}$	56.5	75.3	94.1	188.2	288.2	470.5	565
$^{31}\text{P}$	24.3	32.4	40.5	81.0	121.5	202.4	243

यदि आप समीकरण 10.8 की समीकरण 10.6 के साथ तुलना करें, तो आप देखेंगे कि पुरस्सरण आवृत्ति और दो ऊर्जा स्तरों के बीच अंतर की आवृत्ति बराबर हैं।

आइए, अब अनुनाद परिघटना का अध्ययन करें।

### 10.3.2 अनुनाद और नाभिकीय प्रेरण

लारमोर पुरस्सरण, जिसका अध्ययन आपने ऊपर किया, ऐसी क्रियाविधि है, जिसके द्वारा विद्युत्-चुंबकीय विकिरण प्रचक्रणी नाभिक के साथ अन्योन्यक्रिया करता है। यदि समीकरण 10.6 के अनुसार  $\nu$  आवृत्ति (जो समीकरण 10.8 में दी आवृत्ति के समान है) के विद्युत्-चुंबकीय विकिरण की नाभिक के साथ अन्योन्यक्रिया होने दी जाए तो नाभिक निम्न ऊर्जा स्तर से ऊर्जा का अवशोषण करके उच्च ऊर्जा स्तर में जा सकता है।

नाभिकों के समुदाय में, नाभिक बोल्ट्समान वितरण के अनुसार दो ऊर्जा स्तरों में वितरित हो जाते हैं, जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

क्योंकि उच्च और निम्न ऊर्जा स्तरों की ऊर्जा में बहुत अंतर नहीं होता है, अतः इन स्तरों में विद्यमान नाभिकों की संख्या में भी बहुत अंतर नहीं होता है। उदाहरण के लिए, 200 MHz वाले यंत्र द्वारा प्रोटॉनों का अध्ययन करने पर नाभिकों की संख्या में  $10^5$  में 1 का अंतर होता है।

जब

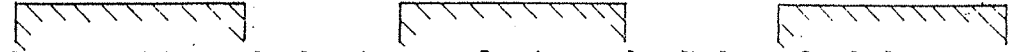
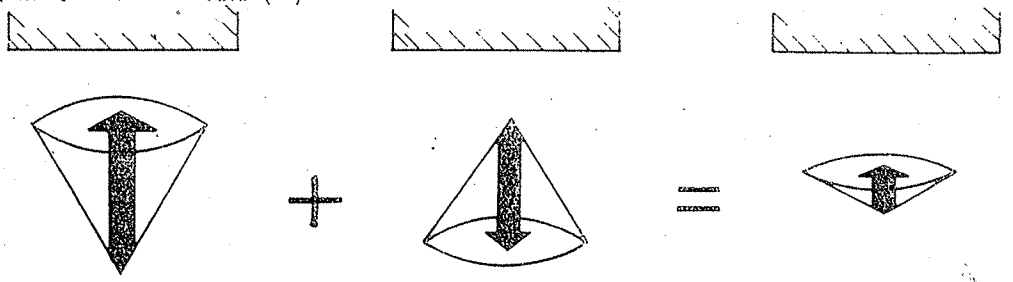
$$\begin{aligned} \Delta E &= 7 \times 10^{-26} \text{ J} \\ k &= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ T &= 300 \text{ K} \end{aligned}$$

तब

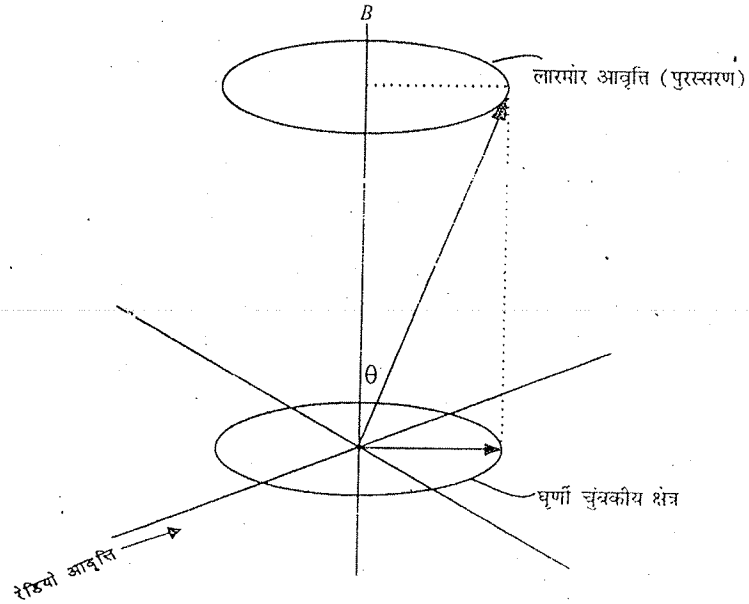
$$\begin{aligned} \frac{N_2}{N_1} &= e^{-\frac{7 \times 10^{-26} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 300 \text{ K}}} \\ &= e^{-1 \times 10^{-5}} \\ &= 1 - (1 \times 10^{-5}) \end{aligned}$$

संख्या में इस (बहुत कम) अंतर के कारण प्रतिदर्श में अनुप्रयुक्त क्षेत्र की दिशा में नेट चुंबकन,  $M$  होता है जिसे चित्र 10.6 (क) में दिखाया गया है।

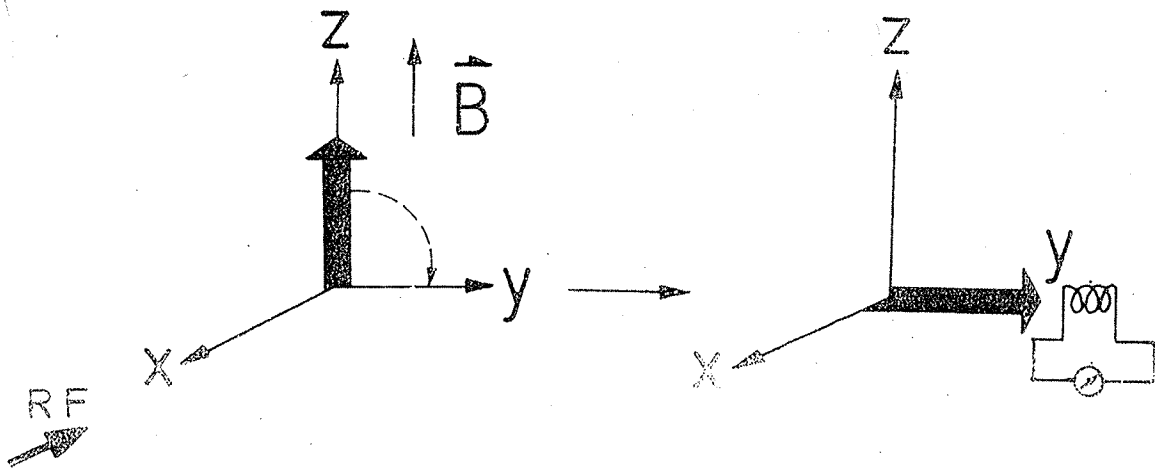
प्रति इकाई आयतन में विद्यमान  
चुंबकीय द्विध्रुव आघूर्ण को चुंबकन  
(magnetisation) कहते हैं



चित्र 10.6: (क) बाह्य क्षेत्र के समांतर अथवा प्रतिस्मांतर अक्ष के चारों ओर पुरस्तरित हो रहे नाभिकीय चुंबकीय आघूर्णों का सदिश योग। इसके कारण बोरुद्धसमान वितरण के अनुसार निम्न ऊर्जा अवस्था में विद्यमान नाभिकों की नेट संख्या अधिक होती है।



(ख) जब घूर्णी चुंबकीय क्षेत्र की आवृत्ति, लारमोर आवृत्ति के बराबर होती है, तो अनुनाद होता है।



(ग) चुंबकीय क्षेत्र पर लम्बवत् प्रयुक्त रेडियो आवृत्ति क्षेत्र बल आघूर्ण उत्पन्न करता है, जो नेट चुंबकन का  $z$ -अक्ष से अनुप्रस्थ तल ( $x-y$ ) में घूर्णन कर देता है जहाँ यह समस्थिति कुंडली में नाभिकीय चुंबकीय प्रेरण संकेत उत्पन्न करता है।

जब चुंबकीय क्षेत्र के समकोण पर रेडियो आवृत्ति प्रयुक्त की जाती है, तो घूर्णी चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है जिसका घटक  $x-y$  तल में होता है। यह आवश्यक है कि घूर्णी चुंबकीय क्षेत्र की

घूर्णन आवृत्ति ठीक उतनी ही हो जितनी लारमोर आवृत्ति होती है, चित्र 10.6 (ख)। जब यह शर्त पूरी होती है अर्थात् दो आवृत्तियाँ अनुनाद में होती हैं, केवल तब ही नाभिक ऊर्जा का अवशोषण करते हैं। यही कारण है कि इस परिघटना को नाभिकीय चुंबकीय अनुनाद (nuclear magnetic resonance) कहते हैं। अतः अनुनाद की शर्त इस प्रकार है:

$$h\nu = g_N \beta_N B_z \quad \dots (10.9)$$

रेडियो आवृत्ति के अनुप्रयोग से नेट चुंबकन का  $x-y$  तल में घूर्णन हो जाता है जैसाकि चित्र 10.6 (ग) में दिखाया गया है। इससे समस्वरित कुंडली में विद्युत धारा प्रेरित होती है। इसकी विस्तृत चर्चा यंत्रिकरण अध्ययन के अंतर्गत भाग 10.4 में की गई है। एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी के यंत्रिकरण का विस्तृत अध्ययन करने से पहले विश्रान्ति परिघटना के बारे में जानकारी प्राप्त कर लेना उचित होगा जिसे नीचे दिया गया है।

### 10.3.3 विश्रान्ति परिघटना

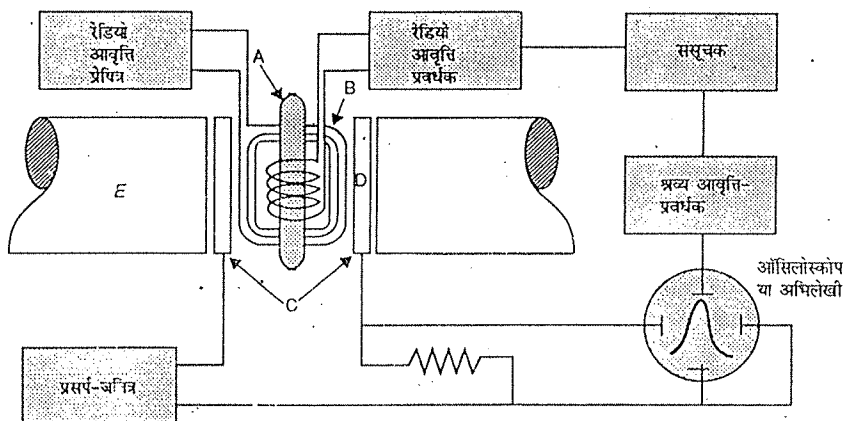
आपने ऊपर पढ़ा कि विभिन्न ऊर्जा-स्तरों की समष्टि (population) बोल्ट्समान वितरण द्वारा नियंत्रित होती है। रेडियो आवृत्ति विकिरण के अवशोषण से इस वितरण में बदलाव उत्पन्न होता है। इसलिए कुछ समय बाद निम्न और उच्च स्तरों की समष्टि बराबर हो जाएगी। इस अवस्था के प्राप्त होने पर और ऊर्जा का अवशोषण नहीं होगा। इस स्थिति को अनुनाद संकेत की **संतृप्ति (saturation)** कहा जाता है। एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम को रिकॉर्ड करने के लिए यह आवश्यक है कि आरंभिक साम्य पुनः प्राप्त हो जाए। इसके लिए विश्रान्ति प्रक्रम (relaxation process) द्वारा अतिरिक्त ऊर्जा का क्षय हो जाता है। विश्रान्ति प्रक्रम दो प्रकार के होते हैं- **प्रचक्रण-जालक विश्रान्ति (spin lattice relaxation)** और **प्रचक्रण-प्रचक्रण विश्रान्ति (spin-spin relaxation)**।

प्रचक्रण-जालक विश्रान्ति नाम रखने का कारण यह है कि आरंभ में ठोस प्रतिदर्श के साथ परीक्षण किए गए थे जिनमें प्रचक्रण उत्तेजन ऊर्जा की विश्रान्ति, जालक-कंपनों द्वारा होती है। निकटवर्ती नाभिकों की यादृच्छिक गतियों (random motions) से नाभिक पर उच्चावच (fluctuating) चुंबकीय क्षेत्र बन जाते हैं जिससे उत्तेजित नाभिक के चुंबकीय द्विध्रुव के साथ अन्योन्यक्रिया हो जाती है। इस संपूर्ण प्रक्रम का परिणाम यह होता है कि उत्तेजित नाभिक से आसपास के परमाणुओं में ऊर्जा का स्थानांतरण हो जाता है।

प्रचक्रण-प्रचक्रण विश्रान्ति में एक नाभिक के प्रचक्रण की निकटवर्ती नाभिकों के प्रचक्रणों के साथ अन्योन्यक्रिया होती है। उदाहरण के लिए, यदि दो नाभिक हों, तो प्रचक्रणों के पारस्परिक विनिमय द्वारा नाभिकों के प्रचक्रण पलट सकते हैं।

## 10.4 एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का अभिलेखन

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्थात्मक निरूपण चित्र 10.7 में दिखाया गया है।



(क) प्रतिदर्श नली, (ख) प्रेषित्र कुण्डली (ग) प्रसर्प चुंबक, (घ) प्राप्ती कुण्डली (ङ) प्रमुख चुंबक  
चित्र 10.7 : एन. एम. आर. स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्थात्मक निरूपण।

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम के  
अभिलेखन के लिए प्रतिदर्श की  
बहुत कम मात्रा की आवश्यकता  
होती है।

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम के  
अभिलेखन के लिए  $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ ,  
 $C_6D_6$ ,  $D_2O$ ,  $DMSO$ ,  $D_2O$ ,  
 $(CD_3)_2SO$  आदि विलायकों का  
उपयोग किया जाता है।

अधिकांश स्पेक्ट्रमपियों में  
आवृत्ति को स्थिर रखकर, चुंबकीय  
क्षेत्र परिवर्तित किया जाता है  
जिससे अनुनाद की स्थिति प्राप्त  
होती है।

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रममापी के घटकों में अभिलेखन युक्ति के अलावा चुंबक, रेडियो आवृत्ति  
स्त्रोत और एक संसूचन तंत्र होता है। जिस प्रतिदर्श के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का  
अभिलेखन करना होता है, उसे किसी उपयुक्त विलायक में घोल लिया जाता है। इस विलयन को  
15 cm लंबी और 0.5 cm व्यास की कांच की प्रतिदर्श-नली में डाला जाता है। प्रतिदर्श-नली को  
चुंबक ध्रुवों के बीच रख दिया जाता है। फिर प्रतिदर्श-नली को घुमाया जाता है ताकि प्रतिदर्श के  
सभी नाभिकों पर चुंबकीय क्षेत्र का एकसमान प्रभाव पड़े। जब रेडियो आवृत्ति प्रयुक्त की जाती  
है, तो नाभिक ऊर्जा का अवशोषण करते हैं, जिसे संसूचित कर रिकार्ड कर लिया जाता है। यहाँ  
दो विकल्प उपलब्ध हैं—या तो आवृत्ति को स्थिर रखकर चुंबकीय क्षेत्र में परिवर्तन कर सकते हैं,  
ताकि अनुनाद की स्थिति ज्ञात हो जाए अथवा चुंबकीय क्षेत्र प्रबलता को स्थिर रखकर आवृत्ति में  
परिवर्तन कर सकते हैं और इस प्रकार अनुनाद की स्थिति का अभिलेखन कर सकते हैं।

आधुनिक एन. एम. आर. स्पेक्ट्रममापी फूरिये रूपांतर (Fourier transform) प्रकार के होते हैं। वे  
अत्यंत सुग्राही होते हैं तथा उनका उपयोग अनेक प्रकार के नाभिकों के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमों  
के अभिलेखन के लिए किया जाता है। इस तकनीक का अधिक अध्ययन आप भाग 10.7 में  
करेंगे।

अभी तक आप एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी में निहित सिद्धांत और उसके यंत्रीकरण का अध्ययन  
कर रहे थे। आइए, अब हम पढ़ें कि यह तकनीक रसायनज्ञों के लिए इतनी महत्वपूर्ण क्यों है ?

## 10.5 रासायनिक सूति

अभी तक हमने नाभिकों के बारे में जो कुछ पढ़ा, वह केवल तब लागू होता है, जब वे अनावृत  
हों। अनावृत नाभिकों के लिए अनुनाद अवस्था समीकरण 10.9 से प्राप्त होती है अर्थात्  
 $h\nu = g_N \beta_N B_z$ । इसका अर्थ यह होता है कि किसी प्रतिदर्श में एक विशेष प्रकार के सभी  
नाभिकों (उदाहरण के लिए हाइड्रोजन परमाणु) को उपर्युक्त  $\nu$  मान की संगत ऊर्जा का  
अवशोषण करना चाहिए। यदि ऐसा होता तो एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी की रसायनज्ञों के लिए  
कोई उपयोगिता न होती। किन्तु वास्तविक निकायों में नाभिकों के बाहर चारों ओर इलेक्ट्रॉन होते  
हैं, जो नाभिक के परिरक्षण (shielding) अथवा अपरिरक्षण (deshielding) द्वारा बाहरी क्षेत्र का  
रूपांतरण कर सकते हैं।

परिसंचारी इलेक्ट्रॉन प्रेरित चुंबकीय क्षेत्र उत्पन्न करते हैं, जो अनुप्रयुक्त क्षेत्र ( $B_z$ ) का विरोध  
करता है। अतः नाभिक द्वारा अनुभव किया गया चुंबकीय क्षेत्र,  $B_{\text{प्रभावी}}$  ( $B_{\text{eff}}$ ) निम्नलिखित  
समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है :

$$B_{\text{प्रभावी}} = B_z - B_{\text{प्रेरित}} \quad \dots (10.10)$$

प्रेरित क्षेत्र, अनुप्रयुक्त क्षेत्र के समानुपाती होता है, जिसे निम्नलिखित व्यंजक द्वारा व्यक्त किया  
जाता है :

$$B_{\text{प्रेरित}} = \sigma B_z \quad \dots (10.11)$$

जिसमें  $\sigma$  परिरक्षण स्थिरांक (shielding constant) है।

समीकरण 10.11 से समीकरण 10.10 में  $B_{\text{प्रभावी}}$  का मान प्रतिस्थापित करने पर,

$$\begin{aligned} B_{\text{प्रभावी}} &= B_z - \sigma B_z \\ &= B_z (1 - \sigma) \end{aligned} \quad \dots (10.12)$$

अतः नाभिक के बाहरी इलेक्ट्रॉनिक वातावरण की उपस्थिति में अनुनाद स्थिति में इस प्रकार  
संशोधन करना पड़ता है :

$$h\nu = g_N \beta_N B_z (1 - \sigma) \quad \dots (10.13)$$

इसे चित्र 10.8 में दिखाया गया है।

$\sigma$  के घनात्मक मान का अर्थ है कि नाभिक इलेक्ट्रॉनिक वातावरण द्वारा परिरक्षित है जबकि  $\sigma$

ध्यान दीजिए कि अनावृत प्रोटॉन के  
लिए,

$$\Delta E = h\nu = g_N \beta_N B_z$$

$$\text{अतः } \nu = \frac{g_N \beta_N B_z}{h}$$

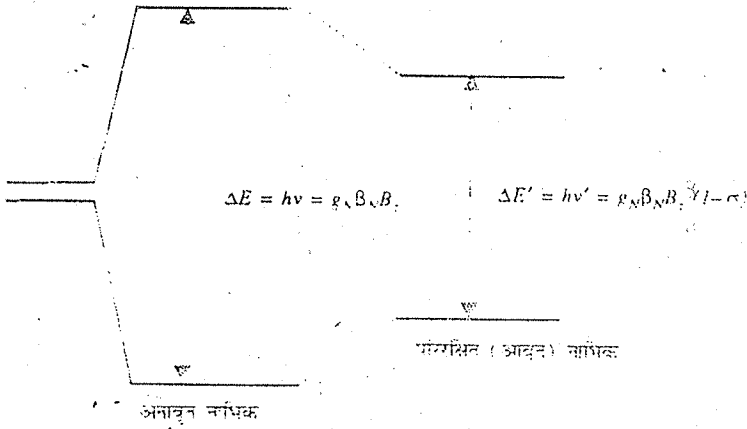
इसी प्रकार, आवृत प्रोटॉन के लिए,

$$\Delta E = h\nu = g_N \beta_N B_z (1 - \sigma)$$

$$\text{अतः } \nu = \frac{g_N \beta_N B_z (1 - \sigma)}{h}$$

इसलिए,

$$\nu = \nu (1 - \sigma)$$



चित्र 10.8: इलेक्ट्रॉनिक परिरक्षण के फलस्वरूप नाभिकीय ज़ेमान स्तरों के विपाटन का रूपांतरण।

का ऋणात्मक मान नाभिक के अपरिरक्षण को व्यक्त करता है। जब परिरक्षण होता है तो  $B_{\text{प्रभावी}}$  का मान  $B_2$  से कम होता है। इसलिए नाभिक को अनुनाद में लाने के लिए  $B_2$  में वृद्धि करनी पड़ती है। दूसरी ओर जब अपरिरक्षण होता है, तो  $B_2$  से  $B_{\text{प्रभावी}}$  का मान अधिक होता है जिसके फलस्वरूप कम चुंबकीय क्षेत्र पर अनुनाद होता है। इस प्रकार समान प्रकार के नाभिक (उदाहरण के लिए H), जिनका रासायनिक वातावरण भिन्न होता है (दूसरे शब्दों में जिनके चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व भिन्न होता है) परिरक्षण (या अपरिरक्षण) के कारण अनुप्रयुक्त क्षेत्र के भिन्न मानों पर अनुनाद प्रदर्शित करते हैं। ये मान अभिलाक्षणिक होते हैं। अतः उनका उपयोग इलेक्ट्रॉनिक वातावरण के उन विभिन्न प्रकारों के अभिनिर्धारण में किया जाता है जिनमें नाभिक विद्यमान रहता है। क्योंकि रासायनिक वातावरण में भिन्नता के कारण अनुनाद की स्थिति में सृष्टि (shift) उत्पन्न होती है इसलिए उसे रासायनिक सृष्टि (chemical shift) कहते हैं। हम अनावृत नाभिकों के एन. एम. आर. की माप नहीं कर सकते हैं इसलिए हमें किसी संदर्भ मानक का उपयोग करना होता है जिसके सापेक्ष हम विभिन्न रासायनिक वातावरणों में बाहरी क्षेत्र के परिरक्षण अथवा अपरिरक्षण की मात्रा की माप कर सकते हैं (यह विद्युत्-रसायन में अनेक अर्ध-सैलों के इलेक्ट्रोड विभवों को निश्चित करने के लिए संदर्भ के रूप में प्रयुक्त मानक हाइड्रोजन इलेक्ट्रोड के समान है)।

इसके लिए टेट्रामेथिल सिलेन,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (टी. एम. एस. TMS) का संदर्भ के रूप में प्रयोग किया जाता है। संदर्भ के रूप में टी. एम. एस. के चयन का कारण यह है कि इसके अणु में प्रोटॉन होते हैं जो रासायनतः तुल्य (chemically equivalent) होते हैं। उच्च विशिष्ट प्रोटॉन सान्द्रता के फलस्वरूप तनु विलयनों में भी टी. एम. एस. से प्रबल एन. एम. आर. अवशोषण होता है। दूसरा, टी. एम. एस. में प्रोटॉन अत्यंत परिरक्षित रहते हैं, जिस कारण वे अधिकांश कार्बनिक यौगिकों के प्रोटॉनों की तुलना में उच्चतर चुंबकीय क्षेत्रों पर अवशोषण करते हैं। इससे परीक्षण स्पेक्ट्रमों के साथ टी. एम. एस. के अनुनाद का व्यतिकरण नहीं होता।

### रासायनिक सृष्टि का माप

माना एक ही चुंबकीय क्षेत्र,  $B_2$ , का उपयोग कर हम परीक्षण प्रतिदर्श (test sample) और टी. एम. एस. के अनुनाद की माप करते हैं। इनकी अनुनाद अवस्थाएँ इस प्रकार होंगी :

$$\text{परीदर्श} = g_N \beta_N B_2 (1 - \sigma_{\text{परीदर्श}}) \quad \dots (10.14)$$

$$\text{टी.एम.एस.} = g_N \beta_N B_2 (1 - \sigma_{\text{टी.एम.एस.}}) \quad \dots (10.15)$$

इस प्रकार,

$$h\nu_{\text{परीदर्श}} - h\nu_{\text{टी.एम.एस.}} = g_N \beta_N B_2 (1 - \sigma_{\text{परीदर्श}}) - g_N \beta_N B_2 (1 - \sigma_{\text{टी.एम.एस.}})$$

$$h(\nu_{\text{परीदर्श}} - \nu_{\text{टी.एम.एस.}}) = g_N \beta_N B_2 [(1 - \sigma_{\text{परीदर्श}}) - (1 - \sigma_{\text{टी.एम.एस.}})]$$

$$h(\nu_{\text{परीदर्श}} - \nu_{\text{टी.एम.एस.}}) = g_N \beta_N B_2 [-\sigma_{\text{परीदर्श}} + \sigma_{\text{टी.एम.एस.}}] \quad \dots (10.16)$$

यदि परीक्षण परीक्षण योग्यता के तुलना में टी. एम. एस. के प्रोटॉन अधिक परिरक्षित होते हैं, इसलिए अवशोषण कार्बनिक यौगिकों के रासायनिक सृष्टि से कम ऋणात्मक होता है।



यदि चुंबकीय क्षेत्र को दुगुना करके उन्हीं दोनां (प्रतिदर्श और टी. एम. एस.) की माप की जाए, तो

$$2h(\nu_{\text{प्रतिदर्श}} - \nu_{\text{टी.एम.एस.}}) = 2h\gamma_N B_N (1 - \sigma_{\text{प्रतिदर्श}}) \quad (10.17)$$

अब परीक्षण प्रतिदर्श और संदर्भ के बीच आवृत्ति-अंतर दुगुना हो जाता है। सृत्तियों को सार्वत्रिक रूप में निरूपित करने के लिए इन सृत्तियों को इस प्रकार दर्शाया जाता है कि वे क्षेत्र-प्रबलता पर निर्भर न करें। इसे प्राप्त करने के लिए क्षेत्र-सृत्ति (स्थिर आवृत्ति माप) अथवा आवृत्ति-सृत्ति (स्थिर क्षेत्र माप) को क्रमशः स्पेक्ट्रममापी क्षेत्र अथवा स्पेक्ट्रममापी आवृत्ति से भाग दिया जाता है और उसे  $\delta$  द्वारा निरूपित किया जाता है। इससे सृत्ति विमारहित हो जाती है किन्तु उसका मान बहुत कम हो जाता है क्योंकि मापी क्षेत्र अथवा आवृत्ति की अपेक्षा क्षेत्र अथवा आवृत्ति में सृत्ति लगभग  $10^6$  गुना कम होती है। इसलिए इस विमारहित, स्थिरांक को  $10^6$  से गुणा करते हैं और भाग प्रति दस लाख (parts per million, ppm) में व्यक्त करते हैं। इस प्रकार रासायनिक सृत्ति,  $\delta$  निम्नलिखित रूप में दी जा सकती है :

ध्यान दीजिए कि समीकरण 10.18 में जब आवृत्ति ( $\nu$ ) की जगह चुंबकीय क्षेत्र ( $B_2$ ) का प्रयोग किया जाता है तो चिन्ह विपरीत हो जाते हैं।


$$\delta = \frac{\nu_{\text{प्रतिदर्श}} - \nu_{\text{टी.एम.एस.}}}{\text{स्पेक्ट्रममापी आवृत्ति}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$= \frac{B_2 \text{ टी.एम.एस.} - B_2 \text{ प्रतिदर्श}}{\text{स्पेक्ट्रममापी क्षेत्र}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad \dots (10.18)$$

सारणी 10.3 में कार्बनिक यौगिकों के कुछ वर्गों के प्रोटॉनों की रासायनिक सृत्तियाँ दी गई हैं।

सारणी 10.3 : प्रमुख प्रोटॉन समूहों की रासायनिक सृत्तियाँ

याद रखिए कि प्रोटॉन की रासायनिक सृत्ति उस परमाणु के चारों ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉन-घनत्व से संबंधित होती है जिससे वह जुड़ा होता है। यदि इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक हो तो प्रोटॉन चुंबकीय क्षेत्र से परिरक्षित रहते हैं और अनुनाद-स्थिति प्राप्त करने के लिए अधिक चुंबकीय क्षेत्र का प्रयोग करना पड़ता है। ऐसे प्रोटॉन जिनकी रासायनिक सृत्तियाँ के मान कम हों वे **उच्च-चुंबकीय क्षेत्र** पर (upfield) संकेत देते हैं। इनकी तुलना में वे प्रोटॉन, जिनकी रासायनिक सृत्तियाँ के अधिक मान होते हैं, वे **निम्न-चुंबकीय क्षेत्र** पर (downfield) प्राप्त होते हैं। परन्तु, आप यह न भूलें कि ये दोनों प्रकार के प्रोटॉन टी. एम. एस. की अपेक्षा निम्न चुंबकीय क्षेत्र पर प्राप्त होते हैं।

समूह		$\delta$
कार्बधात्विक	RCH <sub>2</sub> M	-1.2 - 0.1
साइक्लोप्रोपिल	 -H	0.2
मेथिल	-CH <sub>3</sub>	0.9
मेथिलीन	-CH <sub>2</sub> -	1.3
तृतीयक प्रोटॉन	R <sub>3</sub> C-H	1.5
ऐलिलिक	-C=C-CH <sub>2</sub> -	1.7
ऐल्काइन	-C≡C-H	2-3
बेन्जिलिक	Ar-CH <sub>2</sub> -	2.3-3
वाइनिल	-C=C-H	4.5-6.0
ऐरोमैटिक	Ar-H	6-8.5
ऐमीनो	RCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> R-NH <sub>2</sub>	2.0-2.8 1-5
ऐल्किल हैलाइड	R-CH <sub>2</sub> -X	2-4
कीटोन	R-CH <sub>2</sub> -CO-R	2-2.7
ऐल्कोहॉल	RCH <sub>2</sub> -OH R-OH	3.4-4 1.5
ईथर	R-O-CH <sub>2</sub> -R	3.3-4
एस्टर	R-CO-OCH <sub>2</sub> -R RCH <sub>2</sub> -COOR	3.7-4.1 2-2.2
ऐल्डिहाइड	RCO-H	9-10
कार्बोक्सिलिक अम्ल	R-COOH	10-12
ईनॉल	-C=C-OH	15-17

किसी परीक्षण प्रतिदर्श में प्रोटॉनों की रासायनिक सृति  $\delta$  2 ppm पर होती है। 100 MHz स्पेक्ट्रममापी और 2(x) MHz स्पेक्ट्रममापी में मापने पर टी. एम. एस. और परीक्षण प्रतिदर्श के प्रोटॉनों के अनुनादों के बीच में कितना अंतर होता है?

इसके बाद हम अपनी चर्चा मुख्य रूप से  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. अथवा प्रोटॉन-एन.एम.आर. पर केन्द्रित करेंगे क्योंकि अधिकांश कार्बनिक यौगिकों में हाइड्रोजन विद्यमान रहता है। इसलिए  $^1\text{H}$ -एन.एम.आर. का अध्ययन उनकी संरचना की व्याख्या करने में सहायता करता है। उससे पहले, आइए, यह पढ़ें कि एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम कैसे दिखाई देता है?

## 10.6 एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम का प्रस्तुतीकरण

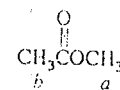
एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का अभिलेखन चार्ट कागज में लिया जाता है। इसमें नीचे की ओर  $\delta$  पैमाना (पी.पी.एम. में) होता है जिसमें  $\delta$  माप दाहिने से बाईं ओर को बढ़ते जाते हैं।  $\delta$  का शून्य मान टी. एम. एस. को दर्शाता है। आंतरिक मानक (internal standard) के रूप में जब टी. एम. एस. को उस प्रतिदर्श-विलयन में मिलाया जाता है, जिसका एन. एम. आर. रिकार्ड करना होता है, तो वह शून्य  $\delta$  पर एक संकेत (शिखर) प्रदर्शित करता है जिसे चित्र 10.9 में दिखाया गया है। यदि  $\delta$  मान कम हों, तो इसका अर्थ है कि क्षेत्र में ऊपर की ओर (upfield) रासायनिक सृति होती है जो यह व्यक्त करता है कि जिस प्रोटॉन का संकेत इस क्षेत्र में दिखाई देता है, उसके चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व बहुत अधिक होता है। उसी प्रकार यदि किसी संकेत के लिए  $\delta$  मान अधिक हो, तो अपरिक्षण (deshielding) भी उतना ही अधिक होगा और उस संकेत को उत्पन्न करने वाले प्रोटॉन के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व उतना ही कम होगा। अतः जैसाकि पहले कहा गया है रसायनतः (अथवा चुम्बकीयतः) भिन्न प्रोटॉन, भिन्न  $\delta$  मानों पर संकेत प्रदर्शित करेंगे। इसलिए संकेतों की संख्या गिनकर आप बता सकते हैं कि प्रतिदर्श के अणु में कितने रसायनतः भिन्न प्रोटॉन उपस्थित हैं।

उल्लेखनीय है कि रसायनतः तुल्य प्रोटॉन एक ही  $\delta$  मान पर अवशोषण करते हैं।

भिन्न प्रकार के प्रोटॉनों की संख्या व्यक्त करने के अतिरिक्त  $^1\text{H}$ -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम से यह भी पता चलता है कि अणु में प्रत्येक प्रकार के कितने प्रोटॉन उपस्थित हैं। यह संकेत की तीव्रता (intensity) से प्रकट होता है। किसी संकेत की तीव्रता, उस शिखर के नीचे क्षेत्रफल के रूप में मापी जाती है। एन.एम.आर. संकेत के नीचे का क्षेत्रफल उस संकेत को उत्पन्न करने वाले प्रोटॉनों की संख्या के अनुक्रमानुपाती होता है। इस क्षेत्रफल को इलेक्ट्रॉनिक समाकलक (electronic integrator) द्वारा मापा जाता है और यंत्र द्वारा स्पेक्ट्रम पर सोपानित वक्र (stepped curve) के रूप में रिकार्ड किया जाता है। ग्राफ में वर्गों की संख्या को गिनकर प्रत्येक सोपान की ऊंचाई ज्ञात की जाती है।

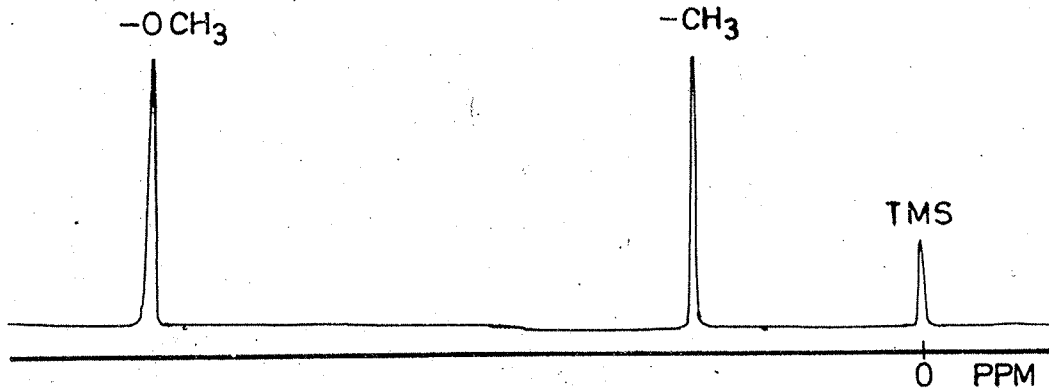
उपर्युक्त चर्चा के संदर्भ में आइए, चित्र 10.9 को देखें। उसमें दो संकेत हैं, जो यह बतलाते हैं कि मेथिल ऐसीटेट में दो प्रकार के हाइड्रोजन उपस्थित हैं।

पहला संकेत ऑक्सीजन से संलग्न मेथिल समूह के हाइड्रोजन परमाणुओं के कारण और दूसरा संकेत कार्बोनिल समूह से संलग्न मेथिल समूह के हाइड्रोजन परमाणुओं के कारण प्राप्त होता है। हाइड्रोजन परमाणुओं के ये दो सेट, तुल्य नहीं हैं और a, b, c... आदि द्वारा निरूपित किए जा सकते हैं।



मेथिल ऐसीटेट

दोनों संकेतों की तीव्रताएँ समान हैं क्योंकि दोनों संकेतों में उत्पन्न करने वाले प्रोटॉनों की संख्या समान (प्रत्येक में तीन) है।



चित्र 10.9: मेथिल ऐसीटेट का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम (जिसे पैमाने के अनुसार नहीं बनाया गया है) जिसमें रसायनतः भिन्न दो मेथिल समूहों से प्राप्त दो शिखर और शून्य पी. पी. एम. पर टी. एम. एस. दिखाया गया है।

उपर्युक्त जानकारी के अतिरिक्त किसी यौगिक का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम यह भी दर्शाता है कि किसी प्रोटॉन के निकटवर्ती कार्बन परमाणु पर कितने भिन्न प्रोटॉन उपस्थित हैं। इसकी व्याख्या आगामी भाग में की गई है।

अगले भाग का अध्ययन करने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए जिससे आपको उपर्युक्त संकल्पनाओं के बारे में अपनी जानकारी का पता लग सके।

### बोध प्रश्न 3

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$  में प्रोटॉनों के रसायनतः भिन्न सेटों का अभिनिर्धारण कीजिए और उन्हें *a, b, c, ...* आदि अक्षरों द्वारा चिन्हित कीजिए।

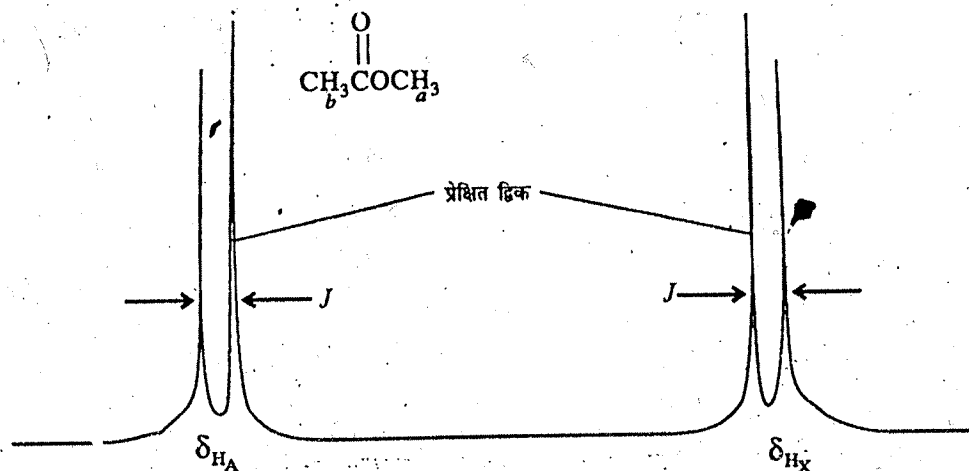
.....

.....

.....

