

Chapter – 1

પરમાણુ વર્ણપટ્ટ (આણ્વિક સ્પેક્ટ્રા)

અને

પરમાણુ ઊર્જા (આણ્વિક ઊર્જા) અવસ્થાઓના પ્રકારો  
(Types of Molecular Spectra and Molecular Energy States)

૧. ઇલેક્ટ્રોનિક અને પરમાણુ ગતિનું વિભાજન: બોર્ન-ઓપેનહાઇમર અંદાજ (Separation of Electronic and Nuclear Motion: The Born-Oppenheimer Approximation):  
ડાયએટોમિક પરમાણુ એ બે અણુઓ (ન્યુક્લી અને ઇલેક્ટ્રોન) ની સ્થિર ગોઠવણી છે, જે અંતરથી અલગ પડે છે. જો પરમાણુ બનાવતા બે અણુઓ સમાન હોય, તો તે પરમાણુ બીજી બાજુ, 'હોમોન્યુક્લિયર' પરમાણુ કહેવાય છે, જેમ કે  $H_2, N_2, O_2, \dots$  પરમાણુઓ. જો બે અણુઓ અલગ હોય, તો પરમાણુને 'હેટરોન્યુક્લિયર પરમાણુ' કહેવાય છે, જેમ કે HCl, CO, CN, ..... પરમાણુઓ. પરમાણુના ઘટક પરમાણુઓના કેન્દ્રને જોડતી રેખાને પરમાણુનો 'ઇન્ટરન્યુક્લિયર અક્ષ' કહેવામાં આવે છે.

પરમાણુઓનું ઉત્સર્જન અને શોષણ વર્ણપટ્ટ(સ્પેક્ટ્રા) પરમાણુઓની માન્ય ઊર્જા અવસ્થાઓ વચ્ચેના સંક્રમણમાંથી ઉદ્ભવે છે. જોકે, પરમાણુઓની ઊર્જા-સ્તર યોજના પરમાણુઓ કરતા અલગ છે, અને પ્રમાણમાં જટિલ છે. આના બે મુખ્ય કારણો છે. પ્રથમ, પરમાણુ ઊર્જા અવસ્થાઓને ઇલેક્ટ્રોનિક કોણીય ગતિ  $L$  (જેમ પરમાણુઓમાં ગતિ કરે છે તેમ) અનુસાર વર્ગીકૃત કરી શકતા નથી, જે પરમાણુઓમાં સંરક્ષિત નથી. જો કે, ડાયએટોમિક અણુઓમાં કુલ ચાર્જ વિતરણ આંતર-ન્યુક્લિયર અક્ષ વિશે સપ્રમાણ હોય છે જેથી આ અક્ષ વિશે કોણીય ગતિનો ઘટક સંરક્ષિત રહે અને તેનો ઉપયોગ પરમાણુ ઊર્જા અવસ્થાઓને વર્ગીકૃત કરવા માટે થાય. બીજું, પરમાણુઓમાં પરમાણુ ગતિને અવગણી શકાય નહીં (જેમ પરમાણુઓમાં ગતિ ગણીએ છીએ તેમ). ડાયએટોમિક અણુમાં, ન્યુક્લિયર આંતર-ન્યુક્લિયર અક્ષ સાથે કંપન કરે છે, અને સમગ્ર સિસ્ટમ તેના દળના કેન્દ્રની આસપાસ પણ ફરે છે. આ દરેક કંપનશીલ અને પરિભ્રમણ ગતિની ઊર્જાનું પ્રમાણ નક્કી કરવામાં આવે છે. તેથી પરમાણુમાં ઊર્જા સ્તર અણુ કરતાં ઘણું વધારે છે.

દેખીતી રીતે, પરમાણુ માટે ક્વોન્ટમ-મિકેનિકલ હેમિલ્ટોનિયન ઓપરેટર, જેમાં ઇલેક્ટ્રોનિક અને પરમાણુ ગતિ અને તેમની ક્રિયાપ્રતિક્રિયાઓ માટેના શબ્દો છે, તે એટલું જટિલ છે કે પરમાણુ શ્રોડિંજરના સમીકરણના ચોક્કસ ઉકેલો શક્ય નથી. જો કે, પરમાણુમાં, પ્રમાણમાં વધુ વિશાળ ન્યુક્લિયર ઇલેક્ટ્રોન કરતાં વધુ ધીમે ધીમે આગળ વધે છે. તેથી, પ્રથમ અંદાજ મુજબ, કોઈપણ ક્ષણે ઇલેક્ટ્રોનની ગતિ એ જ છે જેમ કે ન્યુક્લી

અવકાશમાં સ્થિર હોય. બોર્ન અને ઓપેનહાઇમરે આ અંદાજના ક્વોન્ટમ-મિકેનિકલ સમકક્ષ રજૂ કર્યા. તેઓએ બતાવ્યું કે પરમાણુ શ્રોડિંજર સમીકરણ બે સ્ટેપ(પગલાં)માં ઉકેલી શકાય છે:

- (1) પ્રથમ, ફક્ત ઇલેક્ટ્રોનિક ગતિ માટે તરંગ સમીકરણ ઉકેલાય છે જેમાં પરમાણુ કોઓર્ડિનેટ્સ ફક્ત પરિમાણો તરીકે દેખાય છે,
- (2) પછી, ફક્ત ન્યુક્લીની ગતિ માટે તરંગ સમીકરણ ઉકેલાય છે જેમાં ઇલેક્ટ્રોનિક સમીકરણનું લાક્ષણિક આયગન મુલ્ય પરમાણુ ગતિના સંભવિત ઊર્જા કાર્યના ભાગ રૂપે થાય છે.

હવે આનો અંદાજ કાઢતાં:

$$H = -\sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \text{ -----(1)}$$

જ્યાં પ્રથમ પદ  $M_1, M_2, \dots, \dots, M_{\alpha}$  દળ ધરાવતા તમામ ન્યુક્લીનો ગતિ ઊર્જા સંચાલક રજૂ કરે છે , બીજું પદ બધા ઇલેક્ટ્રોનના ગતિ ઊર્જા સંચાલકનું પ્રતિનિધિત્વ કરે છે ; અને  $V_{nn}$ ,  $V_{ne}$  અને  $V_{ee}$  એ અનુક્રમે પરમાણુ-પરમાણુ, પરમાણુ-ઇલેક્ટ્રોનિક અને ઇલેક્ટ્રોનિક-ઇલેક્ટ્રોનિક ક્રિયાપ્રતિક્રિયાઓમાંથી ઉદ્ભવતા સંભવિત ઊર્જા કાર્યો છે. કુલ આયગન વિધેય  $\Psi$  અને કુલ આયગન મુલ્ય  $E$  તરંગ સમીકરણ દ્વારા આપવામાં આવે છે.

$$H\Psi = E\Psi \text{ ----- (2)}$$

જ્યારે ન્યુક્લી નિશ્ચિત સ્થિતિમાં હોવાનું માનવામાં આવે છે ; સમીકરણમાં પ્રથમ પદ (1) શૂન્ય છે અને  $V_{nn}$  સ્થિર છે, જેથી ઇલેક્ટ્રોન માટે હેમિલ્ટોનિયન નીચે મુજબ હશે

$$H_e = -\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 + V_{ne} + V_{ee} \text{ ----- (3)}$$

ઇલેક્ટ્રોનિક આયગન વિધેય  $\Psi_e$  અને અનુરૂપ ઇલેક્ટ્રોનિક આયગન મુલ્ય  $E'_e$  તરંગ સમીકરણ દ્વારા આપવામાં આવે છે.

$$H_e\Psi_e = E'_e\Psi_e \text{ -----(4)}$$

બાકીના પદોને સમીકરણ(1)માં  $H_n$  દ્વારા રજૂ કરીએ. જેથી

$$H_n = -\sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + V_{nn} \text{ -----(5)}$$

$$\text{અને } H = H_n + H_e$$

હવે, બોર્ન અને ઓપેનહાઇમરને અનુસરીને , ધારણા કરીએ કે સમગ્ર સિસ્ટમ માટે આયગન વિધેય ને ઉત્પાદન  $\Psi_e\Psi_n$  તરીકે વ્યક્ત કરી શકાય છે જ્યાં  $\Psi_e$  એ ન્યુક્લી અને ઇલેક્ટ્રોન બંનેના કોઓર્ડિનેટ્સ(સંયોજકો)નું કાર્ય છે, અને  $\Psi_n$  ફક્ત ન્યુક્લીના કોઓર્ડિનેટ્સનું કાર્ય છે. પછી , સમીકરણ (2) ને લખતાં,

$$H \Psi_e \Psi_n = E \Psi_e \Psi_n$$

$$\text{અથવા } -\sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_e \Psi_n - \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \Psi_e \Psi_n + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ce}) \Psi_e \Psi_n = E \Psi_e \Psi_n \text{ -----(6)}$$

$$\text{હવે, } \nabla_{\alpha}^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_n \nabla_{\alpha}^2 \Psi_e + \Psi_e \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n + 2 \nabla_{\alpha} \Psi_e \nabla_{\alpha} \Psi_n$$

અને  $\nabla_i^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_n \nabla_i^2 \Psi_e$  તરીકે લખી શકાય છે.

ઇલેક્ટ્રોનિક આયગન વિઘેય  $\Psi_e$  એ ફક્ત પરમાણુ કોઓર્ડિનેટ્સ, એટલે કે,  $\nabla_{\alpha} \Psi_e \ll \nabla_{\alpha} \Psi_n$  નું ધીમે ધીમે બદલાતું કાર્ય છે. તેથી ઉપરોક્ત બે સંબંધોમાં  $\nabla_{\alpha}^2 \Psi_e$  અને  $\nabla_{\alpha} \Psi_e$  ધરાવતા પદોને અવગણી શકીએ છીએ.

બોર્ન-ઓપેનહાઇમર અંદાજમાં આ આવશ્યક શરત છે. આમ

$$\nabla_{\alpha}^2 \Psi_e \Psi_n \approx \Psi_e \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n$$

$$\text{અને } \nabla_i^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_n \nabla_i^2 \Psi_e$$

સમીકરણ (6) માં આ ઉમેરતાં મળે છે

$$-\Psi_e \sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n - \Psi_n \sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \Psi_e + (V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}) \Psi_e \Psi_n = E \Psi_e \Psi_n$$

$$\text{અથવા } -\frac{\Psi_e}{\Psi_n} \sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n + \left[ -\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 \Psi_e + (V_{ne} + V_{ee}) \Psi_e \right] + V_{nn} \Psi_e = E \Psi_e$$

કૌંસની અંદરનો ભાગ  $E'_e \Psi_e$  ની બરાબર છે, (3) અને (4) સમીકરણને ધ્યાનમાં રાખીને,

$$\therefore -\frac{\Psi_e}{\Psi_n} \sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n + E'_e \Psi_e + V_{nn} \Psi_e = E \Psi_e$$

$$\text{અથવા } -\sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n + E'_e \Psi_n + V_{nn} \Psi_n = E \Psi_n$$

$$\text{અથવા } \left[ -\sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E'_e + V_{nn} \right] \Psi_n = E \Psi_n \text{ -----(7A)}$$

આનો ઉપયોગ કરીને, સમીકરણ (5) તરીકે લખી શકાય છે.

$$(H_n + E_e) \Psi_n = E \Psi_n \text{ -----(7B)}$$

સમીકરણ (7A) અથવા (7B) એ પરમાણુ ગતિ માટે તરંગ સમીકરણ છે. અસરકારક હેમિલ્ટોનિયન

$H_n + E'_e$  અથવા  $\left[ -\sum_{\alpha} \frac{h^2}{8\pi^2 M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E'_e + V_{nn} \right]$  છે. તેમાં લાક્ષણિકતા પરમાણુ ગતિ માટે સંભવિત ઊર્જા કાર્યના ભાગ રૂપે ઇલેક્ટ્રોનિક તરંગ સમીકરણનું આયગન મુલ્ય  $E'_e$  છે. આ કાર્યનો બીજો ભાગ પરમાણુ-પરમાણુ ક્રિયાપ્રતિક્રિયા  $V_{nn}$  દ્વારા પ્રદાન કરવામાં આવે છે

આમ, બોર્ન-ઓપેનહાઇમર અંદાજ સંપૂર્ણ પરમાણુ તરંગ સમીકરણને નીચેની રીતે ઉકેલવા માટે સક્ષમ છે:

- (1) પરમાણુની આપેલ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિ માટે ઇલેક્ટ્રોનિક તરંગ સમીકરણ (4) પરમાણુ કોઓર્ડિનેટ્સ (આંતરિક વિભાજન) ના મૂલ્યોની શ્રેણી માટે ઉકેલવામાં આવે છે. આ પરમાણુ કોઓર્ડિનેટ્સ (આંતરિક વિભાજન) ના સતત કાર્યો તરીકે  $\Psi_e$  અને  $E'_e$  આપે છે.

(2)  $E'_e$  પ્રાપ્ત કર્યા પછી, પરમાણુ તરંગ સમીકરણ(7) ઉકેલાય છે. આ  $\psi_n$  અને  $E$  માટે અભિવ્યક્તિઓનો સમૂહ આપે છે. આયગન મુલ્ય  $E$  એ આપેલ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિમાં સમગ્ર પરમાણુ માટે લાક્ષણિક ઊર્જા છે.

પરમાણુની દરેક ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિ માટે  $\psi_n$  અને  $E$  નો એક અલગ સમૂહ મેળવવામાં આવે છે.

(3) પછી સંપૂર્ણ તરંગ કાર્યો  $\Psi = \psi_e \psi_n$  માંથી મેળવવામાં આવે છે

૨. પરમાણુ વર્ણપટ્ટ(મોલેક્યુલર સ્પેક્ટ્રા)ના પ્રકારો (Types of Molecular Spectra):

જ્યારે 'મોલેક્યુલર' સ્થિતિમાં પદાર્થ ધરાવતા સ્ત્રોતમાંથી પ્રકાશ સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં મોકલવામાં આવે છે , ત્યારે વર્ણપટ્ટ(સ્પેક્ટ્રમ)માં વધુ કે ઓછા વ્યાપક તરંગલંબાઈના પ્રદેશો જોવા મળે છે. આ પ્રદેશોને 'બેન્ડ' કહેવામાં આવે છે, અને સ્પેક્ટ્રમને 'બેન્ડ સ્પેક્ટ્રમ' અથવા 'મોલેક્યુલર સ્પેક્ટ્રમ' (પરમાણુ વર્ણપટ્ટ)કહેવામાં આવે છે.

મોલેક્યુલર સ્પેક્ટ્રાને ત્રણ સ્પેક્ટ્રલ વિભાગ(રેન્જ)માં વિભાજિત કરી શકાય છે જે મોલેક્યુલર ઊર્જા અવસ્થાઓ વચ્ચેના વિવિધ પ્રકારના સંક્રમણોને અનુરૂપ છે.

