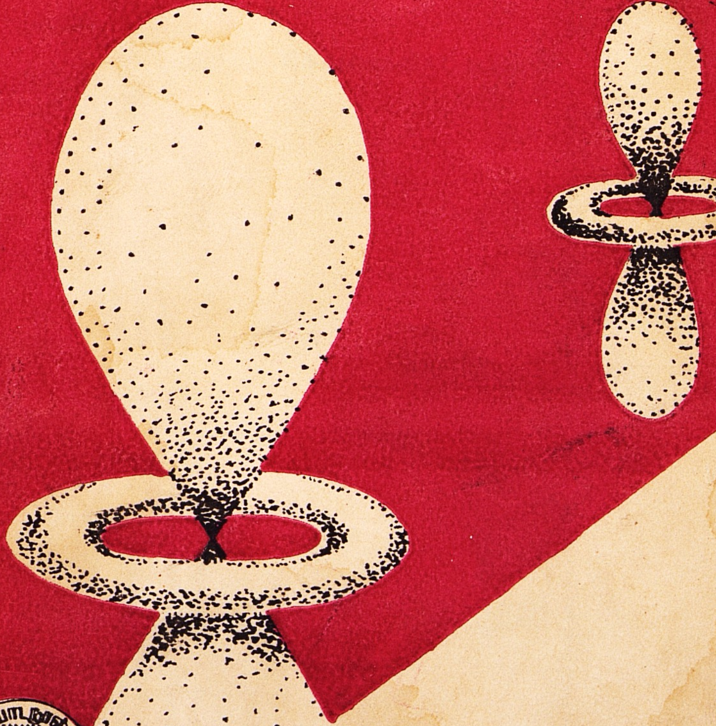
அணு அமைப்பும் வேதிப் பிணைப்பும்

(ATOMIC STRUCTURE AND CHEMICAL BOND)

கணேச கோபாலகிருட்டிணன்



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

அணு அமைப்பும்
வேதிப் பிணைப்பும்

கணேச கோபாலகிருட்டிணன்

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—623

அணு அமைப்பும் வேதிப் பிணைப்பும்

(பட்டப் படிப்பிற்குரியது)

ஆசிரியர்

கணேச கோபாலகிருட்டிணன், எம்.எஸ்ஸி.,
வேதியியல் இணைப் பேராசிரியர்,
மாநிலக் கல்லூரி,
சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — May, 1975

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 623

© Tamilnadu Textbook Society

Atomic Structure and Chemical Bond

GANESA GOPALAKRISHNAN

Price Rs. 8-70

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed by
MEKALA ACHAGAM,
13B, Kandappa Gramani Street,
Madras-600007.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்

(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினைந் தாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பட்டப் படிப்பு வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத் தையும் தமிழிலேயே கற்றுவருகின்றனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறை களில் நூல்கள் எழுதித்தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண் டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப் பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக்கழகமும் சென்னைப் பல்கலைக்கழகமும் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், மெய்ப் பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டம் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் மூல நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான **'அணு அமைப்பும் வேதிப் பிணைப்பும்'** என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் **623**ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான **35** நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை **658** நூல்கள் வெளி வந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச் சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக் கழகங்களிலும், கலையியற் பாடங் களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள், அவற்றைத் தமிழில் பயில வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளரவேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பதுதான். 'எதிலும் தமிழ் எங்கும் தமிழ்' என்ற குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு, தமிழகத்து ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங் களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

			பக்கம்
1.	அணுவின் பகுதிகள்	...	1
2.	குவான்டம் கொள்கையின் தொடக்கங்கள்	...	25
3.	போர் அணு	...	48
4.	அலை இயக்கவியல்	...	85
5.	ஹைட்ரஜன் அணு	...	100
6.	அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	...	129
7.	வேதிப் பிணைப்புகளின் வகைகள்	...	151
8.	மூலக்கூறு - ஆர்பிட்டால் கொள்கை	...	167
9.	இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கை	...	192
10.	பிணைப்புகளின் திசைப் பண்புகள்	...	204
11.	அயனிப் பிணைப்பு	...	230
12.	ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு	...	256
	மேற்கோள் நூற்பட்டியல்	...	269
	கலைச்சொற்கள்	...	271

1. அணுவின் பகுதிகள்

1–1. அறிமுகம்

அணுக்கள் என்பன கடினமான பிரிக்க முடியாத மிகச் சிறிய துகள்கள் என்று கருதப்பட்டு வந்தன. ஏறத்தாழ இந்த நூற்ருண்டின் தொடக்கத்தில்தான் அணுக்கள் என்பன அணுக்களினும் மிகச் சிறிய துகள்களால் ஆக்கப்பட்டுள்ளன என்பதும், அத் துகள்களில் சில வகையின மின்னேற்றம் உடையன என்பதும் கண்டறியப் பட்டது. இத் துகள்களின் கண்டுபிடிப்புகளும் அவற்றைக்கொண்டு அணு அமைப்புப்பற்றி உருவாக்கப்பட்ட ஊகங்களை அடிப்படையாகக் கொண்டு முகிழ்ந்த மாதிரிகளும் அறிவியல் வரலாற்றில் சுவையான காலக்கட்டங்கள் ஆகும்.

அணுக்களின் அமைப்பு இந்த நூலில் குவான்டம் கொள்கையின் நிழலிலேயே பின்னப்படுகிறது. இருப்பினும், அணுவினைப் புனைய இயற்கை பயன்படுத்திய துகள்களின் தன்மைகளை அறிதலும் அத் துகள்களைக் கண்டறிய அறிவியல் உலகம் எடுத்துக்கொண்ட முயற்சிகளை நினைவுகூர்தலும் சாலச் சிறந்ததாகும். எனவே, இந்த அத்தியாயத்தில் அணுவின் பகுதிகளாகிய (அணுவில் உள்ள) எலெக்ட்ரான், புரோட்டான், நியூட்ரான் போன்ற அணுத் துகள்களின் தன்மைகள், குறிப்புகளைப் போன்றே விவரிக்கப்படுகின்றன.

1–2. ஃபாரடேயின் ஆய்வுகள்

ஃபாரடே மின்னாற்பகுப்புப் பற்றிய ஆராய்ச்சிகளைச் செய்தார். அவற்றின் முடிவாகப் பொருள் (matter), மின் ஆற்றல் (electricity) ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையில் ஒருவிதத் தொடர்பு உள்ளது என்பதைக் கண்டார். இதிலிருந்து பொருள்களின் மின்தன்மை புலனாயிற்று. ஃபாரடே உருவாக்கிய விதிகளின்படி, ஒரு மின் பகுப்புக் கரைசலின் வழியாக 96,500 கூலோம்கள் (ஆம்பியர் வினாடிகள்) மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் மின்வாயில் ஒரு கிராம் சமமான எடையுள்ள பொருள் படிகிறது.

எனவே,

$$1 \text{ கிராம் சமமான எடை} \equiv 96{,}500 \text{ கூலோம்கள் (C)}$$
$$= 1 \text{ ஃபாரடே மின்னேட்டம் (F)}$$

Z இணைதிறன் அல்லது மின்னேற்றம் உடைய ஒரு கிராம் - சமமான அயனியில் மொத்தம் N/Z அயனிகள் உள்ளன அல்லவா? இதனுல் ஒவ்வோர் அயனியிலும் உள்ள மின்சுமையின் அளவு

$$\frac{ZF}{N} = \frac{Z \times 96{,}500}{6 \cdot 023 \times 10^{23}}$$
$$= Z \times 1 \cdot 6 \times 10^{-19} c$$

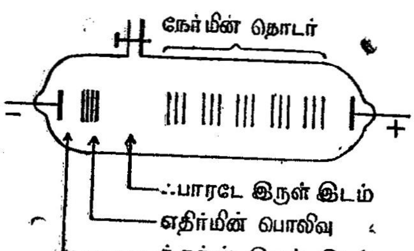
ஜான்ஸ்டன் ஸ்டோனி (Johnstone Stoney) என்பவர் 1891ஆம் ஆண்டு மின்சுமையின் இந்த அலகினுக்கு (unit) எலெக்ட்ரான் (electron) என்று பெயரிட்டார். எனவே,

$$e = F/N$$
$$= 1 \cdot 6 \times 10^{-19}$$

ஆனுல், எலெக்ட்ரான் என்ற இச் சொல் இப்போது இலேசான, அணுவினைவிட மிகக் குறைவான எடையுடைய, எதிர் மின்சுமை யுடைய துகளைக் குறிக்கப் பயன்படுகிறது.

1–3. மின்னிறக்க ஆய்வுகள்

மின்னிறக்கம் (electric discharge) பற்றிய ஆய்வுகளை நிகழ்த்தப் பயன்படும் சாதனம் மின்னிறக்கக் குழாய் (discharge tube) எனப் படும். இது நீண்ட கண்ணுடிக் குழாயால் ஆனது. இதில் இரண்டு



படம் 1-1

வாயுவின் ஊடாக மின்னிறக்கம்

அலுமினிய மின்வாய்கள் (electrodes) பொருத்தப்பட்டுள்ளன. இவை அதிக மின்னழுத்தம் தரும் தூண்டு மின்சுருளுடன் இணைக்கப்

பட்டுள்ளன. இக் குழாயில் உள்ள காற்றினை நீக்கி, குழாயின் அழுத்தத்தைக் குறைப்பதற்காக இக் குழாயில் ஒரு திறப்பும் உள்ளது (படம் 1-1).

மின்னிறக்கக் குழாயிலுள்ள காற்றின் அழுத்தம் சிறிது சிறிதாகக் குறைக்கப்படுகிறது. இதனால் முதலில் மாற்றம் எதுவும் ஏற்படுவதில்லை. ஆனால், அழுத்தம் 4 அல்லது 5 செ.மீ. அளவினதாகக் குறையும்போது ஒருவிதச் செவ்வூதா நிறமுள்ள ஒளி நேர் மின்வாயிலிருந்து பிறந்து எதிர் மின்வாய் நோக்கி நகர்கிறது. அழுத்தம் 1 செ.மீ. அளவினதாகக் குறையின் இவ் வொளி குழாய் முழுவதும் பரவுகிறது. இவ் வொளி நேர் மின்தொடர் (positive column) எனப்படுகிறது. இப்போது ஒருவித ஒலியுடன் குழாயின் ஊடாக மின்னோட்டம் ஏற்படுகிறது.

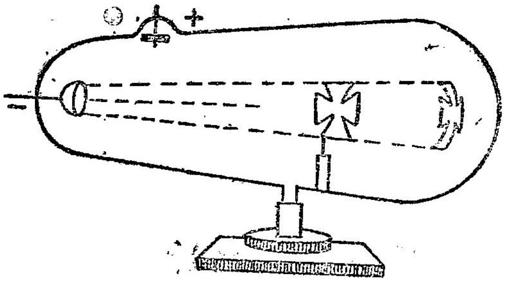
அழுத்தம் இன்னும் குறைக்கப்படுகிறது. இதனால் நேர் மின்னொளி விரிந்து, வெவ்வேறு பகுதிகளாகப் பிரிகிறது; எதிர் மின்வாயிலிருந்து விலகுகிறது. இப்போது எதிர் மின்வாயில் ஒருவித விள்ளிடும் ஒளி தோன்றுகிறது. இது எதிர் மின் பொலிவு (negative glow) எனப்படுகிறது. இப் பொலிவிற்கும் நேர் மின் ஒளிக்கும் இடையேயான இருண்ட பகுதி ஃபாரடே இருளிடம் (Faraday dark space) எனப்படுகிறது.

அழுத்தம் இன்னும் குறைக்கப்படுகிறது. இப்போது நேர் மின்தொடர் சிறுசிறு தொடர்களாகப் பிரிகிறது; ஒளி குறைகிறது; ஃபாரடே இருளிடம் விரிகிறது; நேர் மின்வாய் நோக்கி நகர்கிறது; எதிர் மின்பொலிவு எதிர் மின்வாயைவிட்டு விலகுகிறது. இப்போது எதிர் மின்வாய்க்கும் எதிர் மின்பொலிவிற்கும் இடையான இடம் குருக்ஸ் இருளிடம் (Crooke's dark space) எனப்படுகிறது (படம் 1-1).

அழுத்தம் இன்னும் குறைக்கப்படுகிறது. இப்போது குருக்ஸ் இருளிடம் குழாய் முழுவதும் விரிகிறது. நேர் மின் ஒளியும் எதிர் மின் பொலிவும் மறைகின்றன. ஆனால், எதிர் மின்வாய்க்கு எதிர்ப்புறமுள்ள கண்ணாடிச் சுவர் நீலம் அல்லது பச்சை நிறமாக ஒளிர்கிறது. இப்போது எதிர் மின்வாய்க்கு எதிராக ஏதேனும் ஓர் ஒளிபுகாப் பொருளை வைப்பின் அதன் நிழல் தெளிவாக எதிர்ப்புறத்தில் விழுகிறது. எனவே, இப்போது எதிர் மின்வாயிலிருந்து ஒருவிதக் கதிர்கள் பிறந்து, நேர்கோட்டில் பாய்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. இக் கதிர்கள் எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள் (cathode rays) எனப்படுகின்றன.

1–4. எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள்

சர் வில்லியம் குருக்ஸ் (Sir William Crookes), ஜே. ஜே. தாம்சன் (J. J. Thomson), பெரின் (Perrin) ஆகிய அறிவியல்



படம் 1.2
எதிர் மின்வாய்க் கதிர்களால் நிழல் உண்டாதல்

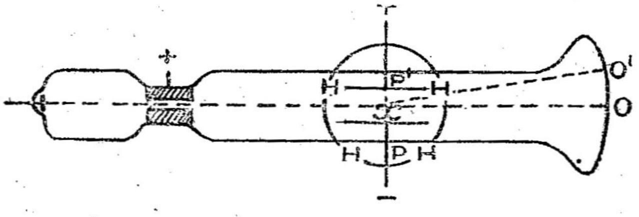
அறிஞர்கள் எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள்பற்றி ஆராய்ந்தனர். இதன் விளைவாகப் பின்வரும் உண்மைகள் தெளிவாயின.

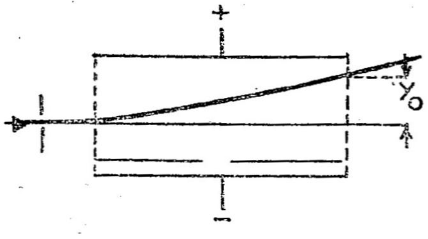
1. எதிர் மின்கதிர்கள் எதிர் மின்சுமையுடைய துகள்களின் தொகுப்பு.
2. எதிர் மின்கதிர்கள் நேர்கோட்டில் பாய்கின்றன. இதனால் இவற்றின் பாதையில் எதிர்ப்படும் பொருள்களின் நிழல் தோன்றுகிறது (படம் 1–2).
3. எதிர் மின்கதிர்கள் எதிர் மின்வாய்க்குச் செங்குத்தான திசையில் செல்கின்றன.
4. இக் கதிர்களின் குறுக்கே துடுப்புகளைக் கொண்ட சக்கரத்தை இட்டால், இவை அதனைச் சுழலச் செய்கின்றன.
5. இக் கதிர்கள் படிகங்கள், உப்புகள், கனிப்பொருள்கள் ஆகியவற்றை ஒளிரச் செய்கின்றன.
6. இக் கதிர்கள் மெல்லிய மைக்கா, அலுமினியத் தகடுகளை ஊடுருவுகின்றன.
7. இக் கதிர்கள் கடினமான பொருள்களில்பட்டு எக்ஸ்-கதிர்களை உருவாக்குகின்றன.
8. இக் கதிர்கள் மின்புலத்தாலும், காந்தப் புலத்தாலும் விலக்கமடைகின்றன. இவ் விலக்கத்தின் திசை இவை எதிர் மின்னேற்றம் உடைய துகள் என்பதைக் காட்டுகின்றது.