## 10.7 प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन

रासायनिक सूति परिघटना के अतिरिक्त निकटवर्ती परमाणुओं पर विद्यमान प्रोटॉन एक-दूसरे के साथ अप्रत्यक्ष रूप से भी अन्योन्यक्रिया करते हैं, जो उनके बीच उपस्थित आबंधों की प्रकृति और संख्या पर निर्भर करती है। इसे चित्र 10.10 में एक ऐसे यौगिक के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम द्वारा स्पष्ट किया गया है, जिसके निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर दो प्रोटॉन होते हैं।

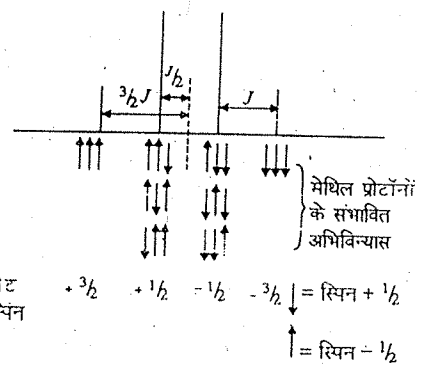
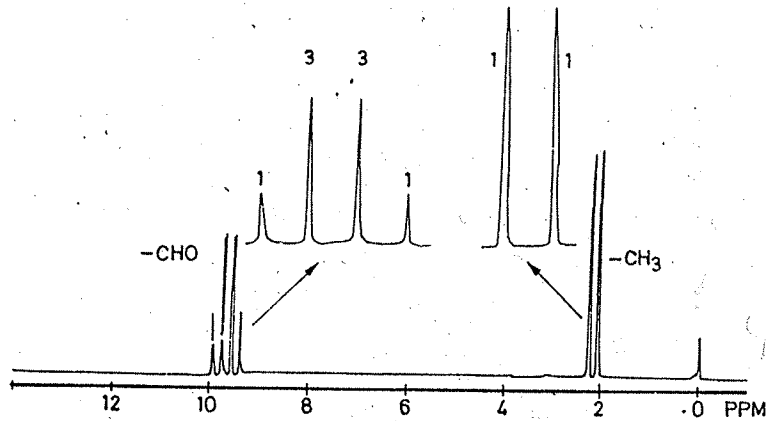


चित्र 10.10: दो निकटवर्ती प्रोटॉनों के संकेतों का विघटन।

माना निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर विद्यमान दो प्रोटॉन  $H_A$  और  $H_B$  हैं। यदि ये दो प्रोटॉन भिन्न चुंबकीय वातावरण में हों, तो वे भिन्न स्थितियों पर अनुनाद करते हैं और इस प्रकार वे रासायनिक सूत्र के भिन्न मान प्रदर्शित करते हैं। प्रत्येक प्रोटॉन से प्राप्त संकेत द्विक (doublet) में विपाटित हो जाता है जिसे इस प्रकार समझा जा सकता है।  $H_A$  के लिए,  $H_B$  के प्रचक्रण विन्यासों की दो संभावनाएं रहती हैं।  $H_B$  का प्रचक्रण या तो  $H_A$  के संरेखित (समांतर, parallel) होता है अथवा  $H_A$  के विपरीत (antiparallel) होता है। मोटे तौर पर करीब आधे अणुओं में  $H_B$  का प्रचक्रण,  $H_A$  के प्रचक्रण के समांतर होता है और शेष आधे अणुओं में  $H_A$  के प्रचक्रण के विपरीत होता है। इन दो स्थितियों में, एक में  $H_A$  प्रोटॉन अपरिरक्षित रहता है और दूसरी में परिरक्षित रहता है। इस प्रकार,  $H_A$  दो भिन्न चुंबकीय क्षेत्रों का अनुभव करता है और वह दो भिन्न स्थितियों पर अनुनाद करता है जिससे एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में द्विक प्राप्त होता है। इसी प्रकार  $H_B$  से भी द्विक प्राप्त होता है।

निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित प्रोटॉनों को सन्निक प्रोटॉन (vicinal protons) कहते हैं।

आइए, एक अन्य उदाहरण पर अर्थात् एथेनल के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम पर विचार करें। जैसाकि चित्र 10.11 में दिखाया गया है। इसके स्पेक्ट्रम में रेखाओं के दो समूह होते हैं।



चित्र 10.11: एथेनल का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम। यह स्पेक्ट्रम  $\delta 2.12$  पी. पी. एम. पर  $CH_3$  समूह के कारण एक संकेत प्रदर्शित करता है जो ऐलिहाइड प्रोटॉनों से प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन के कारण द्विक में विपाटित हो जाता है और  $\delta 9.9$  पी. पी. एम. पर ऐलिहाइड प्रोटॉन का संकेत प्रदर्शित करता है जो मेथिल प्रोटॉनों से युग्मन के कारण चतुष्क में विपाटित हो जाता है। आंतर चित्र में बहुकों (multiplets) को बड़े पैमाने में दिखाया गया है।

$\delta 9.9$  पी. पी. एम. पर प्राप्त रेखा-समूह ऐलिहाइड प्रोटॉन से प्राप्त होता है जबकि  $\delta 2.12$  पी. पी. एम. पर पाई जाने वाली रेखाएँ मेथिल समूह से प्राप्त होती हैं। इन रेखा-समूहों की आपेक्षिक तीव्रताएँ (relative intensities) 1:3 के अनुपात में होती हैं। यहाँ ऐलिहाइड अनुनाद (रेखाएँ) समान अंतराल वाले चतुष्क (चार रेखाओं) के रूप में प्राप्त होता है जिनकी आपेक्षिक तीव्रताएँ 1:3:3:1 है और उनके बीच 3 Hz का अंतराल होता है।

यह सूक्ष्म संरचना अथवा रेखाओं का विपाटन, ऐलिहाइड प्रोटॉन और मेथिल प्रोटॉनों के बीच अप्रत्यक्ष युग्मन के कारण होता है। इसे प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन (spin-spin coupling) कहते हैं और यह माना जा सकता है कि वह मेथिल प्रोटॉनों के प्रचक्रण-अभिविन्यास के विभिन्न सांख्यिकीय बंटनों (statistical distributions) द्वारा ऐलिहाइड प्रोटॉन पर उत्पन्न अल्प चुंबकीय क्षेत्र के कारण प्राप्त होता है। मेथिल प्रोटॉनों की संख्या तीन है और उनके प्रचक्रण चुंबकीय क्षेत्र के समांतर अथवा प्रतिसमांतर संरेखित हो सकते हैं, जैसाकि चित्र 10.12 में दिखाया गया है।

मेथिल प्रोटॉन के अभिविन्यासों के सांख्यिकीय-बंटन से नेट  $M_I = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  प्राप्त होते हैं जिनका 1:3:3:1 का भारण अनुपात प्राप्त होता है।  $M_I = 3/2$  विन्यास से  $\frac{3}{2}J$  का स्थानीय क्षेत्र प्राप्त होता है जबकि दूसरे अभिविन्यासों से  $\pm 1/2J$  और  $-3/2J$  का स्थानीय क्षेत्र प्राप्त होगा। इस प्रकार ऐलिहाइड प्रोटॉन से  $\pm 3/2J$  और  $\pm 1/2J$  पर (युग्मन की अनुपस्थिति में) रासायनिक सूत्र के सापेक्ष चार अनुनाद प्राप्त होंगे जिनकी तीव्रताएँ 1:3:3:1 के अनुपात में होंगी और जिनके बीच का अंतराल  $J$  होगा। इस प्रकार ऐलिहाइड अनुनाद 1:3:3:1 तीव्रताओं वाले चतुष्क के रूप में प्राप्त होता है।  $J$  को युग्मन स्थिरांक (coupling constant) कहते हैं जिसे Hz में मापा जाता है।

कुल प्रचरण क्वांटम संख्या ( $M_l$ )	अभिविन्यासों का सांख्यिकीय बंटन मेथिल प्रोटॉन ( CHO प्रोटॉन द्वारा प्रतीत)	आपेक्षिक भारण
3/2	↑ ↑ ↑ ( $\alpha\alpha\alpha$ )	1
1/2	↑ ↑ ↓ ( $\alpha\alpha\beta$ ) ↑ ↓ ↑ ( $\alpha\beta\alpha$ ) ↓ ↑ ↑ ( $\beta\alpha\alpha$ )	3
-1/2	↓ ↓ ↑ ( $\beta\beta\alpha$ ) ↓ ↑ ↓ ( $\beta\alpha\beta$ ) ↑ ↓ ↓ ( $\alpha\beta\beta$ )	3
-3/2	↓ ↓ ↓ ( $\beta\beta\beta$ )	1

एलिहाइड प्रोटॉन ( $\text{CH}_3$  प्रोटॉन द्वारा प्रतीत)

1/2	↑ $\alpha$	1
-1/2	↓ $\beta$	1

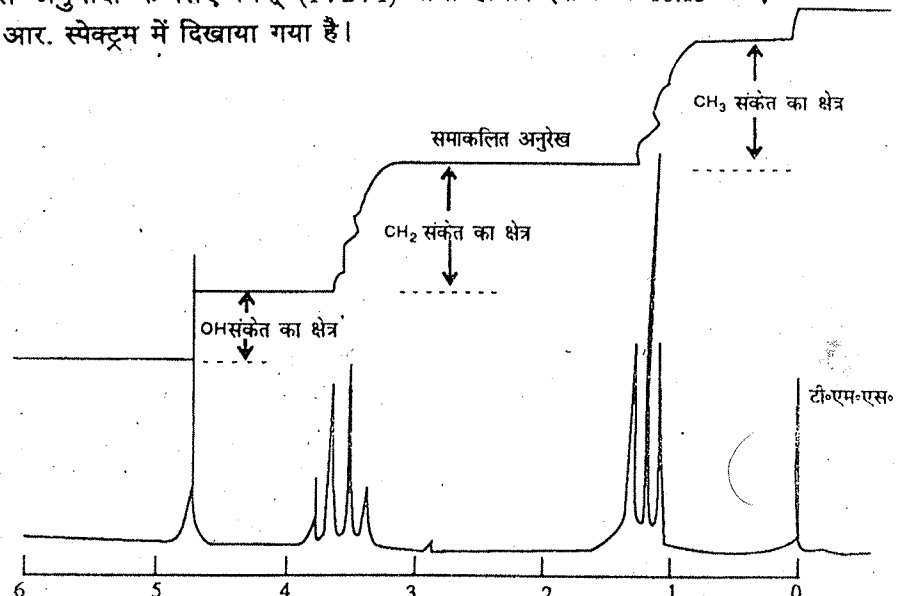
चित्र 10.12: प्रचरण-प्रचरण युग्मन बहुकों की उत्पत्ति और उनकी आपेक्षिक तीव्रताएँ। तीन मेथिल प्रोटॉनों के आठ सम्भावित प्रचरण अभिविन्यासों से कुल प्रचरण क्वांटम संख्याएँ 3/2, 1/2, -1/2 और -3/2 प्राप्त होती हैं जिनका सांख्यिकीय भारण 1:3:3:1 अनुपात में होता है। फलस्वरूप ऐलिहाइड अनुनाद संकेत का इस अनुपात में चतुष्क में विपाटन होता है। इसी प्रकार के तर्कों के अनुसार ऐलिहाइड प्रोटॉन द्वारा, मेथिल प्रोटॉनों का 1:1 अनुपात वाला द्विक प्राप्त होगा। यदि  $m_l = +1/2$  प्रचरणों को  $\alpha$  द्वारा और  $m_l = -1/2$  प्रचरणों को  $\beta$  द्वारा व्यक्त किया जाए तो प्रचरण अभिविन्यासों को कोष्ठक में दी गई पद्धति के अनुसार भी दर्शाया जा सकता है।

अब हम मेथिल प्रोटॉनों के अनुनाद पर ऐलिहाइड प्रोटॉन के प्रभाव पर विचार करेंगे जिसका प्रचरण मेथिल प्रोटॉनों के प्रचरण के समांतर अथवा प्रतिस्मांतर हो सकता है ( $m_l = +\frac{1}{2}$  अथवा

$-\frac{1}{2}$ ) जिससे  $\pm J/2$  का स्थानीय क्षेत्र उत्पन्न होता है।

इस प्रकार मेथिल प्रोटॉनों का अनुनाद संकेत द्विक में विपाटित हो जाता है जिसके बीच  $J = 3 \text{ Hz}$  का अंतराल होता है और जिसकी तीव्रताएँ समान होती हैं। प्रचरण-प्रचरण युग्मन का परास कुछ Hz से लेकर कई Hz तक होता है जो सम्मिलित आबंधों के संकरण और विचाराधीन दो युग्मित नाभिकों के बीच आबंधों की संख्या पर निर्भर करता है।

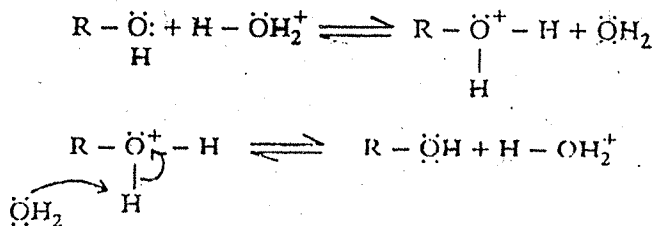
इसी आधार पर ऐथिल समूह से, मेथिलीन अनुनादों से लिए चतुष्क (1:3:3:1) प्राप्त होगा और मेथिल अनुनादों के लिए त्रिक (1:2:1) प्राप्त होगा। इसे चित्र 10.13 में एथानॉल के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में दिखाया गया है।



चित्र 10.13: एथानॉल विलयन का  $^1\text{H}$ -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम। मेथिल और मेथिलीन समूहों के पारस्परिक युग्मन से क्रमशः त्रिक (1:2:1) और चतुष्क (1:3:3:1) प्राप्त होते हैं जबकि -OH समूह, तीव्र विनिमय के कारण, निकटवर्ती प्रोटॉनों के साथ कोई भी प्रचरण-प्रचरण युग्मन प्रदर्शित नहीं करता है और -OH प्रोटॉन के कारण संकेतों का विपाटन प्रदर्शित नहीं होता है।

एथानॉल के  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम की चर्चा 'कार्बनिक रसायन' पाठ्यक्रम (CHE-05) की इकाई 4 में भी की गई थी।

यदि अणु में किसी परमाणु का अंतः अणुक अथवा अंतराअणुक विधि से तीव्र विनिमय हो (विलेयों के परस्पर अथवा विलायक और विलेय के बीच विनिमय) तो विनिमयक और शेष नाभिकों के बीच का युग्मन औसत रूप में शून्य हो जाता है। इस प्रकार ऐल्कोहॉल का जलीय विलयन पारस्परिक युग्मन द्वारा मेथिल और मेथिलीन प्रोटॉनों के लिए प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन पैटर्न देगा जबकि -OH समूह, जिसका विलायक जल अणुओं के साथ तीव्र विनिमय होता है, एकल रेखा के रूप में दिखाई देगा।

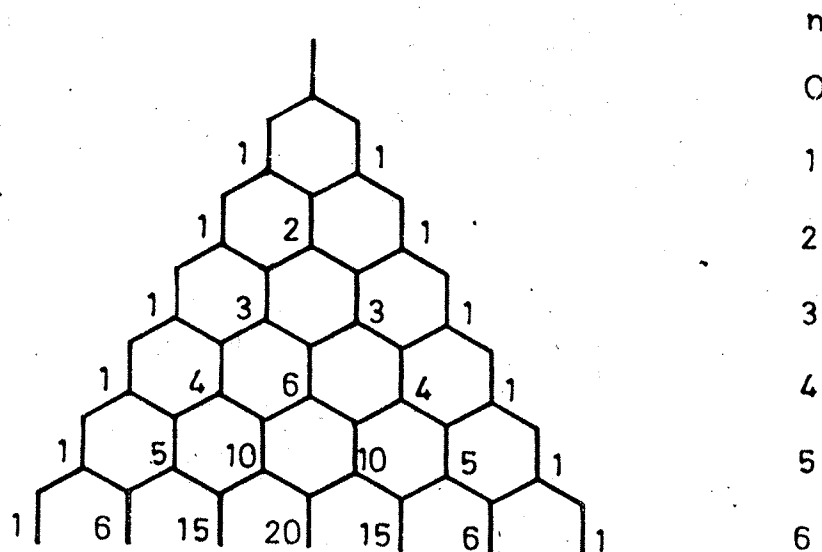


### रासायनिक विनिमय

हम कह सकते हैं कि किसी विशिष्ट प्रोटॉन समुच्चय के साथ युग्मित,  $n$  तुल्य प्रोटॉनों के लिए प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन द्वारा उस प्रोटॉन समुच्चय के संकेत का  $(2nI + 1)$  रेखाओं में विपाटन हो जाता है जिनकी तीव्रताएँ  $(x + 1)^n$  के द्विपद-प्रसरण (binomial expansion) के गुणांकों

(coefficients) द्वारा प्राप्त होती हैं।  $^1\text{H}$ -एन.एम.आर.स्पेक्ट्रम में, प्रोटॉन के लिए  $I = \frac{1}{2}$ , अतः

$2nI + 1 = 2n \times \frac{1}{2} + 1 = n + 1$  होता है। इस प्रकार  $^1\text{H}$ -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम में,  $n$  तुल्य प्रोटॉन, संकेत को  $n + 1$  रेखाओं में विपाटित कर देंगे। इसे चित्र 10.14 में पास्कल त्रिभुज के रूप में दिखाया गया है।



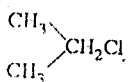
चित्र 10.14 :  $n$  युग्मित तुल्य प्रोटॉनों के लिए प्रचक्रण-प्रचक्रण विपाटन बहुकों की आपेक्षिक तीव्रताएँ।

अणुओं के बीच प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन पैटर्न स्थानान्तरणीय भी होते हैं। इस प्रकार जब भी किसी अणु में एथिल समूह होगा तो उसके  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में चतुष्क-त्रिक पैटर्न प्राप्त होगा (जैसाकि एथिल ऐल्कोहॉल के स्पेक्ट्रम में दिखाया गया है)। सारणी 10.4 में कुछ अभिलाक्षणिक प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन स्थिरांकों की सूची दी गई है।

यौगिक	$J_1$ (Hz)	यौगिक	$J_1$ (Hz)
	12-15		5
	6-8		0-3
	(o) 8 (m) 2-3 (p) 0-1		(सिस) 6-14 (ट्रान्स) 11-18
	4-10		1-3
	10-13	साइक्लोहेक्सेन	(a-a) 8-9 (a-e) 2-3 (e-e) 2-3
	2-3		6-7
	7		-2

साध प्रश्न 4

आइसोप्रोपिल क्लोराइड के प्रोटॉन एम, एम, आर, स्पेक्ट्रम में कितने अनुनाद प्राप्त होंगे? साध या प्रचक्रण-प्रचक्रण घटकन की एकति पर भी प्रकाश डालिए।



आइसोप्रोपिल क्लोराइड

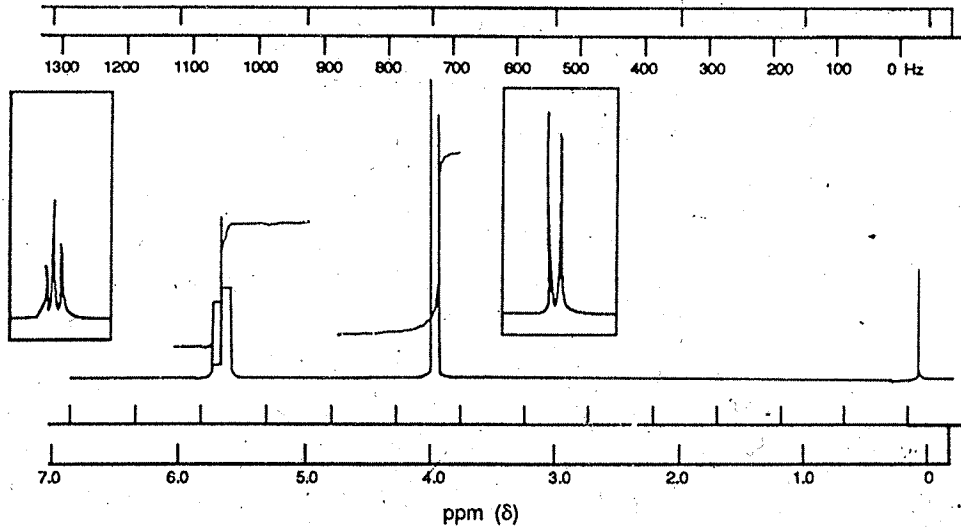
साध प्रश्न 5

एक कार्बनिक यौगिक का आणविक सूत्र  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  है। वह 7 पी. पी. एम. (एकक), 2.4 पी. पी. एम. (चतुष्क) और 1.0 पी. पी. एम. (त्रिक) पर तीन एम.एम.आर. सिग्नल उत्पन्न करता है। यौगिक का संरचना का स्वरूप निर्धारित करें।

## 10.8 रासायनिक सृति को प्रभावित करने वाले कारक

(i) विद्यमान समूहों की विद्युत् ऋणात्मकता

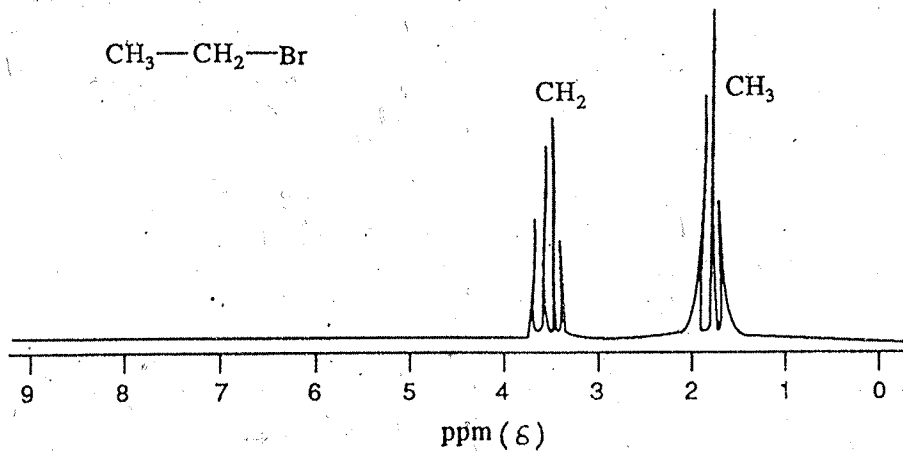
आइए, 1, 1, 2-ट्राइक्लोरोएथेन ( $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ) के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का अध्ययन करें जिसे चित्र 10.15 में दिखाया गया है।



चित्र 10.15 : 1, 1, 2-ट्राइक्लोरोएथेन का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।

स्पेक्ट्रम में संकेतों के दो समूह दृष्टिगोचर होते हैं।  $-\text{CH}$  प्रोटॉन से प्राप्त संकेत की तीव्रता की तुलना में  $-\text{CH}_2$  प्रोटॉनों से प्राप्त संकेत की तीव्रता दुगुनी है।  $n+1$  नियम के अनुसार निकटवर्ती  $-\text{CH}$  प्रोटॉन के कारण  $-\text{CH}_2$  प्रोटॉनों से प्राप्त संकेत त्रिक में विपाटित हो जाता है। उसी प्रकार निकटवर्ती  $-\text{CH}_2$  समूह के दो प्रोटॉनों के कारण  $-\text{CH}$  प्रोटॉन से प्राप्त संकेत त्रिक में विपाटित हो जाता है। साथ ही  $-\text{CH}_2$  प्रोटॉनों से प्राप्त संकेत की तुलना में  $-\text{CH}$  प्रोटॉन से प्राप्त संकेत कम चुंबकीय क्षेत्र पर (downfield) होता है क्योंकि दूसरे कार्बन परमाणु में विद्यमान एकल क्लोरीन परमाणु की तुलना में यह हाइड्रोजन जिस कार्बन से संलग्न है, उसमें दो क्लोरीन परमाणु विद्यमान हैं, जिनके अधिक प्रेरणिक प्रभाव के कारण इलेक्ट्रॉनों का अपनयन (withdrawal) होकर इस प्रोटॉन का अधिक मात्रा में अपरिरक्षण हो जाता है।

चित्र 10.16 में एथिल ब्रोमाइड का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। उसमें मेथिल प्रोटॉनों के कारण एक त्रिक और मेथिलीन ( $-\text{CH}_2$ ) प्रोटॉनों के कारण एक चतुष्क प्रदर्शित करता है।



चित्र 10.16 : एथिल ब्रोमाइड का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।

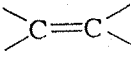
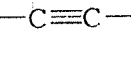
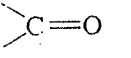

समूहों की विद्युत् ऋणात्मकता के अतिरिक्त रासायनिक सृति की स्थिति को प्रभावित करने वाला दूसरा कारक चुंबकीय विषमदैशिकता है।



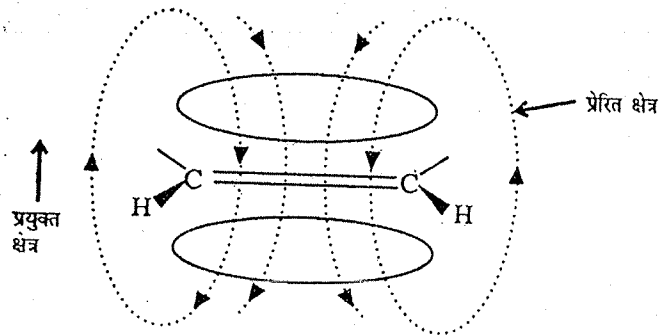
(ii) चुम्बकीय विषमदैशिकता (Magnetic Anisotropy)

विषमदैशिकता का अर्थ है दिशा के अनुसार गुणधर्म में भिन्नता। इस प्रकार विषमदैशिक गुणधर्मों के भिन्न दिशाओं में असमान मान होते हैं। बहु-आबंधों वाले कार्बनिक अणुओं में विद्यमान विभिन्न अभिलक्षक्रीय समूह इस व्यवहार को प्रदर्शित करते हैं।

बहु-आबंधों वाले कार्बनिक यौगिकों को विभिन्न वर्ग नीचे दिए गए हैं :

- |       |   |                 |
|-------|---|-----------------|
| (i)   |  | ऐल्कीन          |
| (ii)  |  | ऐल्काइन         |
| (iii) |  | कार्बोनिल यौगिक |
| (iv)  |  | ऐरोमैटिक यौगिक  |

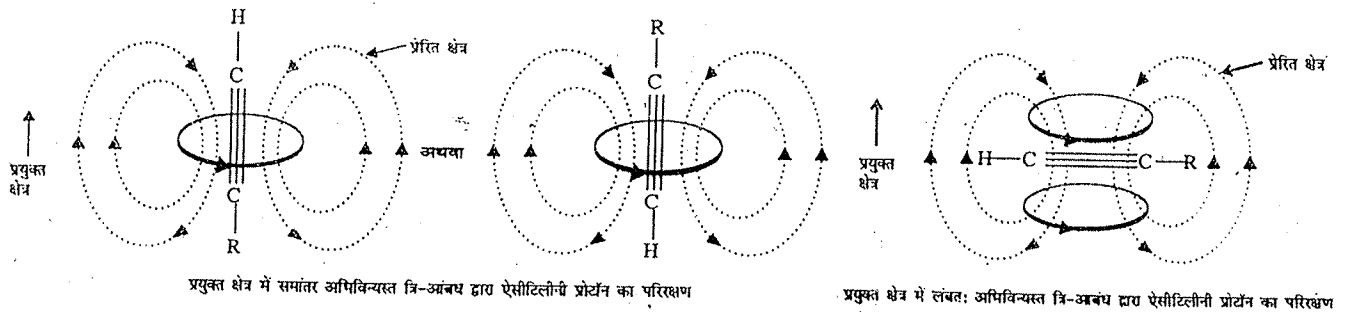
इन अणुओं में अनुप्रयुक्त चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में  $\pi$  इलेक्ट्रॉनों की वृत्ताकार गति के कारण प्रेरित (induced) चुम्बकीय क्षेत्र उत्पन्न होता है। अणु के केन्द्र में प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र, अनुप्रयुक्त चुम्बकीय क्षेत्र का विरोध करता है। किन्तु  $\pi$  इलेक्ट्रॉनों के क्षेत्र के बाहर वह अनुप्रयुक्त चुम्बकीय क्षेत्र को प्रबलित करता है। इसे चित्र 10.17 में दिखाया गया है।



चित्र 10.17: प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा।

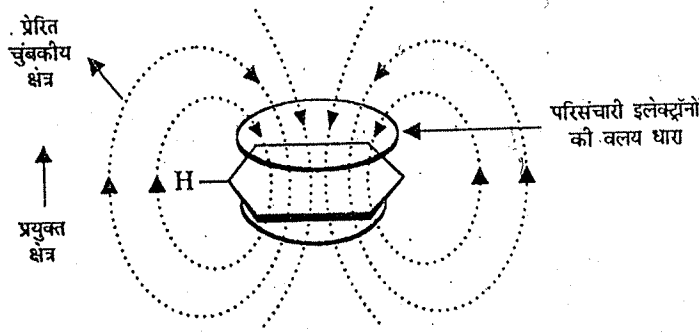
इस प्रकार द्वि-आबंध से संलग्न H परमाणु अपरिरक्षित रहते हैं और एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में  $\delta$  4-8 पी.पी.एम. पर कम चुम्बकीय क्षेत्र की ओर (downfield) दृष्टिगोचर होते हैं।

किन्तु ऐल्काइनों में प्रोटॉन अधिक चुम्बकीय क्षेत्र पर (upfield) प्राप्त होते हैं, क्योंकि जिस क्षेत्र में वे विद्यमान रहते हैं, उसमें प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र, अनुप्रयुक्त चुम्बकीय क्षेत्र के विपरीत होता है, चित्र 10.18 देखिए। वे  $\delta$  1.5-3.5 पी. पी. एम. के परास में दृष्टिगोचर होते हैं।



चित्र 10.18: ऐल्काइनों में प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा।

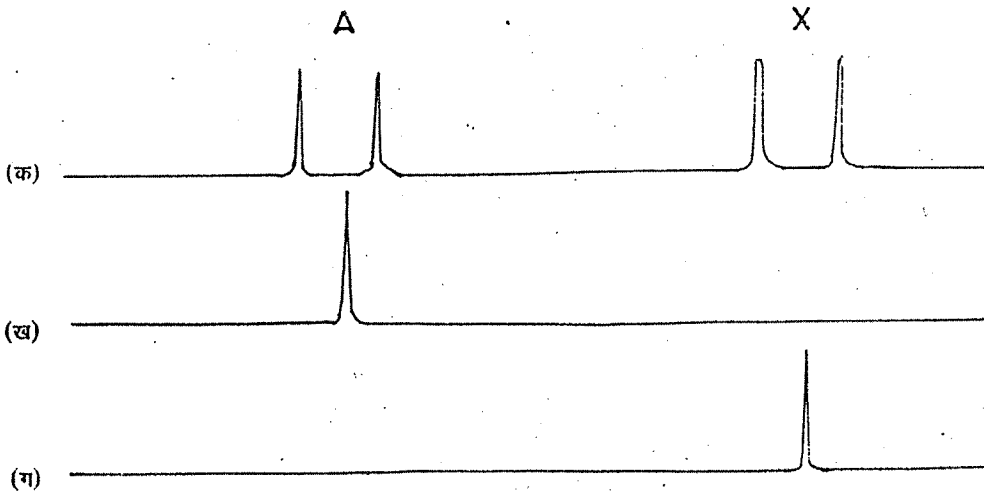
प्रेरित चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा चित्र 10.19 में दिखाई गई है। ऐरोमैटिक प्रोटॉन अपरिरीक्षित हो जाते हैं और 8-9 पी. पी. एम. के क्षेत्र में दिखाई देते हैं।



चित्र 10.19: बेन्जीन के  $\pi$ -इलेक्ट्रॉनों में वलय धारा के प्रभाव से प्रोटॉन पर प्रभावी चुम्बकीय क्षेत्र बढ़ जाता है।

## 10.9 प्रचक्रण वियुग्मन (Spin Decoupling)

एक समूह की अनुनादी स्थिति पर दूसरी स्थिर आवृत्ति प्रयुक्त करने के साथ-साथ (simultaneously) स्पेक्ट्रम के प्रसर्पण (sweeping) द्वारा अनुनादों (संकेतों) के दो समूहों के बीच प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन को वियुग्मित करना भी संभव है। इस किरणन से विभिन्न अभिविन्यासों की समष्टि अस्फुटित (scramble) हो जाती है जिसके कारण इस समूह का नेट चुम्बकन (magnetisation) शून्य हो जाता है और इस समूह का प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन, वियुग्मित हो जाता है। प्रचक्रण वियुग्मन का उपयोग प्रचक्रणों के समूहों के बीच संबंध के अभिनिर्धारण के लिए किया जाता है। इसे चित्र 10.20 में दिखाया गया है।



चित्र 10.20: (क) दो प्रचक्रणों A और X वाले निकाय का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम। A और X दोनों द्विक युग्मन पैटर्न प्रदर्शित करते हैं। (ख) जब X नाभिक का किरणन करने के बाद स्पेक्ट्रम की माप की जाती है, तो A का अनुनाद एकक के रूप में प्राप्त होता है, क्योंकि X आवृत्ति पर संयुक्त (coherent) किरणन उसे नाभिक A से वियुग्मित कर देता है। (ग) जब नाभिक A का किरणन करने के बाद स्पेक्ट्रम की माप की जाती है, तो X एकक के रूप में प्रकट होता है।

## 10.10 प्रोटॉनों के अतिरिक्त अन्य नाभिकों का एन.एम.आर. स्पेक्ट्रम

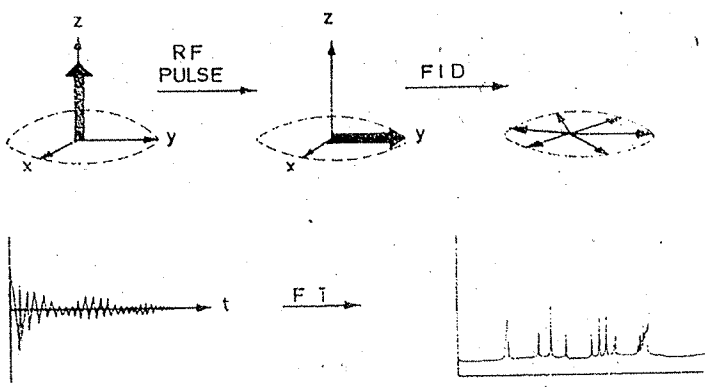
एन. एम. आर. द्वारा  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  और  $^{13}\text{C}$  आदि अन्य नाभिकों का अध्ययन भी किया जा सकता है।  $^{31}\text{P}$  और  $^{19}\text{F}$  दोनों का  $I = \frac{1}{2}$  होता है और वे इस अवस्था में 100% बहुलता में पाए जाते हैं। उनके स्पेक्ट्रमों की माप उसी प्रकार की जा सकती है, जिस प्रकार प्रोटॉनों के स्पेक्ट्रम की।  $^{31}\text{P}$  और  $^{19}\text{F}$  यौगिकों का विश्लेषण उनकी अभिलाक्षणिक रासायनिक सृति और निकटस्थ नाभिकों के साथ प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन के रूप में किया जा सकता है।

किन्तु जहाँ तक  $^{13}\text{C}$  का संबंध है, निम्नलिखित कारणों से उसके अच्छे स्पेक्ट्रमों को प्राप्त करना कठिन होता है। प्रकृति में  $^{13}\text{C}$  की बहुलता केवल 1.1% है और शेष मात्रा  $^{12}\text{C}$  की होती है जो अचुम्बकीय है। इसके अतिरिक्त इसका चुम्बकीय आघूर्ण, प्रोटॉन का 1/4 होता है। यह दिखाया जा सकता है कि किसी चुम्बकीय क्षेत्र में एन. एम. आर. संसूचन की सुग्राहिता (अनुनाद आवृत्ति  $\times$  बहुलता) के समानुपाती होती है। समान मोलर सान्द्रताओं के लिए प्रोटॉन स्पेक्ट्रमों की तुलना में  $^{13}\text{C}$  स्पेक्ट्रम लगभग 1/6400 गुना दुर्बल होते हैं, जिस कारण क्षेत्र प्रसर्प अथवा आवृत्ति प्रसर्प द्वारा प्रायः कोई स्पेक्ट्रम प्राप्त नहीं होता है। यद्यपि समस्थानिकतः समृद्ध (isotopically enriched)  $^{13}\text{C}$  यौगिकों की माप की जा सकती है किन्तु वे बहुत महंगे होते हैं। इस कठिनाई के निवारण का तरीका यह है कि काल-प्रांत एन.एम. आर. और फूरिये रूपांतरण तकनीकों का प्रयोग किया जाए। इनकी संक्षिप्त एवं गुणात्मक व्याख्या आगामी भाग में की गई है।

## 10.11 काल-प्रांत एन. एम. आर.

सामान्यतः हम किसी प्रबल चुम्बकीय क्षेत्र में अणुओं के समूह को रखकर रेडियो आवृत्ति का धीरे-धीरे प्रसर्पण करते हैं ताकि क्रमशः भिन्न-भिन्न रासायनतः विस्थापित प्रोटॉनों का अनुनाद हो और आवृत्ति के फलन के रूप में स्पेक्ट्रम प्राप्त हो जाए। स्पेक्ट्रम प्राप्त करने की इस अनुक्रमिक विधि में निकाय पर एक समय में एकल एकवर्णी विकिरण का प्रयोग किया जाता है। सुवियोजित स्पेक्ट्रम प्राप्त करने के लिए आवृत्ति प्रसर्पण धीरे-धीरे किया जाता है ताकि अभिलेखन की अनुक्रिया करने के लिए पर्याप्त समय मिल जाए। एक स्पेक्ट्रम को रिकार्ड करने के लिए कई मिनट अथवा घंटे तक लग जाते हैं, भले ही प्रचक्रण की सान्द्रता अधिक ही क्यों न हो।

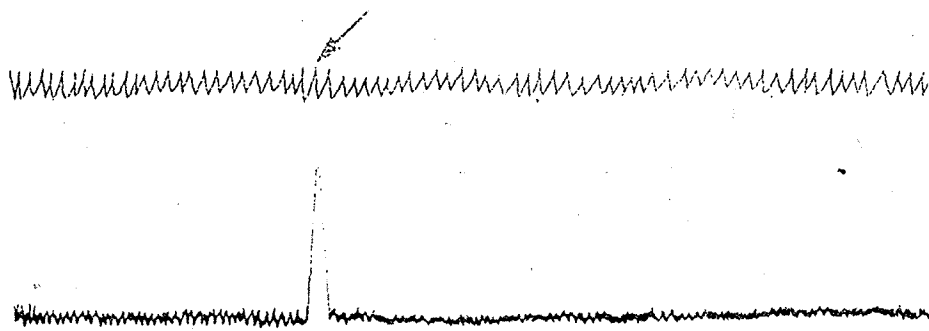
किन्तु यदि निकाय को रेडियो आवृत्ति के "स्पंद" (pulse) के प्रभाव में रखा जाए (अर्थात् उच्च शक्ति (high power) रेडियो आवृत्ति स्रोत को कुछ ही माइक्रोसेकंडों के समय-अंतराल में इलेक्ट्रॉनिक विधि से स्पंदित किया जाए अर्थात् चालू और बंद किया जाए) तो गणितीयतः और वास्तव रूप से भी यह प्रमाणित किया जा सकता है कि रेडियो आवृत्ति के इस आकस्मिक "द्वारण" (gating) से एक ही प्रयास में स्पेक्ट्रमी वितरण का विस्तृत परिसर (wide range) उत्पन्न हो सकता है। रेडियो आवृत्ति प्रेषित्र के स्पंदन द्वारा सभी नाभिकों को, उनकी रासायनिक सृतियों भले ही कुछ भी हों, आवृत्तियों के विस्तृत स्पेक्ट्रम को साथ-साथ उत्पन्न कर, उनके प्रभाव में लाया जाता है जिससे तथाकथित 'बहु चैनल' उत्तेजन (multichannel excitation) प्राप्त होता है। इसलिए सभी भिन्न-भिन्न रासायनिक सृतियों वाले नाभिकों को बहुत कम समय में (प्रचक्रण-जालक और प्रचक्रण-प्रचक्रण विश्रांति की तुलना में बहुत कम समय में)  $x-y$  समतल में साथ-साथ "टिप" (tip) करना संभव है। इस प्रकार प्राप्त चुम्बकन सदिश, ग्राही-कुण्डली (receiver coil) में एक साथ विद्युत्-धारा प्रेरित करेंगे जो प्रत्येक प्रकार के भिन्न नाभिकों से उनकी अभिलाक्षणिक आवृत्तियों पर समय-परिवर्ती संकेत उत्पन्न करेंगे। प्राप्त प्रेरित संकेत को मुक्त-प्रेरण क्षय (free induction decay, एफ.आइ.डी.) कहते हैं, जिसका ज्यावक्रीय (sinusoidal) रूप में धीरे-धीरे क्षय हो जाता है। यह क्षय की क्रिया रासायनिक सृति, प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन और प्रचक्रण-प्रचक्रण विश्रांति पर निर्भर करती है। इस काल-प्रांत संकेत का जब गणितीयतः फूरिये रूपांतरण (Fourier transformation) किया जाता है तो पूर्ण एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है जो अन्यथा परंपरागत विधि में आवृत्ति के संपूर्ण स्पेक्ट्रम में धीरे-धीरे सर्पण से प्राप्त किया जाता है। व्यवस्थात्मकतः इसे चित्र 10.21 में दिखाया गया है।