(1) ઇલેક્ટ્રોનિકસ વર્ણપટ્ટ(સ્પેક્ટ્રા): આ સ્પેક્ટ્રા દૃશ્યમાન અને અલ્ટ્રાવાયોલેટ પ્રદેશોમાં ઉત્સર્જન અને શોષણ બંનેમાં જોવા મળે છે. દરેક સ્પેક્ટ્રામાં ઘણી મોટી સંખ્યામાં બેન્ડ હોય છે. દરેક વ્યક્તિગત બેન્ડમાં એક તીક્ષ્ણ ધાર હોય છે , જેને બેન્ડ-હેડ કહેવાય છે , જ્યાં તીવ્રતા અચાનક શૂન્ય થઈ જાય છે , અને આ ધારથી તીવ્રતા ધીમે ધીમે બેન્ડની બીજી બાજુએ જાય છે. ઉચ્ચ રીઝોલ્યુશન હેઠળ , એક બેન્ડ રેખાઓની શ્રેણીથી બનેલો જોવા મળે છે જે બેન્ડ-હેડથી અંતર વધુ વધતાં દુર જાય છે. બેન્ડને બેન્ડ-હેડની વિરુદ્ધ બાજુ તરફ 'અધોગતિ' કહેવામાં આવે છે. ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રા હેટરોન્યુક્લિયર તેમજ હોમોન્યુક્લિયર ડાયટોમિક અણુઓ માટે જોવા મળે છે.

(ii) કંપન-રોટેશનલ સ્પેક્ટ્રા: આ સ્પેક્ટ્રા નજીકના ઇન્ફ્રા-રેડ પ્રદેશમાં શોષણમાં જોવા મળે છે.  $(1 \mu - 102 \mu ; 1 \mu = 10^{-6} m = 10^4 \text{Å})$  દરેક સ્પેક્ટ્રમમાં "મૂળભૂત" બેન્ડ તરીકે ઓળખાતા તીવ્ર બેન્ડનો સમાવેશ થાય છે, જેની સાથે કેટલાક નબળા બેન્ડ હોય છે. ઇલેક્ટ્રોનિક બેન્ડની જેમ , આ બેન્ડની રચના પણ સૂક્ષ્મ હોય છે. તે ફક્ત હેટરોન્યુક્લિયર પરમાણુઓ માટે જ જોવા મળે છે.  $H_2, N_2, O_2$  જેવા હોમોન્યુક્લિયર પરમાણુઓ કંપનશીલ-રોટેશનલ બેન્ડ ઉત્પન્ન કરતા નથી.

(iii) શુદ્ધ પરિભ્રમણ સ્પેક્ટ્રા: આ સ્પેક્ટ્રા દૂર ઇન્ફ્રા-રેડ  $(10^2 \mu - 10^3 \mu)$  અથવા માઇક્રોવેવ  $(10^3 \mu - 10^4 \mu)$  ક્ષેત્રમાં શોષણમાં જોવા મળે છે. દરેક સ્પેક્ટ્રા લગભગ સમાન અંતરની રેખાઓની શ્રેણીથી બનેલો હોય છે. કંપનશીલ-રોટેશનલ સ્પેક્ટ્રાની જેમ, શુદ્ધ પરિભ્રમણ સ્પેક્ટ્રા ફક્ત હેટરોન્યુક્લિયર ડાયટોમિક પરમાણુઓ માટે જ જોવા મળે છે.

વિવિધ પરમાણુ સ્પેક્ટ્રાનું મૂળ પરમાણુની વિવિધ ઊર્જા અવસ્થાઓમાં રહેલું છે.

3. પરમાણુ ઊર્જા અવસ્થાઓ અને સંકળાયેલ સ્પેક્ટ્રાના પ્રકારો (Types of Molecular Energy States and Associated Spectra):

પરમાણુ સ્પેક્ટ્રાની જેમ, પરમાણુ સ્પેક્ટ્રા પરમાણુઓની ઊર્જા અવસ્થાઓ વચ્ચે સંક્રમણ દ્વારા મેળવવામાં આવે છે. પરમાણુ ઊર્જા અવસ્થાઓ એક પરમાણુના પરિભ્રમણ અને તેના ઘટક ન્યુક્લીના એકબીજાની તુલનામાં સ્પંદનોથી, તેમજ તેના ઇલેક્ટ્રોનિક રૂપરેખાંકનમાં ફેરફારથી ઉદ્ભવે છે. પરિભ્રમણ અવસ્થાઓ ખૂબ નાના ઊર્જા-અંતરાલો ( $\approx 10^{-3} eV$ ) દ્વારા અલગ પડે છે અને આ અવસ્થાઓ વચ્ચેના સંક્રમણોથી ઉદ્ભવતા સ્પેક્ટ્રા દૂરના ઇન્ફ્રા-રેડ અથવા માઇક્રોવેવ પ્રદેશમાં હોય છે. કંપન અવસ્થાઓ થોડી મોટી ઊર્જા અંતરાલો ( $\approx 10^{-1} eV$ ) દ્વારા અલગ પડે છે અને કંપન સ્પેક્ટ્રા નજીકના ઇન્ફ્રા-રેડ પ્રદેશમાં આવે છે. ઇલેક્ટ્રોનિક અવસ્થાઓમાં ઉચ્ચ ઊર્જા વિભાજન ( $\approx 10 eV$ ) હોય છે અને અનુરૂપ સ્પેક્ટ્રા દૃશ્યમાન અને અલ્ટ્રાવાયોલેટ પ્રદેશોમાં આવે છે.

બોર્ન-ઓપેનહાઇમરના પરમાણુ ચિત્ર મુજબ, પરમાણુ(ડાયએટોમિક)માં ઇલેક્ટ્રોન બે વિશાળ ન્યુક્લીના ક્ષેત્રમાં ઝડપથી આગળ વધે છે, અને ન્યુક્લી તેમના પરસ્પર ઇલેક્ટ્રોસ્ટેટિક અપાકર્ષણ(પ્રતિકર્ષણ) અને આકર્ષણની ઇલેક્ટ્રોનિક ઊર્જા હેઠળ ધીમે ધીમે આગળ વધે છે. જ્યારે બે અણુઓને સ્થિર પરમાણુ બનાવવા માટે નજીક લાવવામાં આવે છે, ત્યારે આકર્ષણની ઇલેક્ટ્રોનિક (સંભવિત) ઊર્જા ઝડપથી ઘટે છે, જ્યારે પરમાણુ અપાકર્ષણની ઊર્જા વધે છે. ચોક્કસ આંતર-પરમાણુ વિભાજન માટે, પરમાણુની કુલ સંભવિત ઊર્જા લઘુત્તમ બને છે. આ સંતુલન આંતર-પરમાણુ વિભાજન છે. બે ન્યુક્લીઅર્સ આંતર-પરમાણુ અક્ષ સાથે પોતપોતાના સંતુલન સ્થાનો વિશે કંપન કરે છે, અને પરમાણુ દળના કેન્દ્રની આસપાસ ફરે છે.

ડાયટોમિક પરમાણુમાં પરમાણુ ગતિ માટે શ્રોડિંજરનું સમીકરણ નીચે મુજબનું છે.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_2} \nabla_2^2 + V(r) \right] \Psi = E\Psi$$

જ્યાં  $M_1$  અને  $M_2$  બે ન્યુક્લીના દળ છે, અને  $V(r)$  એ સંભવિત ઊર્જા કાર્ય છે જેમાં બે ન્યુક્લી નું ત્વરિત ઇલેક્ટ્રોનિક ઊર્જા અને ઇલેક્ટ્રોસ્ટેટિક ઊર્જા છે.  $\Psi$  એ ન્યુક્લિયર આયગન વિધેય છે જ્યારે  $E$  એ બધા ન્યુક્લીનું આયગન મુલ્ય છે. છેલ્લું સમીકરણ આ રીતે લખી શકાય

$$\frac{1}{M_1} \nabla_1^2 \Psi + \frac{1}{M_2} \nabla_2^2 \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} [E - V(r)] \Psi = 0$$

ધ્રુવીય કોઓર્ડિનેટસમાં મુક્ત કણ ગતિને દૂર કરીને અને ફક્ત આંતરિક ગતિ જાળવી રાખીને,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} [E - V(r)] \Psi = 0$$

જ્યાં  $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ . આ સમીકરણ એક-ઇલેક્ટ્રોન અણુના સમીકરણ જેવું જ છે. તે લખીને કોણીય સમીકરણ અને રેડિયલ સમીકરણમાં વિભાજીત કરી શકાય છે.

$$\psi(r, \theta, \phi) = Y(\theta, \phi)R(r)$$

કોણીય સમીકરણના ઉકેલો નીચે મુજબ આપે છે.

$$\Phi_M(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\phi}; M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\text{અને } \Theta_{J,M}(\theta) = \sqrt{\frac{2J+1}{2} \frac{(J-|M|)!}{(J+|M|)!}} P_J^{|M|}(\cos \theta)$$

જ્યાં  $j = 0, 1, 2, \dots$  તેથી  $M = -J, \dots, \dots, +J$ .

ક્વોન્ટમ નંબરો  $J$  અને  $M$  પરમાણુના કોણીય વેગ સાથે સંકળાયેલા છે.  $J(J+1) \frac{h^2}{4\pi^2}$  એ કુલ કોણીય વેગનો વર્ગ છે, અને  $M \frac{h}{2\pi}$  કોણીય વેગનો  $z$ -ઘટક છે. રેડિયલ સમીકરણ નીચેના સ્વરૂપમાં બનાવી શકાય છે.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[ E - V(r) - \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2} \right] R = 0$$

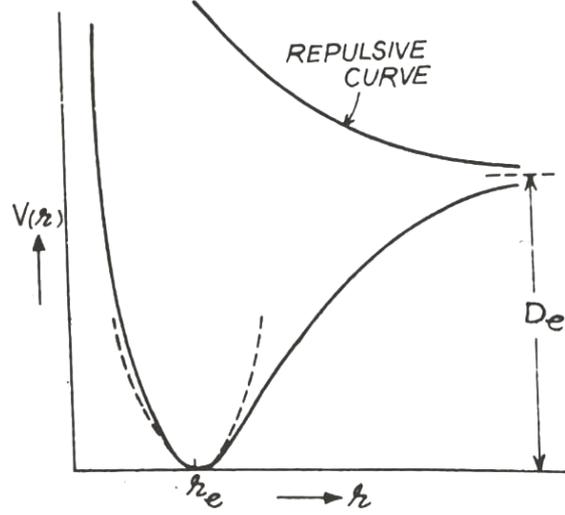
$R(r) = \frac{1}{r} S(r)$  ને બદલીને, આપણને

$$\frac{d^2 S}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[ E - V(r) - \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2} \right] S = 0 \quad \text{મળે છે}$$

આ  $V(r) + \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2}$  સંભવિત ઊર્જા કાર્ય હેઠળ રેખા સાથે ફરતા દળ  $\mu$  ના કણના સમીકરણ જેવું જ છે. બીજો પદ "કેન્દ્રત્યાગી" સંભવિત ઊર્જા શબ્દ છે જે કણની રેખીય કંપનશીલ ગતિ પર ચઢેલી પરિભ્રમણ ગતિ દર્શાવે છે. તેથી, ઉપરોક્ત સમીકરણનો ઉકેલ કંપનશીલ આયગન વિધેયો અને આયગનમૂલ્યોનો સમૂહ આપે છે, જો  $V(r)$  જાણીતું હોય.

હવે,  $V(r) = E'_e + V_{nn}$  જ્યાં  $E'_e$  ઇલેક્ટ્રોનિક તરંગ સમીકરણનું આયગન મૂલ્ય છે, અને  $V_{nn}$  એ પરમાણુ-પરમાણુ ક્રિયાપ્રતિક્રિયા (અણુગમો) ઊર્જા શબ્દ છે.

સ્મજી શકાય કે સ્થિર ડાયટોમિક પરમાણુ માટે, જ્યારે બે ન્યુક્લી વચ્ચેના વિભાજનનું સંતુલન મૂલ્ય  $r_e$  હોય ત્યારે સંભવિત ઊર્જા ન્યૂનતમ હોવી જોઈએ. આ સ્થિતિમાં ઇલેક્ટ્રોનિક બંધનને કારણે આકર્ષણ બળ અને ન્યુક્લી વચ્ચેના અપાકર્ષણ બળ પરસ્પર સંતુલિત થાય છે. જો ન્યુક્લી  $r_e$  કરતાં નજીક લાવવામાં આવે છે, તો સંભવિત ઊર્જા  $V(r)$  કહો કે, ન્યુક્લી વચ્ચે વધતા અપાકર્ષણ સામે કરવામાં આવેલા કાર્યને કારણે તીવ્ર વધારો થવો જોઈએ. જો ન્યુક્લી અલગ કરવામાં આવે છે, તો ફરીથી સંભવિત ઊર્જા વધવી જોઈએ, પરંતુ ખૂબ ધીમે ધીમે, હવે પ્રબળ ઇલેક્ટ્રોનિક આકર્ષક બળ સામે કાર્યને કારણે. જો ન્યુક્લી વચ્ચેનું વિભાજન વધતું રહે છે, તો સંભવિત ઊર્જા મર્યાદિત મૂલ્ય  $D_e$  સુધી પહોંચવી જોઈએ, જેના પર પરમાણુ પરમાણુઓમાં વિભાજીત થશે.  $D_e$  ને પરમાણુની "વિયોજન ઊર્જા" તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. પરમાણુનું આ ભૌતિક ચિત્ર સંભવિત વક્ર,  $V(r)$  તરફ દોરી જાય છે, જેમાં લઘુત્તમ  $r_e$  પર,  $r$  થી ઘટતા જ તીવ્ર વધારો થાય છે, અને અનંતતામાં વધતા જ વિયોજન મર્યાદામાં ઘણો ઓછો તીવ્ર વધારો થાય છે. (આકૃતિ 1).



આકૃતિ 1

સંભવિત ઊર્જા વક્ર માટે યોગ્ય પદ  $(r - r_e)$  ની શક્તિઓના સંદર્ભમાં  $V(r)$  ના ટેલરના શ્રેણી વિસ્તરણ દ્વારા મેળવી શકાય છે ; કારણ કે આપણ ને મુખ્યત્વે લઘુત્તમ નજીકના વળાંકના ભાગમાં રસ ધરાવીએ છીએ.

આમ

$$V(r) = V(r_e) + (r - r_e) \left( \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right)_{r=r_e} + \frac{(r - r_e)^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} + \frac{(r - r_e)^3}{3!} \left( \frac{\partial^3 V(r)}{\partial r^3} \right)_{r=r_e} + \dots$$

પ્રથમ પદ  $V(r)$  એક અચળ(સ્થિરાંક) છે અને જો વળાંકના લઘુત્તમના સંદર્ભમાં સંભવિત ઊર્જાને માપીએ તો તેને શૂન્ય સેટ કરી શકાય છે. બીજો પદ શૂન્ય છે કારણ કે  $r = r_e$ ,  $V(r)$  એ લઘુત્તમ છે જેથી તેનું પ્રથમ વિકલન શૂન્ય હોય. આમ,

$$V(r) = \frac{(r - r_e)^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} + \frac{(r - r_e)^3}{3!} \left( \frac{\partial^3 V(r)}{\partial r^3} \right)_{r=r_e} + \dots$$

જો આપણે ફક્ત ચતુર્થ (ક્વાડ્રેટિક) ટર્મ જાળવી રાખીએ; તો વાક્ય એ છે

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2$$

જ્યાં  $k = \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2}$  છે જે પરવલય(પેરાબોલા)નું પ્રતિનિધિત્વ કરે છે.