எதிர் மின்வாய்க் கதிர்களின் இப் பண்புகள், எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள் என்பன மிகமிகச் சிறிய எதிர் மின்சுமையுடைய துகள் களால் ஆனவை என்பதைக் குறிக்கின்றன. இத் துகள்கள், ஜான்ஸ்டன் ஸ்டோனி என்பவர் மின்சுமையின் அலகினைக் குறிக்கப் பயன்படுத்திய எலெக்ட்ரான் என்ற பெயராலேயே வழங்கப் படுகின்றன. மின்னிறக்கக் குழாயில் எந்த வாயுவைப் பயன்படுத்தி னும், எதிர் மின்வாயாக எந்த உலோகத்தைப் பயன்படுத்தினும் வெளியாகும் எலெக்ட்ரான்களின் தன்மைகள் மாறுவதில்லை. இது அனைத்துப் பொருள்களிலும் எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன என்பதைத் தெளிவாக்குகிறது.

1-5. எலெக்ட்ரானில் e/m விகிதம்

சர் ஜே. ஜே. தாம்சன் (J. J. Thomson) தமது ஆய்வின் மூலம் ஓர் எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை, பொருண்மை ஆகிய இரண் டிற்கும் இடையேயான விகிதத்தைத் தீர்மானித்தார். இந்த ஆய் வில் பயன்படும் சாதனம் படம் 1-3-ல் காணும் அமைப்புடையது.





படம் 1-3

மின் காந்தப்புலங்களின் எலெக்ட்ரான் விலகல்

எதிர் மின்வாயிலிருந்து (*C*) வெளியாகும் எதிர் மின் கதிர்கள் (cathode rays) நீள் உருளை வடிவுடைய நேர் மின்வாயிலுள்ள (*A*) சிறிய துளை வழியாகப் புகுந்து, சிறிய கற்றையாகப் பாய்ந்து பின் புறமுள்ள ஒளிர்திரையின் (*S*) மீது விழுகிறது. இதனால் கதிர்கள் படும் புள்ளி (*O*) ஒளிர்கிறது.

இப்போது எதிர் மின்கற்றையின் பாதைக்கு மேலும் கீழுமாக அமைந்துள்ள தகடுகளை (P, P') மின்மூலத்துடன் இணைத்து, இரண்டு தகடுகளுக்கும் இடையே மின்னழுத்த வேறுபாட்டினைத் தோற்றுவித்து எதிர் மின்கதிர்களுக்குச் செங்குத்தாக மின்புலம் உருவாக்கப்படுகிறது. இதனால் கதிர்க்கற்றை நேர் மின்னேற்ற முடைய தகட்டினை (P') நோக்கி விலக்கமடைகிறது. ஒளித் திரையில் O' என்னும் புள்ளியில் பட்டு, அப் புள்ளியை ஒளிரச் செய்கிறது.

இப்போது ஒரு மின்காந்தத்தின் வடதுருவம் தாளுக்கு மேற் புறமாகவும், தென்துருவம் தாளுக்குக் கீழ்ப்புறமாகவும் இருக்கும் படி அமைக்கப்படுகிறது. இதனால் எதிர் மின்வாய்க்கதிர்க்கற்றை மீது வட்ட வடிவில் மின்காந்தப்புலம் தோன்றுகிறது. இதனால் எதிர் மின்வாய்க்கதிர் கீழ்நோக்கி விலக்கமடைகிறது. எனவே, கதிர்கள் திரையில் வேறு ஒரு புள்ளியில் பட்டு அப் புள்ளியை ஒளிரச் செய்கின்றன.

எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள்மீது செயல்படும் மின்புலத்தின் அளவினைச் சிறிது சிறிதாகத் தக்க வகையில் மாற்றின், திரையில் எதிர்க்கற்றைபடுதலால் தோன்றும் ஒளிரும் புள்ளி ஒரு குறிப் பிட்ட நிலையில் O என்ற புள்ளிக்கே மீளும். இப்போது எதிர் மின் வாய்க் கற்றைமீது செயல்படும் மின்புலமும், காந்தப்புலமும் ஒன்றுக்கொன்று அளவால் சமமாகும்.

எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை m என்றும், அதன் மின்சுமை e என்றும், திசைவேகம் v என்றும் கொள்க. P, P' தகடுகளின் நீளம் e என்றும் அவற்றிற்கு இடையேயான தூரம் d என்றும், மின்னழுத்தம் V என்றும் கொள்க. எனவே, எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள்மீது செயல்படும்

$$\text{மின்புலம்} = X = \frac{V}{d}$$

எனவே, எலெக்ட்ரான்மீது செயல்படும் விசை

$$= Xe$$

$$= \frac{V}{d}\, e$$

இவ் விசையால் எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம் முடுக்கமுறு கிறது. எனவே,

$$\text{திசைவேக முடுக்கம் } a = \frac{\text{விசை}}{\text{பொருண்மை}}$$

$$= \frac{Xe}{m}$$

எலெக்ட்ரான் மின்புலத்தில் இருக்கும் நேரம் t என்க. இது தகட்டின் நீளத்தைக் கடக்க எலெக்ட்ரான் எடுத்துக்கொள்ளும் நேரம் ஆகும். எனவே,

$$t = l/v$$

இந்த நேரத்தில் எலெக்ட்ரான் மேல்நோக்கி விலக்கம் அடைகிறது. இப்படி ஏற்படும் விலக்கத்தின் அளவு y_0 என்க.

$$\begin{aligned} y_0 &= \tfrac{1}{2}at^2 \\ &= \tfrac{1}{2}\left(\frac{Xe}{m}\right)\left(\frac{l}{v}\right)^2 \end{aligned} \qquad (1-1)$$

திரையில்படும் புள்ளி O-விலிருந்து O'-க்கு இடம் பெயர்கிறது. எனவே, திரையில் விலக்கம் $OO' = y_1$. மின்புலத்தின் மையத்திற்கும் திரைக்கும் இடையேயான தூரம் L என்க. எனவே,

$$\begin{aligned} \frac{y_0}{\frac{1}{2}l} &= \frac{y_1}{L} \\ y_1 &= \frac{2y_0L}{l} \\ &= \frac{LlX}{v^2}(e/m) \end{aligned} \qquad (1-2)$$

காந்தப்புலத்தின் செறிவு H என்க. இது எதிர் மின்வாய்க் கதிர்க் கற்றைமீது செயல்படுகிறது. இதனால் எலெக்ட்ரான்மீது செயல்படும் விசை

$$F = Hev$$

ஒளிரும் புள்ளி முந்தைய இடத்திலேயே (O புள்ளி) அமையும் போது கதிர்க்கற்றைமீது செயல்படும் மின்புலவிசையும் காந்தப்புல விசையும் ஒன்றுக்கொன்று அளவால் சமம். எனவே,

$$\begin{aligned} Xe &= Hev \\ \therefore \quad v &= \frac{X}{H} \end{aligned} \qquad (1-3)$$

இதனைச் சமன்பாடு 1–2-ல் பிரதியிட்டால்

$$\begin{aligned} y_1 &= LlX \times \frac{H^2}{X^2}(e/m) \\ &= \frac{LlH^2}{X}(e/m) \end{aligned}$$

எனவே,

$$e/m = \frac{X}{LIH^2} y_1 \qquad (1\text{–}4)$$

இச் சமன்பாட்டின் வலப் பக்கத்திலுள்ள அளவுகள் அனைத்தின் மதிப்பும் தெரிந்த மதிப்புகள் ஆகும். எனவே, இவற்றைப் பயன் படுத்தி e/m விகிதம், அதாவது எலெக்ட்ரான் மின்சுமைக்கும் பொருண்மைக்கும் இடையேயுள்ள விகிதம் கணக்கிடப்படுகிறது. இவ்வாறு தாம்சன் கணக்கிட்டுக் கண்ட ஓர் எலெக்ட்ரானின் மின் சுமைக்கும் பொருண்மைக்கும் இடையேயான விகிதம், அதாவது,

$$e/m = 1{\cdot}7 \times 10^7 \text{ e.m.u / கிராம்}$$
$$= 1{\cdot}7 \times 10^8 \text{ கூலோம் / கிராம்}$$
$$= 5{\cdot}1 \times 10^{17} \text{ e.s.u. / கிராம்.}$$

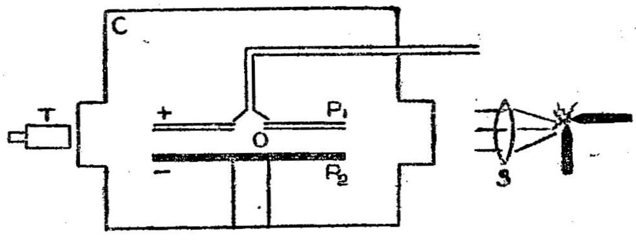
ஆனால், இப்போது துல்லியமான ஆய்வுகளால் தீர்மானிக்கப் பட்ட e/m மதிப்பு $1{\cdot}7589 \times 10^7$ *e.m.u.* / கிராம்.

1–6. எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை

மில்லிக்கன் (R. A. Millikan) என்பவர் 1913ஆம் ஆண்டு எண்ணெய்த்துளி விழும் முறையைப் பயன்படுத்தி ஓர் எலெக்ட் ரானின் மின்சுமையின் அளவினை $4{\cdot}803 \times 10^{-10}$ *e.s.u.* அல்லது $1{\cdot}601 \times 10^{-20}$ *e.m.u.* என்று தீர்மானித்தார்.

மில்லிக்கன் தம் ஆய்வில் பயன்படுத்திய சாதனம் படம் 1–4-ல் கண்ட அமைப்புடையது. இதிலுள்ள P_1, P_2 இரண்டும் 22 செ.மீ. விட்டமுள்ள வட்டமான பித்தளைத் தகடுகள். இவை ஒன்றி லிருந்து 1 அல்லது 2 செ.மீ. தூரத்தில் வைக்கப்பட்டுள்ளன. இவை ஆற்றல்மிக்க மின்மூலத்தின் நேர், எதிர் மின்வாய்களுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. இதனால் இவற்றிற்கு இடையே வெகுவான மின்னழுத்த வேறுபாடு தோன்றி நிலவுகிறது. மேலுள்ள தகட்டின் மையத்தில் ஒரு சிறு துளை உள்ளது. இதன் வழியாக எண்ணெயைத் துளிகளாகத் தூவுவதற்கான அமைப்பு உள்ளது. எண்ணெய்த் துளி இரண்டு தட்டுகளுக்கும் இடைப்பட்ட பகுதியில் விழும்போது இதன் இயக்கத்தைக் காண்பதற்காக ஒரு சிறு தொலைநோக்கியும் (T), எண்ணெய்த்துளியைத் தெளிவாகத் தெரியச் செய்வதற்காக அதன்மீது மின்வில்லின்(S)ஒளியைக் குவிப்பதற்கான ஒளிவில்லையும் உள்ளன. இந்த அமைப்பு காற்றால் பாதிக்கப்படா வகையில் ஒரு பெட்டியினுள் (C) வைக்கப்பட்டுள்ளது. இப் பெட்டி நீர்க்குழாய் களால் சூழப்பட்டுள்ளது. இதனால் அமைப்பின் வெப்பநிலை விரும்பிய அளவில் மாறாது வைத்துக்கொள்ளப்படுகிறது.

மேலுள்ள தட்டின் துளை வழியாக எண்ணெய் துளிகளாகத் தூவப்படுகிறது. இவை தகடுகளுக்கு இடையேயான இடை-



படம் 1-4
மில்லிக்கன் ஆய்வுச் சாதனம்

வெளியில் விழும்போது மின் வில்லின் ஒளி குவிவில்லையால் இவற்றின்மீது குவிக்கப்படுகிறது. இதனால் இத் துளிகளைத் தொலை நோக்கியின் வழியாகக் காணின் ஒளிப்புள்ளிகளாகத் தோன்றுகின்றன. இவை விழும் திசைவேகத்தை (v) அளக்கலாம்.

தட்டுகளுக்கு (P_1, P_2) இடையே மின்னழுத்த வேறுபாட்டினைத் தோற்றுவிப்பின் சில துளிகள் குறைவான திசைவேகத்துடன் விழும்; சில துளிகள் குறைவான திசைவேகத்துடன் மேல்நோக்கி எழும்; வேறு சில துளிகள் விரைந்து விழும். உராய்வின் விளைவாக எண்ணெய்த் துளிகளில் சில நேர் மின்னேற்றமுடைய அயனிகளாகவும், சில எதிர் மின்னேற்றமுடைய அயனிகளாகவும் மாறுகின்றன. இதனால் பின்னவை மேலுள்ள தட்டினால் ஈர்க்கப்படுவதால் குறைவான திசைவேகத்துடன் வீழ்கின்றன. மேலுள்ள தட்டினால் ஏற்படும் ஈர்ப்புத் துளியின் எடையைவிட அதிகமாயின் துளி மேல்நோக்கி எழுகிறது. மாறாக, நேர் மின்னேற்றமுற்ற துளிகள் கீழ்நோக்கிக் கவரப்படுவதால், விரைந்து வீழ்கின்றன.

தொலைநோக்கியின் விழிவில்லையில் உள்ள அளவுகோலினையும் ஒரு நிறுத்து கடிகாரத்தையும் பயன்படுத்தித் துளிகளின் திசைவேகம் தீர்மானிக்கப்படுகிறது. மின்புலம் இல்லாதபோது துளிகள் வீழ்கின்றன. மிகுந்த மின்னழுத்த வேறுபாட்டில் துளிகள் மேல்நோக்கி எழுகின்றன. இப்படி மின்னழுத்த வேறுபாட்டினைத் தோற்றுவித்தல், அகற்றல் ஆகியவற்றை மாற்றி மாற்றிச் செய்து எண்ணெய்த்துளி ஒன்றின் திசைவேகம் பலமுறை தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

காற்றின் வழியாகக் கீழ்நோக்கி விழும் எண்ணெய்த்துளி ஒன்றைக் கருதின், அதன்மீது இரண்டு விசைகள் செயல்படுகின்றன. அவை :

(1) புவிஈர்ப்பு விசை. இது கீழ்நோக்கிச் செயல்படுகிறது.

(2) காற்றின் பாகியல் விசை (viscous force). இது மேல்நோக்கிச் செயல்படுகிறது.