चित्र 10.21 : स्पंद एन. एम. आर. विधि का व्यवस्था निरूपण। अनुनाद के समीप प्रयुक्त तीव्र रेडियो आवृत्ति स्पंद से सभी नाभिक अनुनाद करने लगेंगे भले ही उनकी रासायनिक स्थितियाँ कुछ भी हों। इन सभी पुरस्सारी चुम्बकीय आघूर्णों से भुक्त प्रेरण क्षय (एफ. आई. डी.) संकेत प्राप्त होगा जो फूरिये-रूपांतरण के कारण पूर्ण स्पेक्ट्रम उत्पन्न करेगा जो अन्यथा स्पेक्ट्रम के मंद क्रमवीक्षण से भी प्राप्त किया जा सकता है।

इस संपूर्ण प्रक्रम को, जो बहु चैनल उत्तेजन और उसके बाद बहु चैनल संसूचन के अनुरूप है, कुछ ही सेकंडों में पूर्ण किया जा सकता है। इस प्रक्रम को कई हजार बार दोहरा कर स्पेक्ट्रमों को संबद्ध रूप से मिलाया जाता है ताकि माइक्रोमोलर सांद्रण पर भी  $^{13}\text{C}$  अथवा  $^1\text{H}$  से भी उत्तम सिग्नल-रव अनुपात (signal to noise ratio) प्राप्त हो। स्पंदित फूरिये रूपांतरण विधि में यह दिखाया जा सकता है कि नाभिकीय अनुनादों से प्राप्त संकेत, सह-संयुक्त (co-added) स्पेक्ट्रमों की संख्या के रैखिकतः समानुपाती जुड़ेंगे किन्तु रव (noise) यादृच्छिक प्रक्रम (random process) होने के कारण सह-संयुक्त स्पेक्ट्रमों की संख्या के वर्गमूल के अनुपात में जुड़ेंगे।

इस प्रकार यदि  $^{13}\text{C}$  स्पेक्ट्रम का 1:1 सिग्नल-रव अनुपात हो (अर्थात् संकेत को रव से पृथक नहीं किया जा सकता है (तो एक सौ स्पेक्ट्रमों के सह-संयोजन के बाद अर्थपूर्ण स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है जिसका सिग्नल-रव अनुपात 10 होता है। इसे चित्र 10.22 में दिखाया गया है।



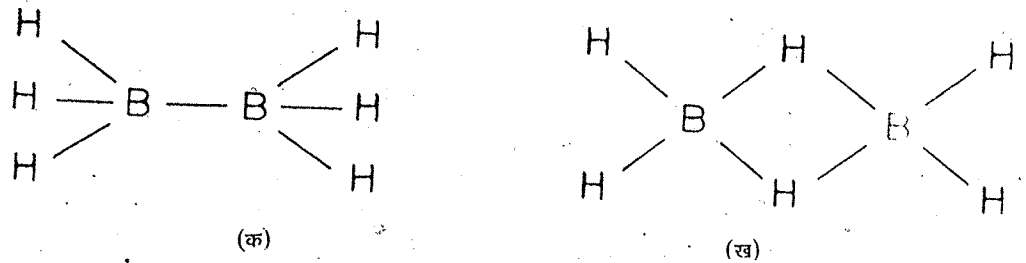
चित्र 10.22 : व्यवस्था-निरूपण जिसमें सिग्नल-रव अनुपात में आकस्मिक वृद्धि दिखाई गई है। यह अनुपात ऊपर के स्पेक्ट्रम में 1:1 था जो 100 स्पेक्ट्रमों के सह-संयोजन से बढ़कर नीचे के स्पेक्ट्रम में 10:1 हो गया है।

बाजार में उपलब्ध स्पंद-एफ.टी. स्पेक्ट्रममापियों के आविष्कार से आवर्त सारणी के लगभग सभी चुम्बकीय नाभिक अब एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम अध्ययन के लिए प्राप्य हैं, भले ही उनका चुम्बकीय आघूर्ण कुछ भी हो और वे प्रकृति में कितनी ही कम मात्रा में पाए जाएँ।

आइए, अब एन. एम. आर. अध्ययन के कुछ वैश्लेषिक अनुप्रयोगों का अध्ययन करें।

## 10.12 वैश्लेषिक अनुप्रयोगों के निरूपक उदाहरण

डाइबोरैन,  $B_2H_6$ , के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में प्रोटॉनों के दो अनुनाद-समूह प्राप्त होते हैं। डाइबोरैन के लिए दो संभावित संरचनाएँ चित्र 10.23 में दिखाई गई हैं।



चित्र 10.23: डाइबोरैन,  $B_2H_6$ , के लिए संभावित संरचनाएँ। एन. एम. आर. परिणामों से प्रमाणित होगा कि संरचना (ख) सही है।

C-N आबंध के घूर्णन की दर इस प्रकार दी जा सकती है:

$$k = \frac{1}{2\tau}$$

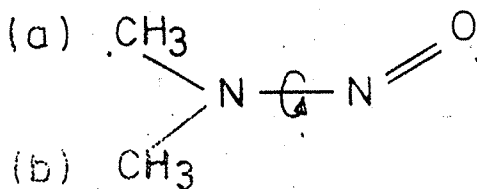
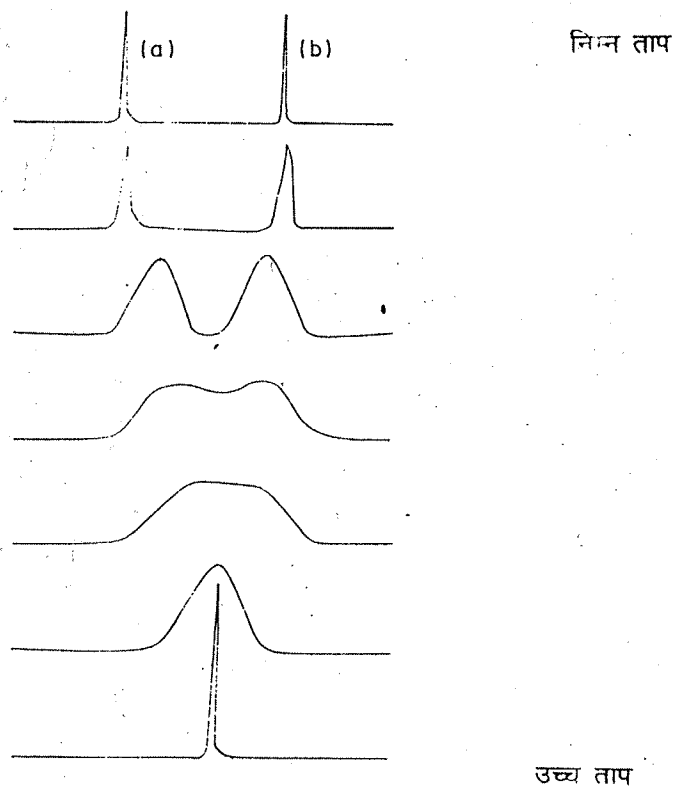
जहाँ  $\tau$  किसी विशेष विन्यास की माध्य आयु (mean lifetime) है और इसे किसी भी तापमान पर मापा जा सकता है। फिर आरेनियस समीकरण द्वारा घूर्णन की सक्रियण ऊर्जा (activation energy) की इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है:

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{RT}$$

जहाँ  $A$  अभिक्रिया का अभिलाक्षणिक स्थिरांक है।

संरचना (क) में दो तुल्य  $BH_3$  इकाईयों हैं और अनुमान है कि वे एकल संकेत प्रदर्शित करेंगे (क्योंकि इसमें सभी प्रोटॉन तुल्य हैं) जबकि संरचना (ख) में दो सेतुबद्ध (bridged) प्रोटॉन और चार अंतस्थ प्रोटॉन हैं और उससे दो भिन्न अनुनाद प्राप्त होने की अपेक्षा है जैसाकि चित्र से स्पष्ट है। इसलिए संरचना (ख) एन. एम. आर. द्वारा समर्थित है।

चित्र 10.24 में दिया गया  $N,N$ -डाइमेथिल नाइट्रोसोऐमीन का  $^1H$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम



चित्र 10.24:  $N,N$ -डाइमेथिल नाइट्रोसोऐमीन में ताप के फलन के रूप में  $N-N$  आबंध के धारों और अवरुद्ध आंतरिक घूर्णन उसके बाद मुक्त घूर्णन का प्रभाव। न्यून ताप पर दो मेथिल समूह, दो पृथक सिग्नलों के रूप में प्रकट होते हैं। जब घूर्णन आरंभ होता है, तो उनका धीरे-धीरे विनिमय हो जाता है जिससे दो रेखाएँ अधिक चौड़ी हो जाती हैं। जब स्थैतिक स्पेक्ट्रम में चुलि-अंतर की अपेक्षा विनिमय आवृत्ति अधिक हो जाती है तो उनमें भेद नहीं किया जा सकता है।

सामान्य ताप पर दो भिन्न मेथिल अनुनाद प्रदर्शित करता है और उच्च ताप पर केवल एक अनुनाद प्रदर्शित करता है, जो "सामान्य ताप पर प्राप्त स्पेक्ट्रम" के मध्य बिन्दु के संगत होता है। इसकी व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है: सामान्य ताप पर N-N बँड के चारों ओर केवल प्रतिबंधित घूर्णन (restricted rotation) होता है जिससे संख्या में 50% मेथिल समूह N=O आबंध की ट्रान्स स्थिति में होते हैं। इसलिए (a) और (b) मेथिल समूहों की रासायनिक सृतियाँ भिन्न होती हैं। जब उच्च ताप पर मुक्त घूर्णन (free rotation) आरंभ होता है, तो दो मेथिल समूहों का सिस और ट्रॉन्स विन्यासों के बीच तीव्र गति से अंतर्परिवर्तन होता है जिससे काल औसत (time average) रूप से वे समान होते हैं और न सिस होते हैं और न ट्रॉन्स। इस प्रकार तुल्यता और एकल संक्रमण प्राप्त होता है।

### 10.13 सारांश

इस इकाई में आपने सामान्य नाभिकों के चुम्बकीय प्रभाव के बारे में पढ़ा। उसके बाद एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिती के सिद्धांत की चर्चा की गई। फिर यंत्रीकरण का और विश्रान्ति परिघटना का उल्लेख किया गया। रासायनिक सृति और प्रचरण-प्रचरण अन्योन्यक्रियाओं का भी संक्षिप्त उल्लेख किया गया। हाइड्रोजन के अतिरिक्त अन्य नाभिकों के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम की संभावना पर विचार किया। वर्तमान समय में काल-प्रांत एन. एम. आर. के महत्व को देखते हुए उसका विशेष रूप से उल्लेख किया गया। अंत में, एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिती के उपयोग को स्पष्ट करते हुए कुछ उदाहरण दिए गए।

### 10.14 अंत में कुछ प्रश्न

1. यदि प्रोपार्जिल ब्रोमाइड,  $\text{HC} \equiv \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Br}$  का प्रचरण-प्रचरण युग्मन स्थिरांक 2.7 Hz हो, तो उनके एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम की गुणात्मक प्रगुक्ति कीजिए।
2. यदि ट्राइमेथिल फॉस्फीन,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$  में  $^{31}\text{P}$  और  $^1\text{H}$  के बीच युग्मन स्थिरांक 8 Hz हो, तो  $^{31}\text{P}$  और  $^1\text{H}$  के स्पेक्ट्रम की प्रकृति की प्रागुक्ति कीजिए।
3. यह मानते हुए कि युग्मन केवल संलग्न कार्बनों के प्रोटॉनों के बीच होता है, ब्यूटिल क्लोराइड के समावयवों से एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम की प्रागुक्ति कीजिए।

### 10.15 उत्तर

$$1. \beta_r = \frac{eh}{2m} = \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C})(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{2 \times 2\pi \times 1.672 \times 10^{-27} \text{ kg}} \\ = 5.050 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$$

2. रासायनिक सृति,  $\delta = 2$  पी. पी. एम. परिभाषा के अनुसार

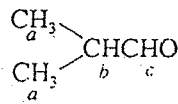
$$2 = \frac{\text{प्रतिदर्श} - \text{V. टि. एम. एस.}}{\text{स्पेक्ट्रममापी आवृत्ति}} \times 10^6$$

100 MHz पर

$$\Delta\nu = \frac{2 \times 100 \times 10^6}{10^6} = 200 \text{ Hz}$$

उसी प्रकार

$$200 \text{ MHz के लिए } \Delta\nu = 400 \text{ Hz}$$



3. आइसोप्रोपिल क्लोराइड का सूत्र  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$  है। इसमें दो मेथिल समूह समान हैं जबकि CH समूह भिन्न है। इस प्रकार अनुनादों के दो समूह हैं। दो मेथिल समूहों से प्राप्त अनुनाद, CH प्रोटॉन के साथ युग्मन द्वारा 1:1 तीव्रता का द्विक उत्पन्न करेगा। CH प्रोटॉन का अनुनाद सात रेखा पैटर्न (सप्तक) में विपाटित हो जाएगा जिनकी आपेक्षिक तीव्रताएँ 1:6:15:20:15:6:1 के अनुपात में होती है, (देखें चित्र 10.14)।
5.  $\delta 2.4$  पी. पी. एम. और  $\delta 1.2$  पी. पी. एम. पर प्राप्त संकेतों में एक चतुष्क और एक त्रिक होता है जो एथिल समूह से प्राप्त होते हैं।  $\delta 7$  पी. पी. एम. पर प्राप्त संकेत बेन्जीन वलय से संलग्न प्रोटॉनों के संगत होता है। आपेक्षिक तीव्रताओं से यदि एक एथिल समूह हो, तो एक  $\text{C}_6\text{H}_5$  समूह होना चाहिए। इसलिए यह अणु एथिलबेन्जीन हो सकता है। इसलिए अणु सूत्र  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{C}_8\text{H}_{10}$  है और यौगिक एथिलबेन्जीन है।

### अंत में कुछ प्रश्न

1. प्रोपार्जिल ब्रोमाइड में दो प्रकार के प्रोटॉन होते हैं।  $\equiv\text{CH}$  प्रोटॉन, ऐसीटिलीन के समान हैं और  $\delta 2.2$  पी. पी. एम. पर प्राप्त होंगे और  $-\text{CH}_2\text{Br}$  प्रोटॉन  $\delta 3.68$  पी. पी. एम. के आसपास प्राप्त होंगे।  $\text{CH}_2$  अनुनाद द्विक (1:1) के रूप में होगा और CH अनुनाद त्रिक (1:2:1) रूप में। द्विक और त्रिक के बीच का विपाटन 2.7 Hz है।
2. सभी तीन तुल्य मेथिल समूहों के कारण प्रोटॉन स्पेक्ट्रम में एकल रासायनिक सृति के संगत अनुनाद प्राप्त होगा जो P से युग्मन के कारण द्विक होगा और जिनके बीच अंतराल 8 Hz होगा और चिह्नकी तीव्रताएँ 1:1 होंगी।

$^{31}\text{P}$  स्पेक्ट्रम में उसकी रासायनिक सृति के संगत एकल अनुनाद प्राप्त होगा जो मेथिल समूहों के 9 तुल्य प्रोटॉनों से 10 रेखाओं में विपाटित हो जाएगा। उसका तीव्रता वितरण 1:9:36:84:126:84:36:9:1 होगा।

3. नॉर्मल ब्यूटिल क्लोराइड,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$  से चार अनुनाद प्राप्त होंगे। मेथिल समूह से (संलग्न  $-\text{CH}_2$  से) त्रिक प्राप्त होगा। अगला मेथिलीन चतुष्क का त्रिक ( $4 \times 3$ ) होगा। अगला मेथिलीन त्रिक का त्रिक ( $3 \times 3$ ) होगा और Cl के साथ संलग्न अंतिम मेथिलीन से त्रिक प्राप्त होगा।

आइसोब्यूटिल क्लोराइड से, दो तुल्य मेथिलों से एक अनुनाद प्राप्त होगा जो द्विक (CH के कारण) में विपाटित होगा। CH समूह से त्रिकों के सप्तक में विपाटित ( $7 \times 3$ ) अनुनाद प्राप्त होगा और अंतिम  $\text{CH}_2$  समूह से द्विक प्राप्त होगा।

तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$  में तीन तुल्य मेथिलों से एकल रेखा प्राप्त होगी और कोई भी प्रचक्रण-प्रचक्रण युग्मन नहीं होगा।

## इकाई की रूपरेखा

- 11.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 11.2 सिद्धांत
- 11.3 मूल यंत्रीकरण
- 11.4 इ. एस. आर. स्पेक्ट्रममापी
- 11.5 इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों का प्रस्तुतीकरण
- 11.6 कुछ सामान्य निकायों के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम  
हाइड्रोजन परमाणु का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम  
इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम — कुछ अन्य उदाहरण
- 11.7  $g$ -मान
- 11.8 इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमी अध्ययन के कुछ अनुप्रयोग
- 11.9 सारांश
- 11.10 अंत में कुछ प्रश्न
- 11.11 उत्तर

## 11.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में आपने नाभिकीय चुम्बकीय अनुनाद (एन. एम. आर.) स्पेक्ट्रमिकी का अध्ययन किया। आशा है, आपने उसमें वर्णित एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी तथा अन्य संकल्पनाओं को भलीभांति समझ लिया होगा। हमारा विश्वास है कि आप एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी से प्राप्त ज्ञान का उपयोग साधारण अणुओं की संरचनाओं को स्पष्ट करने के लिए कर सकते हैं।

कुछ परमाणुओं के नाभिकों की भांति, मुक्त अथवा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों में भी प्रचक्रण होता है और वे चुम्बकीय गुणधर्म प्रदर्शित करते हैं। इस प्रकार एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी के संगान ही अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों वाले निकायों का अध्ययन, इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण अनुनाद (इ. एस. आर.) स्पेक्ट्रमिकी द्वारा किया जा सकता है। इसलिए हम इकाई 10 की कुछ संकल्पनाओं का यहाँ पुनः उपयोग करेंगे।

इस इकाई में सबसे पहले आपका परिचय इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमिकी में निहित सिद्धांत से कराया जाएगा। उसके बाद आपको यंत्रीकरण की जानकारी दी जाएगी। उसके बाद आप पढ़ेंगे कि इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम कै... दिखाई देता है। फिर सामान्य उदाहरणों को देते हुए नाभिकीय अतिसूक्ष्म अन्योन्यक्रिया की चर्चा की जाएगी। अंत में हम आपका ध्यान इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम के अध्ययन के अनुप्रयोगों पर केन्द्रित करेंगे।

### उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप :

- इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमिकी में निहित सिद्धांत की चर्चा कर सकेंगे,
- इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम अध्ययन में विकिरण के अवशोषण के लिए शर्त बता सकेंगे,
- इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम अभिलेखन में प्रयुक्त यंत्रीकरण के प्रमुख लक्षण बता सकेंगे,
- साधारण मूलकों में नाभिकीय अतिसूक्ष्म निपाटन की व्याख्या कर सकेंगे,
- $g$ -मानों की सार्थकता बता सकेंगे, और



आपको याद होगा कि इलेक्ट्रॉन का कक्षक कोणीय संवेग और प्रचक्रण कोणीय संवेग, दोनों होते हैं। जबकि अणुओं में केवल प्रचक्रण कोणीय संवेग का योगदान होता है। अणु में प्रबल आंतरिक विद्युत्-क्षेत्र होते हैं जो आबंधों की दिशा में होते हैं। द्विपरमाणुक अणु में विद्युत्-क्षेत्र अंतरानाभिक्रीय अक्ष की दिशा में होता है। यह आंतरिक क्षेत्र इलेक्ट्रॉन के कक्षक कोणीय संवेग को नियत अभिविन्यासों में स्थिर रखता है। अतः वे बाह्य चुंबकीय क्षेत्र के साथ संरेखित नहीं हो सकते और उनका योगदान महत्वपूर्ण नहीं होता है। अतः कक्षक कोणीय संवेग का शमन (quenching) हो जाता है। अतः मुख्य योगदान प्रचक्रण कोणीय संवेग का होता है।

## 11.2 सिद्धांत

जिस प्रकार नाभिक में प्रचक्रण और चुंबकीय आवर्ण होते हैं, उसी प्रकार इलेक्ट्रॉन में भी प्रचक्रण और चुंबकीय आवर्ण होते हैं। जब इलेक्ट्रॉन को चुंबकीय क्षेत्र में रखा जाता है, तो नाभिक की भांति इसमें भी चुंबकीय द्विध्रुव लारमोर पुरस्सरण आवृत्ति के साथ अनुप्रयुक्त क्षेत्र के अक्ष के चारों ओर पुरस्सरण करता है। एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम क्री संकल्पनाओं के समान यहाँ भी भिन्न ऊर्जा वाली दो प्रचक्रण अवस्थाएँ होती हैं। जब उपयुक्त आवृत्ति का विद्युत्-चुंबकीय विकिरण प्रयुक्त किया जाता है, तो एक प्रचक्रण अवस्था से दूसरी प्रचक्रण अवस्था में संक्रमण हो जाता है।

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी की भांति ही, अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के समुच्चय के लिए भी दो स्तरों में इलेक्ट्रॉन समष्टि (population) का अनुपात बोल्ट्समान वितरण द्वारा प्राप्त होता है और

$$\frac{N_a}{N_b} = e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

द्वारा व्यक्त किया जाता है।

दो ऊर्जा स्तरों में समष्टियों का अनुपात परिकलित करने के लिए उपर्युक्त समीकरण में  $\Delta E$  के मान को प्रतिस्थापित किया जाता है और यहाँ भी निचले ऊर्जा स्तर की समष्टि किंचित अधिक होती है। इसी आधिक्य के कारण नेट उपरिमुखी संक्रमण होते हैं जिसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण चुंबकीय अनुनाद की परिघटना होती है।

अतः निम्न स्पीशीज़ इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम प्रदर्शित कर सकती हैं:

- (i) मुक्त मूलक जिनमें इलेक्ट्रॉनों की विषम संख्या होती है।
- (ii) विषम संख्या इलेक्ट्रॉनों वाले अणु जैसे NO, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> आदि।
- (iii) त्रिक अवस्था में O<sub>2</sub>।
- (iv) कुछ संक्रमण धातु संकुल, कार्ब-धात्विक यौगिक और उत्प्रेरक जिनके धातु आयनों में अधूरे 3d, 4d और 5d कक्षक होते हैं।
- (v) दुर्लभ मृदा और ऐक्टिनाइड जिनमें अधूरे 4f, 6d आदि कक्षक होते हैं।
- (vi) कुछ अशुद्धियाँ।

## 11.3 मूल समीकरण

खंड 1 की इकाई 1 से आप जानते हैं कि इलेक्ट्रॉन में प्रचक्रण होता है, जिसे प्रचक्रण क्वांटम संख्या,  $s$ , द्वारा दिखाया जा सकता है। प्रचक्रण क्वांटम संख्या का मान  $\frac{1}{2}$  होता है। आपको यह

भी याद होगा कि इलेक्ट्रॉन के प्रचरण कोणीय संवेग के परिमाण  $|s|$  को इस प्रकार निरूपित किया जा सकता है :

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

यदि उपर्युक्त समीकरण में  $s = \frac{1}{2}$  प्रतिस्थापित किया जाए तो, हम पाते हैं कि

$$|s| = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} \hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \times \frac{3}{2}} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

आप यह भी जानते हैं कि इलेक्ट्रॉन के प्रचरण कोणीय (s) के घटक,  $s_z$  चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में (z-दिशा में) हो सकते हैं, जो  $\hbar$  के अर्ध पूर्णांक गुणज होते हैं अर्थात्

$$s_z = m_s \hbar$$

जिसमें  $m_s$  के मान  $+\frac{1}{2}$  और  $-\frac{1}{2}$  हो सकते हैं।

इकाई 10 के भाग 10.2 से आप यह भी जानते हैं कि प्रचरणीय आवेश से चुम्बकीय आघूर्ण उत्पन्न होता है। इलेक्ट्रॉन के चुम्बकीय आघूर्ण,  $\mu_e$  का, उसके प्रचरण कोणीय संवेग, s के साथ संबंध निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$|\vec{\mu}_e| = \frac{-g_e e}{2m} |s|$$

उपर्युक्त समीकरण से s के मान का उपयोग करने पर,

$$\begin{aligned} |\vec{\mu}_e| &= \frac{-g_e e}{2m} \sqrt{s(s+1)} \hbar \\ &= \frac{-g_e e \hbar}{2m} \sqrt{s(s+1)} \\ &= -g_e \beta_e \sqrt{s(s+1)} \end{aligned}$$

जिसमें  $\beta_e$  बोर मैग्नेटॉन है, जो  $\frac{e\hbar}{2m}$  के बराबर होता है। इसमें e और m इलेक्ट्रॉन के क्रमशः आवेश और द्रव्यमान हैं।

$g_e$  विमाहीन स्थिरांक है, जिसे इलेक्ट्रॉन g-गुणक कहते हैं। मुक्त इलेक्ट्रॉन के लिए इसका मान 2.00232 होता है।

आपको याद होगा कि इकाई 10 में नाभिक के लिए भी इसी प्रकार के समीकरण, समीकरण 10.1 का उपयोग किया गया था। समीकरण 11.1 से चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में चुम्बकीय आघूर्ण का घटक  $\mu_z$ , चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में कोणीय संवेग के घटक ( $m_s$ ) के साथ निम्नलिखित समीकरण द्वारा संबंधित रहता है :

$$\mu_z = -g_e \beta_e m_s \quad \dots (11.2)$$

z-अक्ष की दिशा में प्रयुक्त  $B_z$  प्रबलता के अनुप्रयुक्त क्षेत्र के साथ चुम्बकीय आघूर्ण  $\mu_z$  की अन्योन्यक्रिया उनके गुणनफल द्वारा व्यक्त की जाती है।

$$\begin{aligned} \text{अन्योन्यक्रिया} &= E = \mu_z B_z \\ &= g_e \beta_e m_s B_z \end{aligned} \quad \dots (11.3)$$

(समीकरण 11.2 से)

स्मरणीय है कि  $m_s$  के मान  $+s, \dots, -s$  तक हो सकते हैं। एकल इलेक्ट्रॉन के लिए  $s = \frac{1}{2}$  और

$m_s = +\frac{1}{2}$  और  $-\frac{1}{2}$ ।  $m_s$  के दो मानों,  $+\frac{1}{2}$  और  $-\frac{1}{2}$  के तदनु रूप ऊर्जा के दो मान, समीकरण

11.3 द्वारा निम्न प्रकार प्राप्त किए जा सकते हैं।

इलेक्ट्रॉन के चुम्बकीय आघूर्ण  $|\mu_e|$  को इस प्रकार भी व्यक्त किया जा सकता है:

$$|\vec{\mu}_e| = \gamma S$$

ध्यान दीजिए कि ऋणात्मक चिह्न दर्शाता है कि चुम्बकीय आघूर्ण सदिश और कोणीय संवेग सदिश विपरीत दिशाओं में है।

बोर मैग्नेटॉन का मान प्राप्त करने के लिए विभिन्न स्थिरांकों के मानों को प्रतिस्थापित किया जाता है।

$$\begin{aligned} \beta_e &= \frac{e\hbar}{2m} \\ &= \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \cdot (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{2.2 \pi (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})} \\ &= \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{ C}) \cdot (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})}{4 \times 3.14 (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 9.274 \times 10^{-24} \text{ C J s kg}^{-1} \\ &= 9.274 \times 10^{-24} \text{ A s J kg}^{-1} \\ &= 9.274 \times 10^{-24} \text{ A s}^2 \text{ kg}^{-1} \\ &= 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \\ 1 \text{ T} &= 1 \text{ kg s}^{-2} \text{ A}^{-1} \end{aligned}$$

T टेसला को निरूपित करता है जो चुम्बकीय अभिवाह घनत्व (flux density) का S.I. मात्रक है।

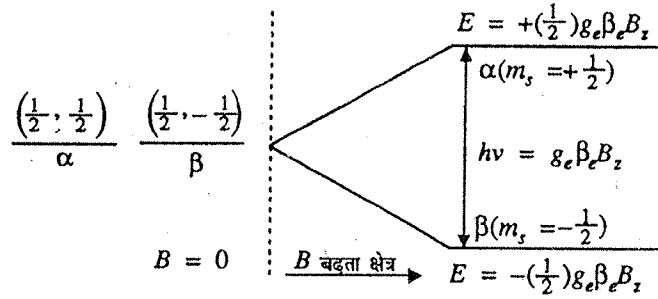
$$\mu_z = \gamma m_s \hbar$$

$$E = -\gamma m_s \hbar B$$

$$E = +\frac{1}{2} g_e \beta_e B_z \quad (m_s = +\frac{1}{2} \text{ के लिए}) \quad \dots (11.4)$$

$$\text{और} \quad E = +\frac{1}{2} g_e \beta_e B_z \quad (m_s = -\frac{1}{2} \text{ के लिए})$$

इस प्रकार चुम्बकीय क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण की दो ऊर्जा अवस्थाएँ होती हैं। इन ऊर्जा अवस्थाओं को चित्र 11.1 में दिखाया गया है।



चित्र 11.1 : चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में इलेक्ट्रॉन के दो ऊर्जा स्तर।

चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में दो अवस्थाओं ( $\alpha$  और  $\beta$ ) की समान ऊर्जा होती है जिन्हें अपभ्रंश कहा जाता है।

समीकरण 11.6 से हम कह सकते हैं कि

$$\begin{aligned} hv &= g_e \beta_e B_z \\ &= \frac{g_e e \hbar}{2m} B_z \\ &= \gamma \hbar B_z \end{aligned}$$

और

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\gamma \hbar B_z}{h} \\ &= \frac{\gamma h B_z}{h 2\pi} \\ &= \gamma B_z \end{aligned}$$

ध्यान दीजिए कि, इ. एस. आर. में समीकरण एन. एम. आर. के समीकरणों जैसे ही हैं।

स्पेक्ट्रममापी  
आवृत्ति ( $\nu/11z$ )

X - बैंड	$9.5 \times 10^9$
K - बैंड	$23 \times 10^9$
Q - बैंड	$35 \times 10^9$

$$1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ Hz}$$

इसलिए ऊपर दी गई आवृत्तियों को 9.5 GHz, 23 GHz, और 35 GHz भी लिखा जा सकता है।

चित्र 11.1 में आप देख सकते हैं कि निम्न ऊर्जा अवस्था  $m_s = -\frac{1}{2}$  के संगत होती है जो नाभिकों की स्थिति के विपरीत है, जिसका अध्ययन आपने इकाई 10 में किया था। इस निम्न ऊर्जा स्तर को  $\beta$  द्वारा निरूपित किया जाता है, जिसे इसकी क्वांटम संख्याओं ( $s, m_s$ ) द्वारा  $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$  के रूप में निर्दिष्ट किया जाता है। इस अवस्था में चुम्बकीय आघूर्ण, अनुप्रयुक्त क्षेत्र के समांतर होता है। उसी प्रकार, उच्च ऊर्जा अवस्था को  $\alpha$  द्वारा व्यक्त किया जाता है, जिसे क्वांटम संख्याओं  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। इस अवस्था में चुम्बकीय आघूर्ण अनुप्रयुक्त क्षेत्र के प्रतिसमांतर होता है।

चित्र 11.1 और समीकरण 11.4 से यह भी स्पष्ट है कि दो अवस्थाओं के बीच ऊर्जा-अंतर इस प्रकार होता है :

$$\Delta E = g_e \beta_e B_z \quad \dots (11.5)$$

अनुप्रयुक्त क्षेत्र  $B_z$  पर लंब विद्युत्-चुम्बकीय विकिरण (दोलायमान क्षेत्र) के अनुप्रयोग से निम्न ऊर्जा अवस्था से उच्च ऊर्जा अवस्था में संक्रमण होते हैं बशर्ते निम्नलिखित अनुनाद शर्त की संतुष्टि होती हो :

$$hv = \Delta E = g_e \beta_e B_z \quad \dots (11.6)$$

जिसमें  $\nu$  प्रयुक्त विकिरण की आवृत्ति है।

समीकरण 11.6 से प्रदर्शित होता है कि दो स्तरों के बीच का ऊर्जा-मूथककरण और इसलिए अवशोषित विकिरण की आवृत्ति  $\nu$ , प्रयुक्त क्षेत्र  $B_z$  के समानुपाती होती है। इसलिए आप कह सकते हैं कि किसी भी आवृत्ति के विकिरण का उपयोग कर इ. एस. आर स्पेक्ट्रमों का अध्ययन किया जा सकता है बशर्ते उपयुक्त अनुप्रयुक्त क्षेत्र का उपयोग किया जाए। बहुधा 0.34 T और 1.25 T के क्षेत्रों का उपयोग किया जाता है। मुक्त इलेक्ट्रॉन के लिए संगत आवृत्तियाँ  $9.5 \times 10^9 \text{ Hz}$  और  $35 \times 10^9 \text{ Hz}$  होती हैं।

9.5 GHz आवृत्ति, सूक्ष्म तरंग क्षेत्र के X बैंड में स्थित रहती है जबकि 35 GHz आवृत्ति सूक्ष्म तरंग क्षेत्र के Q बैंड में स्थित रहती है। इ. एस. आर. स्पेक्ट्रममापी का विस्तृत विवरण आगामी भाग में दिया गया है।

उपर्युक्त चर्चा के बारे में अपनी जानकारी का पता लगाने के लिए निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

### बोध प्रश्न 2

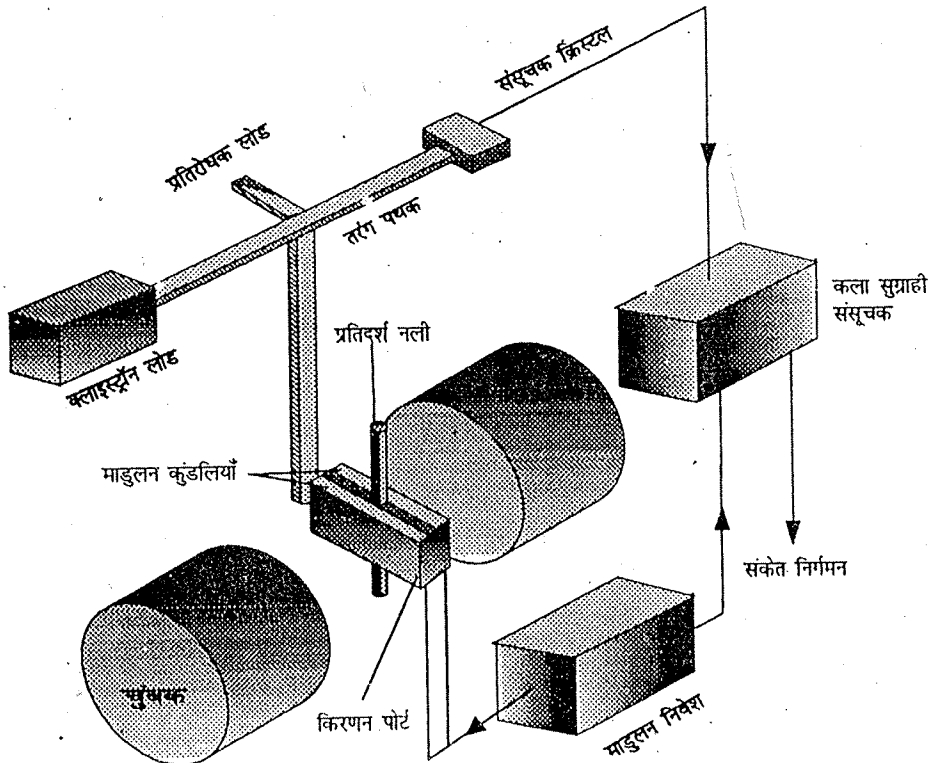
ZnO का एक प्रतिदर्श 9.45 GHz आवृत्ति पर तीव्र इ. एस. आर. रेखा प्रदर्शित करता है। इस रेखा का  $g$  मान परिकलित कीजिए।

## 11.4 इ. एस. आर. स्पेक्ट्रममापी

इ. एस. आर. स्पेक्ट्रममापी का व्यवस्था निरूपण चित्र 11.2 में दिखाया गया है। आप देख सकते हैं कि इ. एस. आर. स्पेक्ट्रममापी सैद्धांतिक रूप से एन. एम. आर. स्पेक्ट्रममापी के समान ही है। चित्र 11.2 से आप देख सकते हैं कि सूक्ष्म-तरंग विकिरण का स्रोत क्लाइस्ट्रॉन (klystron) है। स्रोत से प्राप्त विकिरण को तरंग पथक से होते हुए प्रतिदर्श में भेजा जाता है, जिसे चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाता है। जब प्रचरण स्तरों के बीच संक्रमण होते हैं, तो सूक्ष्म तरंग विकिरण से

इ. एस. आर. स्पेक्ट्रममापी एन. एम. आर. स्पेक्ट्रममापी के जैसा है। चूंकि इलेक्ट्रॉन का बोर मैग्नेटॉन ( $\beta_e$ ) नाभिक की तुलना में 1836 गुना अधिक होता है, अतः इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम के लिए आवृत्ति सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में होती है। जबकि एन. एम. आर. में आवृत्ति रेडियो आवृत्ति क्षेत्र में होती है। इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम (एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम के विपरीत) अवशोषण वक्रों में न दिखाकर व्युत्पन्न वक्रों में दिखाया जाता है।

इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम को गैसों, विलयनों, चूर्णों, एकल क्रिस्टलों और हिमशीतित विलयनों के लिए रिकॉर्ड किया जा सकता है।

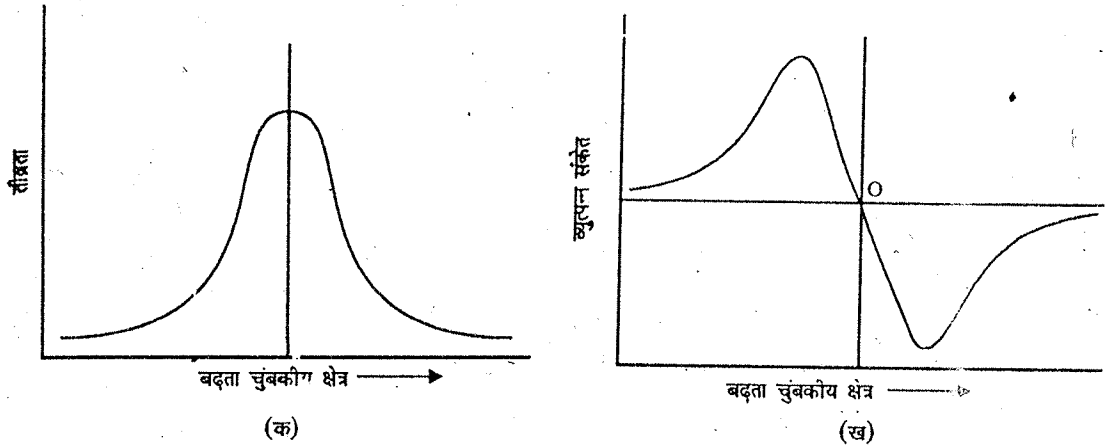


चित्र 11.2: इलेक्ट्रॉन प्रचरण अनुनाद स्पेक्ट्रममापी।

प्राप्त ऊर्जा का अवशोषण हो जाता है। उसके बाद अवशोषित विकिरण का कला सुग्राही (phase-sensitive) संयुक्त द्वारा संयुक्त किया जाता है और स्पेक्ट्रम को व्युत्पन्न स्पेक्ट्रम के रूप में रिकॉर्ड कर लिया जाता है। आगामी भाग में हम पढ़ेंगे कि व्युत्पन्न स्पेक्ट्रम का क्या अर्थ होता है ?