આમ, વળાંક લઘુત્તમ નજીક પેરાબોલિક છે , અને નાના વિસ્થાપન  $(r - r_e)$  માટે પરમાણુને હાર્મોનિક ઓસિલેટર તરીકે ગણવામાં આવી શકે છે. આયગન વિધેય  $S(r)$  હાર્મોનિક ઓસિલેટરના આયગન વિધેય જેવા હોવા જોઈએ અને આયગન મુલ્ય  $E$  વક્રના લઘુત્તમ પર ઊર્જા સાથે હાર્મોનિક ઓસિલેટર આયગન મુલ્યો જેટલા હોવા જોઈએ.

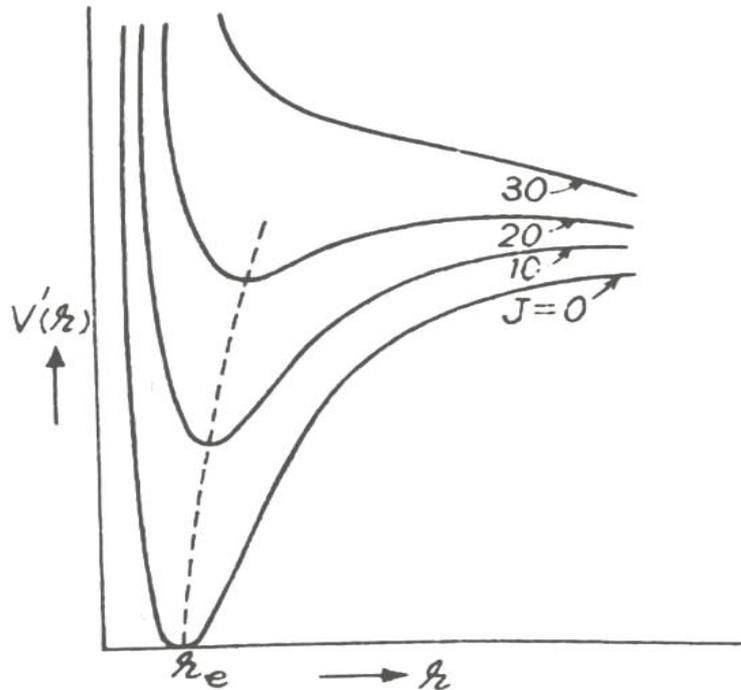
ધન ટર્મનું રીટેન્શન  $(r - r_e)$  ના ખૂબ મોટા મૂલ્યો માટે સંભવિત વળાંક માટે વધુ સારું અંદાજ આપે છે. પરમાણુ એનહાર્મોનિક ઓસિલેટર તરીકે બહાર આવે છે. મોર્સ(વૈજ્ઞાનિક) અને અન્ય લોકોએ વાસ્તવિક અણુઓના સંભવિત ઊર્જા વક્ર માટે વધુ સારી સમજૂતીઓ આપી છે.

આકૃતિ ૧માં એક વળાંક પણ બતાવવામાં આવ્યો છે જેનો કોઈ લઘુત્તમ નથી. આ અસ્થિર અણુઓને અનુરૂપ છે જેમાં બધા વિભાજન પર બે ન્યુક્લી વચ્ચે પ્રતિકૂળતા હોય છે. વધુમાં, પરમાણુની દરેક ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિનો પોતાનો સંભવિત ઊર્જા વળાંક હોય છે, જેથી, કોઈપણ એક પરમાણુ માટે આપણી પાસે સંખ્યાબંધ વળાંકો હોય છે.

અહીં પરમાણુ પરિભ્રમણની નોંધ લીધા વિના સંભવિત ઊર્જા વળાંકનો વિચાર કર્યો છે. પરમાણુ પણ ફરે છે, તેથી સંભવિત ઊર્જા વિચાર નીચે મુજબ છે.

$$V'(r) = V(r) + \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2}$$

પરિભ્રમણમાં  $\frac{1}{r^2}$  ધરાવતો શબ્દ ઉમેરીએ જેથી અસરકારક સંભવિત વક્ર લઘુત્તમ અને વિભાજન મર્યાદા વચ્ચે મહત્તમ દર્શાવે છે (આકૃતિ 2). વધુમાં જેમ જેમ  $J$  (પરિભ્રમણ) વધે છે, લઘુત્તમ ઉપરની તરફ તેમજ બહારની તરફ ખસે છે ( $r_e$  વધે છે) અને અંતે અસ્તિત્વમાં રહે છે. એટલે કે, પરમાણુ ફરતી વખતે "ખેંચાય છે" અને ખૂબ જ ઝડપી પરિભ્રમણ માટે અસ્થિર બને છે.



આકૃતિ 2

અહીં તારણ એ આવે છે કે સિસ્ટમના આયગન મુલ્યમાં ત્રણ ક્વોન્ટાઇઝ્ડ એડિટિવ ઘટકો હશે:

(૧)  $V(r)$  વિઘેયની ઓછામાં ઓછી ઊર્જા જેને ઇલેક્ટ્રોનિક ઊર્જા  $E_e$  તરીકે ઓળખવામાં આવે છે,

(ii) સંભવિત વિધેય  $V(r)$  હેઠળ પરમાણુ સ્પંદનોની ઊર્જા જેને કંપનશીલ ઊર્જા  $E_v$  તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. અને

(iii) પરમાણુના પરિભ્રમણની ઊર્જા જેને પરિભ્રમણ ઊર્જા  $E_r$  તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. આમ

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$E_e$  એ ઊર્જા છે જે પરમાણુ પાસે હશે જો ન્યુક્લી નિશ્ચિત હોય , અને તેમાં ગતિ અને બાહ્ય ન્યુક્લીયર ઇલેક્ટ્રોનની સંભવિત ઊર્જા અને ન્યુક્લી વચ્ચેના અપાકર્ષની સંભવિત ઊર્જાનો સમાવેશ થાય છે. તે ક્વોન્ટમ સંખ્યાઓના જૂથ  $\Lambda, \Sigma$  અને  $\Omega$  દ્વારા વ્યાખ્યાયિત થયેલ છે.  $E_v$  એ વધારાની (કંપનશીલ) ઊર્જા છે , જે પરમાણુ પાસે હશે જો ન્યુક્લી સ્પંદનો ચલાવે અને એક જ ક્વોન્ટમ નંબર  $v$  દ્વારા વ્યાખ્યાયિત કરવામાં આવે.  $E_r$  એ વધારાની (પરિભ્રમણશીલ) ઊર્જા છે જે કંપનશીલ પરમાણુ પાસે હશે તે પણ ફેરવાય છે. તે  $J$  ક્વોન્ટમ નંબર દ્વારા વ્યાખ્યાયિત કરવામાં આવે છે.

તરંગ સંખ્યા એકમની દ્રષ્ટિએ, છેલ્લું સમીકરણ

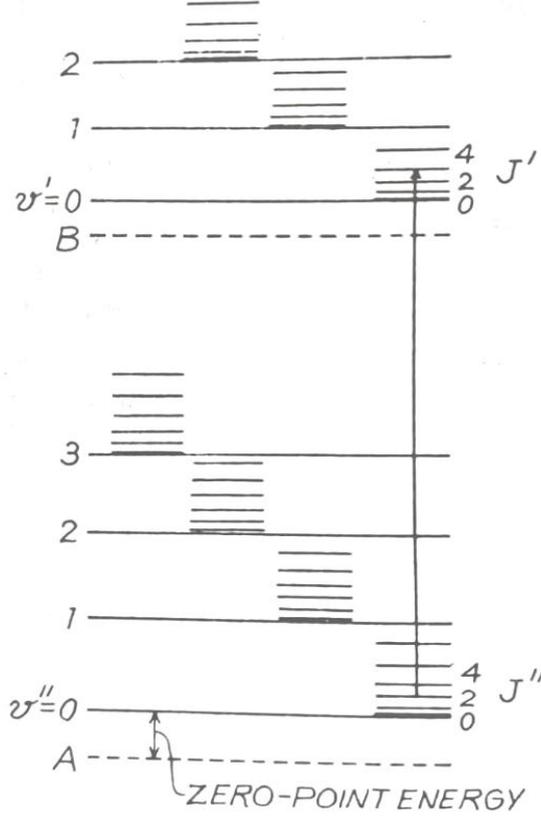
$$\frac{E}{hc} = \frac{E_e}{hc} + \frac{E_v}{hc} + \frac{E_r}{hc}$$

અથવા  $T = T_e + G(v) + F(v, J)$  તરીકે લખવામાં આવે છે.

જ્યાં  $T_e$  'ઇલેક્ટ્રોનિક શબ્દ' છે,  $G(v)$  'કંપનશીલ શબ્દ' છે, અને  $F(v, J)$  'પરિભ્રમણ શબ્દ' છે. આમ , એક પરમાણુમાં અસંખ્ય સ્વતંત્ર ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તરો હોય છે જે પરમાણુઓ જેવા જ ક્રમમાં વિભાજન કરે છે , અને બે ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તરો વચ્ચેના સંક્રમણમાં દૃશ્યમાન અથવા અલ્ટ્રાવાયોલેટ ક્ષેત્રમાં કિરણોત્સર્ગ પડવાનો સમાવેશ થાય છે. દરેક ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તર સાથે કંપનશીલ ઊર્જા સ્તરોનો સમૂહ સંકળાયેલો છે , જેમાં ક્વોન્ટમ નંબર વધતા અંતર ધીમે ધીમે ઘટે છે , અને આપેલ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તર સાથે સંકળાયેલા બે આવા સ્તરો વચ્ચેના સંક્રમણમાં નજીકના ઇન્ફ્રા-રેડ પ્રદેશમાં રેડિયેશન ઘટવાનો સમાવેશ થાય છે. દરેક કંપનશીલ સ્તર સાથે પરિભ્રમણ સ્તરોનો સમૂહ સંકળાયેલો છે , જેમાં ક્વોન્ટમ નંબર  $J$  વધતા અંતર ઝડપથી વધે છે , અને આપેલ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તરના આપેલ કંપનશીલ સ્તર સાથે સંકળાયેલા બે પરિભ્રમણ સ્તરો વચ્ચેના સંક્રમણમાં દૂરના ઇન્ફ્રા-રેડ અથવા માઇક્રોવેવ પ્રદેશમાં રેડિયેશન ઘટવાનો સમાવેશ થાય છે.

પરમાણુના ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તર A અને B (આકૃતિ 3) વચ્ચે 'સિંગલ' (ઇલેક્ટ્રોનિક) સંક્રમણ માટે, કંપનશીલ અને A અને B ના પરિભ્રમણ સ્તરો વચ્ચે પણ મોટી સંખ્યામાં માન્ય સંક્રમણો હોય છે (એક શોષણ સંક્રમણ આકૃતિ 3 માં બતાવવામાં આવ્યું છે).તેથી એક જટિલ પરમાણુ વર્ણપટ ઉત્પન્ન થાય છે. આપેલ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તરોના કંપનશીલ સ્તરોની જોડી  $v'$  અને  $v''$  સાથે સંકળાયેલ પરિભ્રમણ સ્તર  $J'$  અને  $J''$  વચ્ચેના સંક્રમણોમાંથી ઉદ્ભવતી બધી વર્ણપટ રેખાઓ પદ્ધતિ બનાવે છે. આમ, આપેલ પદ્ધતિ માટે ,  $J'$  અને  $J''$  રેખાથી રેખામાં બદલાય છે , જ્યારે  $v'$  અને  $v''$  સ્થિરાંકો છે. આપેલ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તરોની જોડીના કંપનશીલ (અને

પરિભ્રમણ) સ્તરો વચ્ચેના સંક્રમણોમાંથી ઉદ્ભવતા બધા બેન્ડ 'બેન્ડ-સિસ્ટમ' બનાવે છે,  $\nu'$  અને  $\nu''$ ના મૂલ્યો બેન્ડથી બેન્ડમાં બદલાય છે. આમ , એક ઇલેક્ટ્રોનિક સંક્રમણ એક બેન્ડ-સિસ્ટમને જન્મ આપે છે , જેને ઇલેક્ટ્રોનિક બેન્ડ-સિસ્ટમ કહેવાય છે. સિસ્ટમના દરેક બેન્ડમાં દરેક રેખા ત્રણેય ઊર્જા  $E_e, E_v$  અને  $E_r$  માં ફેરફારને કારણે ઉદ્ભવે છે. આમ



આકૃતિ 3

$$\begin{aligned} \nu &= T' - T'' \\ &= [T_e' + G'(v') + F'(v', J')] - [T_e'' + G''(v'') + F''(v'', J'')] \\ &= (T_e' - T_e'') + [G'(v') - G''(v'')] + [F'(v', J') - F''(v'', J'')] \\ &= \nu_e + \nu_v + \nu_r \quad (\nu_e > \nu_v > \nu_r) \end{aligned}$$

આપેલ બેન્ડ માટે ,  $\nu_e$  અને  $\nu_v$  સ્થિરાંકો છે , જ્યારે  $\nu_r$  બેન્ડમાં રેખાથી રેખામાં બદલાય છે. બેન્ડમાં જ્યાં  $\nu_r = 0$  હોય છે તેને "બેન્ડ-ઓરિજિન" કહેવામાં આવે છે ; તેનો તરંગ નંબર  $\nu_e + \nu_v$  છે. બેન્ડ-ઓરિજિનને અનુરૂપ તરંગ નંબર તે ચોક્કસ બેન્ડ માટે તરંગ નંબર રજૂ કરે છે. આપેલ બેન્ડ-સિસ્ટમ માટે ,  $\nu_e$  સ્થિર છે , જ્યારે  $\nu_v$  બેન્ડથી બેન્ડમાં બદલાય છે. સિસ્ટમમાં જ્યાં  $\nu_v = 0$  (અને  $\nu_r = 0$  પણ) હોય છે તેને "સિસ્ટમ-ઓરિજિન" કહેવામાં આવે છે ; તેનો તરંગ નંબર  $\nu_e$  છે. ઇલેક્ટ્રોનિક બેન્ડ-સિસ્ટમ દૃશ્યમાન અથવા અલ્ટ્રાવાયોલેટ ક્ષેત્રમાં સ્થિત છે.

ઇલેક્ટ્રોનિક બેન્ડ ઉપરાંત, આપણી પાસે બિન-ઇલેક્ટ્રોનિક બેન્ડ પણ છે (જેના માટે  $V_e = 0$ ).

આ બેન્ડના બે પ્રકારો છે:

(i) કંપનશીલ-પરિભ્રમણ પદ્ધતિઓ: એક જ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્તર સાથે સંકળાયેલા બે કંપનશીલ સ્તરો વચ્ચેના સંક્રમણોને કારણે કંપન-પરિભ્રમણ પદ્ધતિ ઉદ્ભવે છે. બેન્ડની રેખાઓ એક કંપનશીલ સ્તરના પરિભ્રમણ સ્તરો અને બીજાના પરિભ્રમણ સ્તરો વચ્ચેના સંક્રમણોમાંથી પરિણમે છે, જેથી રેખાની તરંગ સંખ્યા  $V_v + V_r$  હોય. આવા બેન્ડ નજીકના ઇન્ફ્રા-રેડમાં થાય છે.