கீழ்நோக்கி விழ விழ அதன்மீது செயல்படும் புவிஈர்ப்பு விசை காரணமாக அதன் வேகம் மாறுகிறது. ஆனால், ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் பாகியல் விசையின் அளவு புவிஈர்ப்பு விசைக்குச் சமமாகிறது. இந்த நிலை எய்தப்பட்ட பின்பு துளி ஒரு சீரான வேகத்துடன் கீழ்நோக்கி விழுகிறது. இத் திசைவேகம் முற்றுத் திசைவேகம் (terminal velocity) எனப்படுகிறது.

எண்ணெயின் அடர்த்தி d_1 என்றும், எண்ணெய்த் துளியின் ஆரம் r என்றும், காற்றின் அடர்த்தி d_2 என்றும், துளியின் முற்றுத் திசைவேகம் v என்றும், புவிஈர்ப்பு முடுக்கம் g என்றும், காற்றின் பாகியல் எண் η என்றும் கொள்க.

இப்போது,

துளியின் செயலுறு எடை $= mg$

$$= \frac{4}{3}\pi r^3 (d_1 - d_2) g \qquad (1\text{-}5)$$

ஸ்டோக்கின் விதிப்படி ஆரம் r உடைய, v என்ற திசைவேகத்துடன் இயங்கும் ஒரு கோளவடிவத்துள் பாகியல் எண் η உடைய காற்றின் வழியாகச் செல்கையில் அதற்கு ஏற்படும் தடையின் அளவு $6\pi\eta rv$ ஆகும். மின்னழுத்த வேறுபாடு தோற்றுவிக்கப்படுவதற்கு முன்பு துளி சீரான முற்றுத் திசைவேகம் எய்திய பின்பு, துளிமீது ஏற்படும் புவிஈர்ப்பு விசையும், காற்றுத்தடையினால் ஏற்படும் விசையும் அளவால் ஒன்றுக்கொன்று சமம்.

எனவே,

$$mg = 6\pi\eta rv \qquad (1\text{-}6)$$

$$= \frac{4}{3}\pi r^3 (d_1 - d_2) g$$

$$\therefore \quad r^2 = \frac{9\eta v}{2g(d_1 - d_2)}$$

$$\therefore \quad r = \left[\frac{9}{2}\,\frac{\eta v}{g(d_1 - d_2)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (1\text{-}7)$$

இதனால் எண்ணெய்த் துளியின் செயலுறு எடை,

$$mg = \frac{4}{3}\pi\left[\frac{9}{2}\ \frac{\eta v}{g\,(d_1-d_2)}\right]^{3/2}(d_1-d_2)\,g$$

ஆகையால் துளியின் பொருண்மை,

$$m = \frac{4}{3}\pi\left[\frac{9}{2}\ \frac{\eta v}{g\,(d_1-d_2)}\right]^{3/2}(d_1-d_2) \qquad (1\text{–}8)$$

எனவே, எண்ணெய்த்துளி விழும் திசைவேகத்தை (v) அளந்து அதிலிருந்து துளியின் பொருண்மை (m), சமன்பாடு 1-8ஐப் பயன் படுத்திக் கணக்கிடலாம். இப்போது P_1, P_2 என்ற இரண்டு தகடு களுக்கும் இடையில் V வோல்ட் மின்னழுத்த வேறுபாடு ஏற்படுத்தப் படுவதாகக் கொள்க. இதனால் P_1 என்ற தகடு நேர் மின்னேற்றம் அடைகிறது. இதன் விளைவாகத் துளி மேல்நோக்கி எழுகிறது. இப்படி எழும் திசைவேகம் (v_1) அளக்கப்படுகிறது. மின்புலத்தின் செறிவு முன்பு கண்டது போன்று $X = V/d$.

துளியின்மீது n_1 எலெக்ட்ரான்கள் இடம் கொள்வதாகக் கொள்க. இதனால் துளியின் மின்னேற்றம் n_1e ஆகும். இப்போது,

$$\text{துளிமீது செயல்படும் விசை} = Xn_1e - mg$$

$$= 6\pi\eta r v_1$$

இதில் mg என்பது துளியின் செயலுறு எடை. இது சமன்பாடு 1-6-ன்படி $6\pi\eta rv$-க்குச் சமம்.

எனவே,

$$X\eta_1 e - 6\pi\eta rv = 6\pi\eta rv_1$$

$$\therefore\quad X\eta_1 e = 6\pi\eta r\,(v + v_1)$$

$$\therefore\quad \eta_1 e = \frac{6\pi\eta r}{X}(v + v_1)$$

$$= \frac{mg}{XV}(v + v_1) \qquad (1\text{–}9)$$

இப்போது துளியின்மீது இன்னும் சில எலெக்ட்ரான்கள் இடங் கொள்வதாகக் கொள்க. இப்போது துளியின்மீதுள்ள மொத்த எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை n_2 என்க. இதனால் துளியின்

மின்னேற்றம் n_2e ஆகிறது. துளியின் திசைவேகம் v_2 ஆக மாறுகிறது. எனவே, சமன்பாடு 1-9-ன்படி,

$$n_2e = \frac{mg}{XV}(v + v_2) \qquad (1\text{–}10)$$

சமன்பாடு (1-10)-லிருந்து (1-9)ஐக் கழிப்பின் கிடைப்பது :

$$(n_2 - n_1)e = \frac{mg}{XV}(v_2 - v_1) \qquad (1\text{–}11)$$

நாம் கருத்தில்கொண்டு ஆய்வில் உற்றுநோக்கிய எண்ணெய்த் துளியைப் பொறுத்தவரை $\frac{mg}{XV}$ மாறுவதில்லை. எனவே, துளியின் மீது இரண்டாம் முறையாக இடம்கொண்ட எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் (n_2-n_1), துளியின் திசைவேகத்தில் ஏற்படும் மாற்றமும் (v_2-v_1) ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் அமைகின்றன. அதாவது,

$$(n_2-n_1) \propto (v_2-v_1)$$

ஒரே ஒரு துளியைமட்டும் பயன்படுத்தித் திசைவேக மாற்றங்களைத் தீர்மானித்துக்கண்டதில் அவை அனைத்தும் ஒரு சிறிய திசைவேக மாற்ற அளவினை ஏதேனும் ஒரு முழு எண்ணால் பெருக்கின் கிடைக்கும் மதிப்பிற்குச் சமமாக இருப்பது தெரிகிறது. சிலபோது (v_2-v_1) மிகையளவாகவும், அதாவது $v_2 > v_1$ ஆகவும், சிலபோது (v_2-v_1) குறையளவாகவும், அதாவது $v_2 < v_1$ ஆகவும் இருந்தது. இருந்தும், இரண்டு திசைவேகங்களுக்கும் இடையேயான வேறுபாடு எப்போதும் ஒரு சிறிய அளவின் முழு எண் பெருக்கற் பலனிற்குச் சமமாகவே இருந்தது. இது துளியின்மீது இடங்கொள்ளும் மின் சுமை நேர் மின்தன்மையையோ எதிர் மின்தன்மையையோ உடையது என்றாலும் அவை ஒவ்வொன்றும் ஒரு சிறிய ஒற்றை அலகு மின் விட்டத்தின் முழு எண் மடங்கு என்பதைச் சுட்டுகின்றன. எனவே, திசைவேக மாற்றம் மிக மிகச் சிறிய அளவினதாக இருக்கும்போது துளியின் மின்னேற்றத்தில் ஏற்படும் மாற்றம் ஓர் அலகு மின்னேற்றம் எனப்படுகிறது. அதாவது (v_2-v_1) மதிப்பு மிகமிகச் சிறிய அளவினதாக இருக்கும்போது உள்ள (n_2-n_1)-ன் மதிப்பு ஓர் அலகு மின்னேற்றம் ஆகும். எனவே,

(v_2-v_1) மிகச்சிறு அளவினதாகையில் $(n_2-n_1) = 1$

$$\therefore \quad e = \frac{mg}{Xv}(v_2-v_1) \text{ மீச்சிறு அளவு}$$

$$= \frac{6\pi\eta r}{X}(v_2-v_1) \text{ மீச்சிறு அளவு}$$

மில்லிக்கன் தமது ஆய்வினை எண்ணெய், கிளிசரின் போன்ற நீர்மங்களின் பல்வேறு துளிகளைப் பயன்படுத்திக் காற்று, ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றில் எண்ணிறந்த ஆய்வுகளை நிகழ்த்தினர். அவற்றின் முடிவாக ஓர் எலெக்ட்ரானின் மின்னேற்றம் $e = 4 \cdot 770 \times 10^{-10}$ *e.s.u.* என்று தீர்மானித்தார். மில்லிக்கனைத் தொடர்ந்து பலர் பல்வேறு முறைகளில் ஓர் எலெக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்தைத் தீர்மானித்தனர். இதன் முடிவாகக் கிடைத்த மதிப்புகள் பின் வருவனவாகும்:

$$e = 4 \cdot 803 \times 10^{-10} \; e.s.u.$$
$$= 1 \cdot 601 \times 10^{-20} \; e.m.u.$$

1–7. எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை

எலெக்ட்ரானின் e/m மதிப்பினை முன்பு கண்டோம். மேலும், எலெக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்தில் அளவைப் பகுதி 1–6-ல் கண்டோம். இவற்றிலிருந்து எலெக்ட்ரானின் பொருண்மையைக் (m) கணக்கிடலாம்.

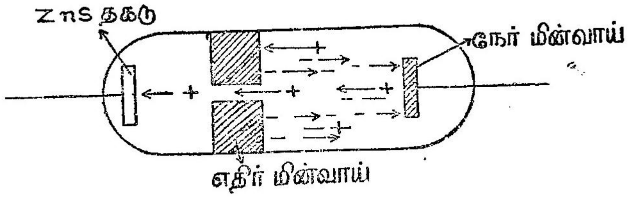
$$e/m = 1 \cdot 7597 \times 10^{7} \; e.m.u. \text{ கிராம்}^{-1}$$
$$e = 1 \cdot 601 \times 10^{-20} \; e.m.u.$$
$$m = e \times m/e$$
$$= 1 \cdot 601 \times 10^{-20} \times \frac{1}{1 \cdot 7597 \times 10^{7}}$$
$$= 9 \cdot 108 \times 10^{-28} \text{ கிராம்}$$

ஹைட்ரஜன் அயனியின் (H^+) மின்னேற்றம், எலெக்ட்ரானின் மின்னேற்றத்திற்கு அளவால் சமமாக உள்ளது. எனவே, ஹைட்ரஜனின் பொருண்மை எலெக்ட்ரானின் பொருண்மையைவிட 1,836 மடங்கு அதிகமாகும்.

1–8. நேர் மின்னேற்றக் கதிர்கள்

கோல்ட்ஸ்டைன் (Goldstein) என்பவர் 1886ஆம் ஆண்டு படம் 1–1-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ள குழாயில் எதிர் மின்வாய்க்குப் பதிலாகப் பல்துளையுள்ள தகட்டினை எதிர் மின்வாயாகப் பயன்படுத்தி மின்னிறக்க ஆய்வுகளை நிகழ்த்தினர். இப்போது எதிர் மின்வாயிலுள்ள துளைகளின் வழியாக ஒருவித ஒளிக்கதிர்கள் பின்னோக்கி அதாவது எதிர் மின்வாய்க் கதிர்களுக்கு எதிர்த்திசையில் பாய்வதைக் கண்டார். அவை கால்வாயில் ஒளி பாய்வதுபோல் காணப்பட்டதால் அவற்றைக் 'கால்வாய்க் கதிர்கள்' (canal rays) என்று வழங்கினர்.

கால்வாய்க் கதிர்கள் மின்புலத்திலும், காந்தப்புலத்திலும் விலக்கம் அடைகின்றன. இவை விலக்கமடையும் திசையிலிருந்து



படம் 1-5
நேர் மின்வாய்க் கதிர்கள் உருவாதல்

நேர் மின்னேற்றம் உடையன என்பது தெளிவாகிறது. எனவே, இவை நேர் மின்னேற்றக் கதிர்கள் (possitive rays) எனப் படுகின்றன.

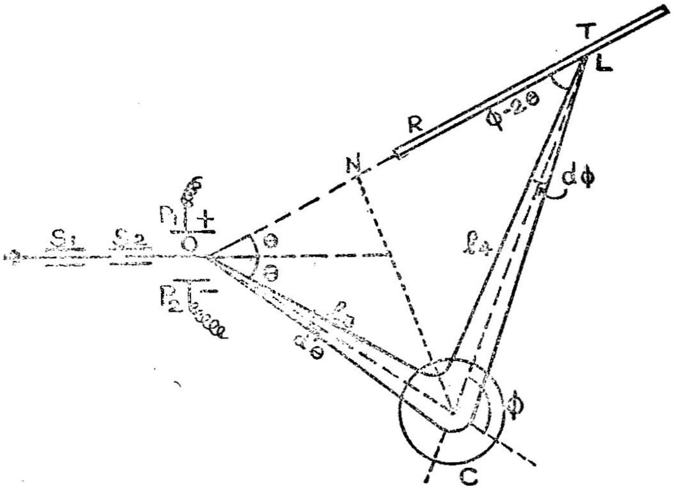
மின்னிறக்கக் குழாயிலுள்ள வாயுவின் அணுக்கள் மின் னிறக்கத்தால் தங்களின் எலெக்ட்ரான்களை இழக்கின்றன. இதனால் அவை நேர் மின்னேற்றமுள்ள அயனிகளாக மாறுகின்றன. இந்த அயனிகள் இயல்பின் காரணமாக எதிர் மின்வாய் நோக்கி நகர் கின்றன; எதிர் மின்வாயிலுள்ள துளைகள் வழியாகப் பின்னோக்கிச் செல்கின்றன.

ஓர் அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரானின் எடை அணுவின் எடை யுடன் ஒப்பிடின் தள்ளத்தக்கது. எனவே, ஓர் அணு ஓர் எலெக்ட்ரானை இழந்தபின் உண்டாகும் அயனியின் எடையும், அந்த அணுவின் எடையும் ஏறத்தாழச் சமம். இதன் அடிப்படை யில் தாம்சன், ஆஸ்டன் (Aston), பெயின் பிரிட்ஜ் ஆகியோர் நேர் மின்கதிர்களைப் பயன்படுத்தி அணு எடைகளைத் துல்லியமாகத் தீர்மானிக்கும் முறைகளை உருவாக்கினர். இவர்கள் பயன்படுத்திய சாதனங்கள் பொருண்மை நிறமாலை வரைவிகள் (mass spectrographs) எனப்படுகின்றன. இவற்றில் ஆஸ்டன் உருவாக்கிய பொருண்மை நிறமாலை வரைவிபற்றிக் காணலாம்.

1-9. ஆஸ்டனின் பொருண்மை நிறமாலை வரைவி

எலெக்ட்ரான்கள் மின்புலத்திலும் காந்தப்புலத்திலும் விலக்கம் அடைவதுபோன்று நேர் மின்னேற்றக் கதிர்களும் விலக்கம் அடைகின்றன. எனவே, எலெக்ட்ரான்களின் e/m விகிதத்தைத் தீர்மானித்தது போன்று நேர் மின்கதிர்களின் e/m விகிதத்தையும் தீர்மானித்தல் இயலும். அயனிகள் ஒவ்வொன்றின் பொருண் மையும், அணுவின் பொருண்மைக்கு ஏறத்தாழச் சமம் அல்லவா?

எனவே, e/m விகிதத்திலிருந்து அணுவின் பொருண்மையைக் கணக்கிடலாம்.