## 11.5 इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों का प्रस्तुतीकरण

इ. एस. आर. स्पेक्ट्रममापी नियत सूक्ष्म तरंग आवृत्ति पर कार्य करता है और इसमें चुम्बकीय क्षेत्र का प्रसर्पण किया जाता है। इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों को अवशोषण वक्र के रूप में प्रस्तुत नहीं किया जाता है, जबकि ऐसा एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम के लिए किया गया था। इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम को व्युत्पन्न वक्रों के रूप में प्रस्तुत किया जाता है जैसाकि पहले बताया जा चुका है। अवशोषण वक्र के पहले व्युत्पन्न (अर्थात् प्रवणता) को चुम्बकीय क्षेत्र की प्रबलता के साथ आलेखित किया जाता है। स्पेक्ट्रमों को प्रस्तुत करने की यह तुलना चित्र 11.3 में दिखाई गई है। चित्र 11.3 (क) में अवशोषण वक्र दिखाया गया है जबकि चित्र 11.3 (ख) में व्युत्पन्न वक्र दिखाया गया है।



चित्र 11.3: (क) अवशोषण वक्र और (ख) व्युत्पन्न वक्र।

इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम के मामले में अवशोषण संकेत चौड़ा होता है और अधिकतम अवशोषण बिन्दु को ज्ञात करना कठिन होता है। व्युत्पन्नों के रूप में स्पेक्ट्रमों को रिकॉर्ड करना उपयोगी होता है क्योंकि उससे अधिकतम अवशोषण बिन्दु की पहचान करने में सुविधा होती है। इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में अधिकतम अवशोषण बिन्दु दो रेखाओं के प्रतिच्छेद बिन्दु के रूप में प्राप्त होता है। इस बिन्दु को चित्र 11.3 (ख) में O बिन्दु के रूप में दिखाया गया है। अब हम कुछ सामान्य निकायों के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों की चर्चा करेंगे।

## 11.6 कुछ सामान्य निकायों के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम

यदि अनुप्रयुक्त चुम्बकीय क्षेत्र  $B_2$  अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पर काम करने वाला केवल मात्र चुम्बकीय क्षेत्र हो, तो इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम एकल रेखा प्रदर्शित करेगा जिसकी आवृत्ति  $g$  मान के रूप में विनिर्दिष्ट होगी (जैसा कि समीकरण 11.6 में दिया गया है)।

$SO_3^-$  ऋणायन का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम इसका उदाहरण है, जिसमें कोई भी चुम्बकीय नाभिक उपस्थित नहीं होता है और प्रेक्षित स्पेक्ट्रम में एकल रेखा प्राप्त होती है।

इकाई 10 में आपने पढ़ा था कि नाभिकीय प्रचरणों के बीच युग्मन (प्रचरण-प्रचरण युग्मन) से नाभिकीय चुम्बकीय ऊर्जा स्तरों में विपाटन हो जाता है, जिससे एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमों में संकेतों को विपाटन हो जाता है।

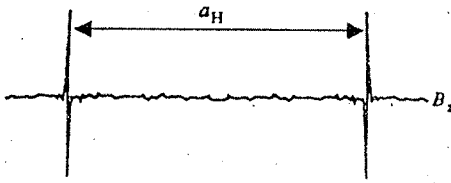
उसी प्रकार जब निकाय में चुम्बकीय नाभिक विद्यमान रहते हैं, तो इलेक्ट्रॉन के प्रचरण की नाभिकीय प्रचरण के चुम्बकीय आघूर्ण के साथ अन्योन्यक्रिया होती है। इसके कारण स्पेक्ट्रम रेखा का अनेक रेखाओं में विपाटन हो जाता है, जिसे नाभिकीय अतिसूक्ष्म अन्योन्यक्रिया (nuclear hyperfine interaction) कहते हैं।

आइए, अतिसूक्ष्म अन्योन्यक्रिया को समझने के लिए हाइड्रोजन परमाणु के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम का अध्ययन करें।

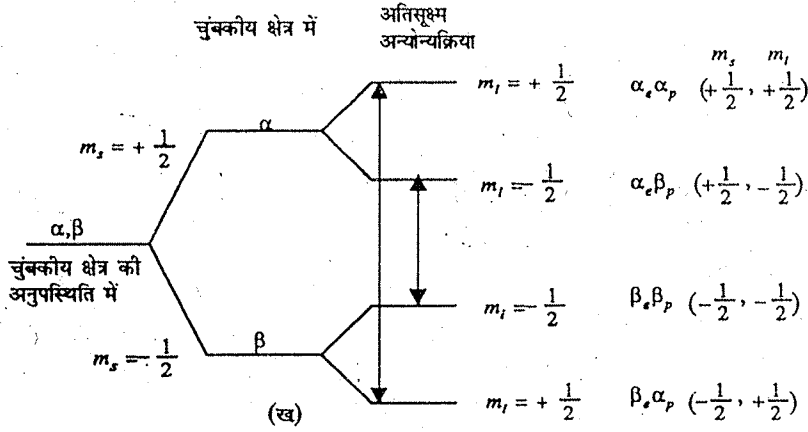
### 11.6.1 हाइड्रोजन परमाणु का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम

हाइड्रोजन परमाणु का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम दो समान रूप से तीव्र रेखाओं को प्रदर्शित करता है जिनके बीच की दूरी 506.8 G होती है। इसे चित्र 11.4 (क) में दिखाया गया है।

$$1T = 10^4 G$$



(क)



(ख)

चित्र 11.4 : (क) हाइड्रोजन परमाणु का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम।

(ख) नाभिकीय अतिसूक्ष्म अन्योन्यक्रिया के परिणामस्वरूप प्राप्त ऊर्जा स्तर।

नाभिकीय अतिसूक्ष्म अन्योन्यक्रिया के कारण हुए विपाटन के फलस्वरूप प्राप्त हुई इन दो रेखाओं की उत्पत्ति की व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है। चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में, अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की दो प्रचरण अवस्थाओं के संगत दो ऊर्जा स्तर होते हैं। इन प्रचरण अवस्थाओं को  $m_s = +\frac{1}{2}$  और  $m_s = -\frac{1}{2}$  से व्यक्त किया जाता है। यदि एक नाभिक के साथ (जैसे - हाइड्रोजन के उदाहरण में), जिसमें  $m_l = +\frac{1}{2}$  और  $-\frac{1}{2}$  होता है, इन स्तरों की अन्योन्यक्रिया पर विचार करें तो चार ऊर्जा स्तर प्राप्त होते हैं, जैसाकि चित्र 11.4 (ख) में दिखाया गया है। संक्रमणों के वरण नियम  $\Delta m_s = \pm 1$  और  $\Delta m_l = 0$  हैं। इन वरण नियमों द्वारा अनुमत संक्रमण भी चित्र 11.4 (ख) में दिखाए गए हैं। दो अनुमत संक्रमणों की ऊर्जाएँ निम्नलिखित व्यंजकों द्वारा प्राप्त होती हैं:

$$\begin{aligned} \Delta E &= h\nu = g_e \beta_e B_z \pm m_l a \\ &= g_e \beta_e B_z \pm \frac{1}{2} a \end{aligned} \quad \dots (11.7)$$

जिसमें  $a$  अतिसूक्ष्म विपाटन स्थिरांक है।  $a$  का मान हाइड्रोजन परमाणु के लिए 1420.4 MHz होता है।

आइए, अब कुछ अधिक जटिल निकायों पर विचार करें।

### 11.6.2 इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम-कुछ अन्य उदाहरण

आइए, अब इयूटीरियम का अध्ययन करें। इसके लिए नाभिकीय प्रचरण क्वांटम संख्या  $I=1$  है। इसलिए कोणीय संवेग सदिश के घटक,  $m_l$  के तीन मान होते हैं, जैसा कि नीचे दिया गया है:

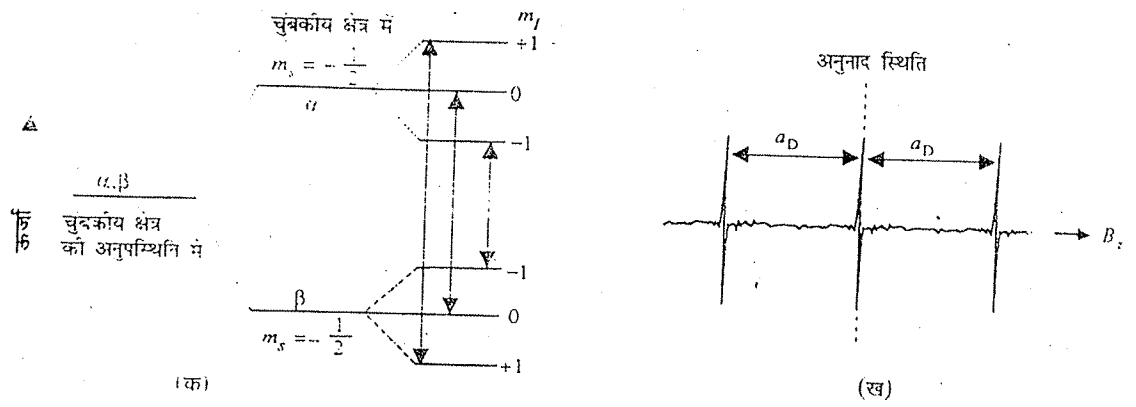
$$\begin{aligned} m_l &= I, (I-1), \dots, 0, \dots, (I-1), -I \\ &= +1, 0, -1 \end{aligned} \quad \dots (11.8)$$

हाइड्रोजन परमाणु की भांति ही इलेक्ट्रॉन के  $m_s$  के दोनों मानों ( $\pm \frac{1}{2}$ ) के साथ नाभिकीय प्रचरण की अन्योन्यक्रिया से छः ऊर्जा स्तर प्राप्त होते हैं जैसाकि चित्र 11.5 (क) में दिखाया गया है।

उल्लेखनीय है कि प्रचरण क्वांटम संख्या (इलेक्ट्रॉन के लिए  $m_s$  और नाभिक के लिए  $m_l$ ) के घनात्मक मानों ( $+\frac{1}{2}$ ) को  $\alpha$  द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है और ऋणात्मक मानों ( $-\frac{1}{2}$ ) को  $\beta$  द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। इस प्रकार अतिसूक्ष्म विपाटन के बाद प्राप्त ऊर्जा स्तरों को या तो उनके  $(m_s, m_l)$  मानों को विनिर्दिष्ट करके अथवा  $\alpha, \beta$  संकेत पद्धति द्वारा निरूपित किया जाता है।  $\alpha_e \beta_e$  और  $\alpha_p \beta_p$  में पादाक्षर  $e$  और  $p$  क्रमशः इलेक्ट्रॉन और प्रोटॉन को व्यक्त करते हैं। किसी इलेक्ट्रॉन अथवा प्रोटॉन के प्रचरण को निरूपित करने और इस प्रकार विभिन्न ऊर्जा स्तरों को विनिर्दिष्ट करने की तीसरी विधि  $\uparrow$  अथवा  $\downarrow$  के रूप में तीनों का उपयोग है। इस संकेत पद्धति का उपयोग इकाई 10 के चित्र 10.10 में किया गया था।

ध्यान देने की बात है कि हाइड्रोजन परमाणु, चुम्बकीय क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन और एकल प्रोटॉन के बीच अन्योन्यक्रिया की निरूपित करता है।

कोई प्रोटॉन दूसरे प्रोटॉन के इतने समीप नहीं आ सकता है जितना इलेक्ट्रॉन प्रोटॉन के समीप आ सकता है। इसलिए इलेक्ट्रॉन-प्रोटॉन युग्मन बहुत प्रबल होता है और एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमी रेखाओं की तुलना में इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमी रेखाओं का विपाटन बहुत अधिक होता है। इसलिए प्रोटॉन एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमों में युग्मन स्थिरांक 10 Hz के परास में होता है जबकि इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों में अतिसूक्ष्म विपाटन स्थिरांक 10 MHz के परास में होता है।



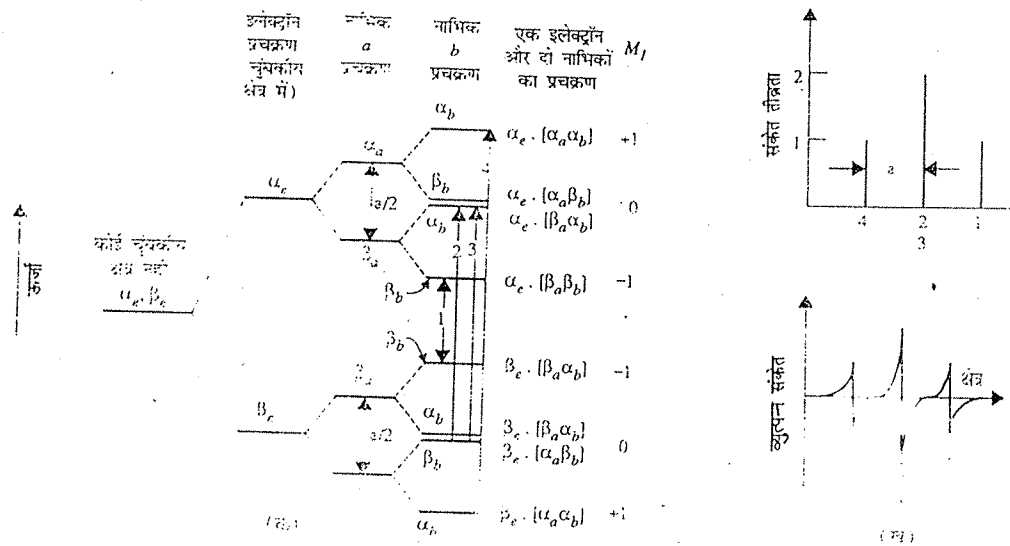
चित्र 11.5: (क) नाभिकीय-इलेक्ट्रॉन अन्योन्यक्रिया से उत्पन्न इयूटीरियम के ऊर्जा स्तर। (ख) इयूटीरियम का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम।

वरण नियम लागू करने पर प्राप्त तीन अनुमत संक्रमण चित्र 11.5 (क) में दिखाए गए हैं। इससे संकेत का तीन घटकों में विपाटन हो जाता है जैसा चित्र 11.5 (ख) में दिखाया गया है। सामान्य तौर पर हम कह सकते हैं कि यदि कोई इलेक्ट्रॉन, प्रचक्रण  $I$  वाले नाभिक के साथ अन्योन्यक्रिया करे, तो इ. एस. आर. संकेत  $(2I + 1)$  घटकों में विपाटित हो जाता है।

अब हम कुछ ऐसी स्पीशीज़ के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों का अध्ययन करेंगे, जिनमें एक से अधिक चुंबकीय नाभिक हों।

आइए सबसे पहले एक इलेक्ट्रॉन और दो प्रोटॉनों वाले निकाय पर विचार करें।

दो प्रोटॉन और एक इलेक्ट्रॉन से समान रूप से अन्योन्यक्रिया कर छः ऊर्जा स्तर उत्पन्न करते हैं।  $\Delta m_s = \pm 1$  और  $\Delta m_l = 0$  वरण नियमों के प्रयोग द्वारा हमें ज्ञात होता है कि तीन संक्रमण संभव हैं जिन्हें चित्र 11.6 में दिखाया गया है। इन तीन संक्रमणों से इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में तीन संकेत प्राप्त होते हैं।



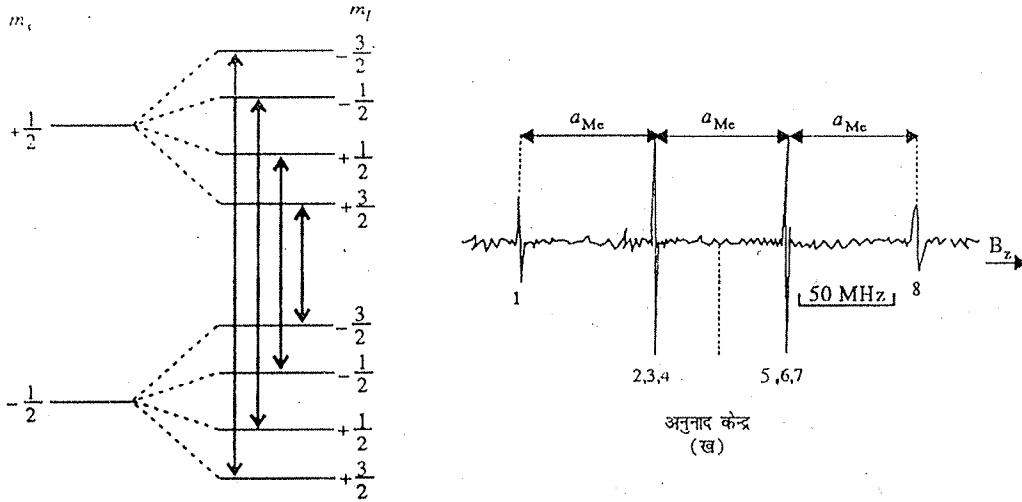
चित्र 11.6: (क) एक इलेक्ट्रॉन और दो प्रोटॉनों के बीच अन्योन्यक्रिया से प्राप्त ऊर्जा स्तर। (ख) एक इलेक्ट्रॉन और दो प्रोटॉनों वाले निकाय का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम।

आइए, अब एक और उदाहरण मेथिल मूलक,  $\cdot\text{CH}_3$ , के बारे में जानें। उसमें तीन तुल्य हाइड्रोजन परमाणु होते हैं। इस प्रकार उसमें नेट  $I = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$  है। इसलिए अनुप्रयुक्त

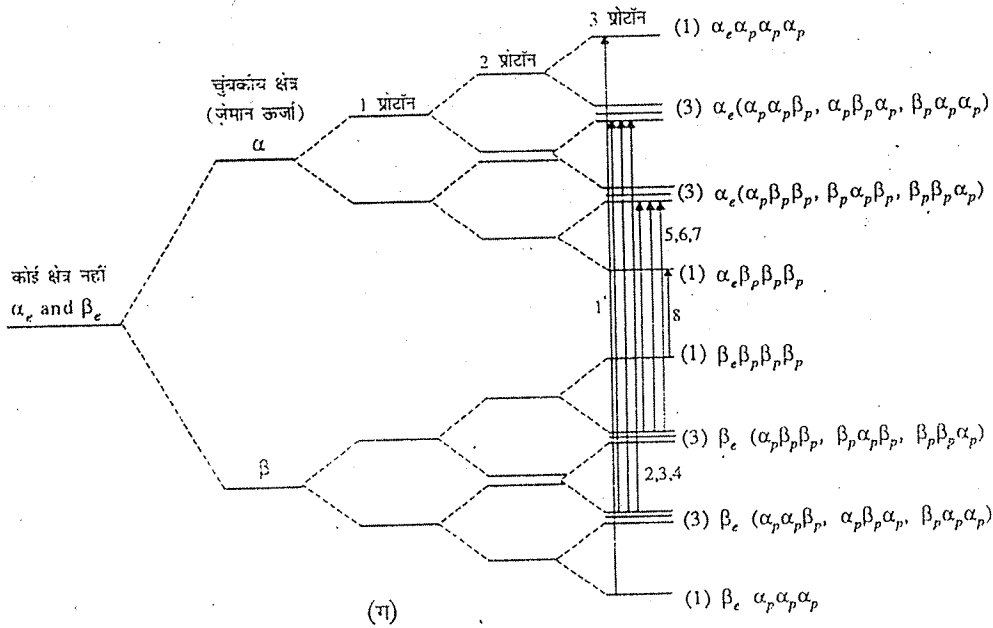
चुम्बकीय क्षेत्र की दिशा में  $m_l = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ । इनमें से प्रत्येक  $m_l$  मान की

$m_s = +\frac{1}{2}$  और  $-\frac{1}{2}$  के साथ अन्योन्यक्रिया से आठ ऊर्जा स्तर प्राप्त होंगे, जैसाकि

चित्र 11.7 (क) में दिखाया गया है।



(क)



(ग)

क्योंकि इलेक्ट्रॉन और प्रोटॉन दोनों की प्रचरण क्वांटम संख्या 1/2 है, अतः इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों में अतिसूक्ष्म विपाटन के कारण प्राप्त पैटर्न, एन. आर. एम. स्पेक्ट्रमों के प्रचरण-प्रचरण विपाटन के समान होता है।

चित्र 11.7: (क) मेथिल मूलक में ऊर्जा स्तर और अनुमत संक्रमण।

(ख) मेथिल मूलक का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम। इसमें दी गई संख्याएँ भाग (ग) में दिए संक्रमणों को निरूपित करती हैं।

(ग) तीन तुल्य प्रोटॉनों के कारण प्राप्त समान विपाटन।

वरण नियमों का अनुप्रयोग बतलाता है कि चार संक्रमण अनुमत हैं। इन संक्रमणों को चित्र 11.7 (क) में दिखाया गया है। इन चार संक्रमणों के फलस्वरूप प्राप्त मेथिल मूलक का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम चित्र 11.7 (ख) में दिखाया गया है। आप देखेंगे कि संकेतों की तीव्रताएँ समान नहीं हैं और उनका तीव्रता अनुपात 1:3:3:1 है। यदि प्रत्येक तुल्य नाभिक द्वारा किए गए विपाटन को क्रमशः जोड़ा जाए तो विपाटन और तीव्रता के इस पैटर्न को आसानी से समझा जा सकता है। उल्लेखनीय है कि इस उदाहरण में अतिसूक्ष्म विपाटन समान है (अर्थात् अति सूक्ष्म विपाटन स्थिरांक का एक ही मान है)। अतः विपाटित रेखाओं के बीच की दूरी बराबर है। ऐसे उदाहरणों में जबकि तुल्य प्रोटॉन शामिल रहते हैं, विपाटन के बाद प्राप्त रेखाओं की संख्या और उनकी आपेक्षिक तीव्रता निर्धारित करने के लिए पास्कल त्रिभुज का उपयोग किया जा सकता है। इसे नीचे दिखाया गया है।



1 प्रचक्रण क्वांटम संख्या वाले  $n$   
नाभिकों से अन्योन्यक्रिया द्वारा,  
इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमी रेखा का  
 $2n+1$  घटकों में विपाटन हो  
जाता है।

प्रोटॉन के लिए  $I = \frac{1}{2}$ , अतः

$$2n+1 = 2n \times \frac{1}{2} + 1$$

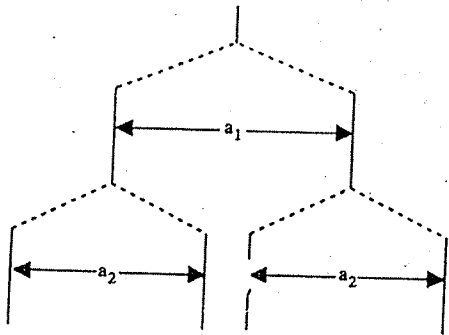
$$= n+1$$

अतः  $n$  तुल्य प्रोटॉनों से इ. एस.  
आर. संकेत  $n+1$  घटकों में  
विपाटित हो जाएगा।

0	1	1
1	1 1	2
2	1 2 1	3
3	1 3 3 1	4
4	1 4 6 4 1	5
5	1 5 10 10 5 1	6
6	1 6 15 20 15 6 1	7
7	1 7 21 35 35 21 7 1	8
8	1 8 28 56 70 56 28 8 1	9

पास्कल त्रिभुज

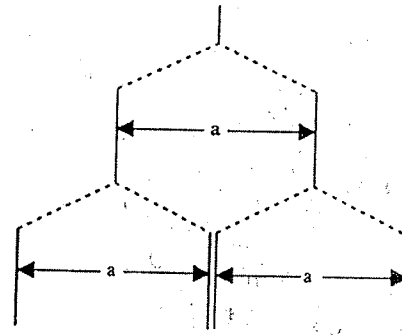
आइए, अतुल्य प्रोटॉनों का किंचित भिन्न उदाहरण लें। एक सरल निकाय पर विचार करें, जिसमें किसी इलेक्ट्रॉन के साथ दो अतुल्य प्रोटॉन अन्योन्यक्रिया करते हैं। पहले प्रथम प्रोटॉन द्वारा मूल रेखा, द्विक में विपाटित हो जाएगी। माना प्रथम प्रोटॉन के साथ अन्योन्यक्रिया के कारण प्राप्त विपाटन स्थिरांक  $a_1$  है। इसे चित्र 1.8 (क) में दिखाया गया है। उसके बाद दूसरा प्रोटॉन, द्विक की प्रत्येक रेखा को दो रेखाओं में विपाटित कर देता है और इस बार विपाटन स्थिरांक को  $a_2$  द्वारा व्यक्त किया जाता है। क्योंकि  $a_1$  और  $a_2$  भिन्न हैं, अतः चार रेखाएँ प्राप्त होती हैं। आप इस विपाटन पैटर्न की दो तुल्य प्रोटॉनों के साथ प्राप्त विपाटन पैटर्न से तुलना कर सकते हैं जैसाकि पास्कल त्रिभुज द्वारा प्रागुक्त की गई है। इसे चित्र 1.7 (ख) में दिखाया गया है।



(क)

पहले प्रोटॉन  
द्वारा विपाटन

दूसरे प्रोटॉन  
द्वारा विपाटन



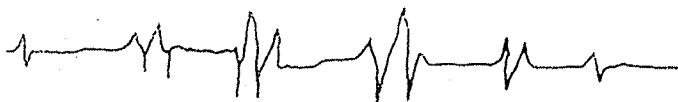
पहले प्रोटॉन  
द्वारा विपाटन

दूसरे प्रोटॉन  
द्वारा विपाटन

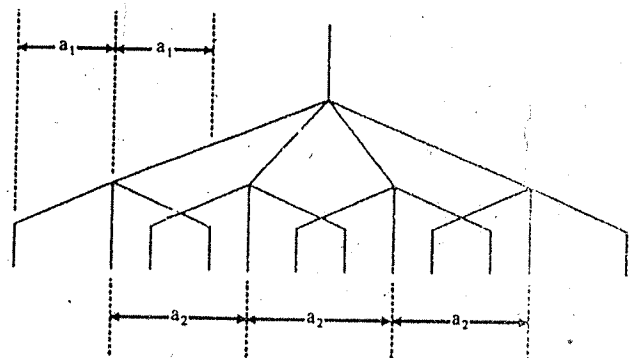
(ख)

चित्र 11.8: (क) दो अतुल्य प्रोटॉनों द्वारा विपाटन।  
(ख) दो तुल्य प्रोटॉनों द्वारा विपाटन।

अब हम एथिल मूलक  $C_2H_5$  का उदाहरण लेंगे जिसमें प्रोटॉनों के दो सेट हैं, जिनके विपाटन-स्थिरांक भिन्न होते हैं। एथिल मूलक को  $\cdot CH_2CH_3$  के रूप में लिख सकते हैं। एथिल मूलक का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम चित्र 11.9 (क) में दिखाया गया है।



(क)

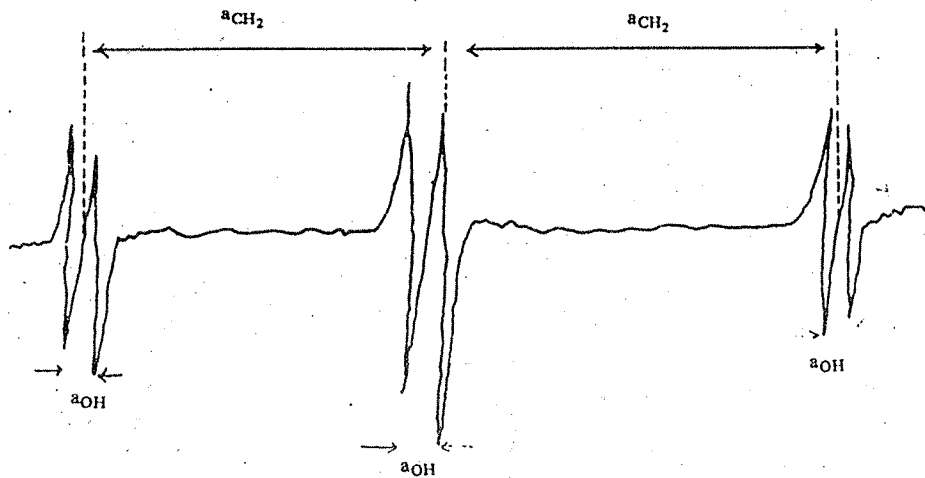


(ख)

चित्र 11.9: (क) एथिल मूलक का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम। (ख) इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम का विपाटन पैटर्न।

यदि पहले हम दो  $\text{CH}_2$  प्रोटॉनों के कारण प्राप्त संकेत के विपाटन पर विचार करें, तो स्पेक्ट्रम में प्रेक्षित रेखाओं के पैटर्न की व्याख्या की जा सकती है। इससे एक त्रिक प्राप्त होगा जिसकी तीव्रता 1:2:1 के अनुपात में होगी। माना इसका विपाटन स्थिरांक  $a_1$ , के रूप में व्यक्त किया जाता है जैसाकि चित्र 11.9 (ख) में दिखाया गया है। उसके बाद मेथिल प्रोटॉनों द्वारा प्रत्येक घटक का चार घटकों में विपाटन हो जाता है, जिनकी तीव्रताएँ 1:2:2:1 के अनुपात में होती हैं। विपाटन स्थिरांक को  $a_2$  द्वारा व्यक्त किया जाता है।

उसी प्रकार  $-\text{CH}_2\text{OH}$  मूलक के मामले में इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम का संकेत पहले  $\text{CH}_2$  समूह के दो प्रोटॉनों के कारण त्रिक में विपाटित हो जाता है जिनकी तीव्रताओं का अनुपात 1:2:1 होता है। उसके बाद इस त्रिक का प्रत्येक घटक  $-\text{OH}$  समूह के H के साथ युग्मन द्वारा द्विक में विपाटित हो जाता है। इस प्रकार स्पेक्ट्रम नीचे चित्र 11.10 की भांति दिखाई देता है।



चित्र 11.10:  $-\text{CH}_2\text{OH}$  का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम।

इस प्रकार सामान्य रूप से हम कह सकते हैं कि जब विपाटन  $I_i$  प्रचरण के  $n$  तुल्य नाभिकों के एक सेट और  $I_j$  प्रचरण के  $m$  तुल्य नाभिकों के एक सेट, दोनों सेटों के कारण होता है, तो रेखाओं की संख्या  $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$  व्यंजक द्वारा प्राप्त होती है।

उपर्युक्त चर्चा को समझने के बाद आप निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न

$\text{C}_2\text{H}_6$  के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में घटकों की संख्या और उनकी तीव्रताओं को प्रगुक्ति कीजिए।

.....

.....

.....

.....

## 11.7 $g$ मान

आप समीकरण 11.1 से मुक्त इलेक्ट्रॉन के  $g$  मान के बारे में जानते हैं जबकि उसे  $g_e$  से निरूपित किया गया था। आपने यह भी देखा है कि समीकरण 11.5 के अनुसार  $g_e$  का संबंध ऊर्जा-अंतर  $\Delta E$  से होता है। इस प्रकार  $\Delta E$  में परिवर्तन का बदलते  $g_e$  मानों के रूप में उल्लेख किया जा सकता है। यह एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी से भिन्न है, जहाँ अलग-अलग अनुनाद ऊर्जाओं का उल्लेख करने के लिए  $g_N$  को स्थिर रखकर परिरक्षण स्थिरांक ( $\sigma$ ) का प्रयोग किया गया था। एन. एम. आर. के लिए हमने देखा कि

$$B_{\text{प्रभावी}} = B_2 (1 - \sigma) \text{ और } \Delta E_{\text{एन.एम.आर.}} = g_N \beta_N B_{\text{प्रभावी}} \Delta m_I \\ = g_N \beta_N (1 - \sigma) B_2 \Delta m_I$$

उसी प्रकार,

$$\Delta E_{\text{इ.एस.आर.}} = g_e \beta_e B_{\text{प्रभावी}} \Delta m_s = g_e \beta_e (1 - \sigma) B_2 \Delta m_s \quad \dots (11.9)$$

यदि समीकरण 11.9 में  $g_e$  और  $(1 - \sigma)$  को संयुक्त करें और उसे  $g$  के रूप में लिखें [अर्थात्  $g = g_e (1 - \sigma)$ ] तो समीकरण 11.9 को इस प्रकार लिख सकते हैं :

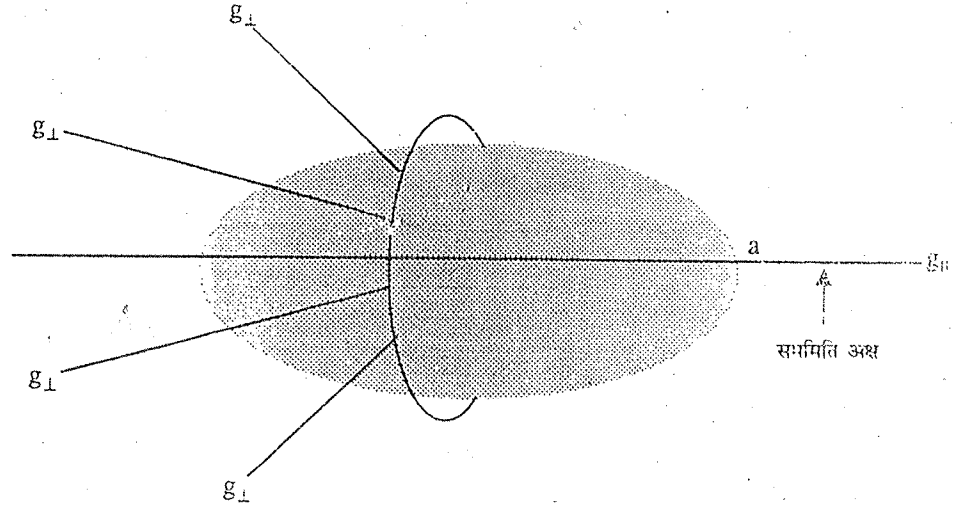
$$\Delta E_{\text{इ.एस.आर.}} = g \beta_e B_2 \Delta m_s \quad \dots (11.10)$$

आप जानते हैं कि मुक्त मूलक के लिए  $g$  को  $g_e$  के रूप में निरूपित किया जाता है जिसका मान 2.00232 होता है। किन्तु जब हम समीकरण 11.5 द्वारा दी गई अनुनाद की शर्त के संबंध में किसी मूलक अथवा संकुल के  $g$  कारक की बात करते हैं, तो हमारा तात्पर्य उस  $g$  से होता है, जिसमें परिरक्षण स्थिरांक शामिल है। अर्थात्

$$g = g_e (1 - \sigma)$$

किसी पदार्थ का  $g$  मान उसकी इलेक्ट्रॉनिक संरचना के बारे में सूचना प्रदान करता है। इसलिए एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमों में रासायनिक सृतियों की भांति ही उसका उपयोग, संरचना निर्धारण में किया जा सकता है।

यहाँ यह भी उल्लेखनीय है कि हम ऊपर (समीकरण 11.5) जिस  $g$  मान की ओर संकेत कर रहे थे, वह समदैशिक निकायों (isotropic systems), अर्थात् बिना दिशात्मक गुणधर्मों वाले निकायों के लिए था। किन्तु जो निकाय विषमदैशिक होते हैं अर्थात् जिन निकायों के दिशात्मक गुणधर्म होते हैं (जैसे क्रिस्टल), उनके भिन्न  $g$  मान होते हैं, जो उसकी माप की दिशा पर निर्भर करता है। ऐसे निकाय के लिए जब तीन निर्देशांक अक्षों के अनुदिश क्षेत्र को प्रयुक्त कर  $g$  मानों को मापा जाता है, तो उन्हें  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  और  $g_{zz}$  कहा जाता है। हम  $g$  मानों को  $g_{||}$  (समांतर) अथवा  $g_{\perp}$  (लंब) भी कहते हैं, जो इस बात पर निर्भर करता है कि  $g$  मान को सममिति अक्ष के समांतर मापा जा रहा है अथवा उसके लंब पर। नीचे दिए गए चित्र 11.11 की सहायता से आप इसे समझ सकते हैं।



चित्र 11.11:  $g_{||}$  और  $g_{\perp}$ ।

चित्र 11.11 में  $a$  को सममिति-अक्ष के रूप में दिखाया गया है। जब  $g$  को इस अक्ष के अनुदिश मापा जाता है, उसे  $g_{||}$  के रूप में निरूपित किया जाता है और  $g_{zz}$  नाम देते हैं।  $a$  पर लंब अन्य दो मुख्य अक्षों के अनुदिश दो  $g$  मानों को  $g_{\perp}$  कहते हैं और उन्हें  $g_{xx}$  तथा  $g_{yy}$  नामों से दिखाया जाता है। कार्बनिक मूलकों के  $g$  मान लगभग समदैशिक होते हैं और मुक्त इलेक्ट्रॉन के  $g_e$  से किंचित भिन्न होते हैं। इसे नीचे सारणी 11.1 में स्पष्ट रूप से दिखाया गया है।

मूलक	$g$ मान
$\cdot \text{CH}_3$	2.00255
$\cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$	2.0026
$\cdot \text{CH}_2\text{OH}$	2.0033
$\cdot \text{CH}_2\text{CHO}$	2.0045
$\cdot \text{CH}_2\text{COCH}_3$	2.0042

$\text{ROO} \cdot$ ,  $\text{R}_2\text{NO}$  और अकार्बनिक मूलकों जैसे कुछ स्पीशीज़ के  $g$  मान  $g_e$  से भिन्न होते हैं। इसका कारण यह है कि अयुग्मित इलेक्ट्रॉन एक विशेष कक्षक में स्थित रहता है जिससे प्रचरण-कक्षक युग्मन (spin orbital coupling) होता है।  $3d^3$  आयन ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  और  $\text{Mn}^{4+}$  जिनके  $g$  मान 1.98 - 1.99 परास में होते हैं और  $3d^5$  आयन ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  और  $\text{Cr}^+$  जिनके  $g$  मान 2.00 के आसपास होते हैं) अकार्बनिक मूलकों के उदाहरण हैं।

## 11.8 इ. एस. आर स्पेक्ट्रमी अध्ययन के कुछ अनुप्रयोग

इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम के अध्ययन के अनेक अनुप्रयोग हैं, जैसाकि निम्नलिखित उदाहरणों से स्पष्ट है।

### (i) मुक्त मूलकों के अध्ययन में

इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमित्री द्वारा मुक्त मूलकों का अध्ययन अल्प सान्द्रताओं में भी किया जा सकता है। इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम की अतिसूक्ष्म संरचना एक प्रकार का अंगुलि छाप होता है, जो प्रतिदर्श में उपस्थित मूलक के अभिनिर्धारण में सहायता करता है। जैसाकि भाग 11.5 में चर्चा की गई है, अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के निकट विद्यमान चुम्बकीय नाभिकों की संख्या की व्याख्या करने के लिए नाभिकीय अतिसूक्ष्म विपाटन का उपयोग करने के अलावा, वह अयुग्मित प्रचरण घनत्व के प्रतिचित्रण (mapping) में भी सहायता करता है। इसके लिए मैक कोनल समीकरण (Mc Connel Equation) का उपयोग किया जाता है जैसाकि नीचे दिया गया है :

$$a = Q \rho \quad \dots (11.11)$$

यहाँ  $a$  प्रेक्षित अतिसूक्ष्म विपाटन स्थिरांक है,  $Q$  इकाई घनत्व के लिए अतिसूक्ष्म विपाटन स्थिरांक (अथवा युग्मन स्थिरांक) और  $\rho$  इलेक्ट्रॉन घनत्व है। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन परमाणु के लिए  $a = 50 \text{ mT}$  और  $1s$  कक्षक के लिए  $\rho = 1$ , इसलिए  $Q = 50 \text{ mT}$ ।  $\cdot \text{CH}_3$  मूलक के लिए  $a = 2.3 \text{ mT}$ ।  $Q = 50 \text{ mT}$  लेते हुए  $\rho$  को इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है:

$$\rho = \frac{2.3}{50} = 0.046$$

इसका अर्थ है कि इलेक्ट्रॉन अपना 5% समय प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु के  $1s$  कक्षक में व्यतीत करता है और 85% समय कार्बन के समीप व्यतीत करता है।