(ii) શુદ્ધ પરિભ્રમણ પદ્ધતિઓ: આ રેખાઓ છે, જેમાંથી દરેક આપેલ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિના એક અને સમાન કંપનશીલ સ્તર સાથે સંકળાયેલા બે પરિભ્રમણ સ્તરો વચ્ચેના સંક્રમણોમાંથી ઉદ્ભવે છે. તે દૂર ઇન્ફ્રા-રેડમાં અથવા માઇક્રોવેવ ક્ષેત્રમાં થાય છે.

### પ્રશ્નો(Questions):

1. ઇલેક્ટ્રોનિક અને પરમાણુની ગતિના વિભાજન માટે બોર્ન-ઓપેનહાઇમરના અંદાજની ચર્ચા કરો.
2. પરમાણુ વર્ણપટ્ટના પ્રકારો સમજાવો.
3. પરમાણુ ઊર્જા અવસ્થાઓ અને સંકળાયેલ વર્ણપટ્ટના પ્રકારોની ચર્ચા કરો. અથવા ડાયટોમિક પરમાણુમાંથી મેળવેલા વિવિધ પ્રકારના વર્ણપટ્ટના મૂળની ચર્ચા કરો.
4. સંભવિત ઊર્જા અને ન્યુક્લિયસના અંતર વિશેના ગ્રાફની વિસ્તૃત માહિતી આપો.
5. બિન ઇલેક્ટ્રોનિક બેન્ડના પ્રકારો લખો.
6. બોર્ન ઓપેનહાઇમર અંદાજ થી પરમાણુ તરંગ સમીકરણને ઉકેલવા માટેની રીતો લખો.
7. હોમોન્યુક્લિયર અને હેટરોન્યુક્લિયર પરમાણુ એટલે શું ?
8. બોર્ન ઓપેનહાઇમરના અંદાજ મુજબ પરમાણુ શ્રોડિંજર સમીકરણને ઉકેલવાના બે સ્ટેપ લખો.
9. ઇલેક્ટ્રોનિક વર્ણપટ્ટ સમજાવો.
10. કંપન રોટેશનલ વર્ણપટ્ટ સમજાવો.

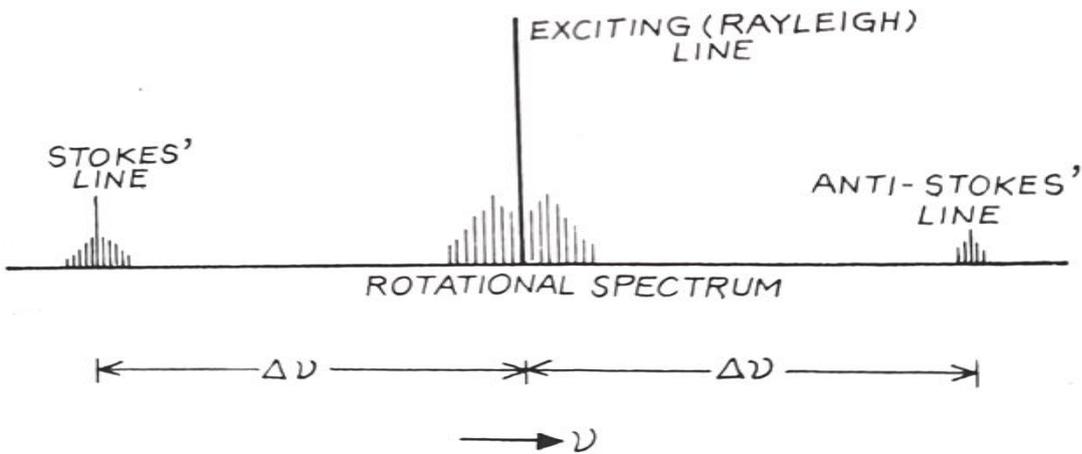
Chapter -2 રમન વર્ણપટ્ટ(The Raman Spectra)

1. રમન સ્પેક્ટ્રાની પ્રકૃતિ( Nature of the Raman Spectra):

જ્યારે દૃશ્યમાન અથવા અલ્ટ્રા-વાયોલેટ રેખા-વર્ણપટ્ટ પ્રકાશનો મજબૂત કિરણ વાયુ , પ્રવાહી અથવા પારદર્શક સ્ફટિકને પ્રકાશિત કરે છે, ત્યારે પ્રકાશનો એક નાનો અંશ બધી દિશામાં વિખેરાયેલો જોવા મળે છે. છૂટાછવાયા પ્રકાશના સ્પેક્ટ્રમમાં ઘટના બીમ (રેલે રેખાઓ) જેવી જ આવૃત્તિ(ફ્રીક્વન્સીઝ)ની રેખાઓ અને બદલાયેલી ફ્રીક્વન્સીઝની કેટલીક નબળી રેખાઓ જોવા મળે છે. આ વધારાની રેખાઓને 'રામન રેખાઓ' કહેવામાં આવે છે. દરેક ઉત્તેજક (રેલે) રેખાને અનુરૂપ રમન રેખાઓ ઉત્તેજક રેખાની બંને બાજુએ સમપ્રમાણ રીતે જોવા મળે છે. ઉત્તેજક રેખાની ઓછી-આવર્તન બાજુ પરની રેખાઓને 'સ્ટોકસ' રેખાઓ કહેવામાં આવે છે, જ્યારે સ્ટોકસ રમન વિરોધી રેખાઓ સ્ટોકસ રમન રેખાઓની તુલનામાં નબળી હોય છે. આ ઘટનાને 'રામન અસર' કહેવામાં આવે છે.

અનુરૂપ ઉત્તેજક રેખામાંથી રમન રેખાઓના તરંગ-સંખ્યા વિસ્થાપન  $\Delta\nu$  ઉત્તેજક રેખાની આવર્તનથી સ્વતંત્ર હોય છે. જો અલગ રેખા-સ્પેક્ટ્રમ સાથેનો બીજો પ્રકાશ સ્ત્રોત વપરાય છે , તો સમાન સ્કેટરિંગ પદાર્થ માટે અન્ય રમન રેખાઓ મેળવવામાં આવે છે. જોકે, ઉત્તેજક રેખાઓમાંથી વિસ્થાપન(સ્થાનાંતર) સમાન છે. વિવિધ વિખેરતા પદાર્થો માટે , જોકે, વિસ્થાપન અલગ છે. આમ , રમન વિસ્થાપન છૂટાછવાયા(સ્કેટરિંગ) પદાર્થની લાક્ષણિકતા છે.

કંપનશીલ અને શુદ્ધ પરિભ્રમણ રમન સ્પેક્ટ્રા એક લાક્ષણિક રમન સ્પેક્ટ્રા આકૃતિ 1 માં બતાવવામાં આવ્યું છે. તેની બે મહત્વપૂર્ણ લાક્ષણિકતાઓ છે:



આકૃતિ 1

(i) ઓછા રિઝોલ્યુશન હેઠળ, એક સ્ટોક્સની રમન રેખા અને એક એન્ટિ-સ્ટોક્સની રમન રેખા છે, દરેકમાં ઉત્તેજક રેખાના સંદર્ભમાં સમાન તરંગ-નંબર વિસ્થાપન,  $\Delta\nu$  છે. આ કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમ છે. રમન વિસ્થાપન  $\Delta\nu$  પરમાણુના નજીકના ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રમમાં મુખ્ય કંપનશીલ-પરિભ્રમણ શોષણ બેન્ડના તરંગ-નંબર સાથે બરાબર સંમત થાય છે. આ તે બધા ડાયટોમિક અણુઓ બાબત માટે હોવાનું જણાયું છે જેના માટે રમન સ્પેક્ટ્રા અને ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રા બંને અવલોકન કરવામાં આવે છે.

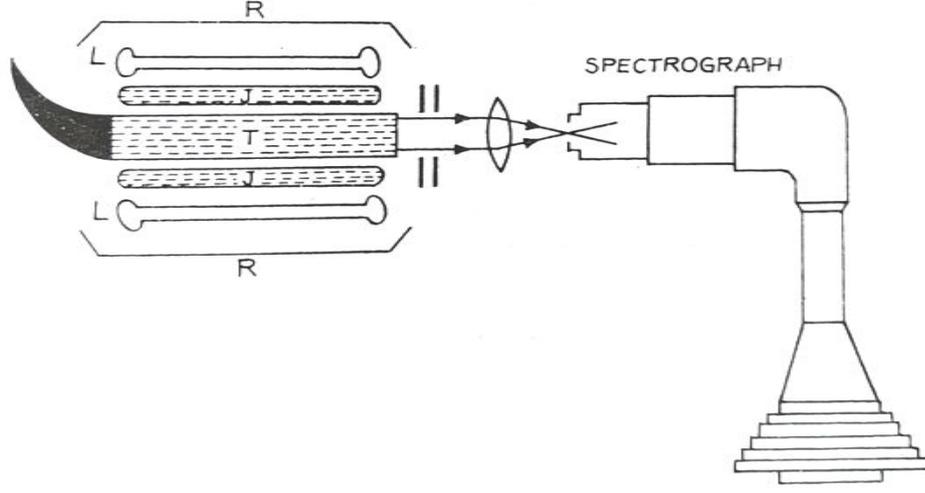
(ii) ઉચ્ચ ઠરાવ(રીઝોલ્યુશન) હેઠળ, ઉત્તેજક રેખા બંને બાજુઓ પર નજીક, લગભગ સમાન અંતરની રેખાઓ ધરાવે છે. આ શુદ્ધ પરિભ્રમણ રમન સ્પેક્ટ્રમ છે. ક્રમિક પરિભ્રમણ રેખાઓ વચ્ચેનું વિભાજન પરમાણુના દૂરના ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રમમાં ક્રમિક રેખાઓ વચ્ચેના વિભાજન કરતા લગભગ બમણું છે. ઉપર ઉલ્લેખિત સ્ટોક્સ અને એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાઓ પણ પરિભ્રમણ સૂક્ષ્મ માળખાથી બનેલા બેન્ડ હોવાનું જણાય છે. તેઓ પરમાણુના કંપનશીલ (કડક રીતે કંપનશીલ-રોટેશનલ) રમન સ્પેક્ટ્રમ બનાવે છે.

## 2. રમન સ્પેક્ટ્રા માટે પ્રાયોગિક ગોઠવણી (Experimental Arrangement for Raman Spectra):

રમન સ્પેક્ટ્રમના ફોટોગ્રાફ માટે મૂળભૂત આવશ્યકતાઓ યોગ્ય સ્ત્રોત, રમન ટ્યુબ અને સ્પેક્ટ્રોગ્રાફ છે. વાદળી-જાંબલી(વાયોલેટ) સ્ત્રોત ક્ષેત્રમાં અલગ રેખાઓ સાથે તીવ્ર રેખા-સ્ત્રોત હોવો જોઈએ. પારો અર્ક(ચાપ) અથવા ડિસ્ચાર્જ લેમ્પ એક યોગ્ય સ્ત્રોત છે. તેની ત્રણ મુખ્ય(અગ્રણી) રેખાઓ  $2536A^{\circ}$ ,  $4047A^{\circ}$  અને  $4358A^{\circ}$  માંથી કોઈપણ એકનો ઉપયોગ કરી શકાય છે.  $4047A^{\circ}$  રેખાને 'નોવિઓલ ગ્લાસ' અને  $CCl_4$  માં આયોડિનના દ્રાવણનો ઉપયોગ કરીને અલગ કરી શકાય છે, જ્યારે  $4358A^{\circ}$  ને ક્વિનાઇન સાથે જોડીને નિસ્તેજ નોવિઓલની પાતળી શીટ દ્વારા ફિલ્ટર કરી શકાય છે.

સૌથી યોગ્ય રામન સ્ત્રોત LASER છે કારણ કે તે પ્રકાશનો અપવાદરૂપે તીવ્ર અને ખૂબ જ મોનોક્રોમેટિક બીમ આપે છે જેને છૂટાછવાયા સામગ્રી(સ્કેટરિંગ મટિરિયલ)ના નાના નમૂનામાં તીવ્ર રીતે કેન્દ્રિત કરી શકાય છે. પ્રવાહી માટે વપરાતી રામન ટ્યુબ પાતળી-દિવાલોવાળી કાચ (અથવા ક્વાર્ટઝ) ટ્યુબ છે જે લગભગ 15 સેમી લાંબી અને 2 સેમી વ્યાસની છે, જેનો એક છેડો ઓપ્ટિકલી-પ્લેન ગ્લાસ (અથવા ક્વાર્ટઝ) પ્લેટથી બંધ છે, અને બીજો છેડો શિંગડાના આકારમાં ખેંચાય છે અને કાળા ટેપથી ઢંકાયેલો છે. આ ટ્યુબમાં પ્રાયોગિક પ્રવાહી ભરવામાં આવે છે. સપાટ છેડો તે બારી તરીકે કામ કરે છે જેના દ્વારા છૂટાછવાયા પ્રકાશ બહાર આવે છે, જ્યારે કાળો હોરા-આકારનો છેડો પાછળના છૂટાછવાયા પ્રકાશનું સંપૂર્ણ પ્રતિબિંબ બનાવે છે અને ઘેરો પૃષ્ઠભૂમિ પૂરો પાડે છે.

સ્પેક્ટ્રોગ્રાફ ઉચ્ચ પ્રકાશ-સંગ્રહ શક્તિ અને સારા રિઝોલ્યુશન સાથે જોડાયેલો હોવો જોઈએ. આ ટૂંકા-ફોકસ કેમેરા સાથે સારા પ્રિઝમ સ્પેક્ટ્રોગ્રાફમાં પ્રાપ્ત કરી શકાય છે.



આકૃતિ 2

પ્રવાહીના રામન સ્પેક્ટ્રા મેળવવા માટેની એક લાક્ષણિક ગોઠવણી આકૃતિ 2 માં બતાવવામાં આવી છે. બે તીવ્ર પારો ડિસ્ચાર્જ લેમ્પ L,L, રામન ટ્યુબ T ની સમાંતર અને નજીક મૂકવામાં આવ્યા છે. રામન ટ્યુબ એક વલયાકાર જેકેટ J થી ઘેરાયેલી છે જેના દ્વારા પારો રેખાઓમાંથી એકને અલગ કરવા માટે ફિલ્ટરિંગ સોલ્યુશનનું પરિભ્રમણ કરવામાં આવે છે. પ્રકાશ પરાવર્તક R,R યોગ્ય રીતે મૂકવામાં આવે છે જેથી પ્રકાશની તીવ્રતા વધુ વધે. તેમાંથી પસાર થતો વિખરાયેલ પ્રકાશ રામન ટ્યુબની પ્લેન વિન્ડો સ્પેક્ટ્રોગ્રાફના સ્લિટ પર કેન્દ્રિત છે જે લાંબા એક્સપોઝર હેઠળ સ્પેક્ટ્રમનો ફોટોગ્રાફ કરે છે, સ્પેક્ટ્રોગ્રાફને બદલે સ્પેક્ટ્રોફોટોમીટરનો ઉપયોગ રેકોર્ડર તરીકે પણ થઈ શકે છે.