படம் 1-6

ஆஸ்டனின் பொருண்மை நிறமாலை வரைவி

ஆஸ்டன் உருவாக்கிய பொருண்மை நிறமாலை வரைவி தாம்சன் (J. J. தாம்சன்) என்பவர் உருவாக்கிய நிறமாலை வரைவி யின் திருந்திய வடிவம் ஆகும். இதில் மின்னிறக்கக் குழாய்களி லிருந்து வெளிவரும் நேர் மின்னேற்ற அயனிகள் S_1, S_2 என்ற நீண்ட சிறு துளைகள் வழியாகச் செலுத்தப்படுகின்றன (படம் 1-6). இதனுல் நேர் மின்னேற்ற அயனிகள் கற்றைகளாகத் தொகுக்கப்படுகின்றன. அடுத்து இக் கற்றை P_1, P_2 என்ற மின் தகடுகளுக்கு இடையே நிலவும் மின்புலத்தின் வழியாகச் செலுத்தப் படுகிறது. இங்குக் கற்றை தன் நேர்கோட்டுப் பாதையிலிருந்து விலகுகிறது. இவ்வாறு விலகும்போது ஒரே e/m மதிப்புடைய அயனிகள் ஒரே அளவு (θ கோணம்) விலகுகின்றன. இவற்றில் சில அதிகத் திசைவேகம் உடையன; சில குறைவான திசைவேகம் உடையன. குறைந்த திசைவேகம் உடைய அயனிகள் சற்று அதிகமாகவும், மிகுந்த திசைவேகம் உடைய அயனிகள் சற்றுக் குறைவாகவும் விலக்கமடைகின்றன. எனவே, ஒத்த e/m மதிப் புடைய கோணம் θ அளவிற்கு விலக்கமுற்ற அயனிகள் ஒரே கற்றையாகப் பாய்வதில்லை. மாருக, சற்று விரிந்து ($d\theta$ அளவு) பரவிப்பாய்கின்றன. அடுத்து இவ் வயனிகள் C என்ற காந்தப் புலத்தின் வழியாகச் செலுத்தப்படுகின்றன. இங்குக் காந்தப்புலம்

இந்த ஏட்டிற்குச் செங்குத்தாகச் செயல்படுகின்றது. எனவே, இப்போது மின்புலத்தால் விலக்கமுற்ற அயனிகள் அதற்கு எதிர்த் திசையில் கோணம் ϕ அளவிற்கு விலக்கமுறுகின்றன. இங்கும் குறைவான திசைவேகமுடைய அயனிகள் அதிகமாகவும், மிகுந்த திசைவேகமுடைய அயனிகள் சற்றுக் குறைவாகவும் எதிர்த் திசையில் விலக்கமடைவதால் ஒத்த e/m மதிப்புடைய அயனிகள் ஒரே இடத்தில் குவிகின்றன. எனவே, ஒரு புகைப்படத் தகட்டினை (*RT*) வைப்பின் அதில் ஒத்த e/m மதிப்புடைய அயனிகள் ஒரே இடத்தில் படுகின்றன. ஆனால், வெவ்வேறு e/m மதிப்புடைய அயனிகள் வெவ்வேறு இடங்களில் படுகின்றன.

ஒத்த e/m மதிப்புடைய அயனிகள் மின்புலத்தில் கோணம் θ அளவிற்கும், காந்தப்புலத்தில் கோணம் ϕ அளவிற்கும் விலக்கமடைகின்றன என்க. அயனிகள் அனைத்தும் ஒரே அளவுத் திசைவேகம் உடையன அல்ல. இவற்றின் திசைவேகங்களுக்கு இடையேயான வேறுபாடு dv என்க. இதனால் அயனிக்கற்றை மின்புலத்திலும், காந்தப்புலத்திலும் விலக்கமடைவதோடன்றி, விரிவும் அடைகின்றது. இவ்வாறு விரிவடையும் கோணம் முறையே $d\theta$, $d\phi$ என்க. அயனியின் பொருண்மை m என்றும், அதன் மின்சுமை e என்றும், திசைவேகம் v என்றும் கொள்க. P_1, P_2 என்ற தகடுகளின் நீளம், அதாவது மின்புலத்தின் குறுக்குத்தூரம் l என்றும் கொள்க. எனவே, நேர் மின்கதிர்கள்மீது செயல்படும் மின் புலத்தால் ஏற்படும் விசை $= Xe$

இவ் விசையால் அயனிகள் முடுக்கமுறுகின்றன. எனவே,

$$\text{திசைவேக முடுக்கம்} = a_1 = \frac{\text{எடை}}{\text{பொருண்மை}} = \frac{Xe}{m}$$

அயனி ஒன்று மின்புலத்தைக் கடக்க ஆகும் நேரம் t_1 என்க. மின் புலத்தின் நீளம் l_1. எனவே,

$$t_1 = \frac{l_1}{v}$$

இந்த நேரத்தில் எலெக்ட்ரான் கீழ்நோக்கி விலக்கம் அடைகிறது. இதனால் ஏற்படும் இடப்பெயர்ச்சி,

$$= \tfrac{1}{2} a_1 t_1^2$$

$$= \tfrac{1}{2} \frac{Xe}{m}\left(\frac{l_1}{v}\right)^2$$

எனவே, விலக்கக்கோணம்,

$$\theta = \frac{\text{இடப்பெயர்ச்சி}}{\text{மின்புலத்தின் நீளம்}}$$

$$= \frac{1}{2}\frac{Xe}{m}\left(\frac{l_1}{v}\right)^2 \times \frac{1}{l_1}$$

$$= \frac{1}{2}\frac{Xe}{m}\frac{l_1}{v^2}$$

அல்லது,

$$v^2\theta = \frac{1}{2}\frac{Xe\, l_1}{m}$$

$$= \text{மாறிலி}$$

இதனை வகையீடிட்டால்,

$$2v dv\theta + v^2 d\theta = 0$$

$$\therefore \frac{dv}{v} = -\frac{d\theta}{2\theta} \qquad (1\text{–}12)$$

காந்தப்புலத்தில் அயனிகள் செல்லும் தூரம் l_2 என்க. இங்கு ஏற்படும் விலக்கக்கோணம் ϕ என்க. அயனிகள்மீது செயல்படும் காந்தப்புலத்தால் ஏற்படும்

$$\text{விசை } F = Hev$$

எனவே, ஏற்படும் திசைவேக முடுக்கம்,

$$a_2 = \frac{\text{விசை}}{\text{பொருண்மை}}$$

$$= \frac{Hev}{m}$$

அயனி காந்தப்புலத்தைக் கடக்க ஆகும் நேரம் t_2 என்க. எனவே,

$$t_2 = \frac{l_2}{v}$$

இந்த நேரத்தில், காந்தப்புலத்தில் எலெக்ட்ரான் மேல் நோக்கி விலக்கம் அடைகிறது. இதனால் ஏற்படும்

$$\text{இடப்பெயர்ச்சி} = \tfrac{1}{2}a_2 t_2^2$$

$$= \frac{1}{2}\frac{Hev}{m}\left(\frac{l_2}{v}\right)^2$$

எனவே விலக்கக்கோணம்

$$\phi = \frac{\text{இடப்பெயர்ச்சி}}{\text{காந்தப்புலத்தின் நீளம்}}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{Hev}{m} \left(\frac{l_2}{v}\right)^2 \times \frac{1}{l_2}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{He}{m} \frac{l_2}{v}$$

அல்லது

$$v\phi = \frac{1}{2} \frac{He}{m} l_2$$

$$= \text{மாறிலி}$$

இதனை வகையீடிட்டால்

$$dv\phi + vd\phi = 0$$

$$\therefore \frac{dv}{v} = -\frac{d\phi}{\phi} \qquad (1\text{–}13)$$

சமன்பாடுகள் 1–12, 1–13 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின்,

$$\frac{dv}{v} = -\frac{d\theta}{2\theta} = -\frac{d\phi}{\phi}$$

அல்லது

$$\frac{d\phi}{d\theta} = \frac{\phi}{2\theta} \qquad (1\text{–}14)$$

மின்புலம், காந்தப்புலம் ஆகிய இரண்டின் மையங்களுக்கு இடையேயான தூரம் l_3 என்றும், காந்தப்புலத்தின் மையத்திற்கும் அயனிகள் குவியும் புள்ளிக்கும் இடையேயான தூரம் l_4 என்றும் கொள்க. C என்னும் புள்ளியில்

$$\text{அயனிகளின் பரவல் அகலம்} = l_3\, d\theta$$

காந்தப்புலத்தில் இப் பரவல் நீக்கப்பட்டு l_4 தூரத்திலுள்ள L என்ற புள்ளியில் அயனிகள் குவிக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறு காந்தப்புலம் இல்லாதிருப்பின் மின்புலத்தால் விலக்கமுற்ற அயனிகள் நேராகச் சாய்ந்திருக்கும். இன்னும் இவ்வாறு l_4 தூரம் பாய்ந்திருப்பின் ஏற்படும்

$$\text{மொத்தப் பரவல் அகலம்} = (l_3 + l_4)\, d\theta$$

ஆனால், காந்தப்புலம் இப் பரவலை நீக்குகிறது. அயனிகளை l_4 தூரத்திலுள்ள L என்ற புள்ளியில் குவிக்கிறது. எனவே,

$$(l_3 + l_4)\, d\theta = l_4 d\phi$$

அல்லது,

$$\frac{l_3 + l_4}{l_4} = \frac{d\phi}{d\theta}$$

$$= \frac{\phi}{2\theta} \quad \text{(சமன்பாடு 1-14-ன்படி)}$$

எனவே,

$$\frac{l_3}{l_4} = \frac{\phi - 2\theta}{2\theta}$$

அல்லது,

$$\frac{l_4}{l_3} = \frac{2\theta}{\phi - 2\theta} \qquad (1\text{–}15)$$

இச் சமன்பாடு படம் 1-6-ல் *OC* என்ற கோட்டிற்கு *O* என்ற புள்ளியிலிருந்து 2θ கோணத்தில் அமையும் ஓர் நேர்கோட்டினைக் குறிக்கிறது. எனவே,

$$l_3 \, 2\theta = CN$$

$$= l_4 \, (\phi - 2\theta)$$

என்பது தெளிவாகிறது. எனவே, புகைப்படத் தகட்டினை (*RT*) இந்த நேர்கோட்டின்மீது இருக்குமாறு அமைப்பின், வெவ்வேறு e/m மதிப்புடைய அயனிகள் இத் தகட்டின்மீது குவியும்.

சமன்பாடு 1–15ஐப் பயன்படுத்திப் புகைப்படத்தகட்டினை எங்கு வைப்பது என்று எளிதாகத் தீர்மானிக்கலாம். எடுத்துக் காட்டாக $\phi = 2\theta$ என்க. இப்போது $l_4 = 0$. எனவே, அயனிகள் குவிவதில்லை. மாறாக $\phi = 4\theta$ என்க. இப்போது சமன்பாடு 1–15-ன்படி $l_4 = l_3$. எனவே, $\phi = 4\theta$ அளவினதாக அமையும்படி மின்புலத்தையும் காந்தப்புலத்தையும் சரிசெய்து, புகைப்படத்திற்கு *OL* என்ற நேர்கோட்டின்மீது அமையும்படி $l_3 = l_4$ என்ற தூரத்தில் வைப்பின் அதன்மீது குவிக்கப்படும் அயனிக் கற்றை ஒரு புள்ளியில் குவியும்.

புகைப்படத் தகட்டில் வெவ்வேறு பொருண்மையுள்ள அயனிகள் வெவ்வேறு இடங்களில் குவிகின்றன. இதனால் வெவ்வேறு வரிகள் தோன்றுகின்றன. நடைமுறையில் பொருண்மை தெரிந்த வாயுக்களையும், பொருண்மை தெரியாத வாயுக்களையும் காற்று மின்னிறக்கக் குழாயில் இட்டு, நிறமாலையைப் பதிவுசெய்து, அதிலுள்ள வரிகளின் தூரங்களை ஒரு குறிப்பிட்ட புள்ளியிலிருந்து அளந்து, அந்த அளவுகளை வரைபடத்தில் குறித்து, அதிலிருந்து அணுப்பொருண்மை தெரியாத வாயுவின் அணுப்பொருண்மை கணக்கிடப்படுகிறது.

1-10. அணுப்பொருண்மைகள்

நேர் மின்னேற்றக் கதிர்களிலுள்ள துகள்களின் பொருண்மைகளில் மிகக் குறைவான பொருண்மை, எலெக்ட்ரானின் பொருண்மையைவிட 1835 மடங்கு பெரிதாகும். இது உண்மையில் ஹைட்ரஜன் அணுவின் பொருண்மைக்குச் சமம் ஆகும். எனவே, இந்தப் பொருண்மை ஹைட்ரஜன் அயனியின் பொருண்மை ஆகும்.

நேர் மின்னேற்றக் கதிர்களில் உள்ள மற்ற அயனிகளின் பொருண்மைகள் நேர் மின்னேற்றக் கதிர்களை உமிழும் மூலமாக (source) எந்த வாயு மின்னிறக்கக் குழாயில் செயல்படுகிறதோ, அதன் அணு எடையுடன் வியக்கும் வகையில் ஒத்துள்ளன. ஆனால், அயனிகளின் பொருண்மைகள் முழு எண்களாக உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, நியான் வாயுவின் அயனிகளின் பொருண்மைகள் 20, 22 என்று கண்டறியப்பட்டுள்ளன. ஆனால், நியானின் அணு எடை 20·18. இதுபோல் குளோரின் வாயு மூலமாகச் செயல்படுகையில் உருவாகும் நேர் மின்னேற்றக் கதிர்களிலுள்ள அயனிகளின் பொருண்மைகள் 35, 37 ஆகும். ஆனால், குளோரின் அணு எடை 35·46.

நியான் வாயுவிலிருந்து பெறப்படும் நேர் மின்னேற்றக் கதிர்களில் பொருண்மை 20, 22 உடைய இருவித அயனிகள் நிலவுவதைக் கண்டோம் அல்லவா? எனவே, நியான் வாயுவில் வெவ்வேறு பொருண்மைகளுள்ள இருவித அணுக்கள் நிலவவேண்டும். இவை நியானின் ஐசோடோப்புகள் எனப்படுகின்றன. இதுபோல் குளோரின் வாயுவிலிருந்து உருவாகும் நேர் மின்னேற்றக் கதிர்களில் பொருண்மை 35, 37 உடைய இருவேறு அயனிகள் நிலவுவதைக் கண்டோம். எனவே, குளோரின் வாயுவிலும் இருவேறு பொருண்மையுடைய அணுக்கள் நிலவவேண்டும். இவை குளோரினின் ஐசோடோப்புகள் எனப்படுகின்றன. சோடி (Soddy) என்பவர் ஐசோடோப்புகள்பற்றிய கருத்தை முதன்முதலில் வெளியிட்டவர் ஆவார்.