### (ii) कार्ब-धात्विक यौगिकों के अध्ययन में :

$\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$  और  $\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9$  के एकल इलेक्ट्रॉन अपचयन उत्पाद के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों में क्रमशः 15 रेखाएँ ( $a = 5 \text{ G}$ ) और 22 रेखाएँ ( $a = 10 \text{ G}$ ) प्रदर्शित होती हैं। यह उपस्थित कोबाल्ट परमाणुओं में संयोजित इलेक्ट्रॉन के अस्थानीकरण की ओर संकेत करता है।

इस प्रकार  $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$  में 2 Co से  $2 \times 2 \times \frac{7}{2} + 1 = 15$  रेखाएँ प्राप्त होंगी और

$\text{PhCCo}_3(\text{CO})_9$  में 3 Co से  $2 \times 3 \times \frac{7}{2} + 1 = 22$  रेखाएँ प्राप्त होंगी।

(iii) संक्रमण धातु संकुल

इसमें प्रेषित  $g$  मान यह निर्धारित करने में सहायक होते हैं कि अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, संक्रमण धातु परमाणु पर स्थानगत होते हैं अथवा संलग्न लिगण्ड पर।

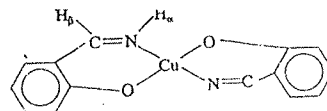
## 11.9 सारांश

इस इकाई में आपने पढ़ा कि,

- इ. एस. आर. संक्रमण, विद्युत-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के सूक्ष्म तरंग क्षेत्र में होते हैं और उनके साथ अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के प्रचरण में परिवर्तन होता है।
- इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों को व्युत्पन्न वक्रों के रूप में रिकार्ड किया जाता है।
- इलेक्ट्रॉन और नाभिकीय प्रचरणों के युग्मन से नाभिकीय अतिसूक्ष्म अन्वोन्यक्रिया होती है। इससे इ. एस. आर. रेखा का विपाटन हो जाता है। विपाटन, अतिसूक्ष्म विपाटन स्थिरांक,  $a$ , द्वारा व्यक्त किया जाता है। विपाटन-पैटर्न, मुक्त मूलक की संरचना के निर्धारण में सहायता करता है।
- इलेक्ट्रॉन का  $g$ -कारक एक सार्वत्रिक स्थिरांक होता है, जिसका मान  $g = 2.00232$  होता है।  $g$ -मान से विचरण, मुक्त मूलक व्यवहार से विचलन (अस्थायीकरण) की ओर संकेत करता है।

## 11.10 अंत में कुछ प्रश्न

1. बेन्ज़ीन ऋणायन के लिए  $g = 2.0025$ । कितने चुम्बकीय प्रेरण,  $B_2$ , पर उसकी इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमी रेखा 9.350 GHz आवृत्ति पर केन्द्रित होगी ?
2. यदि दो अतुल्य प्रोटॉनों पर अस्थानीकृत एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन को चुम्बकीय क्षेत्र में रखा जाए, तो कितनी इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमी रेखाएँ दिखाई देंगी ?
3. किसी इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में केवल तीन रेखाएँ दिखाई देती हैं। स्पष्ट कीजिए कि यह निम्नलिखित में से कैसे प्राप्त होती है ?  
(क) प्रचरण  $I = \frac{1}{2}$  के दो नाभिकों के साथ अतिसूक्ष्म युग्मन  
(ख) प्रचरण  $I = 1$  के एक नाभिक के साथ अतिसूक्ष्म युग्मन।
4. एकल चुम्बकीय नाभिक वाले मूलक का इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम, समान तीव्रता की चार रेखाओं में विपाटित हो जाता है। नाभिक का प्रचरण कितना होगा ?
5. बिस-(ऐसीटिलऐसीटोनेटो)  $\text{Cu(II)}$  के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में कितनी रेखाएँ प्राप्त होंगी यदि  $\text{Cu}$  के लिए  $I = \frac{3}{2}$  हो ?
6. यदि नाइट्रोजन के लिए  $I = 1$  और वह  $\text{NO}(\text{SO}_3)_2^-$  मूलक में अकेला ऐसा नाभिक हो जो प्रचरण प्रदर्शित करता हो तो  $\text{NO}(\text{SO}_3)_2^-$  मूलक के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम का पैटर्न बताइए।
7.  $\text{K}_3\text{Mo}(\text{CN})_8$  के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में  $\text{Mo}$  का 25%  $I = \frac{5}{2}$  प्रचरण प्रदर्शित करता है। बीच की मध्य-रेखा के आस-पास 75% अचुंबकीय समस्थानिक से प्राप्त रेखाओं के पैटर्न की प्रगुक्ति कीजिए।
8. बिस-(सैलिसिलऐल्डिमिनेटो)  $\text{Cu(II)}$  के इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में रेखाओं के चार प्रमुख



समूह प्राप्त होते हैं जिसमें प्रत्येक में 15 रेखाएँ होती हैं। यह मानते हुए कि  $H_\alpha$  का युग्मन में योगदान नहीं है और  $C_{II}$  के लिए  $l = \frac{3}{2}$ , N के लिए  $l = 1$  और H के लिए  $l = \frac{1}{2}$  हो तो प्राप्त रेखाओं की संख्या की व्याख्या कीजिए।

## 11.1 उत्तर

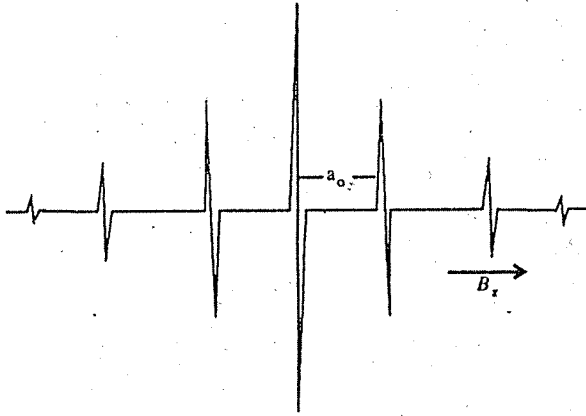
### बोध प्रश्न

1. (i)  $\cdot CH_3$  और (iv)  $\cdot C_6H_6^-$

2.  $g = \frac{h\nu}{\beta B_z}$  (समीकरण 11.6 से)

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) (9.55 \times 10^{-9} \text{ Hz})}{(9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}) (0.1569 \text{ T})} = 4.3$$

3. पास्कल त्रिभुज के अनुसार जब प्रोटॉनों की संख्या 6 होती है, तो इ. एस. आर. स्पेक्ट्रमों में रेखाओं की संख्या 7 होगी जिनकी तीव्रताएँ 1:6; 15:20; 15:6:1 के अनुपात में होंगी।



### अंत में कुछ प्रश्न

1.  $B_z = \frac{h\nu}{\beta g}$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) (9.35 \times 10^{-9} \text{ Hz})}{(9.27408 \times 10^{-24} \text{ A m}^2) (2.0025)}$$

$$= 3.334 \times 10^{-1} = 0.334 \text{ T}$$

$$= 3334 \text{ G} (1 \text{ T} = 10^4 \text{ G})$$

2. चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में, अयुग्मित इलेक्ट्रॉन के दो ऊर्जा स्तर होंगे, जिससे एकल इ. एस. आर. रेखा प्राप्त होगी। पहले प्रोटॉन ( $l = 1/2$ ) के कारण यह रेखा द्विक में विपाटित हो जाएगी। दूसरे प्रोटॉन के कारण यह द्विक पुनः दो द्विकों में विपाटित हो जाएगा क्योंकि प्रत्येक प्रोटॉन का भिन्न अतिसूक्ष्म स्थिरांक होता है। दो अतुल्य प्रोटॉनों के कारण होने वाले विपाटन को चित्र 1.8 (क) में दिखाया गया है। वरण नियम  $\Delta m_l = 0$  से इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में चार रेखाएँ दिखाई देंगी।

3. (क) दो तुल्य नाभिकों ( $l = 1/2$ ) के लिए कुल  $l = 1$  इसलिए  $(2n_l + 1)$  नियम से  $2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$  रेखाएँ प्राप्त होती हैं, जिनका तीव्रता वितरण 1:2:1 होता है।

- (ख) यदि किसी नाभिक में प्रचरण  $l = 1$  हो तो  $2n_l + 1$  के प्रयोग से स्पेक्ट्रम में  $2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$  रेखाएँ प्राप्त होती हैं। इन रेखाओं की तीव्रता समान होगी।

4. - क्योंकि इ. एस. आर. स्पेक्ट्रम में समान तीव्रता की चार रेखाएँ होती हैं, जिससे एकल नाभिक के साथ अन्योन्यक्रिया का संकेत मिलता है।  $2 \times 1 \times I + 1$  समीकरण के उपयोग से जबकि  $n=1$  से हमें प्राप्त होता है कि  $2 \times 1 \times I + 1 = 4$

$$2I + 1 = 4$$

$$2I = 3$$

$$I = 3/2$$

इसलिए नाभिक का प्रचक्रण  $3/2$  होगा।

5.  $2nI + 1$  के प्रयोग से चार रेखाएँ प्राप्त होंगी।  
 6.  $I=1$ , अतः  $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$  रेखाएँ जिनकी तीव्रताएँ समान होंगी।  
 7. बीच की एक रेखा के आस-पास छः छोटी रेखाएँ (तीन बाएँ और तीन दाएँ) 25% Mo से प्राप्त होंगी जिसका  $I = 5/2$ ।

अतः  $2nI + 1 = 2 \times 1 \times \frac{5}{2} + 1 = 6$

8. Cu ( $I = 3/2$ ) से अतिसूक्ष्म अन्योन्यक्रिया द्वारा रेखाओं के चार मुख्य समूह प्राप्त होते हैं। इस प्रत्येक समूह में रेखाओं की संख्या इस प्रकार ज्ञात की जा सकती है:

$$\begin{aligned} & (2nI_i + 1)(2mI_j + 1) \\ &= (2 \times 2 \times 1 + 1)(2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1) \\ &= 5 \times 3 \\ &= 15 \end{aligned}$$

## इकाई की रूपरेखा

- 12.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 12.2 सिद्धांत
- 12.3 द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी
- 12.4 द्रव्यमान स्पेक्ट्रम : विभिन्न महत्वपूर्ण लक्षण
- 12.5 खंडन पैटर्न  
सामान्य विदलन  
विषम परमाणु का प्रभाव  
अनुनाद स्थायीकृत घनायनों का निर्माण  
छोटे अणुओं की हानि  
पुनर्विन्यास
- 12.6 सारांश
- 12.7 अंत में कुछ प्रश्न
- 12.8 उत्तर

## 12.1 प्रस्तावना

पिछली दो इकाईयों (इस खंड की इकाई 10 और इकाई 11) में आपने प्रचक्रण चुम्बकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिति का अध्ययन किया। आपने पढ़ा कि प्रचक्रण चुम्बकीय अनुनाद स्पेक्ट्रमिति से संरचना के निर्धारण में सहायता मिलती है। आपको यह भी याद होगा कि घूर्णन, कंपन, रामन और इलेक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रमिति आदि ऐसी अन्य तकनीकें हैं जो अणुओं की संरचना के निर्धारण में सहायता करती हैं। इस पाठ्यक्रम के पिछले खंडों की अनेक इकाईयों में आपने इन तकनीकों का विस्तृत अध्ययन किया है। इस इकाई में हम आपका परिचय एक अन्य ऐसी तकनीक से कराएंगे जो परमाणुओं और अणुओं की संरचना निर्धारित करने और साथ ही परमाणु-द्रव्यमान और आणविक द्रव्यमान को ज्ञात करने में उपयोगी है। इस तकनीक को **द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिति** (mass spectrometry) कहते हैं।

इस इकाई में हम अपनी चर्चा द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिति के सिद्धांत से आरंभ करेंगे। उसके बाद आपको द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी के प्रमुख लक्षणों के बारे में बताया जाएगा। इसके बाद हम इस बात पर विचार करेंगे कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रम को कैसे प्रस्तुत किया जाता है तथा द्रव्यमान स्पेक्ट्रम से किस प्रकार जानकारी प्राप्त की जाती है। फिर आपको विभिन्न स्पीशीज के खंडन-प्रकारों तथा खंडन को प्रभावित करने वाले कारकों के बारे में बताया जाएगा। इसके बाद हम मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास (McLafferty rearrangement) पर भी विचार करेंगे।

### उद्देश्य

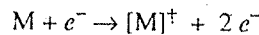
इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिति में निहित सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी के प्रमुख लक्षणों को बता सकेंगे,
- द्रव्यमान स्पेक्ट्रम को आरेखित कर सकेंगे और उससे प्राप्त जानकारी की व्याख्या कर सकेंगे,
- विभिन्न खंडन प्रकारों और खंडन को प्रभावित करने वाले कारकों पर चर्चा कर सकेंगे,
- मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास की व्याख्या कर सकेंगे, और
- सरल निकायों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों का उनकी संरचना के साथ संबंध स्थापित कर सकेंगे।

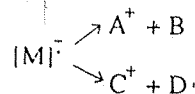


## 12.2 सिद्धांत

द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति का सिद्धांत उन सभी स्पेक्ट्रमी तकनीकों के सिद्धांत से भिन्न है जिनका अध्ययन आपने अभी तक किया है। पिछली इकाइयों में हमने जिन स्पेक्ट्रमी तकनीकों पर विचार किया था, उनमें से अधिकांश में विद्युत्-चुम्बकीय स्पेक्ट्रम के विभिन्न क्षेत्रों से ऊर्जा का अवशोषण होता है। किन्तु द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति में प्रतिदर्श की उच्च-ऊर्जा इलेक्ट्रॉनों से बमबारी की जाती है जिससे प्रतिदर्श से एक इलेक्ट्रॉन के निकल जाने से धन आवेशित मूलक आयन (radical ion)  $[M]^+$  प्राप्त होता है।



यह मूलक आयन अत्यंत ऊर्जा वाला होने के कारण छोटे-छोटे खंडों में विभाजित हो जाता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है:



मूलक आयन और दूसरे खंडों को उनके  $m/z$  अनुपात के अनुसार पृथक किया जाता है जिसमें  $m$  आयन का द्रव्यमान और  $z$  उसका आवेश है। इन स्पीशीज़ के  $m/z$  मान के सम्मुख उनकी आपेक्षिक बहुलता के रिकार्ड को प्रतिदर्श का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम कहते हैं। इस इकाई के बाद के भागों में आप पढ़ेंगे कि किसी प्रतिदर्श के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम से उसके अणुओं अथवा परमाणुओं की संरचना के बारे में महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है। यद्यपि सिद्धांत रूप में अन्य स्पेक्ट्रमी तकनीकों से द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति भिन्न है किन्तु इस तकनीक का अध्ययन उनके साथ किया जाता है क्योंकि यह परमाणुओं और अणुओं की संरचना के बारे में अन्य स्पेक्ट्रमी तकनीकों से प्राप्त जानकारी के लिए पूरक का काम करती है।

## 12.3 द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी

चित्र 12.1 (क) में सामान्य द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी के मूल लक्षण दिखाए गए हैं जबकि चित्र 12.1 (ख) में आधुनिक उच्च विभेदन द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी के घटक दिखाए गए हैं।

चित्र 12.1 (क) में एक वाष्प-प्रवेश द्वार (vapour inlet) दिखाया गया है जिससे प्रतिदर्श के वाष्प को आयनन कोष्ठ (ionisation chamber) में प्रविष्ट किया जाता है।

आयनन की विभिन्न विधियाँ उपलब्ध हैं जैसाकि नीचे दिया गया है:

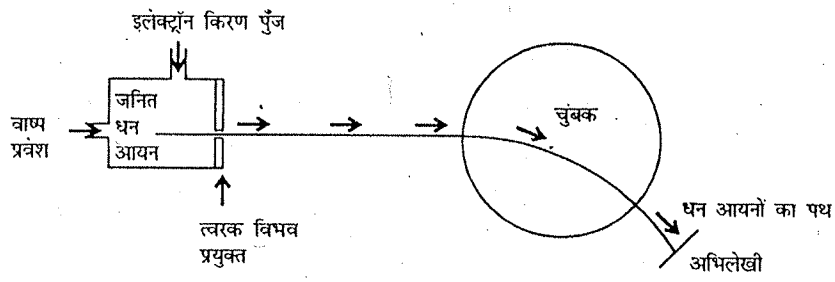
- (i) इलेक्ट्रॉन आयनन (Electron Ionisation) अथवा इलेक्ट्रॉन संघट्ट (Electron Impact) (संक्षिप्त नाम इ. आइ., EI)
- (ii) रासायनिक आयनन (Chemical Ionisation) (सी. आइ., CI)
- (iii) द्रुत परमाणु बमबारी (Fast Atom Bombardment) (एफ. ए. बी., FAB)
- (iv) इलेक्ट्रॉन आयनन विधि में प्रतिदर्श के वाष्प की उच्च ऊर्जा वाले इलेक्ट्रॉनों से बमबारी का जाती है जिनकी ऊर्जा लगभग  $1.12 \times 10^{-17}$  J होती है। इलेक्ट्रॉन, प्रतिदर्श M से टकराकर उसमें से एक इलेक्ट्रॉन निकाल देता है और प्रतिदर्श का आयनन हो जाता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



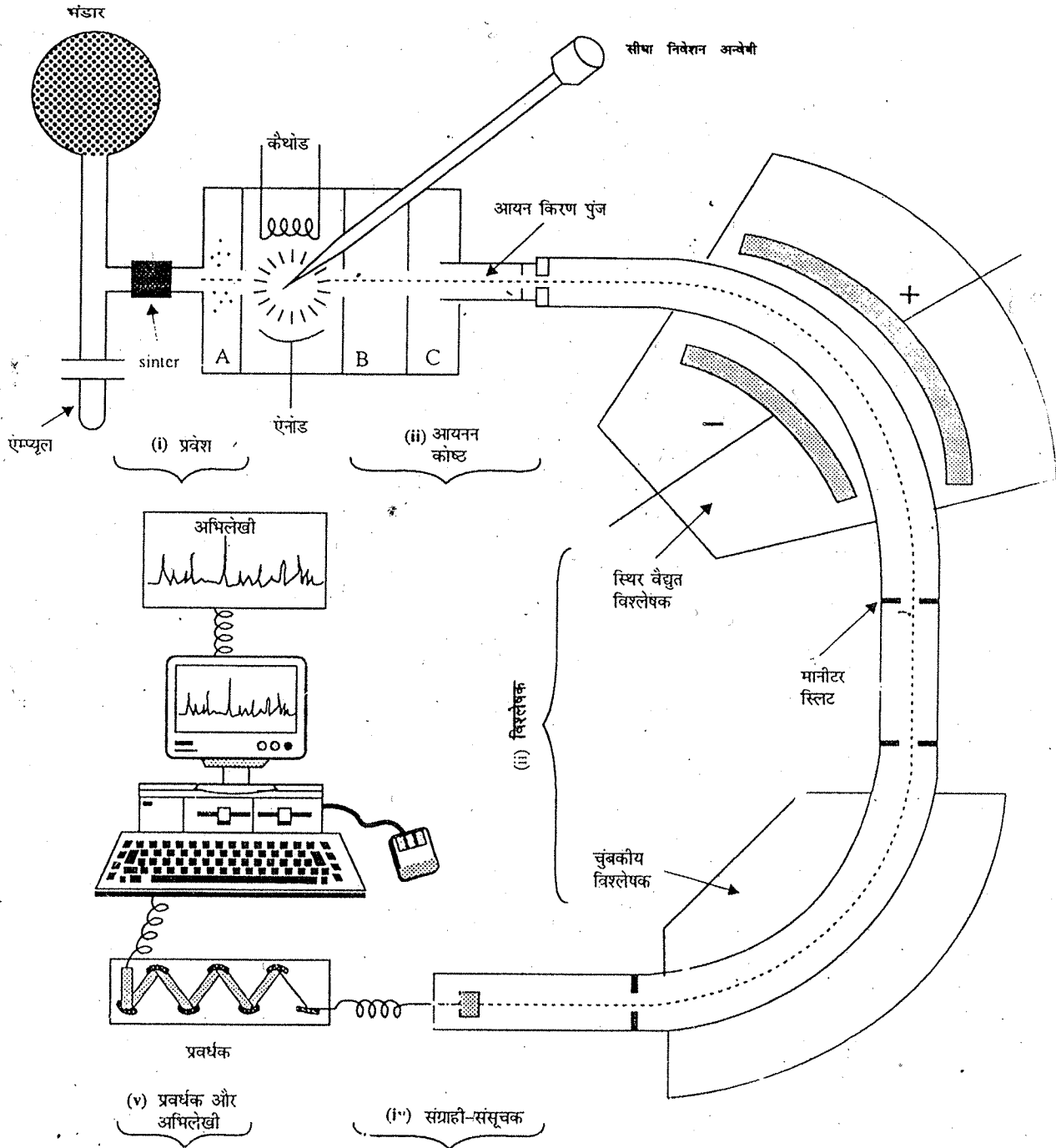
उल्लेखनीय है कि मूलक घनायन, मूलक भी होता है और घनायन भी।

आयनन कोष्ठ में बहुत कम दाब ( $\sim 10^{-4}$  N m<sup>-2</sup>) रखा जाता है ताकि आयनों और अनायनित परमाणुओं (अथवा अणुओं) के बीच संघट्टन (collision) कम से कम हों। इ. आइ. विधि में अणु-आयन और खंड-आयनों का अध्ययन किया जाता है।

- (ii) रासायनिक आयनन विधि में आयनन कोष्ठ में अभिकर्मक गैस (reagent gas) (जैसे CH<sub>4</sub>



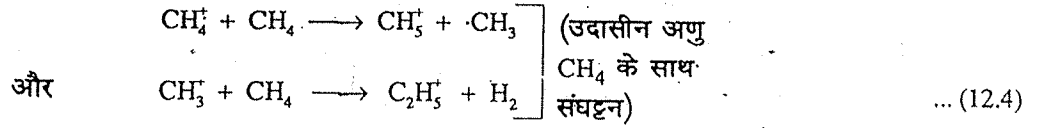
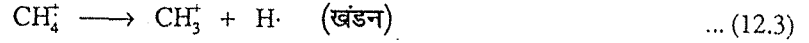
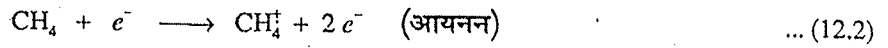
(क)



(ख)

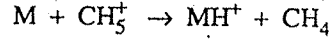
चित्र 12.1 : द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमिती : (क) मूल संरचना और (ख) उच्च विभेदन टि-फोकसी यंत्र।

अथवा  $\text{NH}_3$  प्राप्त करे जाता है जहाँ उसके आयनन, खंडन और उदासीन अणुओं के साथ संघट्टन के फलस्वरूप  $\text{CH}_5^+$  अथवा  $\text{NH}_4^+$  अभिकर्मक आयन प्राप्त होते हैं। मेथेन के लिए इस प्रक्रम को नीचे दिखाया गया है।



सी. आइ. विधि में  $\text{MH}^+$  आयनों का अध्ययन किया जाता है।

इन अभिकर्मक आयनों द्वारा प्रतिदर्श के प्रोटोनीकरण से  $\text{MH}^+$  आयन प्राप्त होते हैं। जिनका द्रव्यमान, प्रतिदर्श की अपेक्षा एक इकाई अधिक होता है।



इलेक्ट्रॉन आयनन की तुलना में रासायनिक आयनन, आयनन की एक मंद विधि है। यह आपेक्षिक मोलर द्रव्यमान के निर्धारण में भी उपयोगी होती है क्योंकि इसमें  $\text{MH}^+$  का खंडन बहुत कम होता है। किन्तु इलेक्ट्रॉन आयनन विधि में  $\text{M}^+$  का अत्यधिक खंडन होता है इसलिए  $\text{M}^+$  अधिकतर द्रव्यमान स्पेक्ट्रमों में दिखाई नहीं देता है। किन्तु प्रतिदर्श के संरचना निर्धारण में खंडन सहायक होता है।

(iii) तीव्र परमाणु बमबारी में उच्च ऊर्जा जीनों परमाणुओं द्वारा प्रतिदर्श की बमबारी की जाती है। इस विधि का उपयोग बड़े अथवा अवाष्पशील अणुओं के लिए किया जाता है। आयनन, विलयन प्रावस्था में किया जाता है, अतः इस तकनीक द्वारा ताप अस्थायी यौगिकों का अध्ययन किया जाता है।



अब आप पढ़ चुके हैं कि आयनन कोष्ठ में क्या होता है। आइए चित्र 12.1 (क) को फिर से देखें। आयन, आयनन कोष्ठ में उत्पन्न होते हैं। इन आयनों को त्वरक प्लेटों (accelerating plates) में प्रविष्ट किया जाता है। त्वरक प्लेटें केवल धन आवेशित आयनों का त्वरण करती हैं। ऋण आयनों और उदासीन कणों का त्वरण नहीं होता है और वे लगातार पृथक्कृत होते जाते हैं। त्वरक प्लेटों से धन-आयन विश्लेषक नली (analyser tube) में प्रविष्ट होते हैं जहाँ एक चुम्बक उन्हें एक वक्र-मार्ग में परावर्तित कर देता है। चुम्बकीय क्षेत्र में परिवर्तन कर भिन्न द्रव्यमान के आयनों को रिकार्ड किया जा सकता है।

उच्च विभेदन शब्द की व्याख्या आगामी भाग में की जाएगी।

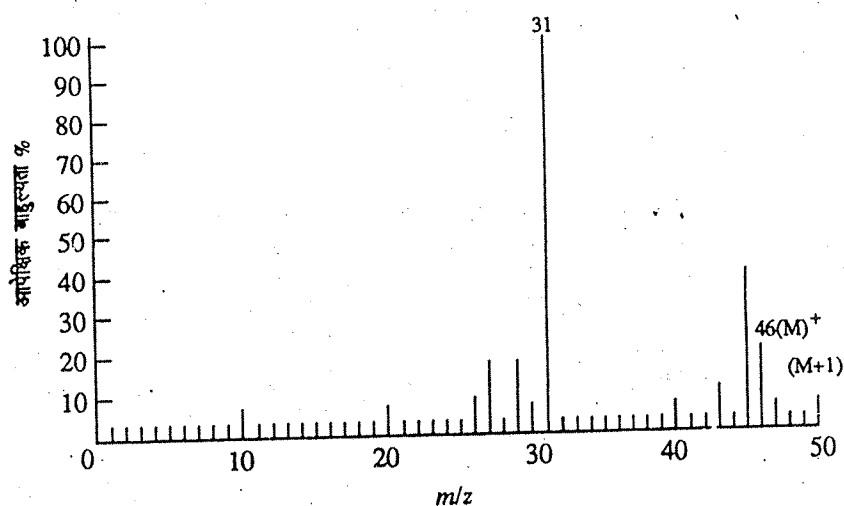
चित्र 12.1 (ख) में उच्च विभेदन द्वि-फोकसी द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी दिखाया गया है। आप देखेंगे कि इस यंत्र के मूल लक्षण वही हैं जो चित्र 12.1 (क) में दिखाए गए यंत्र के थे। किन्तु इसमें इसके अतिरिक्त एक स्थिर वैद्युत विश्लेषक (electrostatic analyser) भी होता है जो प्रारंभिक फोकसन करता है और उसके बाद आयनों को चुम्बकीय विश्लेषक (magnetic analyser) में प्रविष्ट किया जाता है। इसे द्वि-फोकसन (double focusing) कहते हैं। उसके बाद आयनों को संग्राही-संसूचक तंत्र (collector-detector system) में प्रविष्ट किया जाता है जहाँ वे इलेक्ट्रॉन गुणक सैमुल्डर (electron multiplier detector) से टकराकर विद्युत्-धारा उत्पन्न करते हैं। विद्युत्-धारा, प्रवर्धक (amplifier) द्वारा प्रवर्धित की जाती है और यह आयनों की तीव्रता के समानुपाती होती है। इस प्रकार उत्पन्न विद्युत्-धारा कंप्यूटर में प्रविष्ट की जाती है जो आंकड़ों का संसाधन करता है और उन्हें रिकार्डर की सहायता से स्तंभ ग्राफ (bar graph) के रूप में रिकार्ड कर लेता है।

आइए, अब पढ़ें कि एक विशिष्ट द्रव्यमान स्पेक्ट्रम कैसा दिखाई देता है और उसके प्रमुख लक्षण कैसे होते हैं।

$\dot{O}H$ ,  $\ddot{O}CH$ , और  $\ddot{O}CCH_3$  के लिए  $m/z$  मान परिकलित कीजिए।

## 12.4 द्रव्यमान स्पेक्ट्रम : विभिन्न महत्वपूर्ण लक्षण

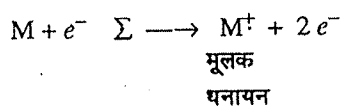
चित्र 12.2 एथानॉल का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करता है। आप देख सकते हैं कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रम, घन आवेशित आयनों की आपेक्षिक बहुलता ( $y$ -अक्ष में) के सम्मुख उनके द्रव्यमान का



चित्र 12.2: एथानॉल का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

आपेक्षिक बहुलता को तीव्रता भी कहा जाता है।

आवेश के साथ अनुपात,  $m/z$  ( $x$ -अक्ष में) का आलेख होता है। क्योंकि अधिकांश कण एकल आवेशित होते हैं ( $z=1$ ), अतः इन आयनों का  $m/z$  उनके द्रव्यमानों के बराबर होता है। पिछले भागों में आपने पढ़ा कि किसी अणु से एक इलेक्ट्रॉन के निकल जाने से मूलक धनायन प्राप्त होता है अर्थात्



इस मूलक धनायन को अणु-आयन (molecular ion) भी कहते हैं।  $M^+$  के द्रव्यमान को  $M$  के द्रव्यमान के बराबर लिया जा सकता है क्योंकि निकले हुए इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान नगण्य होता है। इस प्रकार यदि हमें द्रव्यमान स्पेक्ट्रम से  $M^+$  का  $m/z$  मान प्राप्त हो जाए तो हमें  $M$  का अणु भार (molecular weight) प्राप्त हो जाता है।

एथानॉल का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम  $m/z$  46 पर शिखर प्रदर्शित करता है। आइए, मालूम करें कि वह अणु-आयन के तदनुरूप होता है अथवा नहीं? आइए एथानॉल ( $C_2H_5OH$ ) में विद्यमान परमाणुओं के आपेक्षिक परमाणु-द्रव्यमानों का योग करें जैसा कि नीचे दिया गया है :

$$2 \times \text{कार्बन का परमाणु-द्रव्यमान} + 6 \times H \text{ का परमाणु-द्रव्यमान} + 1 \times O \text{ का परमाणु-द्रव्यमान}$$

$$= (2 \times 12) + (6 \times 1) + (1 \times 16)$$

$$= 24 + 6 + 16$$

$$= 46$$

किन्तु यह उच्चतम तीव्रता का शिखर नहीं है।

उच्चतम तीव्रता के शिखर को आधार शिखर (base peak) कहते हैं। एथानॉल के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में आधार शिखर,  $m/z$  31 पर होता है। आधार शिखर की तीव्रता को 100 का मान दिया जाता है तथा अन्य शिखरों की तीव्रताओं को आधार शिखर के सापेक्ष व्यक्त किया जाता है।

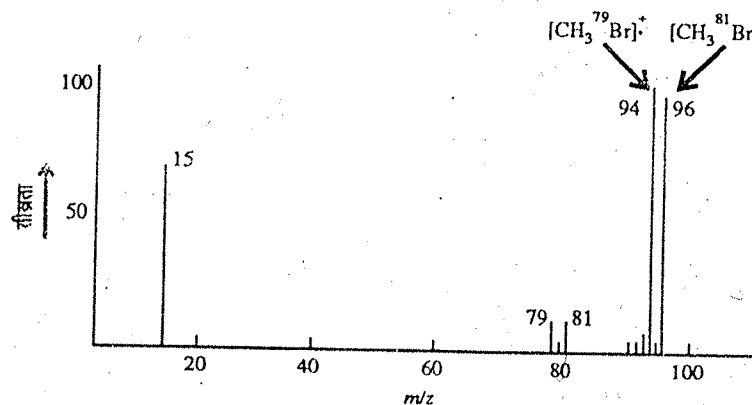
आप चित्र में देख सकते हैं कि  $m/z$  47 पर भी एक लघु शिखर होता है। इसे  $M+1$  शिखर कहते हैं। किन्तु वह कहीं से आया है? यदि हम घटक परमाणुओं की प्राकृतिक बहुलता को ध्यान में रखें तो इस शिखर के उद्गम को समझा जा सकता है। अधिकांश तत्व, प्रकृति में प्रमुख रूप से एक समस्थानिक के रूप में पाए जाते हैं। किन्तु कुछ तत्व, एक से अधिक समस्थानिकों के रूप में पाए जाते हैं (देखें सारणी 12.1)। कार्बन ऐसा ही एक तत्व है। प्रकृति में कार्बन  $^{12}_6\text{C}$  और  $^{13}_6\text{C}$  दोनों रूपों में पाया जाता है।  $^{12}_6\text{C}$  की तुलना में  $^{13}_6\text{C}$  की प्राकृतिक बहुलता 1.1% होती है। यदि एथानॉल अणु में  $^{13}_6\text{C}$  उपस्थित हो तो वह  $M+1$  शिखर प्रदर्शित करेगा। उसी प्रकार  $^{17}_8\text{O}$  और  $^2_1\text{H}$  समस्थानिकों के रूप में भी पाए जाते हैं। इन समस्थानिकों की उपस्थिति से भी  $M+1$  शिखर प्राप्त होता है। यदि अणु में दो  $^{13}_6\text{C}$  परमाणु अथवा एक  $^{13}_6\text{C}$  परमाणु और एक  $^2_1\text{H}$  परमाणु अथवा  $^{18}_8\text{O}$  परमाणु हों तो द्रव्यमान स्पेक्ट्रम  $M+2$  शिखर भी प्रदर्शित करेगा। स्पेक्ट्रम में अन्य शिखर, अणु-आयन के खंडन के कारण प्राप्त होते हैं।

सारणी 12.1 में कुछ समान्य तत्वों के समस्थानिकों की प्राकृतिक बहुलता दिखाई गई है।

सारणी 12.1: कुछ तत्वों के समस्थानिकों की प्राकृतिक बहुलता।

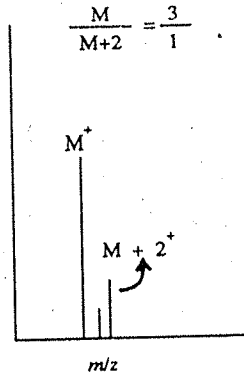
समस्थानिक	बहुलता, %	समस्थानिक	बहुलता, %	समस्थानिक	बहुलता, %
$^1\text{H}$	99.985	$^2\text{H}$	0.015		
$^{12}\text{C}$	99.89	$^{13}\text{C}$	1.11		
$^{14}\text{N}$	99.63	$^{15}\text{N}$	0.37		
$^{16}\text{O}$	99.76	$^{17}\text{O}$	0.04	$^{18}\text{O}$	0.20
$^{32}\text{S}$	95.0	$^{33}\text{S}$	0.76	$^{34}\text{S}$	4.2
$^{19}\text{F}$	100				
$^{35}\text{Cl}$	75.5			$^{37}\text{Cl}$	24.5
$^{79}\text{Br}$	50.5			$^{81}\text{Br}$	49.5
$^{127}\text{I}$	100				

आप सारणी 12.1 में देख सकते हैं कि Br दो समस्थानिकों के रूप में पाया जाता है:  $^{79}\text{Br}$  और  $^{81}\text{Br}$  जो क्रमशः 50.5 और 49.5 के अनुपात में होते हैं। इस प्रकार, ब्रोमोमेथेन ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में, जिसे चित्र 12.3 में दिखाया गया है, एक  $M+2$  शिखर प्रदर्शित होता है



चित्र 12.3: ब्रोमोमेथेन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

जिसकी तीव्रता  $M^+$  शिखर के लगभग बराबर होता है। उसी प्रकार, जब अणु में क्लोरिन उपस्थित होती है तो  $M^+$  शिखर के निकट स्पेक्ट्रम का पैटर्न इस प्रकार होता है:



चित्र 12.4: क्लोरिन परमाणु युक्त अणु के लिए  $M^+$  शिखर के निकट द्रव्यमान स्पेक्ट्रम का पैटर्न।

उल्लेखनीय है कि  $M+2$  शिखर की तीव्रता,  $M^+$  शिखर की तीव्रता की एक-तिहाई होती है। यदि यौगिक में नाइट्रोजन परमाणु हो तो उसके द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में विषम संख्या वाला अणु-आयन शिखर होता है। इसे नाइट्रोजन नियम कहते हैं। यदि नाइट्रोजनों की संख्या सम हो तो सम द्रव्यमान वाला अणु-आयन प्राप्त होगा।

अभी तक हमने उन  $m/z$  मानों की चर्चा की जिनके बीच एक इकाई का अन्तर था। इसे इकाई विभेदन (unit resolution) कहते हैं। इस प्रकार, इकाई विभेदन द्वारा हम  $m/z$  400 शिखर का  $m/z$  399 अथवा  $m/z$  401 शिखर से भेद कर सकते हैं। किसी यंत्र का विभेदन (resolution) निर्धारित करने के लिए द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में लगभग समान तीव्रता वाले दो निकटवर्ती शिखरों का चयन किया जाता है जिन्हें  $M_n$  और  $M_m$  नाम दिया जाता है।  $M_n$  दो शिखरों में अधिक द्रव्यमान संख्या वाले शिखर को बतलाता है। अतः विभेदन (R) को निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त किया जा सकता है :

$$R = \frac{M_n}{M_n - M_m} \quad \dots (12.6)$$

दो प्रकार के यंत्र उपलब्ध होते हैं: (i) निम्न विभेदन यंत्र (ii) उच्च विभेदन यंत्र

स्वेच्छता निम्न विभेदन यंत्र उन यंत्रों को माना जाता है जो 2000 तक के द्रव्यमानों का विभेदन कर सकते हैं। उच्च विभेदन यंत्र 500 और 499.95 द्रव्यमानों के बीच भेद कर सकते हैं। अतः उच्च विभेदन द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी का उपयोग कर निम्नलिखित स्पीशीज़ के बीच भेद किया जा सकता है :

स्पीशीज़	$m/z$
CO	27.9949
CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	28.0313
N <sub>2</sub>	28.0061

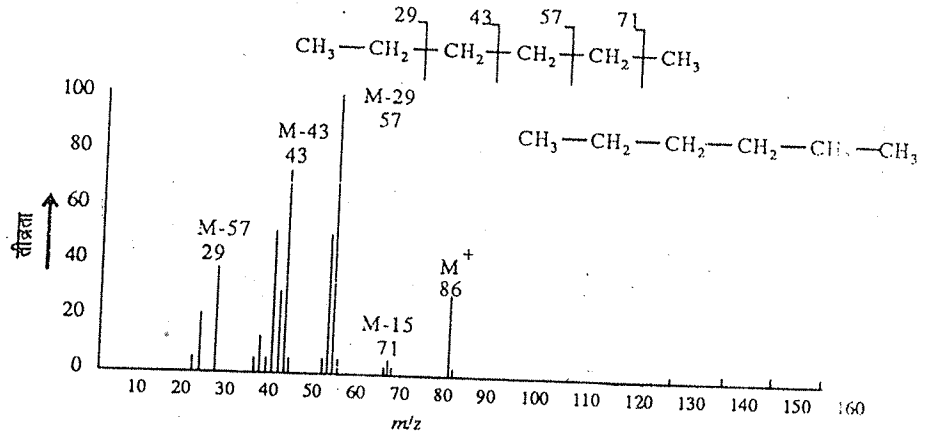
निम्न विभेदन यंत्र का उपयोग करने पर ये सभी स्पीशीज़  $m/z$  28 पर शिखर प्रदान करते हैं जिससे इनमें भेद नहीं किया जा सकता है। अतः उच्च विभेदन द्रव्यमान स्पेक्ट्रममापी का उपयोग कर विभिन्न संभावनाओं में से सही संरचना का चयन किया जा सकता है।