વાયુઓના રામન સ્પેક્ટ્રા સામાન્ય રીતે પ્રવાહી કરતા નબળા હોય છે. વાયુઓ માટે, ખૂબ લાંબા ડિસ્ચાર્જ લેમ્પ અને રામન ટ્યુબનો ઉપયોગ થાય છે. ટ્યુબમાં અરીસાઓ ફીટ કરવામાં આવે છે જેથી ગેસ દ્વારા પ્રકાશ બીમના માર્ગની અસરકારક લંબાઈ વધે.

### 3. રામન અસરનો શાસ્ત્રીય સિદ્ધાંત(Classical Theory of Raman Effect):

શાસ્ત્રીય સિદ્ધાંતમાંથી રામન અસરનું પ્રાથમિક સમજૂતી આપી શકાય છે. જ્યારે દૃશ્યમાન અથવા અલ્ટ્રાવાયોલેટ પ્રકાશનો કિરણ પરમાણુ પર પડે છે, ત્યારે બીમનું ઝડપથી ઓસીલેટીંગ ઇલેક્ટ્રિક ફિલ્ડ પરમાણુમાં ઓસીલેટીંગ ઇલેક્ટ્રિક ડાયપોલ મોમેન્ટ પ્રેરિત કરે છે, પછી ભલે પરમાણુમાં કાયમી ડાયપોલ મોમેન્ટ હોય કે ન હોય. પછી પરમાણુને 'ધ્રુવીકરણ' કહેવામાં આવે છે.

પ્રકાશ કિરણ સાથે સંકળાયેલ ક્ષેત્રને આવર્તન  $\nu'$  ( $s^{-1}$ ) ના તરીકે લખી શકાય છે

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu' t.$$

અને પ્રેરિત દ્વિધ્રુવીય ક્ષણને

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \sin 2\pi\nu' t \text{ તરીકે લખી શકાય છે,}$$

$\alpha$  ને પરમાણુની 'ધ્રુવીયતા' તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. પરમાણુ હવે હર્ટ્ઝિયન ઓસિલેટરની જેમ વર્તે છે અને ઘટના આવર્તનની જેમ જ  $\nu'$  આવર્તનના ઇલેક્ટ્રોમેગ્નેટિક તરંગોના સ્વરૂપમાં ઊર્જા ફેલાવે છે. આ રેલે સ્કેટરિંગ છે.

હવે, પરમાણુમાં આંતરિક ગતિ પણ છે, એટલે કે, તેના ન્યુક્લીનું કંપન અને પરિભ્રમણ. આ ગતિઓના પરિણામે, પરમાણુની ધ્રુવીયતા  $\alpha$  સમય સાથે બદલાય છે.  $\alpha$  માં કંપનશીલ ભિન્નતાને

$$\alpha = \alpha_0 \nu + \alpha_1 \nu \sin 2\pi \nu_{osc} t \text{ તરીકે લખી શકાય છે,}$$

જ્યાં  $\alpha_0 \nu$  એ સંતુલન સ્થિતિમાં  $\alpha$  નું મૂલ્ય છે, અને  $\alpha_1 \nu$  કંપન દરમિયાન  $\alpha$  માં મહત્તમ ફેરફાર છે.

એ જ રીતે, પરિભ્રમણ ભિન્નતા માટે,

$$\alpha = \alpha_0 r + \alpha_1 r \sin 2\pi \nu_{rot} t \text{ લખી શકાય}$$

જ્યાં  $\alpha_0 r$  એ  $\alpha$  નું સરેરાશ મૂલ્ય છે, અને  $\alpha_1 r$  એ પરિભ્રમણ દરમિયાન  $\alpha$  માં મહત્તમ ફેરફાર છે. પરિભ્રમણ દરમિયાન  $\alpha$  જે આવર્તન સાથે બદલાય છે, તે પરિભ્રમણ આવર્તન કરતા બમણી છે; કારણ કે  $\alpha$  પરમાણુમાં વિરુદ્ધ દિશામાં સમાન છે.

આથી સ્પંદન કરતા પરમાણુમાં પ્રેરિત દ્વિધ્રુવીય ક્ષણ

$$\begin{aligned} \vec{p}_\nu &= \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu' t \\ &= \alpha_0 \nu \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu' t + \alpha_1 \nu \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu' t \sin 2\pi \nu_{osc} t \\ &= \alpha_0 \nu \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu' t + \frac{1}{2} \alpha_1 \nu \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu' - \nu_{osc})t - \cos 2\pi(\nu' + \nu_{osc})t] \end{aligned}$$

તેવી જ રીતે, ફરતા પરમાણુમાં પ્રેરિત દ્વિધ્રુવીય ક્ષણ

$$\begin{aligned} \vec{p}_r &= \alpha_0 r \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu' t + \alpha_1 r \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu' t \sin 2\pi \nu_{rot} t \\ &= \alpha_0 r \vec{E}_0 \sin 2\pi \nu' t + \frac{1}{2} \alpha_1 r \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu' - 2\nu_{rot})t - \cos 2\pi(\nu' + 2\nu_{rot})t] \end{aligned}$$

આમ, પ્રેરિત દ્વિધ્રુવીય ક્ષણ માત્ર ઘટના પ્રકાશની આવર્તન  $\nu'$  સાથે જ નહીં, પણ આવર્તન  $(\nu' - \nu_{osc}, \nu' + \nu_{osc}, (\nu' - 2\nu_{rot}))$  અને  $(\nu' + 2\nu_{rot})$  સાથે પણ બદલાય છે. તેથી છૂટાછવાયા પ્રકાશના સ્પેક્ટ્રમમાં, રેલે રેખા  $\nu'$  ની બંને બાજુએ  $\nu_{osc}$  અંતરે કંપનશીલ રમન રેખાઓ અને  $\nu'$  ની બંને બાજુએ  $2\nu_{rot}$  અંતરે પરિભ્રમણશીલ રમન રેખાઓ પ્રાપ્ત થાય છે. આમ સ્પષ્ટ છે કે પરમાણુને તેના રામન સ્પેક્ટ્રા દેખાવા માટે કાયમી દ્વિધ્રુવીય ક્ષણની જરૂર નથી. તેથી, HCl જેવા પરમાણુઓ ઉપરાંત,  $H_2, N_2, O_2$  જેવા હોમોન્યુક્લિયર અણુઓ પણ રામન સ્પેક્ટ્રા દર્શાવે છે, જોકે તેઓ ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રા બતાવતા નથી.

રામન અસરની શાસ્ત્રીય સમજૂતીમાં બે વિસંગતતાઓ છે:

- (1) શાસ્ત્રીય સિક્કાંત મુજબ, રેલે રેખાની બંને બાજુએ રમન રેખાઓ સમાન તીવ્રતાની હોવી જોઈએ. વાસ્તવમાં, ઉચ્ચ-આવર્તન બાજુ (એન્ટિ-સ્ટોક્સ) પર રમન રેખાઓ અવલોકન કરવા માટે ખૂબ નબળી છે.

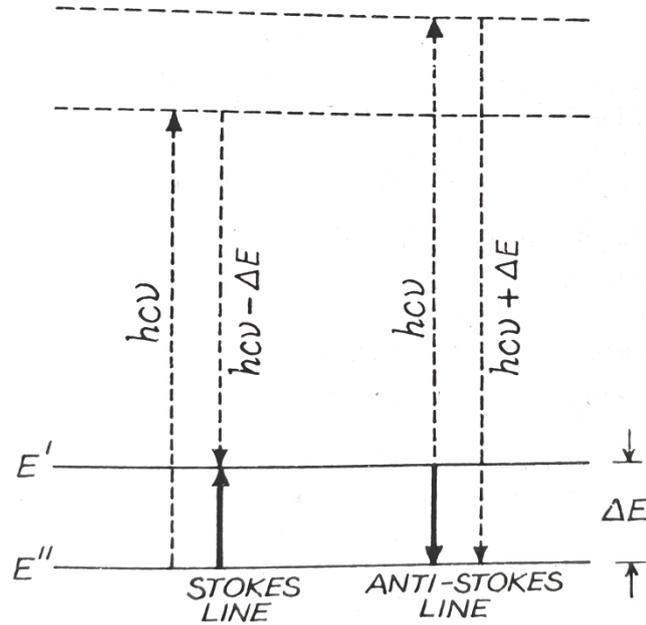
(ii) જ્યારે  $\nu_{osc}$  નું એક નિશ્ચિત મૂલ્ય હોય છે , ત્યારે  $\nu_{rot}$  , શાસ્ત્રીય રીતે, કોઈપણ મૂલ્ય લઈ શકે છે. તેથી , શાસ્ત્રીય રીતે , પરિભ્રમણ રમન સ્પેક્ટ્રમ અવિસ્થાપિત રેખાની બંને બાજુ સતત હોવું જોઈએ. આ અવલોકનની વિરુદ્ધ છે.

#### 4. રમન અસરનો ક્વોન્ટમ સિદ્ધાંત(Quantum Theory of Raman Effect):

રામન અસરને ક્વોન્ટમ સિદ્ધાંતથી સમજાવી શકાય છે. આ સિદ્ધાંત મુજબ , તરંગ નંબર  $\nu$  નો પ્રકાશ 'ફોટોન' નો સમૂહ છે , જે દરેક ઊર્જા  $hc\nu$  છે. જ્યારે પ્રકાશ સ્કેટરર પર પડે છે , ત્યારે ફોટોન સ્કેટરરના પરમાણુઓ સાથે અથડાય છે. આવી અથડામણમાં ત્રણ શક્યતાઓ છે:

(i) અથડામણ સ્થિતિસ્થાપક હોઈ શકે છે, એટલે કે, સ્કેટરર પરમાણુ તેની પ્રારંભિક ઊર્જા સ્થિતિ જાળવી રાખે છે, અને ફોટોન તેની ઊર્જા અપરિવર્તિત સાથે વેરવિખેર થાય છે (તેના માર્ગથી વિચલિત થાય છે) જે તરંગ નંબર  $\nu$  પર રેલે રેખાને જન્મ આપે છે.

(ii) અથડામણ સ્થિતિસ્થાપક હોઈ શકે છે, જેમાં પરમાણુ તેની પ્રારંભિક (જમીન) ઊર્જા સ્થિતિ  $E''$  ફોટોનમાંથી ઊર્જા લે છે અને ઉચ્ચ ઊર્જા સ્થિતિ  $E'$  માં જાય છે , અને પરિણામે ફોટોન નાની ઊર્જા  $hc\nu - \Delta E$  સાથે વિખેરાઈ જાય છે, જ્યાં  $\Delta E = E' - E''$  (આકૃતિ 3). જેની આવૃત્તિ ઓછી હોય છે આનાથી રમન રેખા બને છે એટલે



આકૃતિ 3

પર આપાત વર્ણપટ રેખાનું તરંગ નંબર  $\frac{hc\nu - \Delta E}{hc}$ ; તરંગ નંબર શિફ્ટ  $\frac{\Delta E}{hc}$  છે. આવી રમન રેખાને 'સ્ટોક્સ રેખા' કહેવામાં આવે છે.

(iii) ફોટોન ઉત્તેજિત ઊર્જા સ્થિતિ  $E'$  માં પહેલાથી જ સ્કેટરર પરમાણુ સાથે અથડાઈ શકે છે અને તેમાંથી ઊર્જા  $\Delta E$  લઈ શકે છે. આ સ્થિતિમાં, પરમાણુ ગ્રાઉન્ડ સ્ટેટ  $E''$  સુધી ઉત્તેજિત થાય છે, અને ફોટોન વધેલી ઊર્જા  $h c \nu - \Delta E$  સાથે વિખેરાઈ જાય છે. આનાથી  $\frac{h c \nu - \Delta E}{h c}$  પર આપાત વર્ણપટ રેખા કરતા વધારે આવર્તન ધરાવતી રમન રેખા ઉત્પન્ન થાય છે, જેને તરંગ સંખ્યા કહેવામાં આવે છે જેને તરંગ સંખ્યા શિફ્ટ ફરીથી  $\frac{\Delta E}{h c}$  છે. આવી રમન રેખા 'એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખા' કહેવામાં આવે છે.

આમ, સ્ટોક્સ અને એન્ટિ-સ્ટોક્સ રમન રેખા રેલે રેખાની બંને બાજુ સમપ્રમાણ રીતે સ્થિત છે. રામન-શિફ્ટ્સ  $\Delta \nu (= \frac{\Delta E}{h c})$  પરમાણુની સ્થિર અવસ્થાઓ વચ્ચે સીધા ઊર્જા-તફાવત આપે છે.

ઉત્તેજિત અવસ્થામાં પરમાણુઓની સંખ્યા ખૂબ ઓછી હોવાથી, આ અથડામણની શક્યતા ખૂબ ઓછી છે. તેથી એન્ટિ-સ્ટોક્સ રમન રેખા સ્ટોક્સ રમન રેખા કરતા ઘણી નબળી છે.

હવે, પ્રકાશના વિખેરાઈ જનારા મુક્ત અણુઓના કિસ્સામાં, પરમાણુમાં ઉમેરવામાં આવતી અથવા છોડી દેવામાં આવતી ઊર્જા  $\Delta E$  કંપન ઊર્જા અથવા પરિભ્રમણ ઊર્જા હોઈ શકે છે. એટલે કે, આપણી પાસે બે અલગ અલગ પ્રકારના રમન સ્પેક્ટ્રા હોઈ શકે છે, એટલે કે, એક કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમ અને એક પરિભ્રમણશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમ.

#### કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમ(Vibrational Raman Spectrum):

કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમ એક કંપનશીલ ઊર્જા અવસ્થામાંથી બીજી ઇલેક્ટ્રોનિક અવસ્થામાં પરમાણુના સંક્રમણને કારણે ઉદ્ભવે છે. ક્વોન્ટમ-યાંત્રિક રીતે, રમન રેખાઓની ઉત્પત્તિ સ્કેટરિંગ દ્વિધ્રુવીય ક્ષણના મેટ્રિક્સ તત્વોને ધ્યાનમાં લઈને સમજાવી શકાય છે:

$$R^{n m} = \int \Psi_n^* p \Psi_m dt$$

હવે,  $p = \alpha E$  જ્યાં  $\alpha$  એ પરમાણુની 'ધ્રુવીયતા' છે અને  $E$  એ આપાત કિરણોત્સર્ગનું દોલિત વિદ્યુત ક્ષેત્ર. આમ,

$$R^{n m} = E \int \Psi_n^* \alpha \Psi_m dt$$

જેમ જેમ પરમાણુ કંપન કરે છે, તેમ તેમ ધ્રુવીયતા  $\alpha$  બદલાય છે. નાના વિસ્થાપન  $x$  માટે, શક્તિ શ્રેણી તરીકે  $\alpha$  છે:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dx} \right)_0 x + \dots \dots \dots$$

કંપનશીલ આયગન વિઘેય દ્વારા  $\Psi_n$  અને  $\Psi_m$  ને બદલીને, મેટ્રિક્સ તત્વો નીચે મુજબ બને છે.

$$R^{v' v''} = E \alpha_0 \int \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} + E \left( \frac{d\alpha}{dx} \right)_0 \int x \Psi_{v'}^* \Psi_{v''} dx$$

આયગન વિઘેયની ઓર્થોગોનાલિટીને કારણે, પહેલું વિકલન પદ શૂન્ય છે સિવાય કે જ્યારે  $v' = v''$  હોય અને આ રેલે રેખાને અનુરૂપ હોય. બીજું વિકલન પદ શૂન્ય નથી જ્યારે ફક્ત  $v' = v'' \pm 1$  હોય.