தரம் மிகுக்கப்பட்ட புகைப்படத் தகட்டில் பதியும் வரிகளின் செறிவுகளிலிருந்து ஒவ்வோர் ஐசோடோப்பும் எந்த அளவில் உள்ளது என்பதைக் கணக்கிடலாம். இந்த அளவுகளிலிருந்து அணுவின் சராசரிப் பொருண்மையைக் கணக்கிடலாம். நியான், குளோரின் ஆகிய வாயுக்களைப் பயன்படுத்தி இவ்வாறு கணக்கிடப்படும் பொருண்மைகள், அவற்றின் அணு எடைகளை மிகவும் ஒத்துள்ளன.

1–11. அணுவின் உட்கரு

அணுக்கள் அனைத்திலும் எதிர் மின்னேற்றமுடைய எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. ஆனால், அணு ஒவ்வொன்றும் மின்னேற்ற மில்லாதது; எலெக்ட்ரான்களைக்காட்டிலும் ஆயிரக்கணக்கான மடங்கு அதிகப் பொருண்மை உடையது. எனவே, ஒவ்வொர் அணுவிலும் அதன் பொருண்மைக்கு ஏறத்தாழ ஒத்த பொருண்மையுள்ள, நேர் மின்னேற்றமுடைய மற்றொரு கூறு இருக்க வேண்டும். இந்த எதிர்பார்ப்பு உண்மை என்பதைப் பின்வரும் ஆய்வு உறுதிசெய்தது.

1–12. ஆல்ஃபா துகள்கள் சிதறல்

சில கதிரியக்கத் தனிமங்கள் ஆற்றல்மிக்க துகள்களை உமிழ்கின்றன. இவை ஒவ்வொன்றும் ஹைட்ரஜனின் அணுப் பொருண்மையைக் காட்டிலும் நான்கு மடங்குப் பொருண்மை உடையது. இரண்டு அலகுகள் நேர் மின்னேற்றம் உடையன. இவை ஆல்ஃபா துகள்கள் (α-particles) எனப்படுகின்றன. இவை ஒவ்வொன்றும் ஒரு ஹீலியம் உட்கருவிற்கு (He^{++}) சமம் ஆகும்.

1904ஆம் ஆண்டு ரூதர்ஃபோர்டு (Rutherford), கெய்கர் (Geiger), மார்ஸ்டன் (Marsden) ஆகியோர் ஆல்ஃபா துகள்களின் ஊடுருவும் திறன்பற்றி ஆராய்ந்தனர். அதன் பயனாகப் பயனுள்ள முடிவுகள் முகிழ்ந்தன. இன்று ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டுள்ள அணுவின் அமைப்பிற்கான அடிப்படை உருவாயிற்று.

கதிரியக்கப் பொருளாகிய பொலோனியத்தால் (Polonium) உமிழப்படும் ஆல்ஃபா துகள்களால் மெல்லிய தங்கத்தகட்டினைத் தாக்கினர். தங்கத்தகட்டின் பின்புறம் துத்தநாகச் சல்ஃபைடு (Zinc sulphide) பூசப்பட்ட திரையினை வைத்தனர். தங்கத் தகட்டின் வழியாக ஊடுருவிப் பாயும் துகள்கள் திரையில்பட்டால், படுமிடங்களில் திரை ஒளிர்வதைக் கண்டனர்.

அவர்கள் தங்களது ஆய்வில் பெரும்பாலான ஆல்ஃபா துகள்கள் தங்கத்தின் ஊடாக, சிறிதும் விலக்கமுறாமல் பாய்ந்து திரையில் விழுவதைக் கண்டனர். மேலும், சில துகள்கள் 90 டிகிரிக்கு அதிகமாகவும், சில 180 டிகிரிக்கு அதிகமாகவும் அவற்றின் பாதையிலிருந்து விலக்கமடைவதைக் கண்டனர். இந்த முடிவுகளை ரூதர்ஃபோர்டு பின்வருமாறு விளக்குகிறார் :

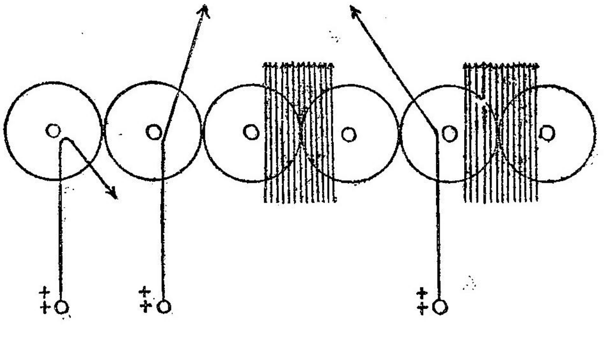
(1) பெரும்பாலான ஆல்ஃபா துகள்கள் சிறிதும் விலக்கமடையாமல் ஊடுருவிப் பாய்கின்றன. தகட்டிலுள்ள

அணுக்கள் ஒவ்வொன்றின் பருமன் முழுதும் திண்மமாக இருப்பின், அவைமீது படுகிற ஒவ்வொரு துகளும் அவற்றின் தடத்திலிருந்து விலக வேண்டும். இவ்வாறு விலகாமல் ஊடுருவுவதால் அணு ஒவ்வொன்றின் பெரும் பகுதி வெற்றிடமாக இருக்கவேண்டும்.

(2) சில ஆல்ஃபா துகள்கள் அவற்றின் பாதையிலிருந்து விலக்கம் அடைகின்றன. எனவே, அணுவின் மையத்தில் நேர் மின்னேற்றமுள்ள ஆல்ஃபா துகள்களுடன் முரணும் இயல்புடைய நேர் மின்னேற்றமுடைய ஒரு கூறு இருக்க வேண்டும்.

ருதர்ஃபோர்டு தாம் ஊகித்த இந்த மையப்பகுதியை அணுவின் உட்கரு (nucleus) என்று வழங்கினர். அணுவின் பொருண்மை பெரிதும் இப் பகுதியில் மையம் கொண்டுள்ளது. இதன் விட்டம் அணுவின் விட்டத்தைவிட 100,000 மடங்கு சிறியது. அதாவது இதன் விட்டம் 10^{-13} செ.மீ.-க்குக் குறைவானது.

(3) சில துகள்கள் விலக்கமுற்று அவற்றின் தடத்தின் வழியாகவே மீள்கின்றன. அதாவது 180 டிகிரி அளவிற்கு விலக்கம் அடைகின்றன. எனவே, உட்கரு என்பது கெட்டியான (rigid) ஒரு பகுதியாகும்.



படம் 1-7

ஆல்ஃபா துகள்கள் அணுக்களால் சிதறலும், அணுக்களை ஊடுருவலும்

ருதர்ஃபோர்டு ஆல்ஃபா துகள்கள் சிதறல்பற்றிய ஆய்வில் கிடைத்த முடிவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு அணுவின் அமைப்புப்பற்றிய ஒரு மாதிரியை உருவாக்கப் பின்வரும் புனைவுகளைப் பரிந்துரைத்தார்:

(1) பொருள்கள் அணுக்களால் ஆனவை; அணுக்கள் பொருண்மையும், பருமனும் உடையன.

(2) அணு என்பது அதன் மையத்திலுள்ள உட்கரு, அதனைச் சுற்றிச் சுழலும் எலெக்ட்ரான்களால் ஆனது.

(3) அணுவின் மையத்திலுள்ள உட்கரு நேர் மின்னேற்றம் உடையது. இந்த மின்னேற்றத்தின் அளவு தனிமத்திற்குத் தனிமம் வேறுபடுகிறது.

(4) ஓர் அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும், உட்கருவின் நேர் மின்னேற்றத்தின் அலகுகளின் எண்ணிக்கையும் ஒன்றுக்கொன்று சமம்.

(5) அணுவின் பொருண்மை பெரிதும் உட்கருவில் மையம் கொண்டுள்ளது.

(6) உட்கருவின் பருமன் அணுவின் பருமனைவிட ஏறத்தாழ 10^2 மடங்கு சிறியது. அணுவின் விட்டம் 10^{-8} செ.மீ. என்ற அளவில் உள்ளது. ஆனால், உட்கருவின் விட்டம் 10^{-13} செ.மீ. என்ற அளவில் உள்ளது.

(7) எலெக்ட்ரான்கள் உட்கருவைச்சுற்றி நெருக்கத்தில் அமைந்த ஒழுக்குகளில் (orbits) சுழல்கின்றன. இதனால் அணுக்களுக்கு நிலைத்தன்மை உள்ளது. ஓர் எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கருவிற்கும் இடையேயான கவர்ச்சி, எலெக்ட்ரான்மீது செயல்படும் மையவிலக்கு விசைக்குச் (centrifugal force) சமமாக இருப்பதால் எலெக்ட்ரான்கள் அவற்றின் ஒழுக்குகளில் நிலையாகச் சுழன்று சுற்றுகின்றன.

1–13. நியூட்ரான்கள்

ரூதர்ஃபோர்டின் கருத்துகளுக்குப் பல மறுப்புகள் எழுந்தன. அவற்றில் ஒன்று, நேர் மின்னேற்றமுடைய துகள்கள் முரணுமல் எவ்வாறு நெருக்கத்தில் அமைந்து உட்கருவாக இருக்கமுடியும் என்பதாகும். இதனை விளக்க ரூதர்ஃபோர்டு 1920ஆம் ஆண்டு அணுவில் புரோட்டானின் பொருண்மைக்குச் சமமான பொருண்மையுடைய, ஆனால் மின்சுமையற்ற ஒருவகைத் துகள்கள் அணுவில் இருக்கவேண்டுமென்று கருதினர். இத்தகைய துகளுக்கு நியூட்ரான் (Neutron) என்று பெயரிட்டார். இத் துகள்கள் மின்புலத்திலும், காந்தப்புலத்திலும் விலக்கம் அடைவதில்லை; வாயுக்களை அயனியாக்குவதில்லை. எனவே, இத் துகள்கள் உண்மையில் நிலவு

கின்றன என்பதற்கு நேரடி ஆய்வுச்சான்றுகள் பல்லாண்டு கிட்டவில்லை.

1932ஆம் ஆண்டு சாட்விக் (Chadwick) என்பவர் கதிரியக்கப் பொருள்களால் உமிழப்படும் ஆல்ஃபா துகள்களால் பெரிலியம், போரான் போன்ற சில குறிப்பிட்ட இலேசான தனிமங்களைத் தாக்கும்போது நியூட்ரான்கள் வெளியாவதைக் கண்டார்.

நியூட்ரானின் பொருண்மை 1·00871 அ.பொ.அ. (அணுப் பொருண்மை அலகு) ஆகும். இது புரோட்டானின் பொருண்மையை (1·0072 அ.பொ.அ.) விடச் சற்று அதிகம். நியூட்ரானின் பொருண்மை எலெக்ட்ரானின் பொருண்மையைவிட 1839 மடங்கு பெரியது.

2. குவான்டம் கொள்கையின் தொடக்கங்கள்

2–1. முன்னுரை

பழங்கொள்கை (Classical Theory) பலவகைகளில் இன்றைய அறிவியலில் பயன்படினும் அணு நிறமாலைகள் (atomic spectra), அணு அமைப்பு, தனிம அட்டவணையின் அமைப்பு, வேதிப் பிணைப்பு (chemical bonding), மூலக்கூறுகளின் அமைப்புகள், மூலக் கூறுகளின் பண்புகள் ஆகியவற்றை விளக்கப் போதியதாக இல்லை. ஆனால், மேக்ஸ் பிளாங்க் (Max Planck) என்பவரால் கூறப்பட்ட புனைவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு உருவாக்கிய குவான்டம் கொள்கை (Quantum Theory) இக் குறைபாட்டினைக் களைகிறது; அணு அமைப்பு, வேதிப் பிணைப்பு ஆகியனபற்றிய தெளிவான எண்ணத்தை விரிவாகத் தருகிறது.

குவான்டம் கொள்கை ஆற்றல் தொடர்ச்சியாக உறிஞ்சப் படுவதோ, உமிழப்படுவதோ, இடம்பெயர்வதோ இல்லை. மாறாக, ஆற்றல் குவான்டங்களாக (energy quantum) உறிஞ்சப்படுகிறது, உமிழப்படுகிறது அல்லது இடம் பெயர்கிறது என்ற புதிய கருத்தை அறிவியலுக்கு அறிமுகப்படுத்துகிறது.

குவான்டம் கொள்கை 1900ஆம் ஆண்டு மாக்ஸ் பிளாங்க் என்னும் ஜெர்மானிய நாட்டு அறிவியல் அறிஞரால் சூடான பொருள்களால் கதிர்வீச்சாக வெளியிடப்படும் ஆற்றல்பற்றிய ஆய்வுகளில் கிடைத்த முடிவுகளை விளக்குமுகத்தான் வெளியிடப் பட்டது. இதனை ஐன்ஸ்டீன் என்பவர் ஒளிமின் விளைவினை (photo electric effect) விளக்கவும், போர் (Bohr) என்பவர் அணு நிறமாலையின் தோற்றத்தை விளக்கவும் பயன்படுத்தினார்கள். இதனால் இக் கொள்கையின் வாய்மை புலனாயிற்று.

2–2. கரும்பொருள் கதிர்வீச்சு

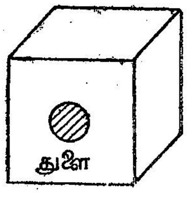
சூடான பொருள்கள் ஆற்றலைக் கதிர்வீச்சாக (radiation) வெளியிடுகின்றன. இப்படி வெளியிடப்படும் கதிர்வீச்சு ஆற்றல்

(radiant energy) கதிர்களின் அலைநீளத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது. கதிர்வீச்சினை ஒரு ஃப்ளுரைட் பட்டகத்தின் (fluorite prism) ஊடாகச் செலுத்திப் பகுத்தால், ஆற்றல் அலைநீளத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுதலை அறியலாம்.

1. கரும்பொருள் பண்பு: ஒரு பொருளால் உறிஞ்சப்படும் கதிர்வீச்சின் அலைநீளமும், அளவும் அப் பொருளால் உமிழப்படும் (emitted) கதிர்வீச்சின் அலைநீளம், அளவு ஆகியவற்றிற்குச் சமமாக இருப்பின் அப் பொருள் அதன் சூழலுடன் (environment) சமநிலையில் இருப்பதாகச் சொல்லப்படும். இப்படிச் சமநிலையில் இருப்பின் அப் பொருள் கரும்பொருள் தன்மை (black body behaviour) உடையது என்று கருதப்படும்.

2. ஆய்வுக் கரும்பொருள்: வெப்பத் தடுப்புப் பொருளாலான கனசதுரப் பெட்டிக்குள் (படம் 2–1) அமைந்த ஒரு குழி (cavity) ஆய்வகத்தில் கரும்பொருளாகப் (black body) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதனைச் சூடாக்கின் கனசதுரப் பெட்டியின் ஒரு சுவரில் உள்ள ஒரு சிறிய துளைவழியாக வெப்பக் கதிர்வீச்சு வெளியேறுகிறது.

3. ஆய்வின் முடிவுகள்: ஆய்வகத்தில் மேற்கண்ட கரும்பொருளைச் சூடாக்கி, குளிர அனுமதிப்பின் அதிலிருந்து ஆற்றல் கதிர்வீச்சாக வெளியாகிறது. இதனைப் பகுத்து, கிடைக்கும் முடிவுகளை வரைபடத்தில் குறித்து இணைப்பின் வரைபடம் 2–2-ல் காணும் வரைகோடுகள் கிடைக்கின்றன. இக் கோடுகள் கரும்பொருள் கதிர்வீச்சு (black body radiation), கரும்பொருள் எதனால் ஆக்கப்பட்டுள்ளதோ அதன் வேதி இயைபைப் (chemical composition) பொறுத்ததன்று என்பதையும், கரும்பொருளின் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது என்பதையும் தெளிவுபடுத்துகின்றன.