## 12.5 खंडन पैटर्न

आप जानते हैं कि प्राप्त अणु-आयन का खंडन हो जाता है। खंडन में अणु आयन से मुक्त मूलकों अथवा छोटे उदासीन अणुओं की हानि हो जाती है। यह उल्लेखनीय है कि खंडन यादृच्छिक रूप से होता है। किन्तु वह इस प्रकार होता है कि यथासंभव सर्वाधिक स्थायी खंड

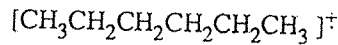
### 12.5.1 सामान्य विदलन

आइए ऐल्केनों का उदाहरण लेकर आरंभ करें। *n*-हैक्सेन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम चित्र 12.5 में दिखाया गया है।



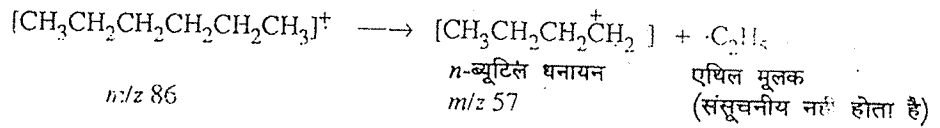
चित्र 12.5 : *n*-हैक्सेन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

*n*-हैक्सेन के अणु-आयन को इस प्रकार लिखा जा सकता है :

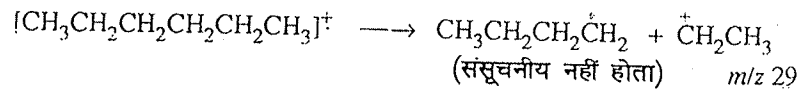


इस आयन के संगत शिखर को *m/z* 86 पर देखा जा सकता है।

आइए अब आधार-शिखर ज्ञात करें। यह *m/z* 57 पर प्राप्त होता है। यदि M<sup>+</sup> आयन से C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> मूलक के रूप में, 86 - 57 = 29 इकाइयों की हानि पर विचार करें तो *n*-ब्यूटिल धनायन प्राप्त होता है जैसाकि नीचे दिया गया है :



ध्यान दीजिए कि धन आवेश एक खंड पर होता है तथा विषम इलेक्ट्रॉन दूसरे खंड पर होता है। इसका विपरीत भी हो सकता है अर्थात् इस प्रकार एथिल धनायन और ब्यूटिल मूलक भी बन सकते हैं :

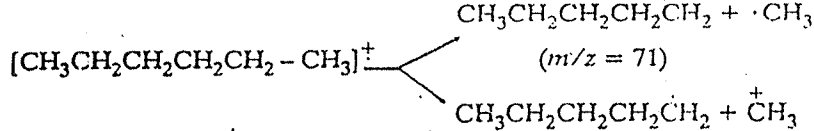


इस प्रकार CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> के कारण *m/z* 29 पर एक शिखर प्राप्त हो सकता है। स्मरणीय है कि केवल धन आवेशित आयन को ही द्रव्यमान स्पेक्ट्रममिति द्वारा संसूचित किया जा सकता है। यदि आप चित्र 12.5 को देखें तो आपको *m/z* 29 पर एक शिखर दिखाई देगा।

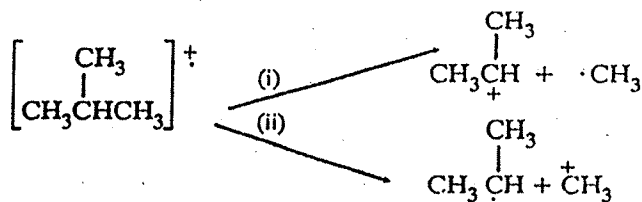
विदलन अणु के मध्य में भी हो सकता है जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



आप *m/z* 71 पर दुर्बल शिखर देख सकते हैं जो M-15 खंड के तदनुरूप होता है। यह ·CH<sub>3</sub> मूलक की 15 इकाइयों के रूप हानि को व्यक्त करता है। यह शिखर दुर्बल है क्योंकि उत्पन्न ·CH<sub>3</sub> मूलक बहुत स्थायी नहीं होता है। दूसरी संभावना में मेथिल समूह CH<sub>3</sub><sup>+</sup> के रूप में प्राप्त हो सकता है परंतु वह दिखाई नहीं देता है।

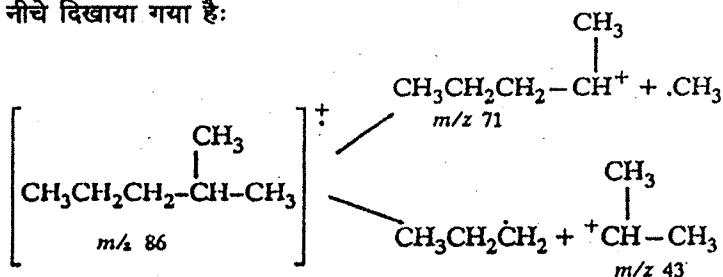


दो संभावित पथों में पहला पथ प्रदर्शित होता है जो बतलाता है कि मूलक के स्थायित्व की अपेक्षा घनायन का स्थायित्व अधिक महत्वपूर्ण होता है। अतः खंडन द्वारा अधिक स्थायी  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$  घनायन प्राप्त होता है न कि  $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$ । शाखित ऐल्केनों में भी घनायन का स्थायित्व देखा जा सकता है। शाखित ऐल्केनों में खंडन, मूलतः शाखा पर होता है। उदाहरण के लिए, 2-मेथिलप्रोपेन में खंडन मुख्यतः पहले पथ से होता है क्योंकि इस पथ में प्राप्त घनायन,

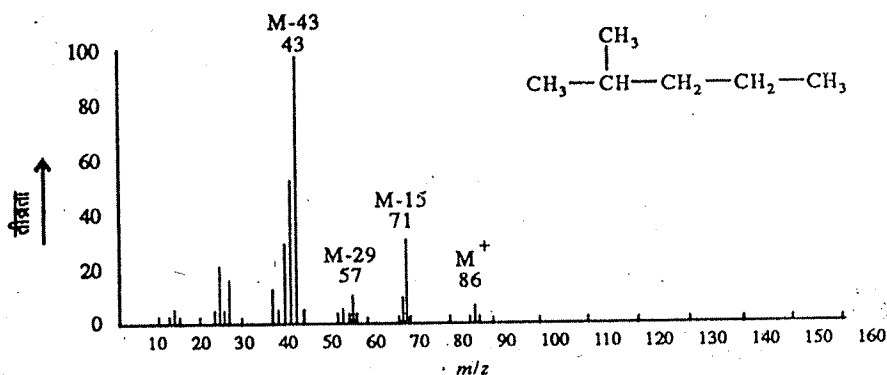


दूसरे पथ में प्राप्त मेथिल घनायन से अधिक स्थायी होता है।

उसी प्रकार 2-मेथिलपेन्टेन में शाखाओं पर खंडन से  $m/z$  71 और  $m/z$  43 पर शिखर प्राप्त होते हैं जैसाकि नीचे दिखाया गया है:



उल्लेखनीय है कि दोनों कार्बो-घनायन ( $m/z$  71 और  $m/z$  43) द्वितीयक कार्बो-घनायन हैं और दोनों स्थायी हैं। आप इन शिखरों को 2-मेथिलपेन्टेन के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में देख सकते हैं जिसे चित्र 12.6 में दिखाया गया है।



चित्र 12.6: 2-मेथिलपेन्टेन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

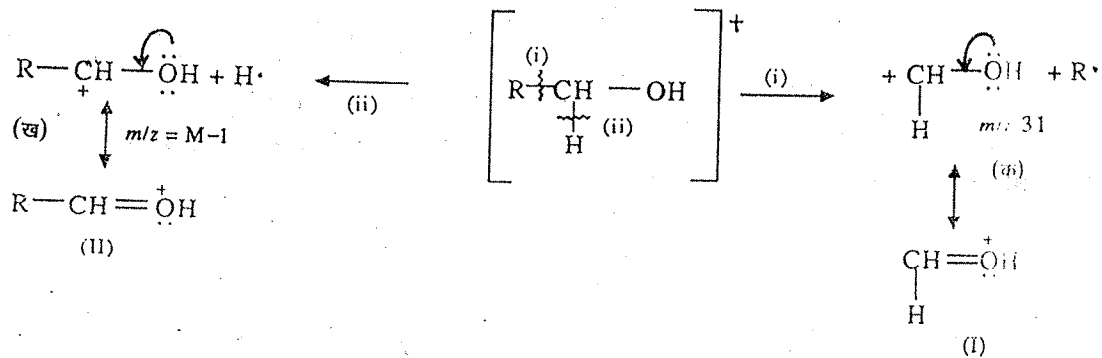
उपर्युक्त उदाहरणों से आप यह भी जान सकते हैं कि  $\text{CH}_2$  समूहों के लोप के कारण ऐल्केन,  $M-14$  खंडों की समजातीय श्रेणी प्रदर्शित करते हैं।



### 12.5.2 विषम परमाणु का प्रभाव

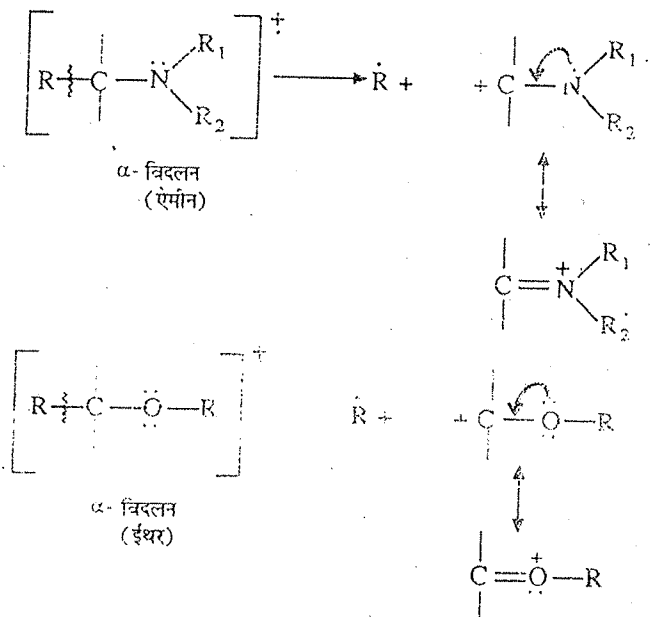
जिन यौगिकों में विषम परमाणु (N, O, हैलोजन आदि) होते हैं, उनमें  $\alpha$ -विदलन होता है अर्थात् विषम परमाणु की  $\alpha$ -स्थिति वाले कार्बन के आबंध का विदलन होता है।

उदाहरण के लिए, ऐसे ही दो विदलन ऐल्कोहॉल के लिए नीचे दिए गए हैं।



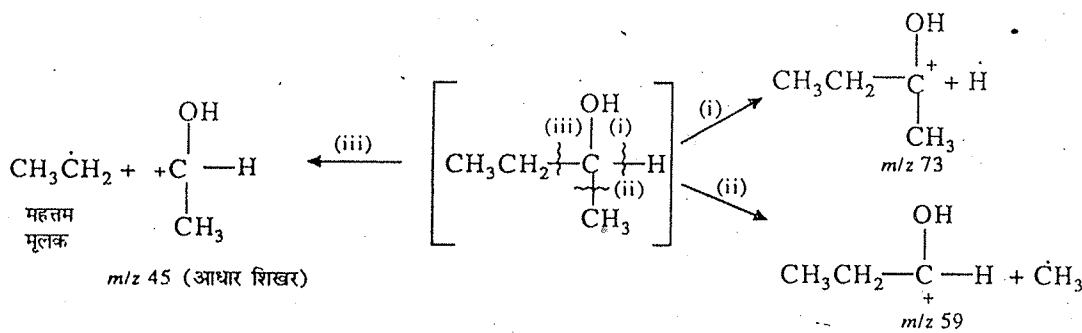
प्राप्त धनायनों (क) और (ख) का क्रमशः संरचना (I) और (II) में अनुनाद स्थायीकरण हो सकता है। इसी अनुनाद स्थायीकरण में विषम परमाणु की भूमिका होती है। विषम परमाणु में उपस्थित असहभाजित इलेक्ट्रॉन-युग्म, धन आवेश के विस्थानीकरण में सहायक होता है जो आरंभ में प्राप्त कार्ब-धनायनों, (क) और (ख), के स्थायीकरण में सहायक होता है।

$\alpha$ -विदलन नियम उन यौगिकों के लिए लागू होता है जिनमें  $-\text{NRR}'$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{Cl}$  और कार्बोनिल आदि अभिलक्षक्रीय समूह होते हैं। ऐसे दो उदाहरण नीचे दिए गए हैं।

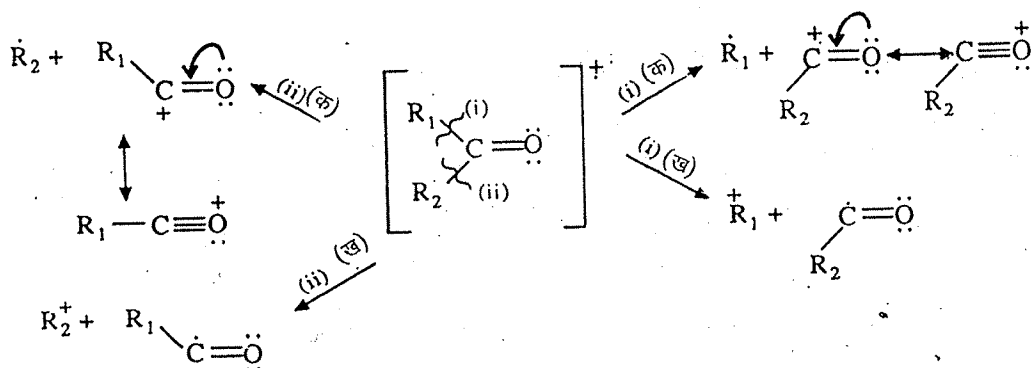


यहाँ पर यह भी विचारणीय है कि यदि एक से अधिक स्थानों पर  $\alpha$ -विदलन संभव हो तो

सबसे बड़े ऐल्किल मूलक के निष्कासन से सबसे बड़ा शिखर प्राप्त होता है। निम्नलिखित उदाहरण द्वारा इसे समझा जा सकता है। 2- ब्यूटेनॉल में सबसे अधिक प्रमुख शिखर  $m/z$  45 पर प्राप्त होता है जो एथिल मूलक के निष्कासन से प्राप्त होता है।



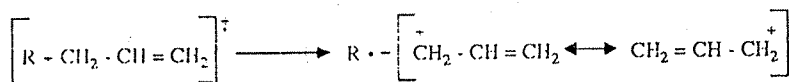
कार्बोनिल यौगिकों,  $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ C=O \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$  के मामले में विदलन  $C=O$  समूह के दोनों ओर में से किसी ओर भी हो सकता है। इससे निम्नलिखित संभावनाएँ हो सकती हैं:



यदि ऐल्किल कार्बोथनायन,  $R_1^+$  और  $R_2^+$ , स्थायी हों तो वे (i) (ख) और (ii) (ख) पथों से भी बन सकते हैं।

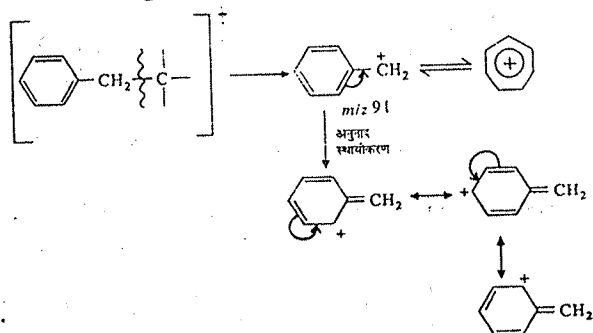
### 12.5.3 अनुनाद स्थायीकृत घनायनों का निर्माण

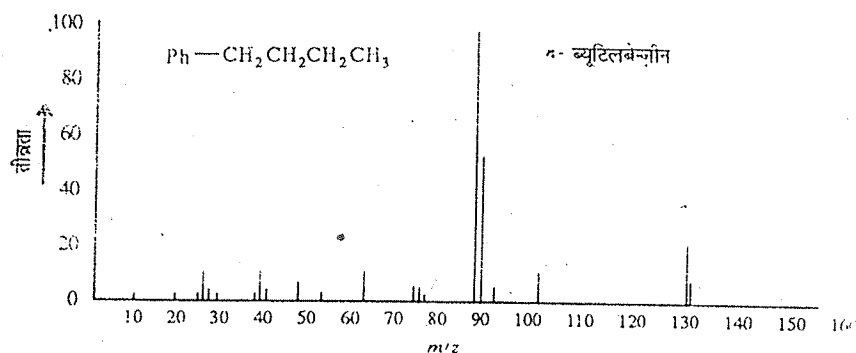
ऐल्कीनों और ऐल्किलबेन्जीनों के अणु-आयनों के खंडन से अनुनाद स्थायीकृत घनायन प्राप्त होते हैं। ऐल्कीनों में द्वि-आबंध की  $\beta$ -स्थिति में उपस्थित आबंध का विदलन होता है जिससे अनुनाद स्थायीकृत ऐलिल घनायन प्राप्त होता है।



#### अनुनाद स्थायीकृत ऐलिल घनायन

उसी प्रकार, ऐल्किलबेन्जीनों का निम्नलिखित ढंग से खंडन होता है क्योंकि प्राप्त बेन्जीलिक घनायन जो अनुनाद द्वारा स्थायीकृत होता है, ट्रोपीलियम आयन के साथ भी संतुलन में रहता है।



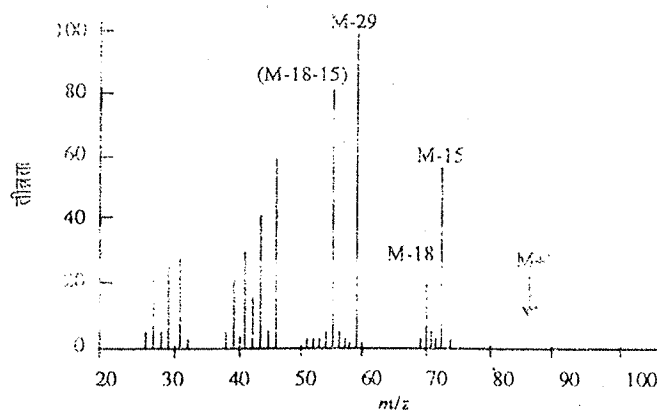


चित्र 12.7: ब्यूटिलबेन्जीन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

### 12.5.4 छोटे अणुओं की हानि

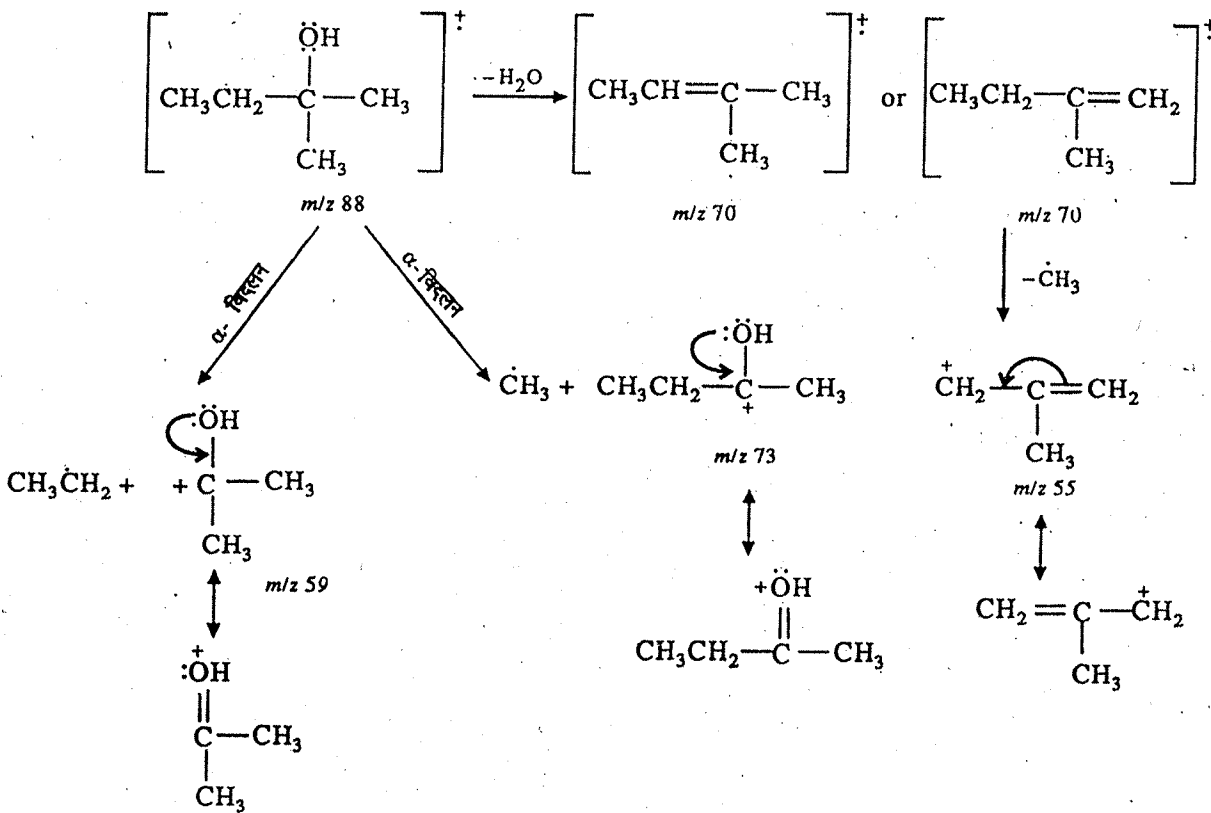
अणु - आयनों में से H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> आदि छोटे स्थायी अणुओं की हानि हो सकती है। उदाहरण के लिए, ऐल्कोहॉलों में से H<sub>2</sub>O अणु का आसानी से लोप हो जाता है और इससे m/z 18 पर प्रमुख शिखर प्रदर्शित होता है।

ऐल्कोहॉल से जल का लोप इतना सहज होता है कि उनके द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में कोई भी अणु - आयन शिखर दिखाई नहीं देता है। 2-मेथिल-2-ब्यूटेनॉल के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम से यह तथ्य स्पष्ट होता है जैसाकि चित्र 12.8 में दिखाया गया है।



चित्र 12.8: 2-मेथिल-2-ब्यूटेनॉल का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

निम्नलिखित खंडन-भंग, द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में विभिन्न शिखरों की उत्पत्ति की व्याख्या करता है।

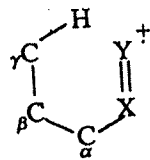


### 12.5.5 पुनर्विन्यास

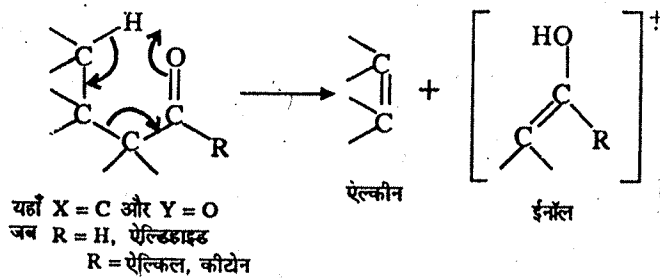
पिछले उदाहरणों में आपने देखा होगा कि सम द्रव्यमान वाले अणु-आयन के विदलन से विषम द्रव्यमान वाले खंड आयन प्राप्त होते हैं और इसका विलोम कथन भी सही होता है। किन्तु यदि सम द्रव्यमान अणु-आयन से सम द्रव्यमान के खंड प्राप्त हों और विषम द्रव्यमान अणु-आयन से विषम द्रव्यमान के खंड प्राप्त हों तो इससे संकेत मिलता है कि पुनर्विन्यास (rearrangement) हो गया है।

यदि अनुमानित और प्रेक्षित खंड आयन के बीच द्रव्यमान अंतर एक इकाई हो तो पुनर्विन्यास में हाइड्रोजन परमाणु का अभिगमन हो सकता है।

निम्नलिखित संरचना वाले यौगिकों में मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास दृष्टिगोचर होता है जिसमें X और Y - C, O, S, N और P हो सकते हैं।

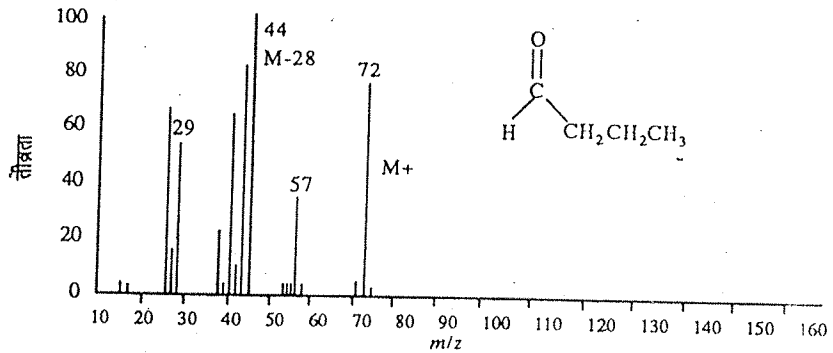


आइए किसी ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन का उदाहरण लें जिसमें γ - हाइड्रोजन हो। उसका मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास इस प्रकार होता है:



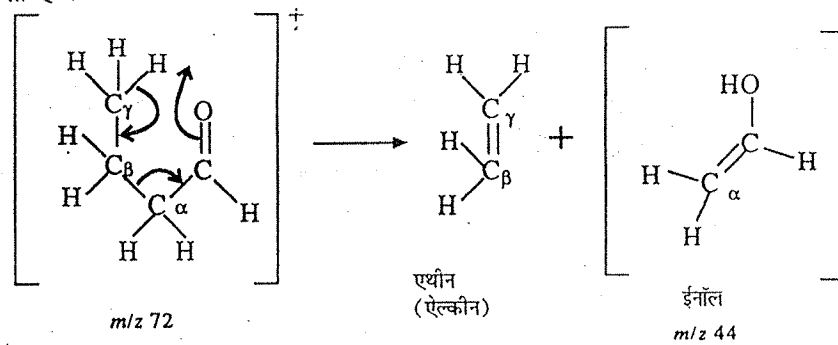
ब्यूटेनल ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ) का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम चित्र 12.9 में दिखाया गया है। उसमें  $m/z$  72, 57, 44 और 29 पर प्रमुख शिखर दृष्टिगोचर होते हैं। इन शिखरों की व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है :

$m/z$	खंड
72	$\text{M}^+$
57	$\text{CH}_3$ की हानि, $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$ खंड
29	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ की हानि, $(\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7)^+$ खंड



चित्र 12.9: ब्यूटेनॉल का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

$m/z$  44 पर शिखर, सम द्रव्यमान संख्या अणु - आयन से सम द्रव्यमान शिखर होता है; अतः वह पुनर्विन्यास व्यक्त करता है। मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास द्वारा इस शिखर की व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है :



उसी प्रकार कार्बोक्सिलिक अम्लों और एस्टरों का भी मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास हो सकता है बशर्ते उनमें  $\gamma$ -हाइड्रोजन विद्यमान हो।

#### बोध प्रश्न 4

ब्यूटेनॉल का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम  $m/z$  72 पर शिखर  $m/z$  44 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम से पुनर्विन्यास होता है। निर्मित खंडों के लिए संरचनाएँ लिखिए।

## 12.6 सारांश

इस इकाई में आपने जिन प्रमुख संकल्पनाओं का अध्ययन किया, आइए उन्हें संक्षेप में दोहराएँ।

- द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमिति अन्य स्पेक्ट्रोमी तकनीकों से सिद्धांत रूप में भिन्न होती है।
- द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमिति में उच्च ऊर्जा इलेक्ट्रॉनों द्वारा परमाणुओं और अणुओं की बमबारी की जाती है जिसमें एक इलेक्ट्रॉन की हानि से अणु-आयन प्राप्त होता है। इसे इलेक्ट्रॉन-आयनन भी कहा जाता है।
- स्वयं ऊर्जा-युक्त होने के कारण अणु-आयन का खंडन हो जाता है।

- रासायनिक आयनन और तीव्र परमाणु बमबारी, ये आयनन की दो वैकल्पिक विधियाँ हैं।
- द्रव्यमान स्पेक्ट्रम, विभिन्न धन आवेशित खंडों की आपेक्षिक बहुलता के सम्मुख उनके  $m/z$  मानों का आलेख होता है।
- अणु आयन के संगत शिखर से अणु-द्रव्यमान प्राप्त होता है।
- आधार शिखर, उच्चतम तीव्रता का शिखर होता है।
- अणु-आयन के समीपवर्ती शिखरों के पैटर्न से अर्थात्  $M+1$ ,  $M+2$  शिखर आदि से विद्यमान विषम परमाणुओं की प्रकृति के बारे में महत्वपूर्ण जानकारी प्राप्त होती है।
- विभिन्न खंडन पैटर्नों में साधारण विदलन,  $\alpha$ - विदलन, छोटे अणुओं की हानि, अनुनाद स्थायीकृत धनायनों का निर्माण और पुनर्विन्यास शामिल होते हैं।
- मैकलाफर्टी पुनर्विन्यास,  $\gamma$ - हाइड्रोजन और C, O, N, S, P परमाणुओं के बीच द्वि-आबंध वाले अणुओं में होता है।

## 12.7 अंत में कुछ प्रश्न

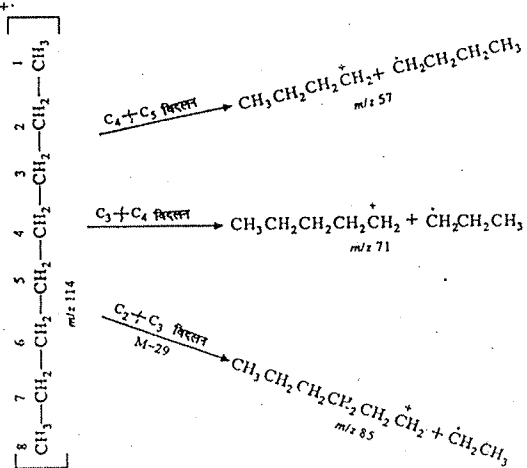
1. क्लोरोएथेन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम  $m/z$  64 और 66 पर दो शिखर प्रदर्शित करता है।  $m/z$  64 पर प्राप्त शिखर की तीव्रता की तुलना में  $m/z$  66 पर प्राप्त शिखर की तीव्रता एक-तिहाई होती है। इनमें अणु-आयन शिखर कौन सा है? दूसरे शिखर की उत्पत्ति की व्याख्या कीजिए।
2. फेनिल एथेनोन ( $C_6H_5COCH_3$ ) के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में  $m/z$  120, 105 और 77 पर शिखर प्रदर्शित होते हैं। स्पष्ट कीजिए कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में ये शिखर किस प्रकार प्राप्त होते हैं।
3. एक यौगिक में अणु-आयन  $m/z$  107 पर प्रदर्शित होता है। यौगिक की प्रकृति पर प्रकाश डालिए।

## 12.8 उत्तर

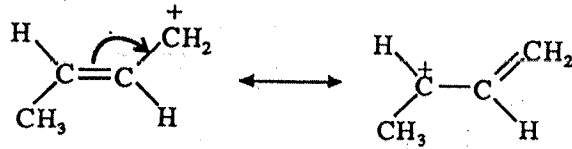
### बोध प्रश्न

1.	$m/z$
	$^+CH_3$ 15
	$^+OCH_3$ 31
	$^+OCCH_3$ 43

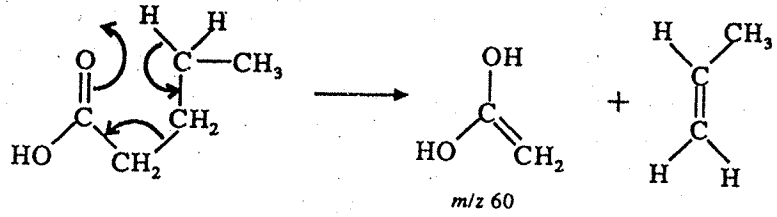
2.



3. ट्रॉन्स-2-हेक्सेन -  $m/z$  84  $[M]^+$  द्वारा और  $m/z$  55  $[M - CH_2CH_3]^+$  द्वारा प्राप्त होता है। यह अनुनाद स्थायीकृत ऐलिलिक प्रकार का घनायन है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।



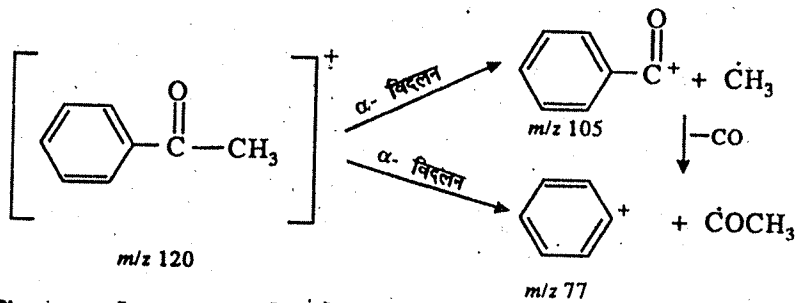
4.



अंत में कुछ प्रश्न

1.  $m/z$  64 पर प्राप्त शिखर  $^{35}\text{Cl}$  समस्थानिक वाले अणु-आयन शिखर का होता है। दूसरा  $M+2$  शिखर  $^{37}\text{Cl}$  समस्थानिक के कारण होता है।

2.



3. उसमें एक नाइट्रोजन परमाणु होता है।

# इकाई 13 अवरक्त, पराबैंगनी, एन. एम. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी तकनीकों द्वारा संरचना निर्धारण

## इकाई की रूपरेखा

- 13.1 प्रस्तावना  
उद्देश्य
- 13.2 आण्विक सूत्र और हाइड्रोजन न्यूनता सूचकांक
- 13.3 कार्बनिक यौगिकों की संरचना निर्धारण का सामान्य उपगमन
- 13.4 संरचना निर्धारण के लिए स्पेक्ट्रमी आंकड़ों का अनुप्रयोग
- 13.5 सारांश
- 13.6 अंत में कुछ प्रश्न
- 13.7 उत्तर

## 13.1 प्रस्तावना

अभी तक हम अवरक्त, पराबैंगनी-दृश्य, एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिति आदि अनेक स्पेक्ट्रमी तकनीकों का अध्ययन कर चुके हैं। अभी तक हमने जो ज्ञान प्राप्त किया है वह इस विषय की उन्नत संकल्पनाओं को समझने के लिए एक ढाँचा प्रस्तुत करता है किन्तु स्पेक्ट्रमिकी को गहन रूप से समझने के लिए आपको अपने ज्ञान द्वारा संरचना निर्धारण से संबंधित प्रश्नों को हल करना आवश्यक है। इस इकाई में कार्बनिक यौगिकों की संरचनाओं को ज्ञात करने के लिए हम अवरक्त, पराबैंगनी, एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमिकी और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिति के सरल अनुप्रयोगों पर विचार करेंगे। इस प्रकार यदि आपने इस पाठ्यक्रम की 1 से 12 इकाईयों का भली प्रकार अध्ययन किया है तो आप विभिन्न स्पेक्ट्रमी तकनीकों से प्राप्त जानकारी और कार्बनिक यौगिक की संरचना के बीच संबंध स्थापित कर सकेंगे। किसी यौगिक की संरचना के बारे में प्रारंभिक (अथवा अंतिम) संरचनात्मक निर्णय करने से पहले यौगिक के सभी उपलब्ध स्पेक्ट्रमी आंकड़ों को एकत्रित कर लेना चाहिए। विभिन्न स्पेक्ट्रमी तकनीकों से प्राप्त जानकारी का किसी भी क्रम में उपयोग किया जा सकता है लेकिन उत्तम यह होगा कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी आंकड़ों से आरंभ कर आण्विक भार ज्ञात किया जाए। उसके बाद पराबैंगनी स्पेक्ट्रम का विश्लेषण, उमस्थित संयुग्मन की मात्रा को ज्ञात करने के लिए किया जा सकता है। इसके बाद अवरक्त (आइ. आर.) स्पेक्ट्रम का अध्ययन किया जाता है जिससे उपस्थित कार्बन ढाँचों के स्वरूप और अभिलक्षक्रीय समूहों की उपस्थिति का संकेत मिलता है। एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम के अध्ययन द्वारा जिससे अणु में उपस्थित विभिन्न प्रकार के प्रोटॉनों की संख्या का पता लगता है, उपर्युक्त स्पेक्ट्रमी तकनीकों से प्राप्त जानकारी की पूर्ति की जा सकती है।

कुछ सरल अणुओं के उदाहरण लेकर स्पेक्ट्रम-संरचना संबंध को स्पष्ट करने के लिए इस इकाई में ऊपर दी गई विधि का उपयोग किया जाएगा।

## उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के बाद, आप

- किसी यौगिक का आण्विक भार ज्ञात करने के लिए उसके द्रव्यमान स्पेक्ट्रम का उपयोग कर सकेंगे।
- हाइड्रोजन न्यूनता सूचकांक (index of hydrogen deficiency) (बहु आंबधों और तंत्रों का योग) परिकलित कर सकेंगे,



- किसी यौगिक के आइ. आर. स्पेक्ट्रम से उसमें विद्यमान अभिलक्षणक समूहों का अभिनिर्धारण कर सकेंगे,
- $\lambda_{\max}$  और  $\epsilon$  मानों का उपयोग कर किसी यौगिक के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम से उसमें विद्यमान असंतृप्ति की मात्रा की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का उपयोग कर विभिन्न अतुल्य प्रोटॉनों की ठीक-ठीक संख्या और उनके रासायनिक वातावरण की प्रागुक्ति कर सकेंगे,
- किसी यौगिक की संरचना ज्ञात करने के लिए पराबैंगनी, आइ. आर., एन. एम. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी आँकड़ों का उपयोग कर सकेंगे।

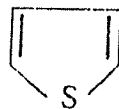
### 13.2 आण्विक सूत्र और हाइड्रोजन न्यूनता सूचकांक

स्पेक्ट्रमी आँकड़ों की सहायता से किसी अज्ञात कार्बनिक पदार्थ की संरचना ज्ञात करने से पहले हम उसके आण्विक सूत्र को निर्धारित कर, समस्या को कुछ सीमा तक आसान कर सकते हैं। यदि किसी यौगिक का मूलानुपाती सूत्र (empirical formula) और आण्विक भार ज्ञात हो तो उसका आण्विक सूत्र ज्ञात किया जा सकता है। पिछले अध्ययन से आपको स्मरण होगा कि गुणात्मक और मात्रात्मक तत्व विश्लेषण से मूलानुपाती सूत्र प्राप्त होता है। उसके बाद आण्विक सूत्र को इस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है:

$$\text{माना } n = \frac{\text{आण्विक भार}}{\text{मूलानुपाती सूत्र भार}}$$

तो आण्विक सूत्र =  $n \times$  मूलानुपाती सूत्र

आण्विक सूत्र ज्ञात हो जाने पर हाइड्रोजन न्यूनता के सूचकांक (आइ. एच. डी.) का उपयोग बहु-आबंधों और वलय-तंत्रों की संख्या ज्ञात करने के लिए किया जाता है। यदि आइ. एच. डी. एक हो तो इससे पता लगता है कि अणु में या तो एक द्वि-आबंध उपस्थित है अथवा एक वलय तंत्र उपस्थित है। यदि आइ. एच. डी. दो हो तो उसका अर्थ है कि अणु में दो द्वि-आबंध हैं अथवा दो वलय हैं अथवा एक द्वि-आबंध और एक वलय है अथवा एक त्रि-आबंध है। उसी प्रकार आइ. एच. डी. तीन का अर्थ है कि अणु में या तीन द्वि-आबंध हैं अथवा तीन वलय हैं अथवा उनके संयोजन हैं। अब प्रश्न यह है कि आइ. एच. डी. कैसे ज्ञात किया जाए? यह बहुत आसान है। आण्विक सूत्र में प्रत्येक हैलोजन को  $\text{CH}_3$  द्वारा प्रतिस्थापित करें, प्रत्येक O अथवा S को  $\text{CH}_2$  से प्रतिस्थापित करें और प्रत्येक N अथवा P को CH से प्रतिस्थापित करें। उदाहरण के लिए, थायोफ़ीन,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , का आइ. एच. डी. 3 है अर्थात् S को  $\text{CH}_2$  से प्रतिस्थापित करने पर हमें  $\text{C}_4\text{H}_4\text{CH}_2 = \text{C}_5\text{H}_6$  प्राप्त होता है। तथा संगत संतृप्त हाइड्रोकार्बन का अणु सूत्र  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  होता है। इसलिए 6H परमाणुओं (अथवा तीन हाइड्रोजन तुल्यांकों) का अंतर है। इससे आइ. एच. डी. का मान 3 प्राप्त होता है। इससे संकेत मिलता है कि संरचना में दो द्वि-आबंध और एक वलय तंत्र विद्यमान हो सकते हैं जैसे कि नीचे दिया गया है:



दो द्वि-आबंध और एक वलय तंत्र

उसी प्रकार  $\text{C}_6\text{H}_6$  का आइ. एच. डी. 4 होता है और  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  का आइ. एच. डी. शून्य होता है।

### 13.3 कार्बनिक यौगिकों के अभिनिर्धारण का सामान्य उपगमन

यौगिकों के विश्लेषण और अभिनिर्धारण की स्पेक्ट्रमी विधियों से पहले विभिन्न अणुओं के अभिलक्षणन के लिए भौतिक और रासायनिक विधियों का उपयोग किया जाता था। भौतिक

विधियों के अंतर्गत गलनांक, क्वथनांक, विलेयता, अपवर्तनांक आदि भौतिक स्थिरांकों का निर्धारण सम्मिलित है। रासायनिक विधियों में निम्नलिखित चरण आते हैं:

अवरक्त, पराबैंगनी, एन. एम. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी तकनीकों द्वारा संरचना निर्धारण

(i) उपस्थित तत्वों का गुणात्मक और मात्रात्मक अभिनिर्धारण।

(ii) आण्विक भार और आण्विक सूत्र का अभिनिर्धारण।

आण्विक सूत्र का निर्धारण अभिलक्षक्रीय समूहों की संख्या और प्रकृति को सीमित करके संभावित संरचनाओं की संख्या को सीमित कर देता है।

(iii) अभिलक्षकीय समूह अभिनिर्धारण।

(iv) उपयुक्त व्युत्पन्नो का विरचन और अभिनिर्धारण।

(v) ज्ञात सरल यौगिकों से संश्लेषण।

(vi) निम्नीकरण (degradation) अध्ययनों से सहायता।

आण्विक भार के निर्धारण में प्रयुक्त विभिन्न विधियों में रास्ट विधि (जिसमें हिमोँक अवनमन होता है), वाष्पशील पदार्थों के लिए वाष्पघनत्व विधि और क्वनोंक उन्नयन आदि शामिल हैं।

किन्तु आजकल पुरानी रासायनिक विधियों के स्थान पर स्पेक्ट्रमी विधियों का उपयोग होने लगा है जिनके निम्नलिखित लाभ हैं:

(i) उनमें कम समय लगता है।

(ii) अत्यंत यथार्थ परिणाम प्राप्त होते हैं।

(iii) प्रतिदर्श की बहुत कम मात्रा की आवश्यकता होती है जिसे अधिकांश तकनीकों में दुबारा वापिस प्राप्त किया जा सकता है।

आजकल संरचना के निर्धारण में द्रव्यमान, पराबैंगनी, आइ. आर. और एन. एम. आर. स्पेक्ट्रमों से प्राप्त आंकड़ों का उपयोग किया जाता है जिससे किसी यौगिक के बारे में अनेक प्रकार की जानकारी प्राप्त होती है। आइए उनका किंचित विस्तार से अध्ययन करें।

## I द्रव्यमान स्पेक्ट्रम

इकाई 12 में आपने पढ़ा कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रम द्वारा अणु-आयन शिखर ज्ञात होने से यौगिक का आण्विक भार मालूम हो सकता है। साथ ही  $M^+$  शिखर के निकट उपस्थित अन्य छोटे शिखरों का सावधानी पूर्वक विश्लेषण करने से हैलोजनों आदि की उपस्थिति के बारे में जानकारी मिल सकती है। विषम संख्या वाले अणु - आयन शिखर के विद्यमान होने पर नाइट्रोजन की उपस्थिति का संकेत भी मिलता है।

इस प्रकार यदि किसी यौगिक का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम उपलब्ध हो, तो उससे निम्नलिखित जानकारी को प्राप्त करना चाहिए :

(i)  $M^+$  शिखर कौन सा है?