આમ, કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમ માટે પસંદગીનો નિયમ  $\Delta v = \pm 1$  છે, જે ઇન્ફ્રા-રેડ મોલેક્યુલર સ્પેક્ટ્રમ માટે સમાન છે. આમ, કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમમાં તરંગ સંખ્યાઓ પર બે રેખાઓ હોય છે

$$\begin{aligned} \nu_{Raman}^v &= v \pm \{G(v+1) - G(v)\} \\ &= v \pm \left\{ \omega \left( v + \frac{3}{2} \right) - \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \right\} \\ &= v \pm \omega \end{aligned}$$

જ્યાં  $v$  એ રેલે રેખાને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યા છે અને  $\omega$  એ પરમાણુનો કંપનશીલ સ્થિરાંક છે. સામાન્ય તાપમાને, નમૂનામાં મોટાભાગના પરમાણુઓ  $v = 0$  સ્થિતિમાં હોય છે, અને  $v = 1$  સ્થિતિમાં ખૂબ જ નાની સંખ્યા હોય છે. તેથી, સ્ટોક્સ રમન રેખા  $v + \omega$  ( $v = 1 \rightarrow v = 0$ ) ની તીવ્રતા વિરોધી સ્ટોક્સ રમન રેખા  $v - \omega$  ( $v = 0 \rightarrow v = 1$ ) કરતા ઘણી ઓછી હોય છે, જેમ અવલોકન કરવામાં આવ્યું છે. હકીકતમાં

$$\frac{\text{વિરોધી સ્ટોક્સ તીવ્રતા}}{\text{સ્ટોક્સ તીવ્રતા}} = e^{-\omega hc/kT}$$

કંપનશીલ રમન શિફ્ટ  $|\Delta \nu|_{Raman}^v = \omega$  છે

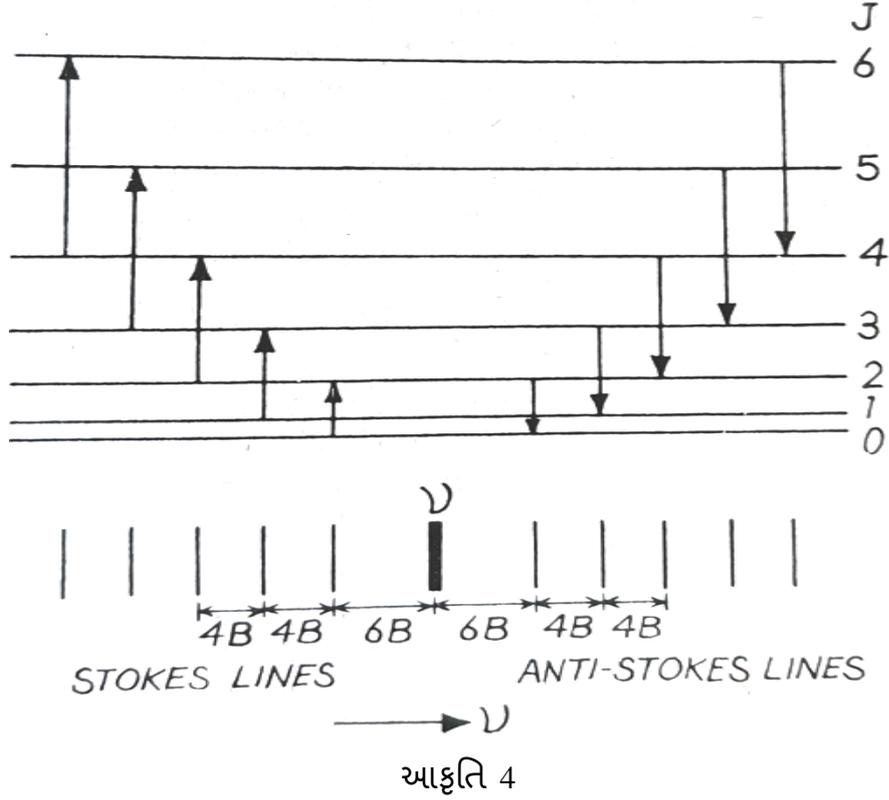
આ પરમાણુના નજીકના ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રમમાં મુખ્ય શોષણ બેન્ડને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યા પણ છે. આમ, કંપનશીલ રમન શિફ્ટ અને પરમાણુના ઇન્ફ્રા-રેડ શોષણ બેન્ડ વચ્ચે સંમતિ છે.

**શુદ્ધ પરિભ્રમણ રમન સ્પેક્ટ્રમ (Pure Rotational Raman Spectrum):**

રેલે રેખાની બંને બાજુએ દેખાતી શુદ્ધ પરિભ્રમણ રમન રેખાઓ એક પરિભ્રમણ ઊર્જા અવસ્થાથી બીજી સમાન કંપન અવસ્થામાં પરમાણુના સંક્રમણમાંથી ઉદ્ભવે છે. પસંદગીના નિયમો અવકાશમાં અક્ષો સાથે પ્રેરિત દ્વિધ્રુવીય ક્ષણને ઉકેલીને અને પરિભ્રમણ આયગન વિઘેયને સંડોવતા અનુરૂપ મેટ્રિક્સ તત્વોની ગણતરી કરીને મેળવવામાં આવે છે. આ દરેક ઘટકો પરમાણુના એક ક્રાંતિ માટે બે ચક્રમાંથી પસાર થાય છે કારણ કે પરમાણુમાં વિરુદ્ધ દિશામાં પરમાણુ ધ્રુવીયતા સમાન હોય છે. તેથી મેટ્રિક્સ તત્વો ફક્ત ત્યારે જ શૂન્ય નથી જ્યારે  $J' = J''$  અથવા  $J' = J'' \pm 2$

આ પસંદગી નિયમ  $\Delta J = 0, \pm 2$  તરફ દોરી જાય છે

જે દૂરના ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રમ માટેના નિયમથી અલગ છે.  $\Delta J = 0$  રેલે રેખાને અનુરૂપ છે. સંક્રમણો  $J \rightarrow J + 2$  સ્ટોક્સ પરિભ્રમણ રમન રેખાઓ આપે છે, જ્યારે સંક્રમણો  $J + 2 \rightarrow J$  એન્ટિ-સ્ટોક્સ પરિભ્રમણ રમન રેખાઓ આપે છે. હવે, ઓરડાના તાપમાને પણ, વિવિધ  $J$  મૂલ્યોવાળા પરમાણુઓ હાજર હોય છે. તેથી તુલનાત્મક તીવ્રતાની સારી સંખ્યામાં સ્ટોક્સ તેમજ એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાઓ પ્રાપ્ત થાય છે (આકૃતિ 4)



પરિભ્રમણાત્મક રમન રેખાઓના તરંગ ક્રમાંક નીચે દ્વારા આપવામાં આવે છે

$$\begin{aligned}
 \nu_{Raman}^r &= \nu \pm [F(J+2) - F(J)] \\
 &= \nu \pm [B(J+2)(J+3) - BJ(J+1)] \\
 &= \nu \pm (4BJ + 6B) \\
 &= \nu \pm 4B\left(J + \frac{3}{2}\right)
 \end{aligned}$$

જ્યાં  $\nu$  એ રેલે રેખાને અનુરૂપ તરંગ ક્રમાંક છે અને  $B$  એ પરમાણુનો પરિભ્રમણ સ્થિરાંક છે.

પરિભ્રમણાત્મક રમન શિફ્ટ નીચે મુજબ છે.

$$|\Delta\nu|_{Raman}^r = 4B\left(J + \frac{3}{2}\right) = 6B, 10B, 14B, 18B, \dots$$

આમ, શુદ્ધ પરિભ્રમણાત્મક રમન સ્પેક્ટ્રામાં ઉત્તેજક રેખાની બંને બાજુએ સમાન અંતરની રેખાઓની શ્રેણી હોવાની અપેક્ષા છે, જે  $6B$  ના અંતરે શરૂ થાય છે. અને બે ક્રમિક રેખાઓ વચ્ચે  $4B$  નું વિભાજન ધરાવે છે. રેખા વિભાજન ( $4B$ ) એક જ પરમાણુના દૂરના ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રા કરતા બમણું અને મોટું છે. આ અવલોકન સાથે સંમત છે.

પરિભ્રમણાત્મક રમન સ્પેક્ટ્રાની એક વધારાની લાક્ષણિકતા છે.  $H_2, D_2, N_2$  જેવા હોમોન્યુક્લિયર અણુઓના કિસ્સામાં, પરિભ્રમણ રેખાઓ વૈકલ્પિક રીતે નબળા અને મજબૂત હોય છે.  $O_2$  જેવા ચોક્કસ આત્યંતિક કિસ્સાઓમાં, દરેક વૈકલ્પિક રેખા ખૂટે છે. આ ઘટના હોમોન્યુક્લિયર અણુઓના પરિભ્રમણ સ્તરોના સમપ્રમાણતા ગુણધર્મોમાંથી ઉદ્ભવે છે.

**5. રમન સ્પેક્ટ્રા અને મોલેક્યુલર માળખું(Raman Spectra and Molecular Structure):**

ડાયટોમિક અને પોલીએટોમિક અણુઓની રચના અંગે માહિતી નક્કી કરવા માટે રામન અસર એક મહત્વપૂર્ણ સાધન છે. કંપનશીલ અને રોટેશનલ રમન સ્પેક્ટ્રાને એવા ડાયટોમિક અણુઓના અનુક્રમે બળ સ્થિરાંક અને બંધન-લંબાઈ નક્કી કરવામાં સક્ષમ બનાવે છે જેમની પાસે કાયમી દ્વિધ્રુવીય ક્ષણ નથી. પોલીએટોમિક અણુઓમાં, રમન સ્પેક્ટ્રા અને ઇન્ફ્રારેડ ડેટા અણુઓના આકાર (રેખીય અથવા વળાંક) અને સમપ્રમાણતા વિશે માહિતી આપે છે. "પરસ્પર રદ કરતો નિયમ(મ્યુચ્યુઅલ એક્સક્લુઝન રૂલ)" મુજબ , સમપ્રમાણતાના કેન્દ્રવાળા અણુઓ માટે ઇન્ફ્રારેડ સ્પેક્ટ્રામાં જોવા મળતી આવૃત્તિ રમન સ્પેક્ટ્રામાં જોવા મળતી નથી, અને તેનાથી વિપરીત હોય છે. આ પરમાણુઓની રચનાનું અનુમાન કરવામાં સક્ષમ બનાવે છે. ઉદાહરણ તરીકે, પરમાણુઓ CO<sub>2</sub> અને CS<sub>2</sub> બે મજબૂત ઇન્ફ્રારેડ બેન્ડ ધરાવે છે; જેમાંથી કોઈ પણ રામન ડિસ્પ્લેસમેન્ટ સાથે મેળ ખાતું નથી. તેથી આ દરેક પરમાણુઓમાં સમપ્રમાણતાનું કેન્દ્ર હોવું આવશ્યક છે. ત્રિપરમાણુઓ માટે આનો અર્થ એ થાય છે કે પરમાણુઓ રેખીય અને સપ્રમાણ છે. તેથી CO<sub>2</sub> અને CS<sub>2</sub>ની રચનાઓ હશે



બીજી બાજુ, પરમાણુઓ N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> અને H<sub>2</sub>O ત્રણ મજબૂત ઇન્ફ્રારેડ બેન્ડ દર્શાવે છે જે ઘણા કિસ્સાઓમાં મજબૂત રામન બેન્ડ સાથે સરખા દેખાય છે. તેથી આ પરમાણુઓમાં સમપ્રમાણતાનું કેન્દ્ર નથી. તેઓ કાં તો વળાંકવાળા અથવા રેખીય હોઈ શકે છે, પરંતુ સપ્રમાણ નથી. કંપનશીલ બેન્ડના પરિભ્રમણ માળખાના અવલોકન દ્વારા આ બે શક્યતાઓ વચ્ચે તફાવત કરવો શક્ય છે. આમ, ઉદાહરણ તરીકે, N<sub>2</sub>O બિન-સપ્રમાણતાવાળા રેખીય માળખું ધરાવે છે, જ્યારે H<sub>2</sub>O ની વળાંકવાળી રચના છે:



**6. ઇન્ફ્રારેડ સ્પેક્ટ્રા વિરુદ્ધ રમન સ્પેક્ટ્રા(Infra-red Spectra Versus Raman Spectra):**

ડાયટોમિક પરમાણુ(હેટરોન્યુક્લિયર)ના નજીકના ઇન્ફ્રારેડ સ્પેક્ટ્રમમાં મૂળભૂત વાઇબ્રેશનલ બેન્ડનો તરંગ નંબર એ જ પરમાણુના રમન સ્પેક્ટ્રમમાં વાઇબ્રેશનલ રમન શિફ્ટ જેટલો જ છે. કારણ એ છે કે ડાયટોમિક પરમાણુનો મૂળભૂત ઇન્ફ્રારેડ શોષણ બેન્ડ વાઇબ્રેશનલ ટ્રાન્ઝિશન  $v = 0 \rightarrow v = 1$ ના પરિણામે જોવા મળે છે, જે વાઇબ્રેશનલ સ્ટોક્સ રમન બેન્ડ માટે જવાબદાર છે તે જ છે.

જોકે, ઇન્ફ્રારેડ સ્પેક્ટ્રાના ઉત્પાદનની પદ્ધતિ રમન સ્પેક્ટ્રા કરતા ઘણી અલગ છે:

ઇન્ફ્રારેડ સ્પેક્ટ્રાના ઉત્પાદન માટે, શોષિત રેડિયેશનની ઊર્જા પરમાણુની બે સ્થિર સ્થિતિઓ વચ્ચેના ઊર્જા તફાવત જેટલી હોવી જોઈએ; જ્યારે આ ઘટના કિરણોત્સર્ગ અને રમન સ્પેક્ટ્રા માટે જવાબદાર વિખરાયેલા

પરમાણુ વચ્ચે આવો કોઈ સંબંધ જરૂરી નથી. રમન સ્પેક્ટ્રામાં , તે ઊર્જામાં ફેરફાર છે જે પરમાણુની બે સ્થિતિઓ વચ્ચેના ઊર્જા તફાવતને અનુરૂપ છે. આ જ કારણ છે કે દૃશ્યમાન ઘટના પ્રકાશ માટે રમન સ્પેક્ટ્રા ઉદ્ભવે છે.