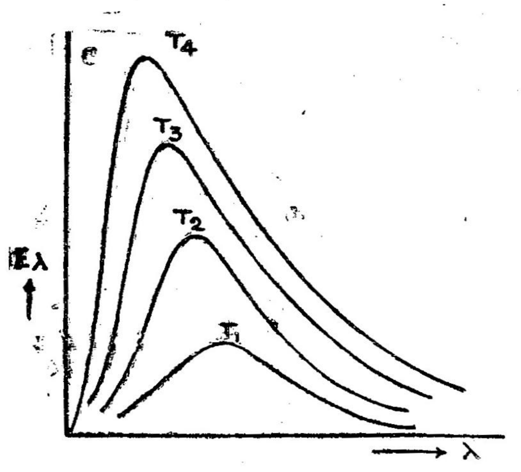


படம் 2-1
ஆய்வுக் கரும்பொருள்

ஆய்வின் முடிவுகளிலிருந்து உருவான இந்த வரைபடத்தில் இருந்து பின்வரும் முடிவுகள் முகிழ்கின்றன :

1. கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் (E_λ) கதிர்வீச்சின் அலைநீளத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது. இது ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளத்தில்

மீப்பெரும் அளவு (maximum value) உடையதாக உள்ளது. இந்த அலைநீளம் λ மீ. (λ max) எனப்படுகிறது.



படம் 2-2

அலைநீளமும் ஆற்றலும்

3. இந்த λ மீ. கரும்பொருளின் சார்பிலா வெப்பநிலைக்கு (absolute temperature) எதிர்விகிதத்தில் அமைகிறது. அதாவது

$$\lambda_{\text{மீ.}} \propto \frac{1}{T}$$

அல்லது

$$\lambda_{\text{மீ.}} = \frac{\text{மாறிலி}}{T}$$

எனவே

$$\lambda_{\text{மீ.}}\ T = \text{மாறிலி}$$

இந்த மாறிலியின் மதிப்பு 0·287 செ.மீ. °K என்று தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளது. எனவே,

$$\lambda_{\text{மீ.}}\ T = 0{\cdot}287 \text{ செ.மீ. °K}$$

4. கதிர்வீச்சின் ஆற்றல்: ஒரு பொருள் கரும்பொருள் தன்மை உடையதாக இருக்கும்போது அப் பொருளும் அதிலிருந்து உமிழப்படும் கதிர்வீச்சும் ஒன்றுடன் ஒன்று சமநிலையில் உள்ளன. எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வுஎண் (frequency) ν, உடைய கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் dE, ν, $\nu+\delta\nu$ ஆகிய இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட

அதிர்வு எண்களை உடைய கரும்பொருளில் உள்ள அலையியற்றிகளின் (oscillators) எண்ணிக்கையை, அலையியற்றிகளின் சராசரி ஆற்றல் $\bar{\epsilon}$ஆல் பெருக்கக் கிடைக்கும் பெருக்கற்பலனுக்குச் சமமாக இருக்கவேண்டும். v, $v+\delta v$ இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட அதிர்வு எண்கள் உடைய அலையியற்றிகளின் எண்ணிக்கை dn என்றால்,

$$dE = dn \times \bar{\epsilon}$$

மீள்தன்மை (elasticity) பற்றிய ஒரு பொதுத் தேற்றத்தின் (theorem) படி ஓர் அலகு பருமனில் உள்ள அலையியற்றிகளின் எண்ணிக்கை (n)

$$n = \frac{8\pi v^3}{3c^3}$$

$$= \frac{8\pi}{3\lambda^3} \qquad \left(\because \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}\right)$$

இவற்றில் v, $v + \delta v$ ஆகிய இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட அதிர்வு எண்கள் உடைய அலையியற்றிகளின் எண்ணிக்கை dn ஆகும். இது மேற்கண்ட சமன்பாட்டினை வகையீடிட்டால் (differentiate) கிடைக்கிறது.

$$dn = \frac{8\pi v^2 dv}{c^3}$$

$$= -\frac{8\pi d\lambda}{\lambda^4}$$

எனவே dn அலையியற்றிகளுடன் சமநிலையில் உள்ள கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் dE பின்வருவதாகும்.

$$dE = dn \times \bar{\epsilon}$$

$$= \frac{8\pi v^2 dv\bar{\epsilon}}{c^3}$$

$$= -\frac{8\pi d\lambda\bar{\epsilon}}{\lambda^4}$$

5. ஆற்றல் அடர்த்தி: அதிர்வு எண் v, $v + dv$ ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான வேறுபாடு δv அளவிற்கு ஆற்றலின் அளவு $\frac{8\pi\, v^2\, dv\bar{\epsilon}}{c^3}$ ஆகும். எனவே, ஓர் அலகு அதிர்வு எண்ணிற்கு ஆற்றல்

$$E_v = \frac{dE}{dv}$$

$$= \frac{8\pi\nu^2 d\nu \bar{\epsilon}}{c^3} \times \frac{1}{d\nu}$$

$$= \frac{8\pi\nu^2 \bar{\epsilon}}{c^3} \qquad (2-1)$$

இதுபோல் ஓர் அலகு அலைநீளத்திற்கான ஆற்றல் (E_λ)

$$E_\lambda = -\frac{dE}{d\lambda}$$

$$= \frac{8\pi d\lambda \bar{\epsilon}}{\lambda^4} \times \frac{1}{d\lambda}$$

$$= \frac{8\pi \bar{\epsilon}}{\lambda^4} \qquad (2-2)$$

6. **பழங்கொள்கையின் விளக்கம்:** பழங்கொள்கையின் விதிகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு கரும்பொருள் கதிர்வீச்சுப் பற்றிய ஆய்வின் முடிவுகளை விளக்கும் முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. அவற்றில் குறிப்பிடத்தக்கவை பின்வருவனவாகும் :

(அ) ராலே-ஜீன்ஸ் கொள்கை: பழங்கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டது ஆற்றலின் சமப்பங்கீட்டுத் தத்துவம் (equipartition of energy). இதன்படி அலைவியற்றி ஒன்றின் சராசரி ஆற்றல் $\bar{\epsilon}$ பின்வரும் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படுவதாகும்.

$$\bar{\epsilon} = KT$$

இதில் T என்பது அலைவியற்றியின் வெப்பநிலை; K என்பது போல்ட்ஸ்மென் மாறிலி (Boltzmann constant). இது வாயு மாறிலி (gas constant) Rஐ அவோகேட்ரோ எண் Nஆல் வகுக்கக் கிடைக்கும் ஈவு ஆகும்.

அதாவது

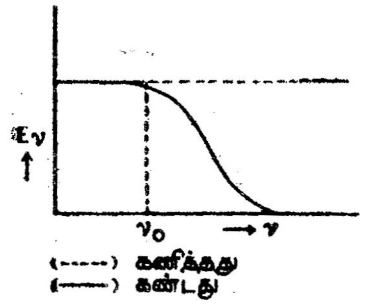
$$K = \frac{R}{N}$$

ராலே (Rayleigh), ஜீன்ஸ் (Jeans) என்னும் இருவர் அலைவியற்றியின் சராசரி ஆற்றல் $\bar{\epsilon} = KT$ என்ற மதிப்பினைச் சமன்பாடுகள் 2–1, 2–2 ஆகியவற்றில் பிரதியிட்டு முறையே பின்வரும் சமன்பாடுகளை வருவித்தனர்.

$$E_\nu = \frac{8\pi\nu^2 KT}{c^3} \qquad (2-3)$$

$$E_\lambda = \frac{8\pi KT}{\lambda^4} \qquad (2-4)$$

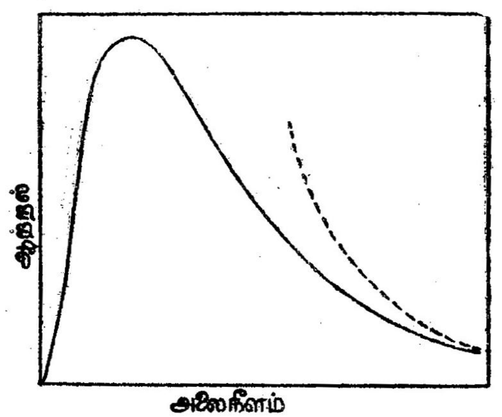
சமன்பாடு 2–3-ன் படி அதிர்வு எண் (ν) அதிகரிக்க அதிகரிக்க ஆற்றல் அடர்த்தியின் அளவு (E_ν) தொடர்ந்து அதிகரிக்க வேண்டும். ஆனால், உண்மையில் இவ்வாறு அதிகரிப்பதில்லை. மாறாக, ஆற்றல் அடர்த்தி (E_ν) ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வு எண் (ν_0) வரை சமன்பாடு 2–3-லிருந்து கணக்கிடப்படும் ஆற்றல் அடர்த்தியை ஒத்துள்ளது. அதற்குமேல் ஆற்றல் அடர்த்தி, அதிர்வு எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க விரைந்து குறைந்து சுன்னமாகிறது. இதனைப் படம் 2–3 குறிக்கிறது.



படம் 2-3

கண்ட, கணக்கிடப்பட்ட E_ν மதிப்புகள்

சமன்பாடு 2–4-ன்படி அலைநீளம் (λ) குறையக் குறைய ஆற்றல் அடர்த்தி (E_λ) தொடர்ந்து அதிகரிக்க வேண்டும். ஆனால், உண்மையில் இப்படி ஆற்றல் அடர்த்தி (E_λ) அலைநீளம் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவிற்கு (λ மீ.) குறையும்வரைதான் அதிகரிக்கிறது.



படம் 2-4

கண்ட, கணக்கிடப்பட்ட E_λ மதிப்புகள்

அந்த அளவிற்குமேல் குறைந்தால் ஆற்றல் அடர்த்தியும் குறைகிறது. இதனைப் படம் 2–4 சித்திரிக்கிறது.

எனவே, ராலே, ஜீன்ஸ் ஆகிய இருவராலும் பரிந்துரைக்கப் பட்ட சமன்பாடுகள் குறைந்த அதிர்வு எண்கள் (அதிக அலை நீளங்கள்), அதிக வெப்பநிலை ஆகிய படிநிலைகளில் கிடைக்கும் அளவீடுகளை மட்டுமே விளக்குகின்றன. ஆனால், அதிக அதிர்வு எண்கள் (குறைந்த அலைநீளங்கள்), குறைந்த வெப்பநிலை ஆகிய படிநிலைகளில் பெறப்படும் ஆய்வின் முடிவுகளை வெற்றிகரமாக விளக்குவதில்லை.

(ஆ) வீயன் கொள்கை: வீயன் (Wein) முழுதும் வெப்ப இயக்கவியல் கருத்துகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு பின்வரும் சமன்பாட்டினை வருவித்தார்.

$$E\lambda = \frac{a}{\lambda^5} e^{-\beta/\lambda T} \qquad (2\text{–}5)$$

இதில் a, β என்பன மாறிலிகள். இவற்றின் மதிப்புகள் அலை நீளம், வெப்பநிலை ஆகியவற்றைப் பொறுத்தன அல்ல. இந்தச் சமன்பாட்டினை (சமன்பாடு 2–5) அலைநீளம் λ ஐப் பொறுத்து வகையீடிட்டால் பின்வரும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{a}{\lambda^6}\left(\frac{\beta}{T\lambda} - 5\right) e^{-\beta/\lambda T}$$

மாறிலி β-ன் மதிப்பு $1 \cdot 433$ செ.மீ. °K என்று தீர்மானிக்கப் பட்டுள்ளது. அலை நீளம் (λ) λ மீ. அளவிற்குச் சமமாக இருக்கும் போது λ மீ.$T = 0 \cdot 287$. எனவே,

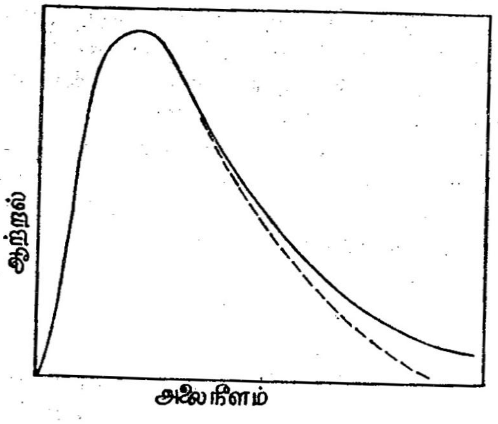
$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \frac{a}{\lambda^6}\left(\frac{\beta}{\lambda\, \text{மீ}.T} - 5\right) e^{-\beta/\lambda \text{மீ}.T}$$

$$= \frac{a}{\lambda^6}\left(\frac{1 \cdot 433}{0 \cdot 287} - 5\right) e^{-\beta/0 \cdot 287}$$

$$= 0$$

இது அலைநீளம் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவினதாக (λ மீ.) இருக்கும் போது E_λ மதிப்பு மீப்பெரும் அளவினதாக (maximum) இருக் கிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. எனவே, ராலே - ஜீன்ஸ் சமன் பாட்டினைப் போலல்லாமல் இது அலைநீளத்தைப் பொறுத்து வேறு படும். ஆற்றல் அடர்த்தி ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளத்தில் மீப் பெரும் மதிப்புள்ளதாக இருப்பதைக் குறிக்கிறது. எனினும், இச் சமன்பாடு அதிக வெப்பநிலைகளிலும் மிகுந்த அலைநீளங்களிலும்

ஆற்றல் அடர்த்தி (E_λ) அலைநீளத்தைப் பொறுத்து வேறுபடு வதைக் குறிப்பதில்லை. இதனைப் படம் 2–5 குறிக்கிறது.



படம் 2-5

வீயன் சமன்பாட்டின் குறைபாடு

7. பிளாங்க் கொள்கை

பழங்கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு வருவிக்கப் பட்ட சமன்பாடுகளில் எதுவும் முழுமையாக ஆற்றல் அடர்த்தி வேறுபடுதலைக் குறிக்கவில்லை. இதனைச் சற்று முன் கண்டோம். எனவே, ஒரு புதிய கொள்கையை உருவாக்க வேண்டிய தேவை ஏற்பட்டது.

மேக்ஸ் பிளாங்க் (Max Planck) ஆற்றல் தொடர்ச்சியாக உமிழப்படுகிறது என்ற பழங்கொள்கையின் நம்பிக்கையைப் புறக் கணித்தார். மாறாக, ஆற்றல் தொடர்ச்சியின்றிச் சிறுசிறு அளவு களாக உமிழப்படுகின்றன என்று கொண்டார். இந்த அடிப்படை யில் கரும்பொருள் கதிர்வீச்சின் நடக்கைபற்றிய நிறைவுதரும் ஒரு கொள்கையை உருவாக்கினர்.