(ii) उसका  $m/z$  मान कितना है?

(iii) यौगिक का आण्विक भार कितना है?

(iv) आण्विक भार सम है अथवा विषम ?

(v)  $M^+$  शिखर के आसपास का पैटर्न कैसा है?

(vi) कौन-कौन से हैलोजन उपस्थित हैं और उनकी संख्या कितनी है?

(vii) आधार शिखर कौन सा है?

(viii) विभिन्न वर्गों के यौगिकों के खंडन से प्राप्त विविध अभिलाक्षणिक शिखरों की उपस्थिति (अध्वना अनुपस्थिति) जो विशिष्ट अभिलक्षक्रीय समूह की ओर संकेत करती है।

क्योंकि पिछली इकाई में हमने कार्बनिक यौगिकों के प्रत्येक वर्ग के अभिलाक्षणिक खंडन पैटर्नों की चर्चा नहीं की है, अतः अभी इस स्थिति में चरण (viii) में आवश्यक सूचना की जाँच करने के लिए हमारे पास सीमित जानकारी है। किन्तु द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में आप ऐल्कोहॉलों की उपस्थिति, विषम परमाणुओं की उपस्थिति, बेन्ज़िल समूह (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) की उपस्थिति, γ - हाइड्रोजन (मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास) आदि लक्षणों का निर्धारण कर सकते हैं।

## II अगला चरण पराबैंगनी स्पेक्ट्रम का विश्लेषण है

दीर्घ-शृंखल असंतृप्त यौगिकों जैसे वसा अम्लों और कुछ प्राकृतिक उत्पादों जैसे टर्पीनों, कैरोटीनों आदि के लिए पराबैंगनी स्पेक्ट्रमों का अध्ययन अधिक उपयोगी है।

अपने खंड 3 की इकाइयों 7 और 8 में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों का अध्ययन किया और आप किसी यौगिक में होने वाले विभिन्न इलेक्ट्रॉनिक संक्रमणों को जानते हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉनिक अथवा पराबैंगनी स्पेक्ट्रम से यौगिक में संयुग्मन की उपस्थिति (अथवा अनुपस्थिति) की जानकारी प्राप्त होती है। किन्तु जहाँ तक सूक्ष्मतर संरचनात्मक विवरणों का संबंध है इसका कोई विशेष लाभ नहीं है। कार्बनिक यौगिकों के साधारण वर्गों के  $\lambda_{max}$  मान सारणी 13.1 में दिए गए हैं।

सारणी 13.1: कार्बनिक यौगिकों के विभिन्न वर्गों के लिए  $\lambda_{max}$  मानों का परास

क्रमांक	वर्ग	$\lambda_{max}$ क्षेत्र (nm में) (संक्रमण)
1.	ऐल्केन	140 <sup>0</sup> - 150 ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ )
2.	ऐल्किल क्लोराइड ऐल्किल ब्रोमाइड ऐल्किल आयोडाइड	170 - 175 ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) 200 - 210 ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) 255 - 260 ( $n \rightarrow \sigma^*$ )
3.	ऐल्कोहॉल और ऐमीन	180 - 185
4.	ऐल्डिहाइड	180 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) 290 - 295 ( $n \rightarrow \pi^*$ )
5.	कीटोन	190 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )
6.	कार्बोक्सिलिक अम्ल (संतृप्त)	200 - 210 ( $n \rightarrow \pi^*$ )
7.	एस्टर	200 - 205 ( $n \rightarrow \pi^*$ )
8.	ऐमाइड	205 - 220 ( $n \rightarrow \pi^*$ )
9.	ऐरोमैटिक यौगिक	250 - 280 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )

संयुग्मन द्वारा  $\lambda_{max}$  मान उच्चतर तरंग-दैर्घ्यों की ओर विस्थापित हो जाते हैं।

विभिन्न प्रतिस्थापी समूहों की उपस्थिति से भी  $\lambda_{max}$  मान विस्थापित हो जाते हैं।

सारणी 13.2 में कुछ सामान्य कार्बनिक यौगिक और उनके  $\lambda_{max}$  मान दिए गए हैं।

सारणी 13.2: कुछ सामान्य कार्बनिक यौगिकों के  $\lambda_{max}$  मान

क्रमांक	यौगिक	$\lambda_{max}$ (nm)
1.	एथीन	175
2.	ब्यूटाडाइईन	217
3.	हेक्साट्राइईन	258
4.	एथेनैल	180, 280
5.	प्रोपेनोन	190, 280
6.	बेन्ज़ीन	204, 254
7.	ऐनिलीन	230, 280
8.	फ़ीनॉल	210, 271
9.	नाइट्रोबेन्ज़ीन	270
10.	रिसॉर्सिनॉल	277
11.	पिरिडीन	252
12.	स्टिलबीन (ट्रॉन्स) स्टिलबीन (सिस)	295 280

किसी ऐल्कीन के सिस-समावयव की अपेक्षा उसका ट्रॉन्स-समावयव अधिक  $\lambda_{max}$  मान पर अवशोषण करता है।

### III आइ. आर. स्पेक्ट्रम

खंड 2 की इकाई 5 में आपने पढ़ा कि किसी यौगिक के कंपनिक अथवा आइ. आर. स्पेक्ट्रम से उसके बारे में अनेक प्रकार की जानकारी प्राप्त हो सकती है। इस प्रकार, किसी आइ. आर. स्पेक्ट्रम से निम्नलिखित जानकारी प्राप्त करने के लिए आपको उसके विभिन्न क्षेत्रों का प्रेक्षण करना होगा।

- कार्बन बॉन्ड का स्वरूप ( $600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ )
- विभिन्न अभिलक्षक्रीय समूहों की उपस्थिति ( $1400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) (जैसाकि सारणी 5.3 में दिया गया है।)
- हाइड्रोजन-आबंधन की उपस्थिति ( $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ )
- ओलिफ़ीनी यौगिकों में ज्यामिति (सिस - अथवा ट्रान्स)
- ऐरोमैटिक यौगिकों का प्रतिस्थापन पैटर्न। आपकी सुविधा के लिए सारणी 13.3 में कार्बनिक यौगिकों के कुछ वर्गों के लिए आवृत्तियों के परास की सूची दी गई है।

सारणी 13.3: अभिलाक्षणिक आइ. आर. आवृत्तियाँ, ( $\text{cm}^{-1}$  में)

आबंध	वर्ग	आवृत्ति / $\text{cm}^{-1}$
C-H	एल्केन	2850 - 2960 1350 - 1470
C-H	एल्कीन	3020 - 3080 675 - 1000
C-H	ऐरोमैटिक वलय	3000 - 3100 675 - 370
C-H	एल्काइन	3300
C=C	एल्कीन	1640 - 1680
C≡C	एल्काइन	2100 - 2260
C=C	ऐरोमैटिक	1500 - 1600
C-O	एल्कोहॉल, ईथर कार्बोक्सिलिक अम्ल, एस्टर	1050 - 1300
C=O	ऐल्डिहाइड, कीटोन कार्बोक्सिलिक अम्ल, एस्टर	1690 - 1760
OH (मुक्त) (H-आबंधित)	एल्कोहॉल, फ़ीनॉल एल्कोहॉल, फ़ीनॉल, कार्बोक्सिलिक अम्ल	3610 - 3640 3200 - 3600 2500 - 3000
N-H	ऐमीन	3300 - 3500
C-H	एक-प्रतिस्थापित ऐरोमैटिक o-द्वि-प्रतिस्थापित m-द्वि-प्रतिस्थापित p-द्वि-प्रतिस्थापित	690 - 710, 730 - 770 735 - 770 690 - 710, 750 - 810 810 - 840

किन्हीं भी दो भिन्न यौगिकों के अध्यारोप्य आइ. आर. स्पेक्ट्रम नहीं होते हैं। अतः यदि कोई यौगिक किसी ज्ञात यौगिक के साथ अध्यारोप्य (शिखर से शिखर) आइ. आर. स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करे तो इससे पता चलता है कि वे दोनों यौगिक एक ही हैं। इस प्रकार आइ. आर. स्पेक्ट्रम का उपयोग यौगिकों की संरचना-निर्धारण के लिए हो सकता है।

आइ. आर. स्पेक्ट्रम की सहायता से अभिलक्षक्रीय समूहों और अन्य लक्षणों की जानकारी हो जाने के बाद अंत में सूक्ष्म संरचनात्मक ब्यौरे को प्राप्त करने के लिए यौगिक के एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का विश्लेषण किया जाता है।

#### IV एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम की चर्चा इकाई 10 में की गई थी। आप जानते हैं कि एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम अर्थात् विशेषरूप से  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम से अणु में उपस्थित विभिन्न प्रोटॉनों की प्रकृति और संख्या के बारे में जानकारी प्राप्त होती है। इस प्रकार किसी यौगिक के  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का अध्ययन करते समय आपको स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित विवरणों को देखना चाहिए।

(i) कितने भिन्न प्रकार के प्रोटॉन हैं ?

इस प्रश्न का उत्तर स्पेक्ट्रम में विभिन्न संकेतों की संख्या को गिनकर मिल जाएगा।

(ii) इस संकेतों की स्थिति क्या है ?

संकेतों की स्थिति से प्रोटॉन के इलेक्ट्रॉनिक वातावरण के बारे में संकेत मिलता है। अर्थात् वह ऋणविद्युती तत्व से संबद्ध है अथवा नहीं अथवा वह ऐरोमैटिक, ऐलिफाटिक, ऐलिफाटिक, ऐलिफाटिक, ऐलिफाटिक, ऐलिफाटिक अथवा कार्बोक्सिलिक प्रोटॉन आदि क्या है?

(iii) विभिन्न प्रोटॉनों का अनुपात क्या है?

इसे समाकलों के विश्लेषण द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।

(iv) किसी प्रोटॉन के चारों ओर कितने प्रोटॉन विद्यमान हैं?

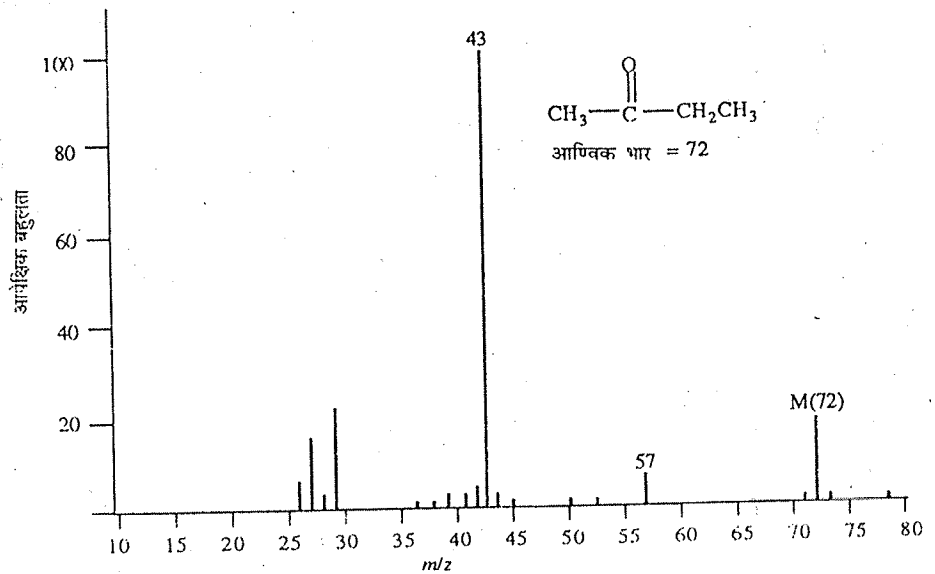
किसी विशेष संकेत के प्रचक्रण-प्रचक्रण विपाटन पैटर्न को देखकर यह सूचना प्राप्त होती है।

इस इकाई के शेष भाग में कुछ उदाहरण दिए गए हैं जिनमें यह दिखाया गया है कि संरचनात्मक प्रश्नों को हल करने में द्रव्यमान, पराबैंगनी, आइ. आर. और  $^1\text{H}$ -एन.एम.आर. स्पेक्ट्रमी आंकड़ों का उपयोग कैसे किया जा सकता है।

### 13.4 संरचना निर्धारण के लिए स्पेक्ट्रमी आंकड़ों का अनुप्रयोग

#### उदाहरण 1

C, H विश्लेषण के आधार पर एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  प्राप्त हुआ। उसका द्रव्यमान स्पेक्ट्रम चित्र 13.1 में दिखाया गया है।

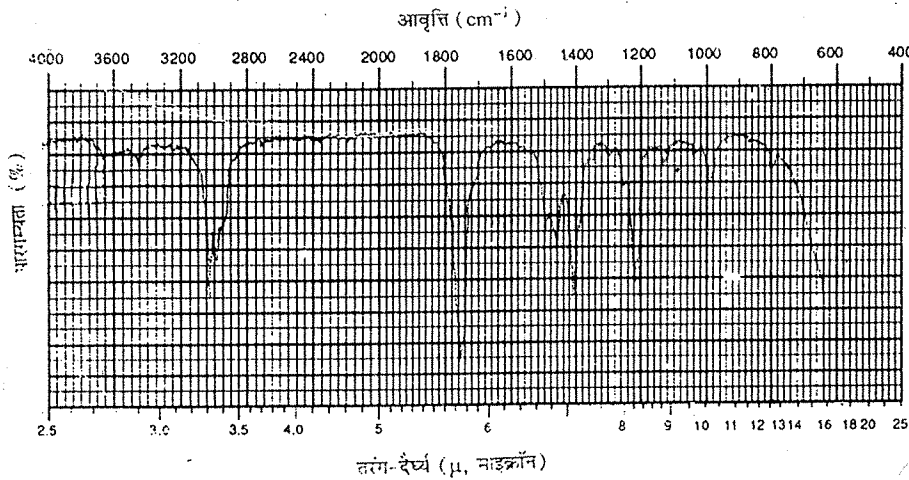


चित्र 13.1: यौगिक 1 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में  $m/z$  72 पर शिखर प्राप्त होता है। इससे भी  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  आण्विक सूत्र का संकेत मिलता है।

सबसे पहले हम आइ. एच. डी. परिकलित करेंगे। इसमें एक ऑक्सीजन है जिसे  $\text{CH}_2$  से

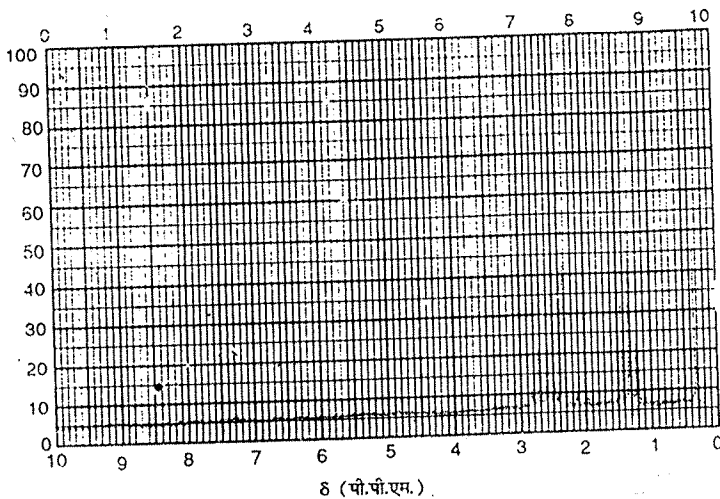
प्रतिस्थापित किया जा सकता है। इसलिए  $C_4H_8O$  से  $C_4H_8CH_2$  अथवा  $C_5H_{10}$  प्राप्त होता है। पाँच कार्बन परमाणु वाले संतृप्त हाइड्रोकार्बन का संगत आणविक सूत्र  $C_5H_{12}$  है ( $C_nH_{2n+2}$  से)।  $C_5H_{10}$  और  $C_5H_{12}$  में दो H परमाणुओं का अंतर है। इसलिए आइ. एच. डी. हुआ। इसका अर्थ हुआ कि या तो यौगिक में एक द्वि-आबंध है अथवा वह चक्रीय यौगिक है जिसमें एक वलय है। इस यौगिक के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में आधार शिखर  $m/z$  43 पर प्राप्त होता है जो  $72 - 43 = 29$  इकाईयों की हानि के कारण हो सकता है। यह  $C_2H_5$  (29 इकाईयों) की हानि की ओर संकेत करता है।  $m/z$  57 पर दूसरा शिखर  $72 - 57 = 15$  इकाईयों की हानि की ओर संकेत करता है जो  $CH_3$  समूह (जिसका द्रव्यमान 15 इकाईयों है) की हानि के कारण हो सकता है। इस प्रकार एक एथिल और एक मेथिल समूह की उपस्थिति का संकेत मिलता है। चित्र 13.2 में दिखाया इस यौगिक का आइ. आर. स्पेक्ट्रम  $1716\text{ cm}^{-1}$  पर तीव्र बैंड प्रदर्शित करता है जो कार्बोनिल ( $>C=O$ ) समूह की उपस्थिति बतलाता है।



चित्र 13.2: यौगिक 1 का आइ. आर. स्पेक्ट्रम।

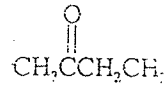
इस प्रकार कार्बोनिल समूह की उपस्थिति से हाइड्रोजन की न्यूनता और ऑक्सीजन परमाणु की निम्नता (अर्थात् एक द्वि-आबंध  $C=O$ ) की व्याख्या हो जाती है। इस प्रकार चक्रीय संरचना की संभावना नहीं है। आइ. आर. स्पेक्ट्रम से जो दूसरी जानकारी प्राप्त होती है वह बहुत उपयोगी नहीं है क्योंकि  $2941 - 2857\text{ cm}^{-1}$  और  $1460\text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त बैंड क्रमशः  $C-H$  तनन और बंकन कंपनों के कारण होते हैं।

कार्बोनिल की उपस्थिति बतलाती है कि हमें उसके पराबैंगनी स्पेक्ट्रम को देखना चाहिए जो  $274\text{ nm}$  पर  $\lambda_{max}$  प्रदर्शित करता है। यह संकेत करता है कि कार्बोनिल या तो ऐल्डिहाइड के रूप में है अथवा कीटोन के रूप में। उपर्युक्त जानकारी की पूर्ति  $^1H-NMR$  एम. आर. स्पेक्ट्रम द्वारा होती है जिसे चित्र 13.3 में दिखाया गया है।



चित्र 13.3: यौगिक 1 का  $^1H-NMR$  एम. आर. स्पेक्ट्रम।

वह 2 निकटवर्ती प्रोटॉनों के साथ युग्मन करता है।  $\delta 2.47$  ( $J = 7 \text{ Hz}$ ) पर चतुष्क, 2 प्रोटॉनों के संगत होता है। दोनों संकेतों के लिए 7 Hz का एक समान युग्मन स्थिरांक बतलाता है कि वे एक-दूसरे के साथ युग्मित हैं। इसलिए  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ -समूह की उपस्थिति का संकेत मिलता है। स्मरणीय है कि द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में भी यही संकेत प्राप्त हुआ था। 3 प्रोटॉनों के लिए  $\delta 2.20$  पर एकक, मेथिल समूह की उपस्थिति बतलाता है। मेथिल संकेत का विपाटित न होना यह बतलाता है कि ये प्रोटॉन किसी अन्य प्रोटॉन के युग्मित नहीं हैं अर्थात् उसके संलग्न कार्बन परमाणु पर कोई प्रोटॉन नहीं है। इस प्रकार संलग्न कार्बन, कार्बोनिल कार्बन हो सकता है। इसलिए हम यौगिक 1 की संरचना इस प्रकार लिख सकते हैं :



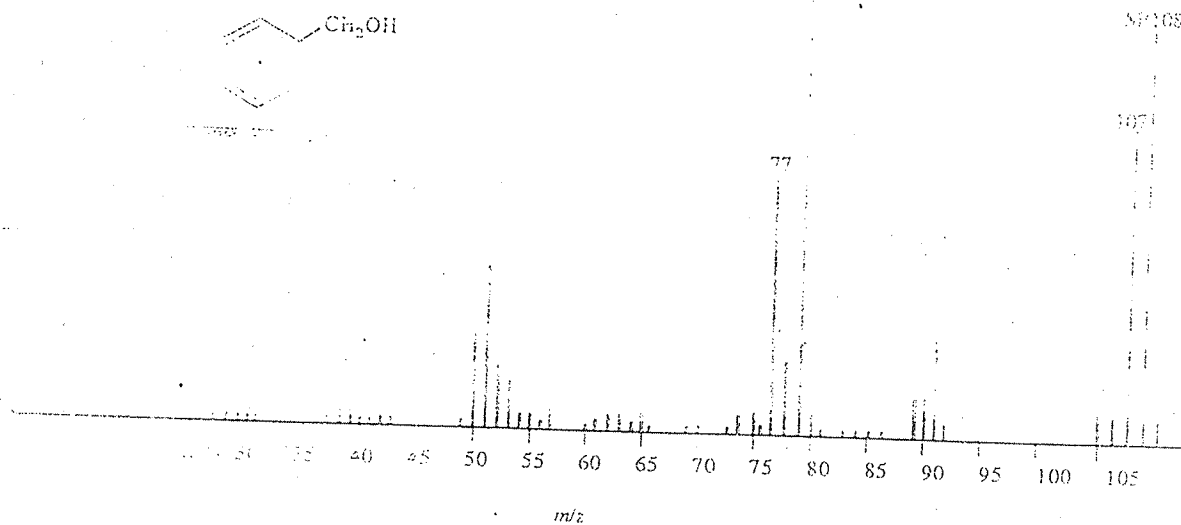
यदि यह यौगिक ऐल्डिहाइड होता तो  $\delta 9$  के आसपास एक संकेत प्राप्त होता। इस क्षेत्र में संकेत की अनुपस्थिति से ऐल्डिहाइड की संभावना समाप्त हो जाती है। अतः यह यौगिक एक कीटोन है।

### उदाहरण 2

एक यौगिक के लिए निम्नलिखित आँकड़े दिए गए हैं। आइए उसकी संरचना ज्ञात करें।

आण्विक भार	:	108 (यह अम्लीय यौगिक नहीं है)
पराबिंबनी स्पेक्ट्रम	:	$\lambda_{\text{max}}$ 254 nm और 202 nm
अवरक्त स्पेक्ट्रम	:	3420, 3064, 1500 और $1455 \text{ cm}^{-1}$
एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम	:	( $\delta \text{CDCl}_3$ ): 3.85 (एकक, 1 H), 4.55 (एकक, 2H) और 7.25 (एकक, 5H)

इस यौगिक का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम चित्र 13.4 में दिखाया गया है जो  $m/z$  108 पर अणु-आयन शिखर प्रदर्शित करता है जो उसके 108 आण्विक भार की पुष्टि करता है।

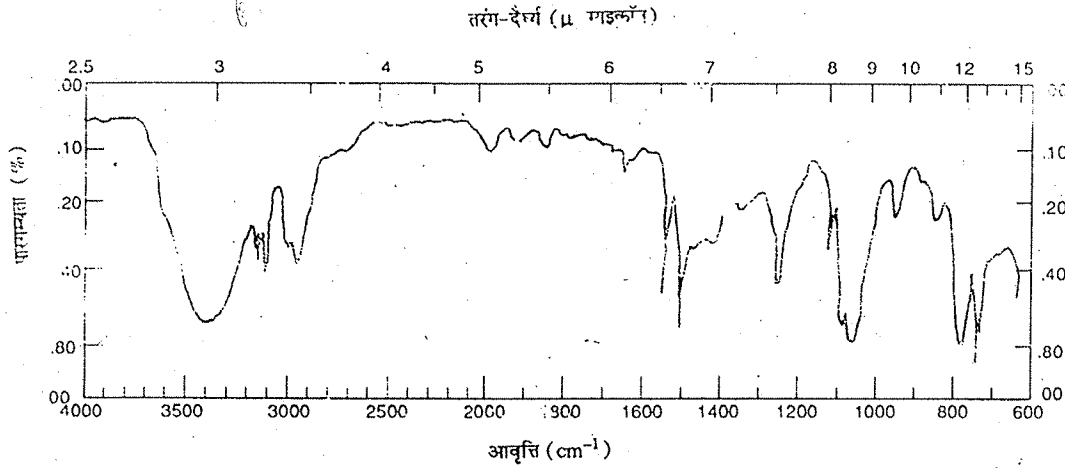


चित्र 13.4: यौगिक 2 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

इसमें हमें केवल आण्विक भार ज्ञात है इसलिए आण्विक सूत्र की अनुपस्थिति में आइ. एच. डी. से संरचना के निर्धारण में कोई सहायता नहीं मिल सकती है। सबसे महत्वपूर्ण जानकारी यौगिक

के पराबैंगनी स्पेक्ट्रम से प्राप्त होती है जिसमें  $\lambda_{\max}$  254 nm और  $\lambda_{\max}$  202 nm प्रदर्शित होते हैं। यह यौगिक में बेन्जीन वलय की उपस्थिति को व्यक्त करता है। चित्र 13.5 में दिखाए गए आइ. आर. बैंडों द्वारा इस प्रेक्षण की पुष्टि होती है।

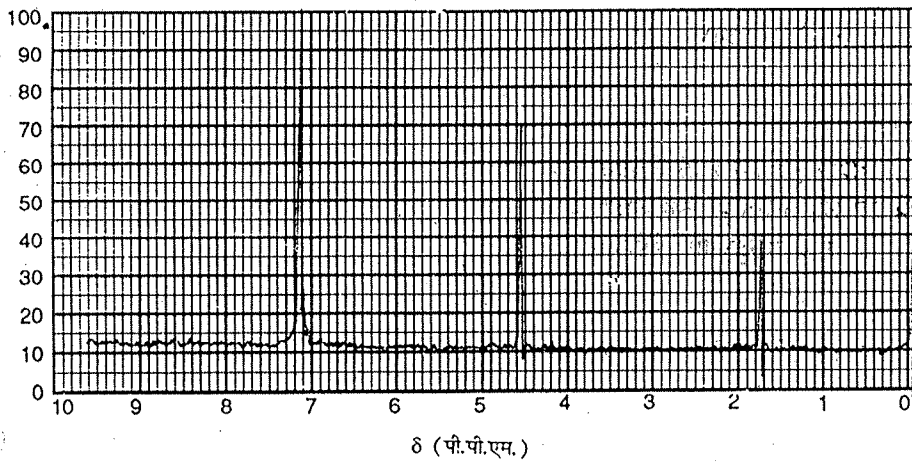
अथर्वरक्त, पराबैंगनी, एन. एम. आर. और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी तकनीकों द्वारा संरचना निर्धारण



चित्र 13.5: यौगिक 2 का आइ. आर. स्पेक्ट्रम।

$3064 \text{ cm}^{-1}$  पर बैंड, ऐरोमैटिक वलय तंत्र के C-H तनन से प्राप्त होता है जबकि  $1500 \text{ cm}^{-1}$  और  $1455 \text{ cm}^{-1}$  पर बैंड ऐरोमैटिक C=C तनन के अभिलाक्षणिक होते हैं।  $3420 \text{ cm}^{-1}$  पर विस्तृत बैंड -OH अथवा -NH समूह के कारण हो सकता है। क्योंकि बैंड विस्तृत है, अतः वह आबंधित -OH के कारण हो सकता है। जब यौगिक के साथ अम्लता का परीक्षण किया गया तो ज्ञात हुआ कि वह अम्लीय नहीं है। इसलिए हाइड्रॉक्सिल समूह, बेन्जीन वलय पर उपस्थित नहीं है, क्योंकि इस प्रकार प्राथम फीनॉल अम्लीय होते हैं।

आइए अब उसके  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का अध्ययन करें जिसे चित्र 13.6 में दिखाया गया है।



चित्र 13.6: यौगिक 2 का  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।

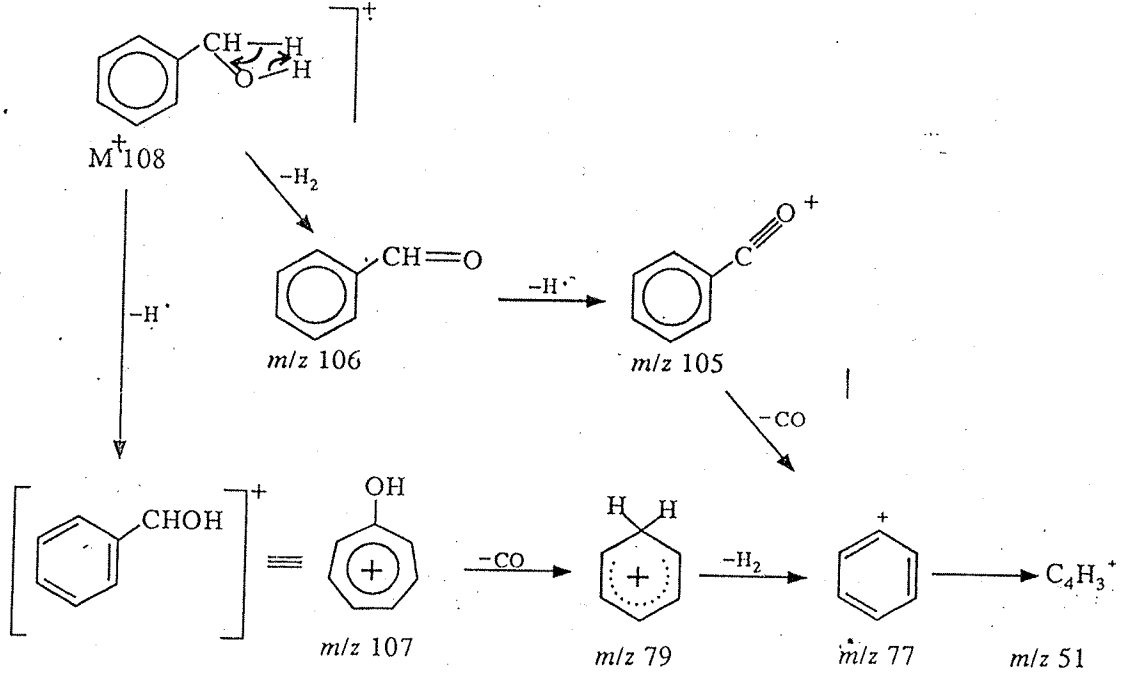
वह पाँच प्रोटॉनों के संगत  $\delta$  7.25 पर एक एकक दिखाता है। यह क्षेत्र ऐरोमैटिक प्रोटॉनों की उपस्थिति को बतलाता है। अतः यह संकेत बेन्जीन वलय के 5 ऐरोमैटिक प्रोटॉनों को व्यक्त करता है। इस प्रकार बेन्जीन की केवल एक स्थिति प्रतिस्थापित होती है।

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम से प्राप्त दूसरी जानकारी यह है कि अणु में दो और एकक भी होते हैं।  $\delta$  1.8 पर प्राप्त एकक, एक प्रोटॉन के संगत होता है जो बतलाता है कि वह -OH प्रोटॉन है।



दूसरा एकक 84.7 पर प्राप्त होता है जो दो प्रोटॉनों के कारण प्राप्त होता है। क्योंकि प्रोटॉन 1:2:5 के अनुपात में हैं, अतः हाइड्रोजनों की संख्या 8 है। हाइड्रोजन और आक्सीजन की कुल द्रव्यमान 24 इकाईयों हैं। अतः शेष द्रव्यमान  $108 - 24 = 84$  इकाईयों हैं। यह बतलाता है कि कार्बन परमाणुओं की संख्या 7 है। इसलिए आण्विक सूत्र  $C_7H_8O$  हुआ। यदि  $C_7H_8O$  में से बेन्जीन वलय का  $C_6H_5$  और  $-OH$  निकाल दें तो  $CH_2$  इकाई शेष रह जाती है। अतः यौगिक का सूत्र  $C_6H_5CH_2OH$  है।

आइए अब उसके द्रव्यमान स्पेक्ट्रम को देखें। द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में एक प्रमुख (M-1) शिखर और दो छोटे (M-2) और (M-3) शिखर दृष्टिगोचर होते हैं। आधार शिखर  $m/z$  79 पर है। अन्य बड़े शिखर  $m/z$  77 और 51 पर हैं। चित्र 13.7 में दिखाया गया खंडन पैटर्न, इन शिखरों की उत्पत्ति को स्पष्ट करता है।

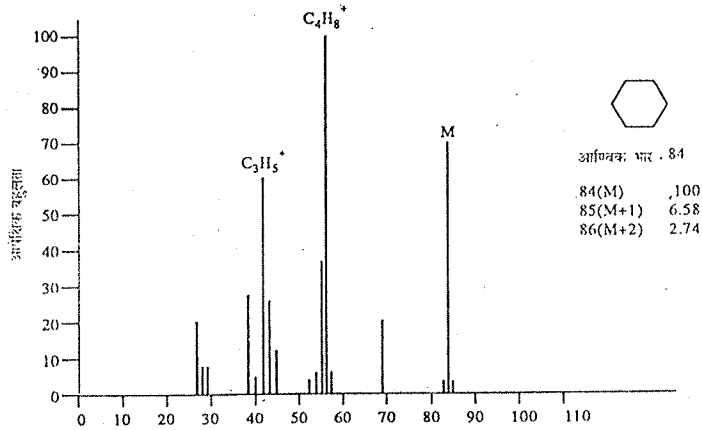


चित्र 13.7: बेन्जिल ऐल्कोहॉल का खंडन।

अतः यह यौगिक बेन्जिल ऐल्कोहॉल है।

### उदाहरण 3

आइए अब उस यौगिक की संरचना निर्धारित करें जो निम्नलिखित स्पेक्ट्रम प्रदर्शित करता है। इस यौगिक का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम चित्र 13.8 में दिखाया गया है।

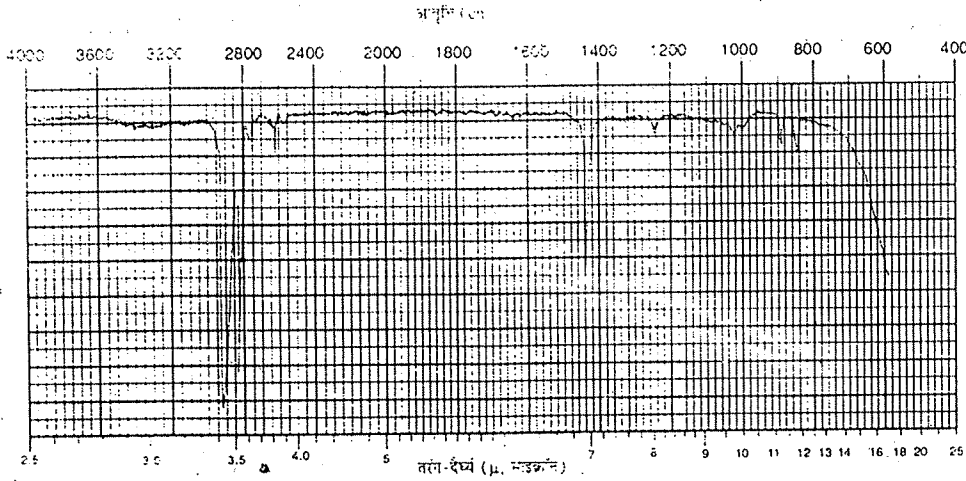


चित्र 13.8: यौगिक 3 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

यह  $m/z$  84 पर  $M^+$  शिखर प्रदर्शित करता है। आधार शिखर  $m/z$  56 पर प्रकट होता है और दूसरा बड़ा शिखर  $m/z$  41 पर प्रकट होता है। इस प्रकार क्रमशः 28 और 43 द्रव्यमान इकाईयों की हानि होती है।