વધુમાં, ઇન્ફ્રા-રેડ બેન્ડ ત્યારે થાય છે જ્યારે પરમાણુ કંપન પરમાણુના ઇલેક્ટ્રિક દ્વિધ્રુવીય ક્ષણમાં ફેરફારનું કારણ બને છે. તેથી ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રાના ઉત્પાદન માટે કાયમી દ્વિધ્રુવીય ક્ષણની હાજરી આવશ્યક છે. બીજી બાજુ, રમન સ્પેક્ટ્રા પરમાણુની ધ્રુવીયતાને કારણે ઉદ્ભવે છે જે પરમાણુ કંપનના પરિણામે બદલાય છે , પછી ભલે પરમાણુમાં કાયમી દ્વિધ્રુવીય ક્ષણ હોય કે ન હોય.

### દાખલાઓ(Examples):

1. ઉત્તેજક રેખા  $2536 \text{ \AA}$  સાથે નમૂના માટે રમન રેખા  $2612 \text{ \AA}$  પર જોવા મળે છે. રામન શિફ્ટની ગણતરી સેમી<sup>-1</sup>માં કરો.

ઉકેલ. ઉત્તેજક રેખા નો તરંગ ક્રમાંક  $\nu (= 1/\lambda)$  છે

$$\nu = \frac{1}{2536 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 39432 \text{ cm}^{-1}$$

અને રમન રેખાનો તરંગ ક્રમાંક  $\nu_{Raman} = \frac{1}{2612 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 38285 \text{ cm}^{-1}$

તેથી, રમન શિફ્ટ  $\Delta\nu = 39432 \text{ cm}^{-1} - 38285 \text{ cm}^{-1} = 1147 \text{ cm}^{-1}$

2. પ્રયોગમાં ઉત્તેજક રેખા  $5460 \text{ \AA}$  છે અને સ્ટોક્સ રેખા  $5520 \text{ \AA}$  પર છે. એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાની તરંગલંબાઈ શોધો.

ઉકેલ. સ્ટોક્સ અને એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાઓ ઉત્તેજક રેખાના સંદર્ભમાં સમાન તરંગ-સંખ્યા વિસ્થાપન ધરાવે

છે. ઉત્તેજક રેખાનો તરંગ-સંખ્યા  $\nu = \frac{1}{5460 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 18315 \text{ cm}^{-1}$

અને સ્ટોક્સ રેખાનો  $\frac{1}{5520 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 18116 \text{ cm}^{-1}$

આમ, તરંગ-સંખ્યા વિસ્થાપન  $\Delta\nu = 18315 \text{ cm}^{-1} - 18116 \text{ cm}^{-1} = 199 \text{ cm}^{-1}$

તેથી, એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાને અનુરૂપ તરંગ-સંખ્યા નીચે દ્વારા આપવામાં આવશે.

$$\nu + \Delta\nu = 18315 \text{ cm}^{-1} + 199 \text{ cm}^{-1} = 18514 \text{ cm}^{-1}$$

અનુરૂપ તરંગલંબાઈ  $\lambda = \frac{1}{18514 \text{ cm}^{-1}} = 5.401 \times 10^{-5} \text{ cm} = 5401 \text{ \AA}$

3. એક પદાર્થ દર્શાવે છે કે રમન રેખા  $4567 \text{ \AA}$  જ્યારે ઉત્તેજક રેખા  $4358 \text{ \AA}$ નો ઉપયોગ થાય છે. તે જ પદાર્થ માટે સ્ટોક્સની અને એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાઓ સ્થિતિનું અનુમાન કરો જ્યારે ઉત્તેજક રેખા  $4047 \text{ \AA}$  નો ઉપયોગ થાય છે.

ઉકેલ. ઉત્તેજક રેખા  $4358 \text{ \AA}$  ને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યા  $\nu = \frac{1}{4358 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 22946 \text{ cm}^{-1}$

અને  $4567 \text{ \AA}$  પર રમન રેખાને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યા  $\nu = \frac{1}{4567 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 21896 \text{ cm}^{-1}$

તેથી, રમન તરંગ-સંખ્યા વિસ્થાપન  $\Delta\nu = 22946 \text{ cm}^{-1} - 21896 \text{ cm}^{-1} = 1050 \text{ cm}^{-1}$

રમન વિસ્થાપન એ પદાર્થની લાક્ષણિકતા છે, પછી ભલે તે ઉત્તેજક રેખા ગમે તે હોય.

હવે, ઉત્તેજક રેખા  $4047 \text{ \AA}$  ને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યા  $\nu = \frac{1}{4047 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 24710 \text{ cm}^{-1}$

તેથી, સ્ટોક્સ અને એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાઓ માટે તરંગ સંખ્યાઓ

$$\nu \mp \Delta\nu = 24710 \text{ cm}^{-1} \mp 1050 \text{ cm}^{-1} = 23660 \text{ cm}^{-1} \text{ and } 25760 \text{ cm}^{-1}$$

અનુરૂપ તરંગલંબાઈ  $\lambda_{\text{stokes}} = \frac{1}{23660 \text{ cm}^{-1}} = 4.2265 \times 10^{-5} \text{ cm} = 4226.5 \text{ \AA}$

અને  $\lambda_{\text{antistokes}} = \frac{1}{25760 \text{ cm}^{-1}} = 3.882 \times 10^{-5} \text{ cm} = 3882 \text{ \AA}$

$4.4358 \text{ \AA}$ ના ઉત્તેજક પ્રકાશ માટે, બેન્ઝીનનો રમન સ્પેક્ટ્રમ  $\Delta\nu = 608, 846, 995, 1178, 1599, 3064 \text{ cm}^{-1}$  માટે રમન રેખાઓ દર્શાવે છે. જો બેન્ઝીનને  $5461 \text{ \AA}$ ના મોનોક્રોમેટિક પ્રકાશથી વિકિરણ કરવામાં આવે તો આ રમન રેખાઓ કેટલી તરંગલંબાઈ પર દેખાશે.

ઉકેલ. ઉત્તેજક પ્રકાશ ગમે તે હોય, રમન વિસ્થાપન  $\Delta\nu$  સમાન છે.

$5461 \text{ \AA}$  ના ઉત્તેજક પ્રકાશને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યા

$$\nu = \frac{1}{5461 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 18312 \text{ cm}^{-1}$$

સ્ટોક્સ રમન રેખાઓને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યાઓ

$$\begin{aligned} \nu - \Delta\nu &= 18312 \text{ cm}^{-1} - (608, 846, 995, 1178, 1599, 3064) \text{ cm}^{-1} \\ &= (17704, 17466, 17317, 16713, 15248) \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

અનુરૂપ તરંગલંબાઈઓ  $5648, 5725, 5775, 5836, 5983, 6558 \text{ \AA}$  છે

5. જ્યારે  $4358 \text{ \AA}$  સાથે પારો રેખાનું એસિટિલિન વિકિરણ થાય છે, ત્યારે સપ્રમાણ ખેંચાણવાળા કંપનને આભારી રમન રેખા  $4768 \text{ \AA}$  પર જોવા મળે છે. આ કંપન માટે મૂળભૂત આવર્તનની ગણતરી કરો.:

$c = 30 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}$ . આપેલ છે.

ઉકેલ. ઉત્તેજક રેખાને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યા

$$\nu = \frac{1}{4358 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 22946 \text{ cm}^{-1}$$

અને સ્ટોક્સ રમન રેખાને અનુરૂપ  $\nu = \frac{1}{4768 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 20973 \text{ cm}^{-1}$

કંપનશીલ રમન વિસ્થાપન  $|\Delta\nu|_{\text{Raman}} = 22946 \text{ cm}^{-1} - 20973 \text{ cm}^{-1} = 1973 \text{ cm}^{-1}$

આ એસિટિલિન પરમાણુના કંપનશીલ સ્થિરાંક  $\omega$  જેટલું જ છે, એટલે કે,  $\omega = 1973 \text{ cm}^{-1}$

કંપનશીલ આવર્તન  $\nu_{\text{osc}} = \omega c = 1973 \text{ cm}^{-1} \times (3.0 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})$

6. HF ના કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રમમાં, રમન રેખાઓ  $2670 \text{ A}^0$  અને  $3430 \text{ A}^0$  તરંગલંબાઇ પર જોવા મળે છે. પરમાણુની મૂળભૂત કંપનશીલ આવર્તન શોધો.  $c = 30 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}$ . આપેલ છે.

ઉકેલ. રમન રેખાઓને અનુરૂપ તરંગ સંખ્યાઓ  $\frac{1}{2670 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 37453 \text{ cm}^{-1}$

અને  $\frac{1}{3430 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 29154 \text{ cm}^{-1}$

જો  $\nu$  ઉત્તેજક રેખાનો તરંગ સંખ્યા હોય, અને  $\Delta\nu$  કંપનશીલ રમન વિસ્થાપન હોય, તો

$\nu + \Delta\nu = 37453 \text{ cm}^{-1}$  અને  $\nu - \Delta\nu = 29154 \text{ cm}^{-1}$

$$\therefore \Delta\nu = \frac{37453 \text{ cm}^{-1} - 29154 \text{ cm}^{-1}}{2} = 4149.5 \text{ cm}^{-1}$$

આ પરમાણુ HF ના કંપનશીલ સ્થિરાંક  $\omega$  સમાન છે, એટલે કે,  $\omega = 4149.5 \text{ cm}^{-1}$

તેથી પરમાણુની કંપનશીલ આવૃત્તિ

$$\begin{aligned} \nu_{osc} &= \omega c = 4149.5 \text{ cm}^{-1} \times (3.0 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) \\ &= 1.24 \times 10^{14} \text{ Hz} \end{aligned}$$

7.  $O_2$  પરમાણુની ભૂમિ સ્થિતિ માટે  $\omega_e$  અને  $\omega_e x_e$  મૂલ્યો અનુક્રમે  $1580.36 \text{ cm}^{-1}$  અને  $12.07 \text{ cm}^{-1}$  છે.

શૂન્ય-બિંદુ ઊર્જા અને અપેક્ષિત રમન કંપનશીલ વિસ્થાપનની ગણતરી કરો.

ઉકેલ. ડાયાટોમિક પરમાણુની કંપનશીલ ઊર્જા  $G(\nu)$  દ્વારા આપવામાં આવે છે

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

$$\begin{aligned} \text{શૂન્ય-બિંદુ ઊર્જા} \quad G(\nu) &= \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \\ &= \left( \frac{1}{2} \times 1580.36 \text{ cm}^{-1} \right) - \left( \frac{1}{4} \times 12.07 \text{ cm}^{-1} \right) \\ &= 790.18 \text{ cm}^{-1} - 3.02 \text{ cm}^{-1} = 787.16 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

કંપનશીલ રામન વિસ્થાપન

$$|\Delta\nu|_{Raman}^{\nu} = G(\nu') - G(\nu'')$$

પરમાણુઓ સામાન્ય રીતે ભૂમિ સ્થિતિમાં  $\nu'' = 0$  હોય છે, અને પસંદગી નિયમ  $\Delta\nu = \pm 1$  હોય છે. તેથી,

$$\begin{aligned} |\Delta\nu|_{Raman}^{\nu} &= G(1) - G(0) \\ &= \left( \frac{3}{2} \omega_e - \frac{9}{4} \omega_e x_e \right) - \left( \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right) \\ &= \omega_e - 2\omega_e x_e \\ &= 1580.36 \text{ cm}^{-1} - (2 \times 12.07 \text{ cm}^{-1}) \\ &= 1580.36 \text{ cm}^{-1} - 24.14 \text{ cm}^{-1} = 1556.22 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

8. HCl ના પરિભ્રમણશીલ રામન સ્પેક્ટ્રમમાં ઉત્તેજક થી વિસ્થાપન  $\Delta\nu = \pm(62.4 + 41.6 J$

$) \text{ cm}^{-1}$  રેખા દ્વારા દર્શાવવામાં આવે છે. HCl પરમાણુના જડત્વની ચાકમાત્રાની ગણતરી કરો

$$(h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}, c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})$$

ઉકેલ. HCl પરમાણુના પરિભ્રમણીય રમન વિસ્થાપન નીચે દ્વારા આપવામાં આવે છે

$$|\Delta\nu|_{raman}^r = (62.4 + 41.6 J)cm^{-1} = 41.6 \left( J + \frac{3}{2} \right) cm^{-1}$$

તેની સરખામણી સૈદ્ધાંતિક સૂત્ર સાથે કરીએ તો

$$|\Delta\nu|_{raman}^r = 4B \left( J + \frac{3}{2} \right)$$

આપણી પાસેના  $4B = 41.6 cm^{-1}$  અથવા  $B = 10.4 cm^{-1} = 1040 m^{-1}$  છે

પરમાણુનો પરિભ્રમણીય સ્થિરાંક દ્વારા આપવામાં આવે છે

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

જ્યાં  $I$  પરમાણુની જડત્વની ચાકમાત્રા છે.

$$\begin{aligned} \therefore I &= \frac{h}{8\pi^2 Bc} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} J s}{8 \times (3.14)^2 \times (1040 m^{-1}) \times (3.0 \times 10^8 m s^{-1})} \\ &= 2.7 \times 10^{-47} kg m^2 \end{aligned}$$

9.  $HCl$  પરમાણુ માટે નાનું (પરિભ્રમણીય) રમન વિસ્થાપન  $41.6 cm^{-1}$  છે. પરમાણુ બનાવતા પરમાણુઓ વચ્ચેનું આંતર-ન્યુક્લિયર અંતર શોધો. આપેલ:  $h = 6.63 \times 10^{-34} J s, c = 3.0 \times 10^8 m s^{-1}$  અને

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} mol^{-1}$$

$$\text{ઉકેલ. આપેલ: } 4B = 41.6 cm^{-1}$$

તેથી,  $HCl$  પરમાણુનો પરિભ્રમણ સ્થિરાંક

$$B = \frac{41.6 cm^{-1}}{4} = 10.4 cm^{-1} = 1040 m^{-1}$$

હવે,  $B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$  જ્યાં  $I$  પરમાણુની જડત્વની ચાકમાત્રા છે

$$\begin{aligned} \therefore I &= \frac{h}{8\pi^2 Bc} \\ &= \frac{6.63 \times 10^{-34} J s}{8 \times (3.14)^2 \times (1040 m^{-1}) \times (3.0 \times 10^8 m s^{-1})} \\ &= 2.7 \times 10^{-47} kg m^2 \end{aligned}$$

જો  $\mu$  પરમાણુ માટે ઘટાડેલ દળ અને  $r$  આંતર-ન્યુક્લિયર અંતર હોય, તો

$$I = \mu r^2 \text{ અથવા } r = \sqrt{I/\mu}$$

$HCl$  પરમાણુનું ઘટાડેલ દળ

$$\mu = \frac{(1 \times 35)/(6.023 \times 10^{23})^2}{(1 + 35)/6.023 \times 10^{23}} = 1.61 \times 10^{-24} g = 1.61 \times 10^{-27} kg$$

$$\therefore r = \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-47} kg m^2}{1.61 \times 10^{-27} kg}} = 1.29 \times 10^{-10} m = 1.29 \text{ \AA}$$