(i) புனைவுகள்: குவான்டம் கொள்கை பின்வரும் புனைவுகளை (postulates) அடிப்படையாகக் கொண்டது;

(அ) ஓர் அலைவியற்றியின் (oscillator) ஆற்றல் தொடர்ந்து மாறுவதில்லை; ஒரு திட்ட அளவில்தான் மாறுகிறது. இதனால் ϵ_0, ϵ_1, ϵ_2.........ஆற்றலுடைய ஒவ்வொரு முடி

வான எண்ணிக்கையுள்ள ஆற்றல் மட்டங்கள் (energy levels) இருக்கவேண்டும்.

(ஆ) ஆற்றல்கள் ஒவ்வொன்றும் குறைவான ஆற்றல் அளவினை ஒரு முழு எண்ணால் பெருக்கக் கிடைப்பன ஆகும். அதாவது,

$$\epsilon_0 = 0$$
$$\epsilon_1 = \epsilon_1$$
$$\epsilon_2 = 2\epsilon_1$$
$$\epsilon_3 = 3\epsilon_1$$
$$\epsilon_4 = 4\epsilon_1$$

....

....

$$\epsilon_x = x\epsilon_1$$

(இ) குறைவான ஆற்றல் அளவும் (ϵ_1) அலைவியற்றியின் அதிர்வு எண்ணும் (ν) நேர்விகிதத்தில் அமைகின்றன.

அதாவது,

$$\epsilon_1 \propto \nu$$

அல்லது

$$\epsilon_1 = h\nu$$

இதில் h என்பது விகித மாறிலி. இது பிளாங்க் மாறிலி (Planck's constant) எனப்படும். இந்த அளவுள்ள ஆற்றல் குவான்டம் (quantum) எனப்படும்.

(ii) அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை: பழங்கொள்கையில் ஒன்றுகிய பங்கீட்டு விதியின்படி (Distribution Law) ϵ_0 அளவு ஆற்றலுடைய அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை n_0 என்றால் அதைவிட ϵ அளவு அதிக ஆற்றலுடைய அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை $n_0 e^{-\epsilon/KT}$ ஆகும். இதிலிருந்து கரும்பொருளில் உள்ள வெவ்வேறு ஆற்றல்களுடைய அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கைகளைக் கணக்கிடலாம். இப்படி

ϵ_1 ஆற்றலுள்ள அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை

$$n_1 = n_0 e^{-\epsilon_1/KT}$$

ϵ_2 ஆற்றலுள்ள அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை

$$n_2 = n_0 e^{-\epsilon_2/KT}$$

ϵ_3 ஆற்றலுள்ள அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை

$$n_3 = n_0 e^{-\epsilon_3/KT}$$

....

....

ϵ_x ஆற்றலுள்ள அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை

$$n_x = n_0 e^{-\epsilon_x/KT}$$

எனவே, கரும்பொருளில் உள்ள, வெவ்வேறு ஆற்றல்களைக் கொண்ட அலைவியற்றிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots$$

$$= n_0 + n_0 e^{-\epsilon_1/KT} + n_0 e^{-\epsilon_2/KT} + n_0 e^{-\epsilon_3/KT} + \ldots\ldots$$

$$= n_0 + n_0 e^{-\epsilon_1/KT} + n_0 e^{-2\epsilon_1/KT} + n_0 e^{-3\epsilon_1/KT} + \ldots\ldots$$

$$= n_0 + n_0 e^{-hv/KT} + n_0 e^{-2hv/KT} + n_0 e^{-3hv/KT} + \ldots\ldots$$

$$= n_0 \left(1 + e^{-hv/KT} + e^{-2hv/KT} + e^{-3hv/KT} + \ldots\ldots\right)$$

$$= n_0 \sum_{x=0}^{a} e^{-xhv/KT}$$

(iii) அலைவியற்றிகளின் மொத்த ஆற்றல்: கரும்பொருளில் உள்ள மொத்த அலைவியற்றிகளின் (n) மொத்த ஆற்றலைப் (E) பின் வருமாறு கணக்கிடலாம்.

$$E = \epsilon_0 n_0 + \epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + \ldots\ldots$$

$$= \epsilon_0 n_0 + \epsilon_1 n_0 e^{-\epsilon_1/KT} + \epsilon_2 n_0 e^{-\epsilon_2/KT} + \ldots\ldots$$

$$= \epsilon_0 n_0 + hvn_0 e^{-hv/KT} + 2hvn_0 e^{-2hv/KT} + \ldots\ldots$$

$$= n_0 hv \sum_{x=0}^{a} xe^{-xhv/KT}$$

(iv) அலைவியற்றியின் சராசரி ஆற்றல் : கரும்பொருளில் உள்ள அலைவியற்றிகளின் சராசரி ஆற்றலை அலைவியற்றிகளின் மொத்த எண்ணிக்கை, மொத்த ஆற்றல் ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடலாம்.

$$\text{சராசரி ஆற்றல் } (\bar{\epsilon}) = \frac{\text{மொத்த ஆற்றல் } (E)}{\text{மொத்த எண்ணிக்கை } (n)}$$

$$\therefore \bar{\epsilon} = \frac{n_0 \, hv \sum_{x=0}^{a} x \, e^{-xhv/KT}}{n_0 \sum_{x=0}^{a} e^{-xhv/KT}}$$

$$= \frac{hv}{e^{hv/KT} - 1}$$

(v) பிளாங்க் வெப்பநிலைக் கதிர்வீச்சு விதி : மேலே கணக்கிடப்பட்ட அலைவியற்றியின் சராசரி ஆற்றலை ($\bar{\epsilon}$) சமன்பாடுகள் 2–1, 2–2 ஆகியவற்றில் பிரதியிட்டால் முறையே பின்வரும் சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன:

$$E_v = \frac{8\pi v^2}{c^3} \cdot \frac{hv}{e^{hv/KT} - 1} \qquad (2\text{–}6)$$

$$E_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \cdot \frac{hv}{e^{hv/KT} - 1}$$

$$= \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/\lambda kt} - 1} \qquad (2\text{–}7)$$

இது பிளாங்க் வெப்பநிலைக் கதிர்வீச்சு விதி (Planck's temperature radiation law) எனப்படுகிறது.

(vi) பிளாங்க் விதியின் வாய்மை : பிளாங்க் வெப்பநிலைக் கதிர்வீச்சு விதி ஆற்றல் அடர்த்தி (E_λ) அலைநீளத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுதலை அனைத்து அலைநீளங்களிலும், அனைத்து வெப்பநிலைகளிலும் வெற்றிகரமாக விளக்குகிறது. இதனைப் பின்வருமாறு அறியலாம் :

(அ) மிகுந்த அலைநீளங்களிலும் (குறைந்த அதிர்வு எண்கள்), அதிக வெப்பநிலைகளிலும் KT-ன் மதிப்பு மிகுதியாகும்.

இதனால்

$$\frac{h\nu}{KT} \ll 1$$

$$\therefore \quad e^{h\nu/KT} \simeq 1 + \frac{h\nu}{KT}$$

எனவே, சமன்பாடு 2–6 பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$E_\nu = \frac{8\pi\nu^2 KT}{c^3} \qquad (2\text{–}8)$$

இதுபோல்

$$\frac{hc}{\lambda KT} \ll 1$$

$$\therefore \quad e^{hc/\lambda KT} \simeq 1 + \frac{hc}{\lambda KT}$$

எனவே, சமன்பாடு 2–7 பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$E_\lambda = \frac{8\pi KT}{\lambda^4} \qquad (2\text{–}9)$$

சமன்பாடுகள் 2–8, 2–9 ஆகியன முறையே ராலே - ஜீன்ஸ் சமன்பாடுகளை (2–3, 2–4) ஒத்துள்ளன. எனவே, பிளாங்க் சமன்பாடுகள் மிகுந்த அலைநீளங்கள் (குறைவான அதிர்வு எண்கள்), அதிக வெப்பநிலைகள் ஆகிய படிநிலைகளில் கரும்பொருள் கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் அடர்த்தி அலைநீளத்தைப் (அல்லது அதிர்வு எண்ணை) பொறுத்து வேறுபடுதலை வெற்றிகரமாக விளக்குகிறது.

(ஆ) குறைந்த அலைநீளங்களிலும் குறைந்த வெப்பநிலைகளிலும்

$$\lambda KT \ll hc$$

$$\therefore \quad e^{hc/\lambda KT} \gg 1$$

எனவே, சமன்பாடு 2–7 பின்வருவதாகக் குறைகிறது.

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda KT}$$

இதில் $hc/K = \beta = 1{\cdot}433$ செ.மீ. °K எனின்,

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-\beta/\lambda T}$$

இதில் $8\pi hc = \alpha$ என்றால்

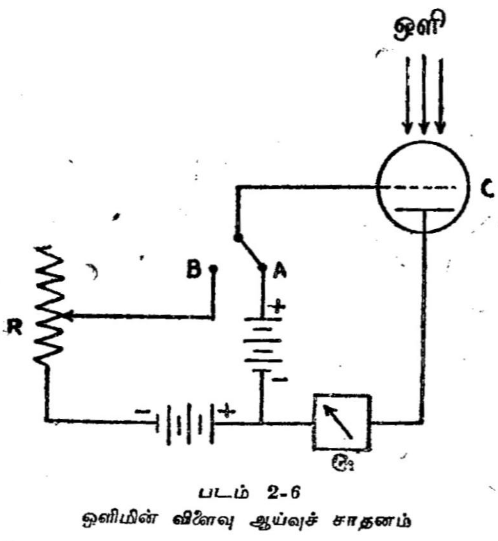
$$E_\lambda = \frac{\alpha}{\lambda^5} e^{-\beta/\lambda T}$$

இவ்வாறு பிளாங்க் சமன்பாடு குறைவான அலைநீளங்கள், குறைந்த வெப்பநிலைகள் ஆகியவற்றில் வீயன் சமன்பாடாகக் குறைகிறது. ஆற்றல் அடர்த்தி அலைநீளத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுதலையும், ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளத்தில் மீப்பெரும் மதிப்பு உடையதாக இருப்பதையும் விளக்குகிறது.

2–3. ஒளிமின் விளைவு

வெற்றிடத்தில் உள்ள ஒரு தூய உலோகப் பரப்பின்மீது போதிய அதிர்வு எண் (ν) உடைய ஒளிபடுமாயின் உலோகப் பரப்பிலிருந்து எலெக்ட்ரான்கள் உமிழப்படுகின்றன. இதனால் உலோகம் நேர்மின்னேற்றம் அடைகிறது. இது ஒளிமின் விளைவு (Photoelectric effect) எனப்படுகிறது. பார்வைக்குப் புலனாகும் ஒளி, கார உலோகங்களின் பரப்பிலிருந்து மட்டுமே இவ்வாறு எலெக்ட்ரான்களை விடுவிக்கிறது. ஆனால், மற்ற உலோகங்களைப் பொறுத்தவரை புற ஊதாக் கதிர்கள் (ultra violet radiation) மட்டுமே எலெக்ட்ரான்களை விடுவிக்கின்றன.

மில்லிக்கனும் (Millikan) மற்றும் பலரும் ஒளிமின் விளைவு பற்றிய பல ஆய்வுகளை நிகழ்த்தியுள்ளனர். இந்த ஆய்வுகளில் வேறுபட்ட பல உலோகப் பரப்புகள் வெவ்வேறு அலைநீளமுள்ள ஒளிக்கற்றைகளால் தாக்கப்பட்டு, அவற்றிலிருந்து எலெக்ட்ரான்கள் உமிழப்படும் நிகழ்ச்சி ஆயப்பட்டது. இதற்கெனப் பயன்படுத்தப்பட்ட கருவியின் அமைப்பு 2–6-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 2-6
ஒளிமின் விளைவு ஆய்வுச் சாதனம்

உலோகப் பரப்பிலிருந்து உமிழப்படும் எலெக்ட்ரான்கள் நேர் மின்னேற்றமுடைய நேர்மின்வாயில் சேகரிக்கப்படுகின்றன. இதனால் ஏற்படும் ஒளி மின்னோட்டம் (photoelectric current) அம்மீட்டர் A-யினால் அளக்கப்படுகிறது.

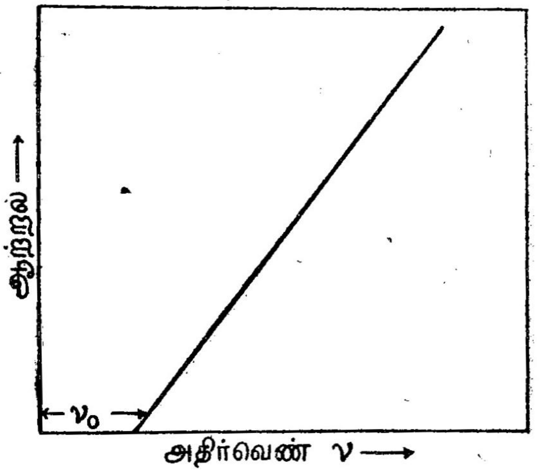
(i) ஆய்வின் முடிவுகள்: பொருண்மை m, மின்னேற்றம் e, திசைவேகம் v உடைய உமிழப்பட்ட எலெக்ட்ரான்களின் இயக்க ஆற்றலை, இவ்வாறு எலெக்ட்ரான்கள் உமிழப்படுவதைத் தடுப்பதற்குப் போதிய மின்னழுத்தத்தை (V) வெளியிலிருந்து செலுத்தி அளக்கலாம். இப்போது

$$\tfrac{1}{2} mv^2 = eV \qquad (2\text{-}10)$$

$$\therefore \quad v^2 = \frac{2eV}{m}$$

$$v = \left(\frac{2eV}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

எலெக்ட்ரான்கள் உமிழப்படும் நிகழ்ச்சியைத் தடுத்து நிறுத்துவதற்குத் தேவையான மின்னழுத்தம் (voltage), உலோகத்தின் பரப்பில் படும் ஒளியின் அதிர்வு எண் (ν) அதிகரிக்க அதிகரிக்க அதிகரிக்கிறது. இதனைப் படம் 2-7 சித்திரிக்கிறது. இது கேஷியம்



படம் 2-7

பயன்தொடக்க அதிர்வெண்

(casium) என்ற கார உலோகத்தைப் பயன்படுத்திச் செய்யப்பட்ட ஆய்வின் முடிவுகளை வரைபடத்தில் குறித்துப் பெறப்பட்டதாகும்.

ஆய்வில் கிடைத்த குறிப்புகளிலிருந்து பின்வரும் முடிவுகள் முகிழ்ந்துள்ளன:

1. உலோகப் பரப்பின்மீது படும் ஒளியின் அதிர்வெண் ஒரு குறிப்பிட்ட, மீச்சிறு (minimum) மதிப்பிற்குக் குறைவாக இருப்பின் எலெக்ட்ரான்கள் உமிழப்படுவதில்லை. இந்த அதிர்வெண் பயன்தொடக்க அதிர்வெண் (threshold frequency) எனப்படுகிறது. இது ஒவ்வோர் உலோகத்திற்கும் ஒரு மதிப்பு உடையது. சேஷியத்தின் பயன் தொடக்க அதிர்வெண் $4 \cdot 5 \times 10^{4}$ செகண்ட்$^{-1}$ ஆகும். இதனைப் படம் 2–7-ல் காணலாம்.