अश्वरक्त, परासैंगनी, एन. एम. आर.  
और द्रव्यमान स्पेक्ट्रोमी तकनीकों  
द्वारा संरचना निर्धारण

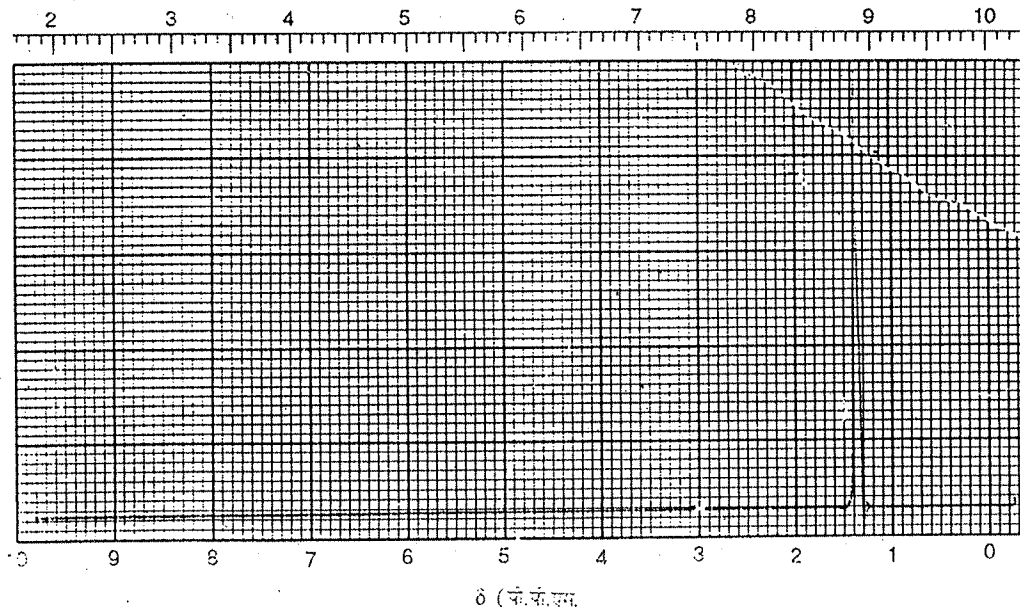
आइए अब इस यौगिक के आइ. आर. स्पेक्ट्रम का अध्ययन करें जिसे चित्र 13.9 में दिखाया गया है।



चित्र 13.9: यौगिक 3 का आइ. आर. स्पेक्ट्रम।

यह लगभग  $2900$  और  $1450 \text{ cm}^{-1}$  पर बैंड प्रदर्शित करता है जो संतृप्त हाइड्रोकार्बन की उपस्थिति को व्यक्त करते हैं।  $1450 \text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त बैंड, मेथिलीन समूह ( $\text{CH}_2$ ) के  $\text{C-H}$  बकन-कंपन का अभिलाक्षणिक होता है।  $2900 \text{ cm}^{-1}$  के निकट प्राप्त बैंड  $\text{C-H}$  तनन-कंपन के कारण होता है।  $1600-1800 \text{ cm}^{-1}$  क्षेत्र में कोई बैंड नहीं है जिससे अणु की संरचना में  $\text{C=C}$  और  $\text{C=O}$  की अनुपस्थिति की पुष्टि होती है।

आइए अब उसके एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम से कुछ सहायता लें जिसे चित्र 13.10 में दिखाया गया है।



चित्र 13.10: यौगिक 3 का  $^1\text{H}$ - एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।

इस यौगिक का एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम बहुत सरल है और  $\delta$  1.42 पर केवल एक एकक प्रदर्शित करता है। इससे संकेत मिलता है कि इसमें केवल एक प्रकार के प्रोटॉन उपस्थित हैं। दूसरे शब्दों में, इसका अर्थ है कि सभी प्रोटॉन समान हैं। यह केवल तब संभव है जब यौगिक चक्रीय हो। अतः यह संतृप्त चक्रीय यौगिक हो सकता है। क्योंकि द्रव्यमान स्पेक्ट्रम से आणविक भार 84 प्राप्त होता है, अतः यह हाइड्रोकार्बन,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  अथवा साइक्लोहेक्सेन हो सकता है। द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में  $m/z$  56 और 41 पर प्राप्त शिखर क्रमशः  $\text{C}_4\text{H}_8^+$  और  $\text{C}_3\text{H}_5^+$  के कारण प्राप्त होते हैं।

### उदाहरण 4

अब हम उस यौगिक की संरचना निर्धारित करेंगे जिसके स्पेक्ट्रमी आंकड़े नीचे दिए गए हैं:

द्रव्यमान स्पेक्ट्रम :  $m/z = 150 (M^+), 43, 91$

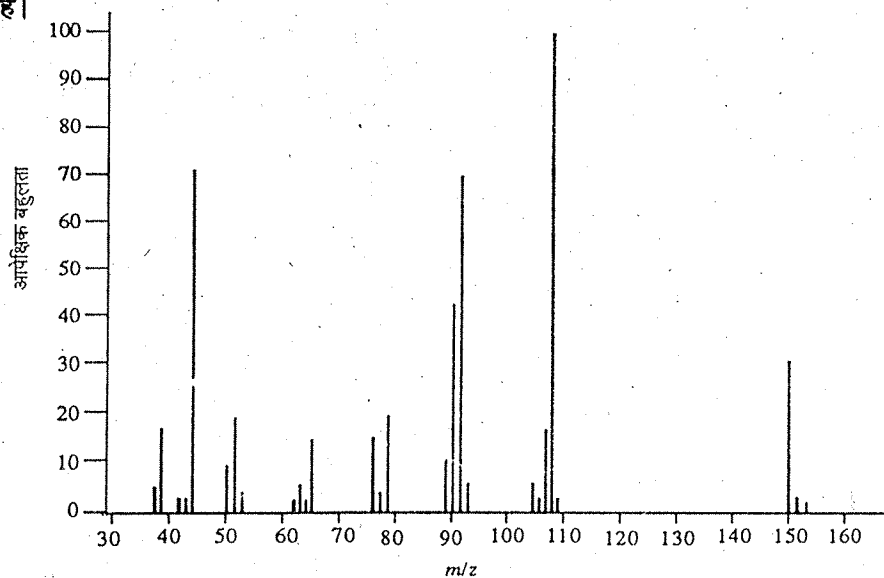
आण्विक सूत्र :  $C_9H_{10}O_2$

आइ. आर. स्पेक्ट्रमी आंकड़े :  $1740, 1220, 1600-1400, 749$  और  $697 \text{ cm}^{-1}$

एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम : ( $\delta, \text{CDCl}_3$ ) : 1.96 (एकक, 3H), 5.0 (एकक, 2H), 7.22 (एकक, 5H)

तत्व विश्लेषण और द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी विश्लेषण के आधार पर यौगिक का आण्विक सूत्र

$C_9H_{10}O_2$  प्राप्त हुआ। चित्र 13.11 में दिया गया द्रव्यमान स्पेक्ट्रम  $m/z = 150$  पर  $M^+$  शिखर प्रदर्शित करता है।

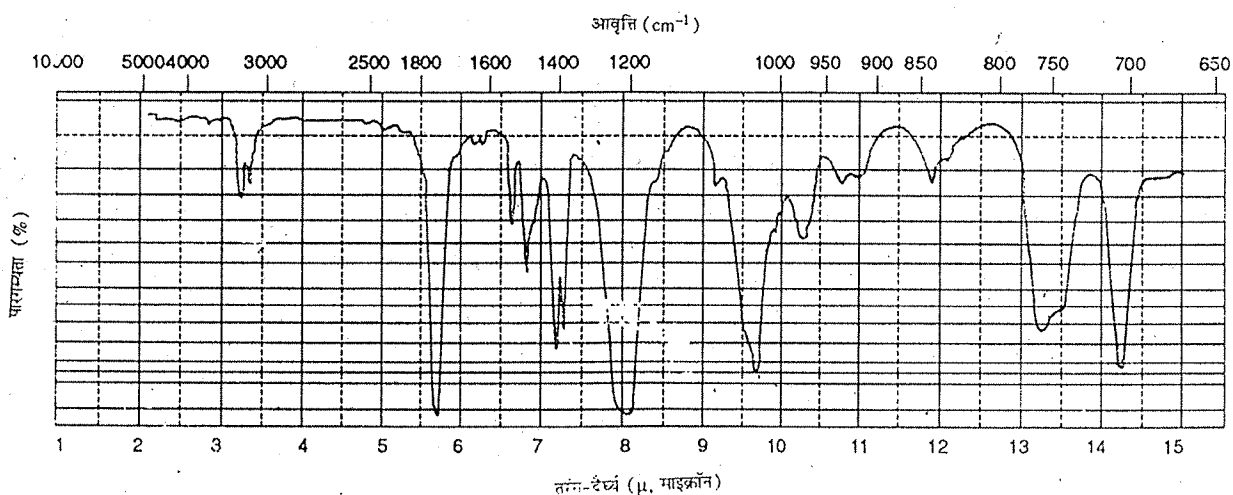


चित्र 13.11: यौगिक 4 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

इस आण्विक सूत्र के लिए हाइड्रोजन न्यूनता का सूचकांक 5 है।

चित्र 13.12 में दिया गया अवरक्त स्पेक्ट्रम  $1740 \text{ cm}^{-1}$  पर ( $>C=O$ ) और  $1220 \text{ cm}^{-1}$

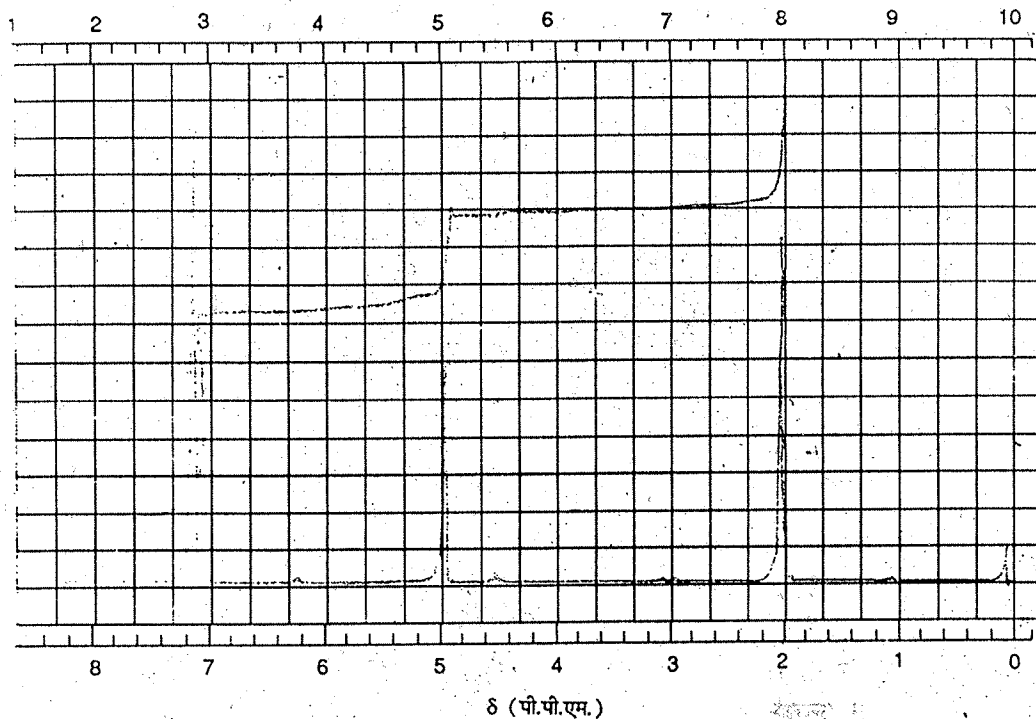
( $C-O$ ) बैंड प्रदर्शित करता है जो एस्टर समूह की उपस्थिति बतलाता है, (देखिए सारणी 13.3)।



चित्र 13.12: यौगिक 4 का आइ. आर. स्पेक्ट्रम।

$1220 \text{ cm}^{-1}$  प्राप्त बैंड ऐसीटेट एस्टर अर्थात्  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O—CH}_3$  का अभिलाक्षणिक है  $749 \text{ cm}^{-1}$  और  $697 \text{ cm}^{-1}$  पर प्राप्त दो बैंडों से संकेत मिलता है कि उसमें एक प्रतिस्थापित बेन्जीन वलय है।  $1600-1400 \text{ cm}^{-1}$  क्षेत्र में प्राप्त बैंडों से स्पष्ट है कि यौगिक में ऐरोमैटिक  $\text{C}=\text{C}$  है।

आइए, अब इन लक्षणों को  $^1\text{H}$ - एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में देखें जिसे चित्र 13.13 में दिखाया गया है।



चित्र 13.13: यौगिक 4 का  $^1\text{H}$ - एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।

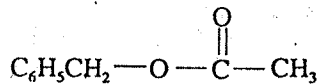
इसमें 5 प्रोटॉनों के संगत,  $\delta$  7.22 पर एक एकक प्रदर्शित होता है जो एक प्रतिस्थापित बेन्जीन वलय की उपस्थिति की पुष्टि करता है। इसके अलावा 3 प्रोटॉनों के संगत  $\delta$  1.96 पर प्राप्त अन्य

एकक,  $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$  समूह के तीन प्रोटॉनों की पुष्टि करता है। एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में तीसरा संकेत भी  $\delta$  5.0 पर प्राप्त एक एकक है जो दो प्रोटॉनों के कारण प्राप्त होता है।

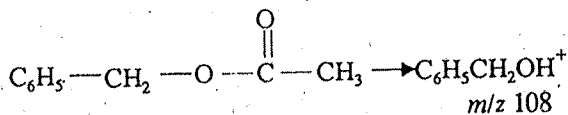
आइए अब देखें कि ये दो प्रोटॉन कहाँ स्थित हैं?

यदि आण्विक सूत्र  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  में से  $\text{C}_6\text{H}_5$  और  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$  घटा दें तो  $\text{CH}_2$  समूह शेष बचता है। अतः ये दो प्रोटॉन,  $-\text{CH}_2-$  प्रोटॉन हैं। ये  $-\text{CH}_2-$  प्रोटॉन कम चुंबकीय क्षेत्र पर प्राप्त होते हैं जो यह बतलाता है कि एक ओर वे बेन्जीन वलय से आबद्ध हैं और दूसरी ओर ऑक्सीजन से।

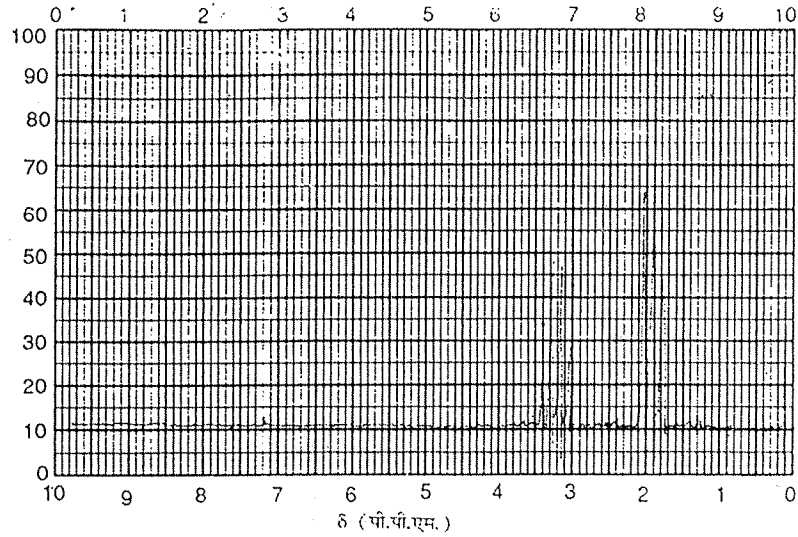
उपर्युक्त जानकारी के आधार पर इस यौगिक की निम्नलिखित संरचना लिखी जा सकती है



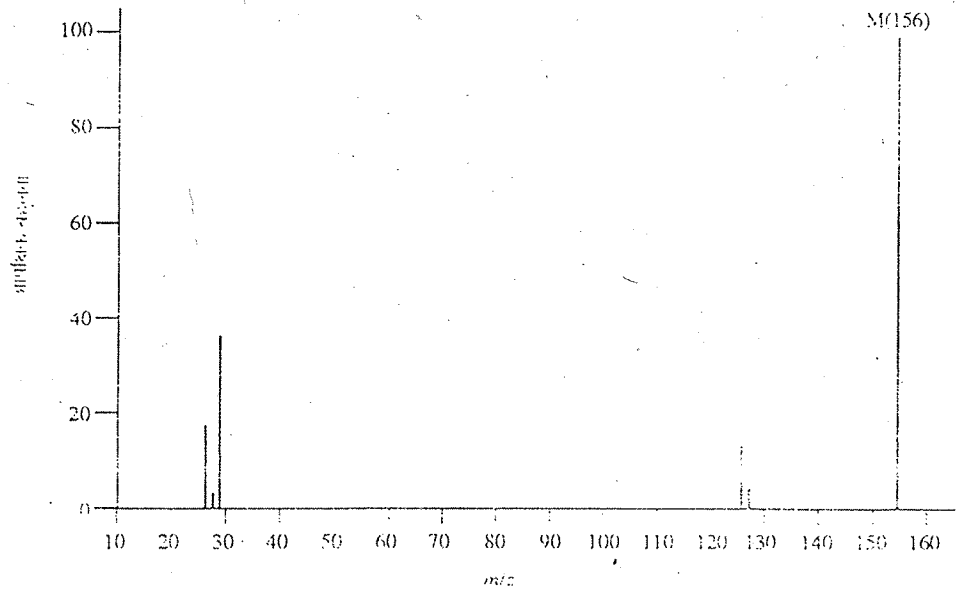
द्रव्यमान स्पेक्ट्रम भी उपर्युक्त संरचना की पुष्टि करता है जिसमें  $^+\text{COCH}_3$  के कारण  $m/z$  43 पर और  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  के कारण  $m/z$  91 पर शिखर प्राप्त होता है।  $m/z$  108 पर प्राप्त आधार शिखर की व्याख्या इस प्रकार की जा सकती है :



एक यौगिक निम्नलिखित स्पेक्ट्रमों को प्रदर्शित करता है। आइए उसकी संरचना का निर्धारण करें।



चित्र 13.14: यौगिक 5 का  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।



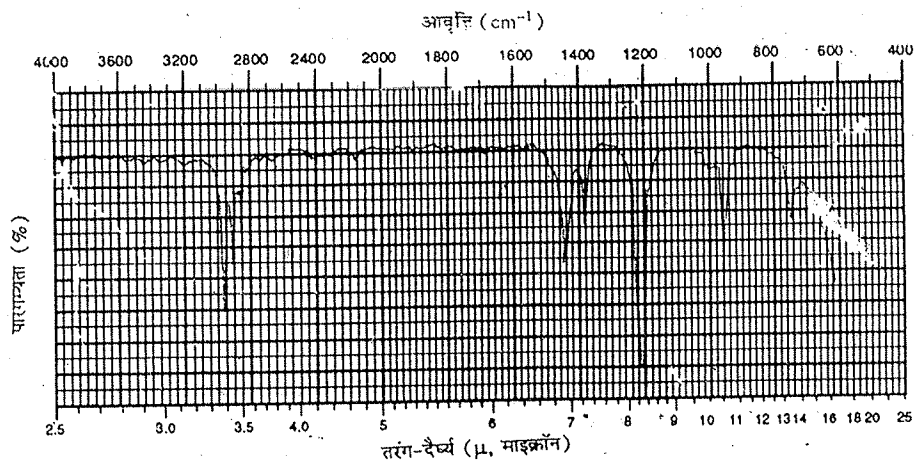
चित्र 13.15: यौगिक 5 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

इस यौगिक का चित्र 13.14 में दिखाया गया  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम, 3 प्रोटॉनों के कारण  $\delta$  1.85 पर त्रिक प्रदर्शित करता है और 2 प्रोटॉनों के कारण  $\delta$  3.2 पर चतुष्क प्रदर्शित करता है। आपने अनुमान लगा लिया होगा कि ये संकेत कैसे प्राप्त होते हैं। ये संकेत एथिल समूह से प्राप्त होते हैं। एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में केवल ये ही संकेत विद्यमान हैं। आइए यह ज्ञात करें कि यह एथिल समूह किस अन्य समूह के साथ संबद्ध है।

अब हम इस यौगिक के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम का अध्ययन करेंगे जिसे चित्र 13.15 में दिखाया गया है। द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में  $m/z$  156 पर अणु-आयन शिखर दिखाई देता है जो इस उदाहरण में आधार शिखर भी है।  $m/z$  29 पर अन्य बड़ा शिखर है जो एथिल समूह ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) के कारण हो सकता है। शेष 129 इकाईयों आयोडीन के कारण हो सकती हैं क्योंकि उसका द्रव्यमान 129 होता है। साथ ही उसमें कोई भी  $M+2$  अथवा  $M+4$  शिखर नहीं है इसलिए  $\text{Cl}$  और  $\text{Br}$  के होने की संभावना नहीं है। इन द्रव्यमान-आकड़ों के अनुसार फ्लुओरीन भी नहीं हो सकता है। अतः केवल आयोडीन के होने की ही संभावना है।

चित्र 13.16 में दिखाए गए आइ. आर. स्पेक्ट्रम द्वारा भी इस संरचना की पुष्टि होती है। क्योंकि यौगिक के साधारण स्वरूप के कारण यह स्पेक्ट्रम भी अत्यंत सरल है।

आइ. आर. स्पेक्ट्रम में  $3000\text{ cm}^{-1}$  के समीप सामान्य  $\text{C-H}$  तनन के अतिरिक्त  $1200\text{ cm}^{-1}$  पर



चित्र 13.16: यागक 5 का आइ. आर. स्पेक्ट्रम।

एक तीव्र बैंड भी है। यह  $\text{CH}_2$  अभिदोली (wagging) कंपन के कारण हो सकता है जो ऐल्किल हैलाइडों का अभिलाक्षणिक है।

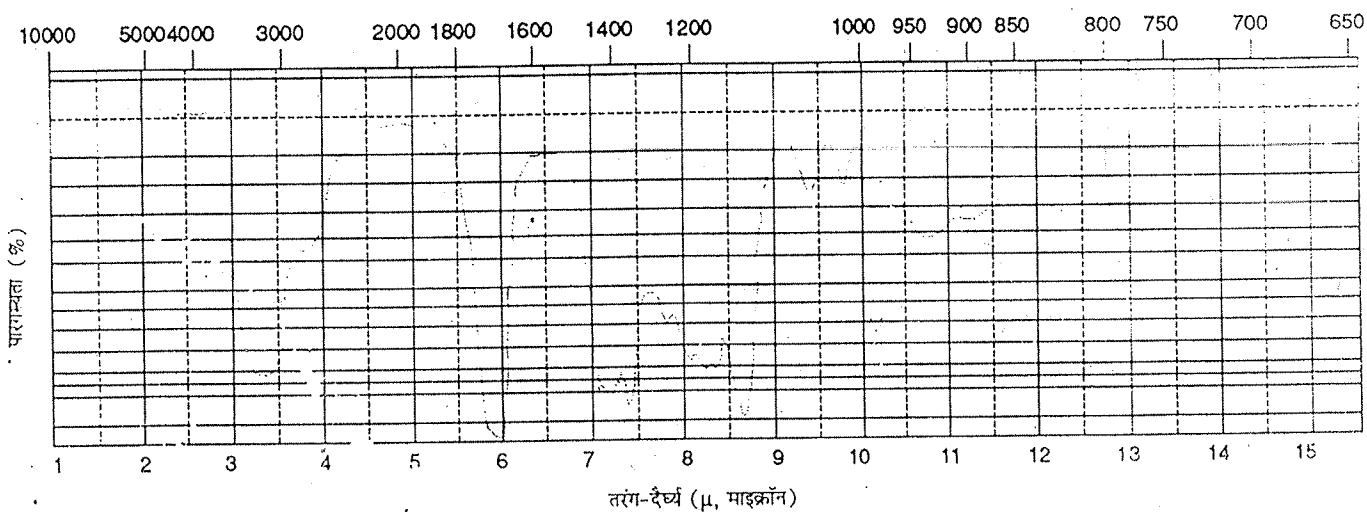
### उदाहरण 6

एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  है। वह नीचे दिए गए स्पेक्ट्रमों को प्रदर्शित करता है। आइए उसकी संरचना अभिनिर्धारित करें।

इसमें हाइड्रोजन न्यूनता का सूचकांक 2 है। अतः इसमें, दो द्वि-आबंध, अथवा एक द्वि-आबंध और एक वलय, अथवा दो वलय अथवा एक त्रि-आबंध हो सकते हैं।

चित्र 13.17 में आइ. आर. स्पेक्ट्रम दिखाया गया है। इसमें  $2300 - 3333 \text{ cm}^{-1}$  के बीच अत्यंत विस्तृत अवशोषण दृष्टिगोचर होता है जो कार्बोक्सिलिक अम्ल के  $\text{O}-\text{H}$  तनन अवशोषण को व्यक्त करता है।  $1715 \text{ cm}^{-1}$  पर तीव्र  $\text{C}=\text{O}$  बैंड भी इस प्रेक्षण की पुष्टि करता है।

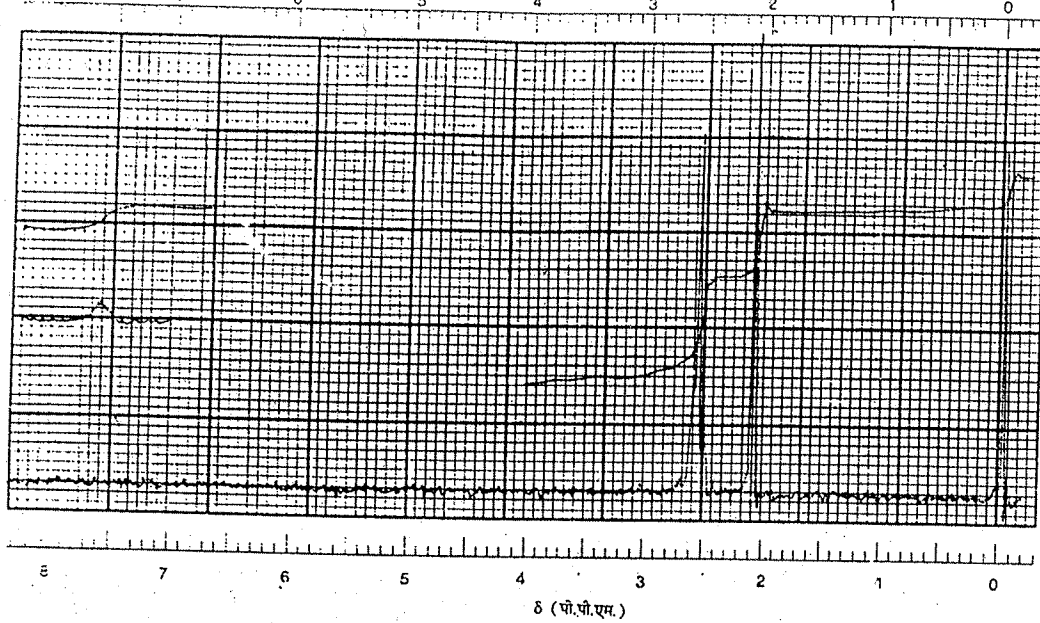
FREQUENCY ( $\text{cm}^{-1}$ )



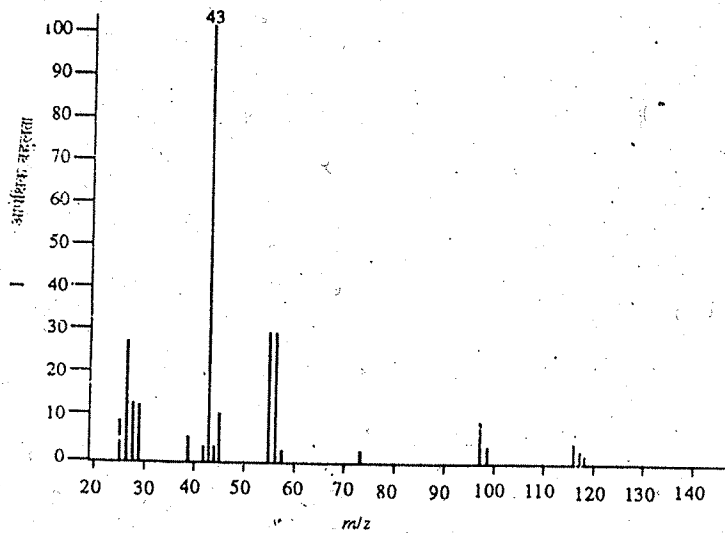
चित्र 13.17: यौगिक 6 का आइ. आर. स्पेक्ट्रम।

इसका पराबिम्बनी स्पेक्ट्रम  $\lambda_{\text{max}}$  262 nm पर अवशोषण प्रदर्शित करता है जिससे कीटो समूह की उपस्थिति का संकेत मिलता है।

आइए अब उसके  $^1\text{H}$ - एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का अध्ययन करें जिसे चित्र 13.18 में दिखाया गया है। इसमें  $-\text{COOH}$  प्रोटॉन के कारण  $\delta 11$  पर संकेत प्राप्त होता है। साथ ही तीन प्रोटॉनों के कारण  $\delta 2.12$  पर एक एकक तथा चार प्रोटॉनों के कारण  $\delta 2.60$  पर एक एकक दृष्टिगोचर होता है।  $\delta 2.12$  पर प्राप्त संकेत, कीटो समूह के साथ संलग्न  $-\text{CH}_3$  समूह के कारण हो

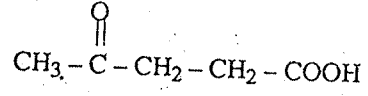


चित्र 13.18: यौगिक 6 का  $^1\text{H}$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।



चित्र 13.19: यौगिक 6 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।

है।  $\delta$  2.60 पर प्राप्त चार प्रोटॉनों का संकेत दो लगभग तुल्य  $\text{CH}_2$  समूहों के कारण हो सकता है। इस प्रकार हम कह सकते हैं कि इसमें  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  और  $-\text{COOH}$  समूह हैं। यदि उन्हें मिलाया जाए तो निम्नलिखित संरचना प्राप्त होती है:

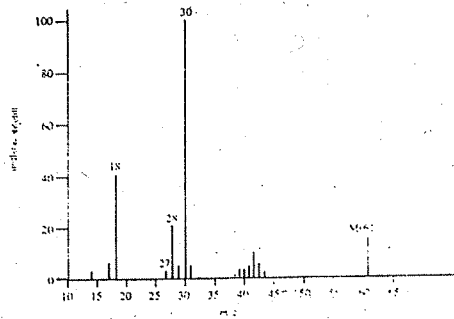


आइए चित्र 13.19 में उसके द्रव्यमान स्पेक्ट्रम को देखें। उसमें  $m/z$  116 पर छोटा अणु-आयन शिखर दृष्टिगोचर होता है। आधार शिखर  $m/z$  43 पर प्रकट होता है जो  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  खंड के कारण हो सकता है। अतः इससे भी क्रीटो समूह ( $-\text{COCH}_3$ ) की उपस्थिति की पुष्टि होती है।

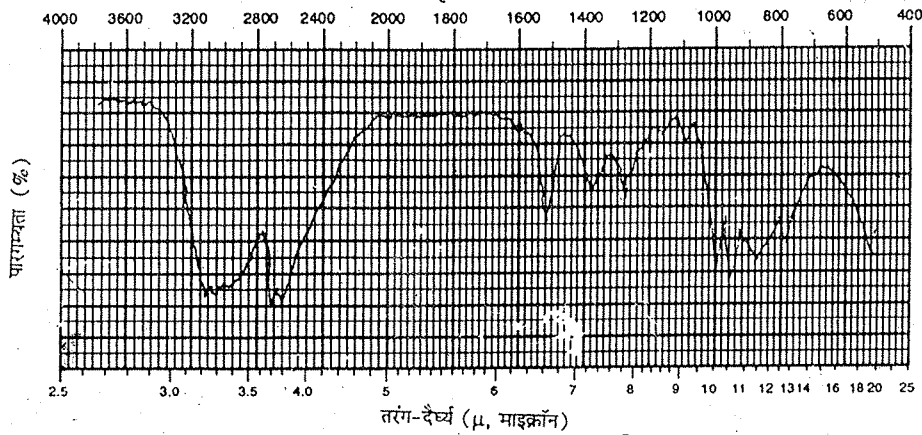
**उदाहरण 7**

एक यौगिक के लिए निम्नलिखित स्पेक्ट्रम प्राप्त हुए। आइए उसकी संरचना के बारे में जानें।

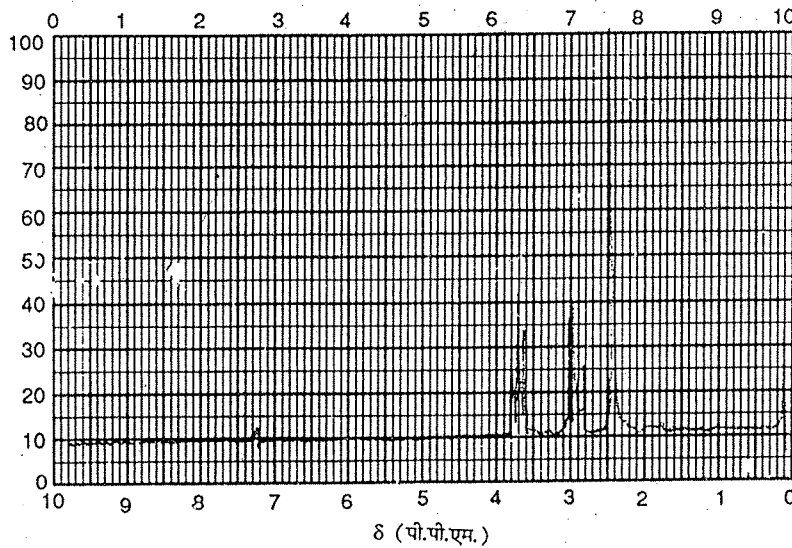
आइए पहले द्रव्यमान स्पेक्ट्रम का विश्लेषण करें। द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में  $m/z$  61 पर अणु - आयन शिखर प्रदर्शित होता है। क्योंकि यह विषम संख्या का  $m/z$  है, अतः हम कह सकते हैं कि अणु में एक N परमाणु विद्यमान है। आधार शिखर  $m/z$  30 पर प्रकट होता है जो निम्नलिखित खंडन के कारण प्राथमिक ऐमीनों का अभिलाक्षणिक है।



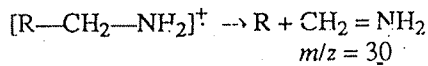
चित्र 13.20: यौगिक 7 का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम।  
 आवृत्ति (cm<sup>-1</sup>)



चित्र 13.21: यौगिक 7 का आइ. आर. स्पेक्ट्रम।



चित्र 13.22: यौगिक 7 का <sup>1</sup>H-एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम।



अतः यह यौगिक प्राथमिक ऐमीन है।

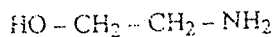
आइए आइ. आर. स्पेक्ट्रम द्वारा इसकी पुष्टि करें। आइ. आर. स्पेक्ट्रम में 2850 cm<sup>-1</sup> और 2920 cm<sup>-1</sup> पर दो बैंड प्रदर्शित होते हैं जिसमें प्राथमिक ऐमीन की पुष्टि होती है।

3100-3400 cm<sup>-1</sup> क्षेत्र में विद्यमान दूसरा विस्तृत बैंड, हाइड्रोजन आबधित हाइड्रॉक्सिल समूह के कारण प्राप्त होना चाहिए।

अब हम कह सकते हैं कि उसमें -NH<sub>2</sub> और -OH समूह हैं। इस प्रकार 61 - (17 + 16) से 28 द्रव्यमान इकाईयाँ प्राप्त होती हैं। यदि आप एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम का -OH और -NH<sub>2</sub> के लिए विश्लेषण करें तो δ 2.9 और δ 2.7 पर दो प्रोटॉनों के कारण आपको दो त्रिक दृष्टिगोचर होंगे। इस प्रकार -CH-CH<sub>2</sub>- समूह की उपस्थिति का संकेत मिलता है। 3 प्रोटॉनों के संगत



8.2.4 पर अन्य संकेत  $-OH$  और  $-NH_2$  प्रोटॉनों के कारण हो सकता है। अतः हम इस यौगिक की संरचना इस प्रकार लिख सकते हैं:

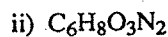
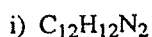


### 13.5 सारांश

इस इकाई में किसी दिए गए यौगिक की संरचना निर्धारण की सामान्य विधि का वर्णन किया गया। विभिन्न स्पेक्ट्रमी आंकड़ों से प्राप्त हो सकने वाली जानकारी को बताया गया। इस जानकारी के आधार पर दिए गए यौगिक की संभावित संरचना ज्ञात की जाती है। कुछ सरल कार्बनिक यौगिकों का उदाहरण लेकर इस विधि को स्पष्ट रूप से समझाया गया।

### 13.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्नलिखित आण्विक सूत्र वाले यौगिकों में द्वि-आबंध और अथवा त्रि-आबंधों की संख्या परिकलित कीजिए:



2. एक यौगिक का आण्विक भार 130 और आण्विक सूत्र  $C_8H_{18}O$  है। उसके पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में 209 nm के ऊपर कोई अवशोषण नहीं होता है। आइ. आर. स्पेक्ट्रम में वह 2950-2850, 1340 और 1075  $cm^{-1}$  पर बैंड प्रदर्शित करता है। उसके एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में  $\delta$  1.1 पर केवल एक एकक प्रदर्शित होता है। यौगिक का संरचना सूत्र ज्ञात कीजिए।

3. एक यौगिक का आण्विक सूत्र  $C_8H_8O$  है। वह आयोडीफॉर्म परीक्षण नहीं देता है। उसके निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आंकड़े प्राप्त हुए।

पराबैंगनी स्पेक्ट्रम :  $\lambda_{max}$  290 nm,  $\epsilon_{max}$  18

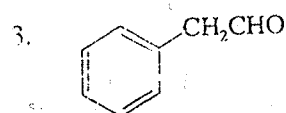
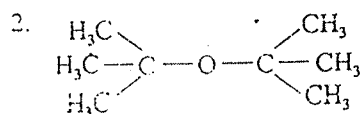
आइ. आर. स्पेक्ट्रम : 3040, 2935, 2856, 2735, 1720, 1600, 1570 और 1460  $cm^{-1}$

$^1H$ -एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम : ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ), : 2.75 (द्विक, 2H), 7.25 (एकक, 5H) और 9.72 (त्रिक, 1H)

4. एक यौगिक का आण्विक भार 112 है। उसके पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में 200 nm से ऊपर कोई अवशोषण बैंड दृष्टिगोचर नहीं होता है। आइ. आर. स्पेक्ट्रम के अनुसार उसमें कोई भी अभिलक्षणीय समूह नहीं है तथा एन. एम. आर. स्पेक्ट्रम में  $\delta$  1.52 पर एक एकक दृष्टिगोचर होता है। यौगिक का संरचना सूत्र ज्ञात कीजिए।

### 13.7 उत्तर

1. (i) 7 (ii) 4



4. साइक्लोऑक्टेन