**પ્રશ્નો(Questions):**

૧. રમન અસર શું છે ? કંપનશીલ અને શુદ્ધ પરિભ્રમણશીલ રમન સ્પેક્ટ્રાની મુખ્ય લાક્ષણિકતાઓનું ટૂંકમાં વર્ણન કરો.
૨. રમન સ્પેક્ટ્રાના અભ્યાસ માટે પ્રયોગશાળામાં પ્રાયોગિક ગોઠવણીનું વર્ણન કરો.
૩. રમન સ્પેક્ટ્રાની ઘટના પરમાણુની ધ્રુવીયતા પર આધાર રાખે છે પરંતુ કાયમી દ્વિધ્રુવીય ક્ષણની હાજરીથી સંપૂર્ણપણે સ્વતંત્ર છે. ઉદાહરણો સાથે આ વિધાનને સ્પષ્ટ કરો.
૪.  $H_2, N_2, HCl$  અને  $OH$  પરમાણુઓનો વિચાર કરો. કારણો આપીને જણાવો કે આમાંથી કયું ઇન્ફ્રા-રેડ સ્પેક્ટ્રા બતાવશે અને કયું રમન સ્પેક્ટ્રા આપશે.
૫. રમન અસર શું છે ? તેનો ક્વોન્ટમ સિદ્ધાંત આપો. તે પરમાણુઓની રચના પર કેટલો પ્રકાશ ફેંકે છે ? સ્ટોક્સ અને એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાઓ શું છે?
૬. કંપનશીલ રમન સ્પેક્ટ્રા સમજાવો.
૭. પરિભ્રમણશીલ રમન સ્પેક્ટ્રા સમજાવો.
૮. ડાયાટોમિક પરમાણુના કંપનશીલ અને પરિભ્રમણશીલ રમન સ્પેક્ટ્રાના મુખ્ય લક્ષણો વિશે ચર્ચા કરો અને યોગ્ય સિદ્ધાંતની મદદથી તેમને કેવી રીતે સમજાવી શકાય. તેથી યોગ્ય મેટ્રિક્સ તત્ત્વોના આધારે આ સંક્રમણોને સંચાલિત કરતા પસંદગીના નિયમો મેળવો.
૯. રમન અસરની ઉત્પત્તિની ચર્ચા કરો. પરિભ્રમણની આવર્તન શિફ્ટ માટે રમન રેખાઓ અભિવ્યક્તિ મેળવો
૧૦. રમન અસરના ક્વોન્ટમ્સ સિદ્ધાંતની ચર્ચા કરો અને ડાયાટોમિક પરમાણુના રમન સ્પેક્ટ્રાના પરિભ્રમણ માળખાનું વર્ણન કરો.
૧૧. ડાયાટોમિક પરમાણુઓના રમન સ્પેક્ટ્રાની ચર્ચા કરો અને ઇન્ફ્રા-રેડ અને રમન સ્પેક્ટ્રામાં સમાનતા અને તફાવત દર્શાવો.
૧૨.  $CO_2$  એક રેખીય પરમાણુ છે , જ્યારે  $H_2O$  વળેલું છે તે શોધવા માટે ઇન્ફ્રા-રેડ અને રામન સ્પેક્ટ્રાનો ઉપયોગ કેવી રીતે થાય છે તે સમજાવો.

સમસ્યાઓ(Problems):

1. ઉત્તેજક રેખા  $4358 \text{ \AA}$  સાથે, એક નમૂના  $4458 \text{ \AA}$  પર સ્ટોક્સ રેખા આપે છે. એન્ટિ-સ્ટોક્સ રેખાની તરંગલંબાઈ કાઢો. જવાબ.  $4262 \text{ \AA}$
2. વાયુયુક્ત  $HBr$  નું રમન સ્પેક્ટ્રમ પારાના દીવા અને ફિલ્ટર દ્વારા ઉત્પન્ન થાય છે જે ફક્ત પારાની રેખાઓ  $4358.3, 4046.6$  અને  $4077.8 \text{ \AA}$  ને પ્રસારિત કરે છે. રમન રેખાઓ  $4513.9, 4552.7$  અને  $4905.1 \text{ \AA}$  પર જોવા મળે છે. આ અવલોકનનું વિશ્લેષણ કરો.

જવાબ: દરેક ઉત્તેજક રેખા સ્ટોક્સ રમન રેખા ઉત્પન્ન કરે છે.

$$4358.3 \text{ \AA} \rightarrow 4905.1 \text{ \AA}; 4046.6 \text{ \AA} \rightarrow 4513.9 \text{ \AA}; 4077.8 \text{ \AA} \rightarrow 4552.7 \text{ \AA}$$

**Chapter -3 ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રા: ફ્રાન્ક-કોન્ડોન સિદ્ધાંત**  
**(Electronic Spectra: Franck- Condon Principle)**

**1. મોલેક્યુલર ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રાના મુખ્ય લક્ષણો (Salient Features of Molecular Electronic Spectra):**

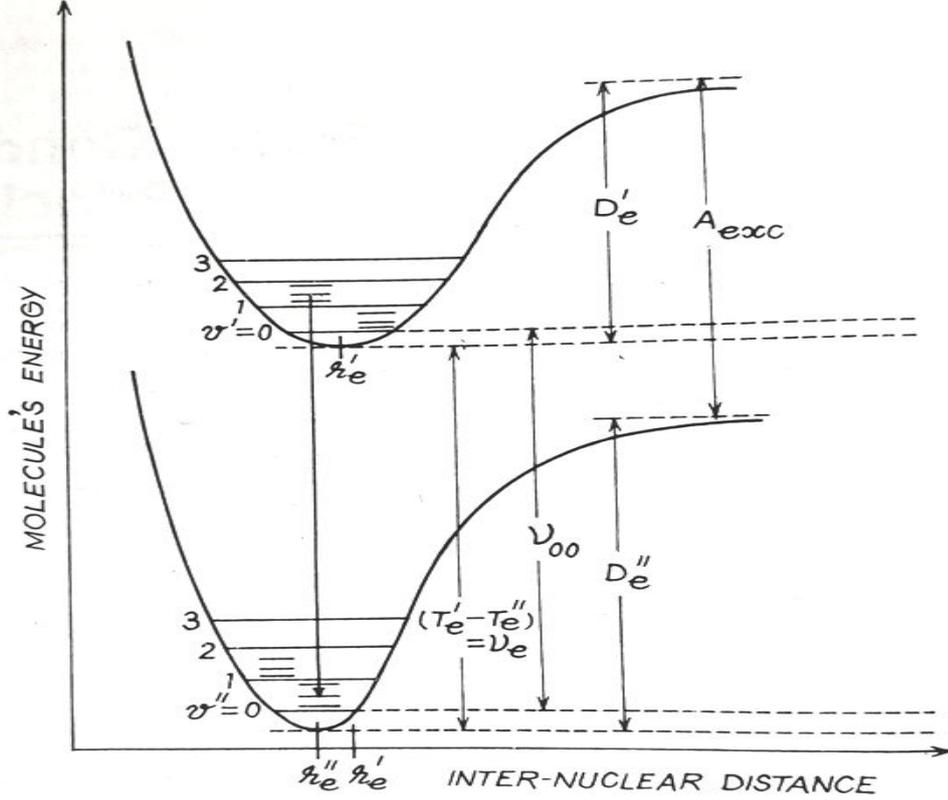
મોલેક્યુલર સ્પેક્ટ્રામાં, ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રા સૌથી જટિલ છે જે દૃશ્યમાન અને અલ્ટ્રાવાયોલેટ પ્રદેશોમાં દેખાય છે, અને પરમાણુની ત્રણેય ઇલેક્ટ્રોનિક, કંપનશીલ અને પરિભ્રમણ ઊર્જામાં ફેરફારનો સમાવેશ કરે છે. આવા સ્પેક્ટ્રાનો અભ્યાસ ઉત્સર્જન અને શોષણ બંનેમાં કરવામાં આવે છે, અને (ઇલેક્ટ્રોનિક) બેન્ડ્સ કંપનશીલ-પરિભ્રમણ બેન્ડ્સ કરતાં વધુ જટિલ માળખું દર્શાવે છે. નિર્માણની મુખ્ય વૃત્તિ ઘણી મજબૂત હોય છે, અને બેન્ડ્સ લાલ અથવા જાંબલી(વાયોલેટ) તરફ અધોગતિ પામી શકે છે.

બધા ડાયટોમિક પરમાણુઓ ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રા દર્શાવે છે. હોમોન્યુક્લિયર પરમાણુઓ ( $H_2, N_2, O_2$ ) જે ન તો પરિભ્રમણશીલ કે ન તો કંપનશીલ-પરિભ્રમણ સ્પેક્ટ્રા આપે છે કારણ કે તેમની પાસે કાયમી દ્વિધ્રુવીય ક્ષણો નથી, ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રા આપે છે કારણ કે ઇલેક્ટ્રોનિક સંક્રમણ સાથે આવતા ઇલેક્ટ્રોનિક ચાર્જના પુનર્વિતરણ દરમિયાન તાત્કાલિક દ્વિધ્રુવીય ક્ષણ બદલાય છે.

**2. ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રાનું નિર્માણ(Formation of Electronics Spectra):**

જ્યારે ડાયટોમિક પરમાણુ બનાવતા પરમાણુઓમાંથી એક ઇલેક્ટ્રોનિક રીતે ઉત્તેજિત થાય છે, એટલે કે, તેના સંયોજક ઇલેક્ટ્રોનને ન્યુક્લિયસથી દૂર ભ્રમણકક્ષામાં ધકેલવામાં આવે છે, ત્યારે પરમાણુ ઇલેક્ટ્રોનિક રીતે ઉત્તેજિત સ્થિતિમાં હોવાનું કહેવાય છે. આપેલ પરમાણુ માટે વિવિધ શક્ય ઇલેક્ટ્રોન ગોઠવણી પરમાણુ માટે માન્ય ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિઓની પેટર્ન બનાવે છે. દરેક ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિ માટે પરમાણુની ઊર્જા તેના આંતર-ન્યુક્લિયર વિભાજન પર અલગ અવલંબન ધરાવે છે. એટલે કે, પરમાણુની દરેક ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિમાં એક અલગ સંભવિત ઊર્જા વળાંક હોય છે જે સંતુલન આંતર-ન્યુક્લિયર અંતર  $r_e$  પર લઘુત્તમ (જો ઇલેક્ટ્રોનિક સ્થિતિ સ્થિર હોય તો) દ્વારા વર્ગીકૃત થયેલ છે. , વિયોજન મર્યાદા  $D_e$ , સ્વતંત્ર કંપન સ્તરોનો સમૂહ અને સ્વતંત્ર પરિભ્રમણ સ્તરોના સમૂહ.

ડાયટોમિક પરમાણુ માટે બે લાક્ષણિક સંભવિત ઊર્જા વળાંકો આકૃતિ 1 માં બતાવવામાં આવ્યા છે, નીચેનો ભૂમિ સ્થિતિનું પ્રતિનિધિત્વ કરે છે અને ઉપરનો પરમાણુની ઇલેક્ટ્રોનિક રીતે ઉત્તેજિત સ્થિતિનું પ્રતિનિધિત્વ કરે છે. વળાંકો આકાર તેમજ લઘુત્તમ સ્થિતિમાં ભિન્ન છે. ઉત્તેજિત અવસ્થાઓમાં પરમાણુઓ વધુ ઢીલા રીતે બંધાયેલા હોવાથી, આંતર-ન્યુક્લિયર અંતરના કાર્ય તરીકે પરમાણુની સંભવિત ઊર્જા દર્શાવતો વળાંક છીછરો અને પહોળો બને છે, અને સંતુલન આંતર-ન્યુક્લિયર અંતર વધતા ઇલેક્ટ્રોનિક ઉત્તેજના સાથે વધે છે, જેમ કે આકૃતિ 1 માં દર્શાવવામાં આવ્યું છે. વધુમાં, પરમાણુની ઉત્તેજનાની ઇલેક્ટ્રોનિક ઊર્જા,  $A_{exc}$ , દ્વારા ઉપલા વળાંકનો એસિમ્પ્ટોટ નીચલા વળાંક કરતા વધારે છે. ઉપલા અને નીચલા અવસ્થામાં પરમાણુની ઇલેક્ટ્રોનિક ઊર્જા  $T'_e$  અને  $T''_e$  છે. (તરંગ-સંખ્યા એકમમાં  $m^{-1}$  અને  $cm^{-1}$ ) અને તેમનો તફાવત  $v_e$  એ બે વળાંકોના લઘુત્તમ વચ્ચેનો તફાવત છે.



આકૃતિ 1

જ્યારે પરમાણુનું એક ઇલેક્ટ્રોનિક અવસ્થાથી બીજી ઇલેક્ટ્રોનિક અવસ્થામાં સંક્રમણ થાય છે, ત્યારે ઉત્સર્જિત અથવા શોષિત કિરણોત્સર્ગ દૃશ્યમાન અથવા અલ્ટ્રાવાયોલેટ ક્ષેત્રમાં આવે છે (કારણ કે વિવિધ ઇલેક્ટ્રોનિક અવસ્થાઓ વચ્ચે ઊર્જાનું વિભાજન 1 થી 10 eV સુધીનું હોય છે). ઇલેક્ટ્રોનિક સંક્રમણ ઉપલા ભાગના કંપન સ્તર અને નીચલા ભાગના કંપન સ્તરને સમાવિષ્ટ કરતા અનેક સંક્રમણો સાથે હોય છે. આવા દરેક કંપન સંક્રમણ, બદલામાં, ઉપલા ભાગના પરિભ્રમણ સ્તર અને નીચલા ભાગના પરિભ્રમણ સ્તરને સમાવિષ્ટ કરતા અનેક સંક્રમણો સાથે હોય છે. (આવું એક ઉત્સર્જન સંક્રમણ આકૃતિ 1 માં બતાવવામાં આવ્યું છે). પરિભ્રમણ સંક્રમણો સૂક્ષ્મ રેખાઓના જૂથને જન્મ આપે છે જે "બેન્ડ" બનાવે છે. એટલે કે, એક ચોક્કસ કંપન સંક્રમણમાંથી એક બેન્ડ ઉદ્ભવે છે, અને બધા કંપન સંક્રમણોમાંથી ઉદ્ભવતા બેન્ડ "બેન્ડ-સિસ્ટમ" બનાવે છે. આમ, પરમાણુમાં એક જ ઇલેક્ટ્રોનિક સંક્રમણ એક બેન્ડ-સિસ્ટમને જન્મ આપે છે. સિસ્ટમના બેન્ડ જે સમાન ઉપલા કંપન સ્તર ( $v'$ )ને અનુરૂપ હોય છે પરંતુ જુદા જુદા નીચલા કંપન સ્તર ( $v''$ )ને અનુરૂપ હોય છે તે  $v''$ -પ્રગતિ બનાવે છે; અને તેવી જ રીતે સમાન નીચલા સ્તર  $v''$  ને અનુરૂપ પરંતુ જુદા જુદા ઉપલા સ્તર ( $v'$ ) ને અનુરૂપ બેન્ડ  $v'$ -પ્રગતિ બનાવે છે. ઉત્સર્જન બેન્ડ-સિસ્ટમમાં, સંખ્યાબંધ પ્રગતિ દેખાય છે,

**પ્રશ્નો(Questions):**

1. મોલેક્યુલર ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રાના મુખ્ય લક્ષણો લખો.
2. ઇલેક્ટ્રોનિક સ્પેક્ટ્રાનું નિર્માણ સમજાવો.