2. உலோகத்தின் பரப்பிலிருந்து ஒரு செகண்ட் (second) நேரத்தில் உமிழப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஒளிமின்னோட்டத்தின் வலிவினைக் குறிக்கிறது. ஒளிமின்னோட்டத்தின் வலிவும், ஒளியின் செறிவும் (intensity) ஒன்றுக்கொன்று நேர்விகிதத்தில் அமைகின்றன.

3. உமிழப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் திசைவேகத்தின் இருமடி அதிர்வெண்ணைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது; ஆனால், உலோகத்தின் பரப்பில் படும் ஒளியின் செறிவைப் பொறுத்து வேறுபடுவதில்லை.

(ii) பழங்கொள்கையின் தோல்வி: மின்காந்தக் கதிர்வீச்சுப் பற்றிய பழங்கொள்கைப்படி உமிழப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் திசைவேகம் ஒளியின் செறிவைப் பொறுத்து அமைய வேண்டுமேயன்றி அதிர்வெண்ணைப் பொறுத்து அமையக் கூடாது. இது உண்மையில் ஆய்வில் கண்ட முடிவிற்கு முரணாக உள்ளது. மேலும், பழங்கொள்கை ஆய்வில் கண்ட பயன்தொடக்க அதிர்வெண் பற்றிக் குறிப்பிடுவதில்லை.

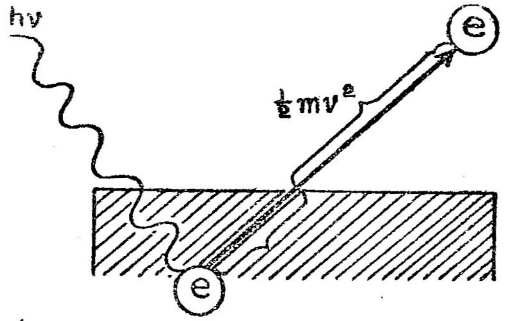
(iii) ஐன்ஸ்டீனின் கொள்கை: பழங்கொள்கை ஒளிமின் விளைவினை விளக்க இயலாது போனதால், ஒரு புதிய கொள்கையின் அடிப்படையில் இதற்கும் தீர்வு காணவேண்டிய நிலை தோன்றியது. ஐன்ஸ்டீன், மாக்ஸ் பிளாங்க் உருவாக்கிய குவான்டம் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு பின்வரும் முடிவினை வெளியிட்டார்.

'ஆற்றல் குவான்டங்களாகத் தொடர்ச்சியின்றி உமிழப்படுகிறது, உறிஞ்சப்படுகிறது. மேலும், தொடர்ச்சியின்றிக் குவான்டங்களாகவே வெளியின் (space) ஊடாகப் பரவுகிறது.'

ஐன்ஸ்டீன் ஒளி ஆற்றலின் சிறு தொகுப்பை, அதாவது குவான்டத்தை ஃபோட்டான் (photon) என்று வழங்கினார். பிளாங்க் கொள்கைப்படி ஒரு ஃபோட்டானின் ஆற்றல்

$$E = h\nu$$

ஐன்ஸ்டீன் தாம் வெளியிட்ட கருத்தினை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஒளிமின் விளைவு ஆய்வுகளில் கிடைத்த முடிவுகளைப் பின் வருமாறு விளக்கினார் :



படம் 2-8
ஒளிமின் விளைவு

1. அதிர்வெண் ν உடைய ஒரு ஃபோட்டான் உலோகத்தின் பரப்பில் பட்டதும் அதன் ஆற்றல் பரப்பிலிருக்கும் ஓர் எலெக்ட்ரானுக்கு வழங்கப்படுகிறது. இந்த எலெக்ட்ரான் உலோகத்தின் பரப்பிலிருந்து விடுபடக் குறைந்தது ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஆற்றல் *(w)* தேவை. எனவே, ஃபோட்டானால் வழங்கப்பட்ட ஆற்றலின் ஒரு பகுதி எலெக்ட்ரானை உலோகப் பரப்பிலிருந்து விடுவிக்கிறது. எஞ்சிய ஆற்றல் எலெக்ட்ரானின் இயக்க ஆற்றலாகிறது (படம் 2–8). எனவே,

$$\begin{aligned} \epsilon &= h\nu \\ &= W + \text{இயக்க ஆற்றல்} \\ &= W + \tfrac{1}{2} mv^2 \\ &= h\nu_0 + \tfrac{1}{2} mv^2 \qquad (2\text{–}11) \end{aligned}$$

இதில்

ν_0 என்பது பயன்தொடக்க அதிர்வெண்

W என்பது உலோகத்தின் செயல் சார்பலன் (work function)

2. ஒரு ஃபோட்டான் உலோகத்தின் பரப்பிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை விடுவிக்கிறது. எனவே, உலோகப் பரப்பிலிருந்து ஒரு செகண்ட் நேரத்தில் உமிழப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஒரு நொடியில் பரப்பில் படும் ஃபோட்டான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம்; அதாவது ஒளியின் செறிவைப் பொறுத்தது.

3. நாம் அறிந்தபடி

$$E = h\nu$$
$$= h\nu_0 + \frac{mv^2}{2}$$
$$\therefore \frac{mv^2}{2} = E - h\nu_0$$
$$= h\nu - h\nu_0$$
$$v^2 = \frac{2h\nu}{m} - \frac{2h\nu_0}{m}$$

இது எலெக்ட்ரான்களின் திசைவேகத்தின் இருமடி v^2, அதிர்வெண்ணுக்கு நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. மேலும், ஒரு ஃபோட்டான் ஓர் எலெக்ட்ரானுக்குத்தான் ஆற்றலை வழங்குகிறது. எனவே, எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம் பரப்பில் ஒரு நொடியில் படும் ஃபோட்டான்களின் எண்ணிக்கையை, அதாவது ஒளியின் செறிவைப் பொறுத்து அமைவதில்லை.

சமன்பாடு 2–10-ன்படி $\frac{mv^2}{2} = eV$

சமன்பாடு 2–11-ன்படி $h\nu = h\nu_0 + \frac{mv^2}{2}$

எனவே, $eV = h\nu - h\nu_0$

அல்லது $V = \frac{h\nu}{e} - \frac{h\nu_0}{e}$

எனவே, $\frac{dV}{d\nu} = \frac{h}{e}$

$= 4 \cdot 0 \times 10^{-15}$ வோல்ட். செகண்ட்

அதாவது $h = 4 \cdot 0 \times 10^{-15}$ eV செகண்ட்

$= 6 \cdot 57 \times 10^{-27}$ எர்க். செகண்ட்

இதில் $4 \cdot 0 \times 10^{-15}$ என்பது $\frac{dV}{d\nu}$-ன் மதிப்பு வரைபடத்தில் உள்ள வரைகோட்டின் சாய்விலிருந்து தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

இது மாறுதுள்ளது. இந்த முறைப்படி மில்லிக்கன், பிளாங்க் மாறிலியின் மதிப்பைக் கணக்கிட்டார்.

இவ்வாறு ஒளியின் விளைவுபற்றிய ஐன்ஸ்டீனின் விளக்கம் குவான்டம் கொள்கையின் வாய்மையை நிலைநாட்டிற்று.

2-4. திண்மங்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்கள்

(அ) டுயூலாங் பெட்டிட் விதி: ஒரு கிராம்-அணுத் (gram-atom) திண்மத்தில் மொத்தம் N எண்ணிக்கையுள்ள (அவோகேட்ரா எண்) அணுக்கள் உள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றும் அவற்றின் சம நிலை இடங்களில் இருந்தபடியே மூன்று பரிமாணங்களிலும் அலைகளை உருவாக்குகின்றன. எனவே, சராசரி ஆற்றல் $\bar{\epsilon}$ உடைய அலையியற்றிகளின் எண்ணிக்கை மொத்தத்தில் $3N$ எனலாம். எனவே, ஒரு கிராம் அணுவில் உள்ள அலையியற்றிகளின் மொத்த ஆற்றல்

$$E = 3N\bar{\epsilon}$$

பழங்கொள்கைப்படி அலையியற்றியின் சராசரி ஆற்றல் KT அல்லவா? எனவே,

$$E = 3NKT$$
$$= 3RT \qquad (\because \quad R = NK)$$

ஒரு கிராம் அணுவின் வெப்ப ஏற்புத் திறன் (heat capacity of one gram atom), அதாவது அணுவெப்பம் (atomic heat)

$$cV = \frac{dE}{dT}$$
$$= 3R$$
$$\simeq 6 \text{ கலோரி டிகிரி}^{-1}$$

இதனால் டுயூலாங், பெட்டிட் என்பவர்கள் பின்வரும் அனுபவச் சமன்பாட்டினை (empirical equation) உருவாக்கி வெளியிட்டனர்.

$$\text{அணுவெப்பம்} = \text{அணு எடை} \times \text{வெப்ப எண்}$$
$$\simeq 6 \text{ கலோரி. டிகிரி}^{-1}$$

டுயூலாங்-பெட்டிட் தொடர்பு பல திண்மங்களைப் பொறுத்த வரை சரியான தொடர்பாக உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, பின் வரும் அட்டவணையைக் காண்க:

அட்டவணை 2-1

அணுவெப்பங்கள்

தனிமம்	அணு எடை	வெப்ப எண்	அணுவெப்பம்
லித்தியம்	7	0·92	6·4
கால்சியம்	40	0·15	6·0
இரும்பு	56	0·11	6·2
ஆர்சனிக்	75	0·083	6·2
அயோடின்	127	0·052	6·5
யுரேனியம்	338	0·027	6·4

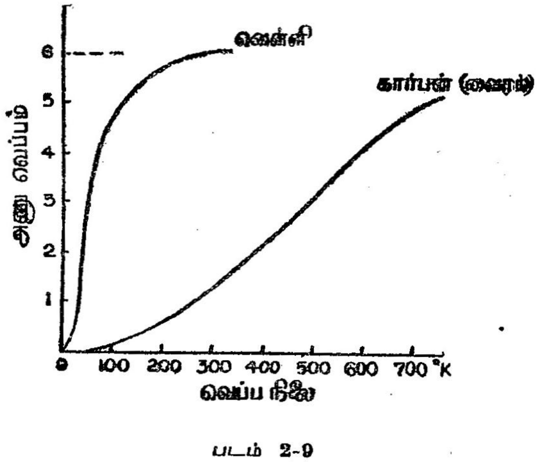
(ஆ) டூலாங்-பெட்டிட் விதியிலிருந்து விளக்கங்கள்: ஒற்றை அணுக்களாலான சில அலோகத் திண்மங்களின் அணுவெப்பங்கள் சாதாரண வெப்பநிலைகளிலும்கூட 6 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மதிப்பை விடக் குறைவாக உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, பின்வரும் தனிமங்களின் அணுவெப்பங்களைக் குறிப்பிடலாம்.

தனிமம்	அணுவெப்பம்
பெரிலியம்	3·5
போரான்	2·5
கார்பன் (வைரம்)	1·35

டூலாங்-பெட்டிட் விதி குறிப்பிடுவதுபோன்று ஒரு தனிமத்தின் அணுவெப்பம் மாறாதிருப்பதில்லை. மாறாக, தனிமத்தின் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது. சான்றாக, கார்பனின் அணுவெப்பத்தைக் கருதலாம். இது வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வேறுபடுதலைப் பின்வரும் பட்டியல் குறிக்கிறது:

வெப்பநிலை	அணுவெப்பம்
— 50°C	0·76
10°C	1·10
200°C	3·30
600°C	5·30
800°C	5·4

ஒற்றை அணுக்களாலான அனைத்துத் தனிமத் திண்மங்களின் அணுவெப்பங்கள் வெப்பநிலை குறையக் குறையக் குறைகின்றன. மேலும், வெப்பநிலை சார்பிலாச் சுன்னத்தை (absolute zero) அணுக அணுக அவற்றின் அணுவெப்பங்களின் மதிப்புகளும் சுன்னமாகக் குறைகின்றன. இதனைப் படம் 2–9 சித்திரிக்கிறது. இதில் வெள்ளி, கார்பன் (வைரம்) ஆகிய இரண்டின் அணுவெப்பங்கள் வெப்ப நிலைகளுக்கு எதிராகக் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. இந்தப் படத்தி



படம் 2-9

லிருந்து வெப்பநிலை சார்பிலாச் சுன்னமாகக் குறையும்போது அணுவெப்பங்களின் மதிப்புகளும் சார்பிலாச் சுன்னமாகக் குறைகின்றன என்பது தெளிவாகிறது.

(இ) முதுபழங்கொள்கையின் தோல்வி : முதுபழங்கொள்கை அணுவெப்பங்களின் மதிப்பு 6 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மாறுதிருப்பதை விளக்குகிறது. இதனை இந்தப் பகுதியின் தொடக்கத்தில் கண்டோம். ஆனால், இக் கொள்கை சில தனிமங்களின் அணுவெப்பங்கள் வெப்பநிலையைப் பொறுத்து வேறுபடுதலையும் சார்பிலாச் சுன்ன வெப்பநிலையில் அணுவெப்பங்களின் மதிப்புச் சுன்னமாக இருப்பதையும் விளக்குவதில்லை.

(ஈ) ஐன்ஸ்டீன் கொள்கை : ஐன்ஸ்டீன் பின்வரும் கற்பிதங்களை (assumptions) அடிப்படையாகக்கொண்டு அணுவெப்பங்கள் பற்றிய, ஆய்வுகளின் மேற்கண்ட முடிவுகளை விளக்க, ஒற்றை அணுக்களாலான படிகத் திண்மங்களின் C_v மதிப்பிற்கான ஒரு சமன்பாட்டினை வருவித்தார்.

கற்பிதங்கள்

(i) படிகங்களில் உள்ள அணுக்களைச் சமநிலையில் இருந்தபடியே தனியிசை இயக்கத்தை (simple harmonic motion) உண்டாக்கும் அதிர்விகள் (vibrators) என்று கருதலாம். அனைத்து அணுக்களும் அவற்றிற்கு உரித்தான, ஒரே அதிர்வுஎண்ணுடன் (ν) அதிர்கின்றன. இதனால் ஏற்படும் அதிர்வுகள் ஒருதள அதிர்வுகள் (mono chromatic vibrations) எனப்படுகின்றன. அதிர்வுகளின் அதிர்வெண்கள் திண்மங்களுக்கு உரித்தான மதிப்பு (characteristic value) உடையன.

(ii) இந்த அதிர்விகள் அல்லது அலைவியற்றிகள் (oscillators) வெப்ப ஆற்றலைத் தொடர்ந்து உறிஞ்சுவதில்லை. மாறாக, தொடர்ச்சியாக இல்லாமல் உறிஞ்சுகின்றன.

(உ) ஐன்ஸ்டீனின் சமன்பாடு : திண்மங்களில் உள்ள அணுக்கள் அலைவியற்றிகளாகச் செயல்படுகின்றன. ஓர் அமைப்பிலுள்ள அலைவியற்றிகளின் சராசரி ஆற்றல் ($\bar{\epsilon}$) என்பது பின்வரும் சமன்பாட்டினால் குறிக்கப்படுகிறது. இதனைப் பகுதி 1–27, (iv)-ல் கண்டோம்.

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

இதனைப் பயன்படுத்தி ஐன்ஸ்டீன் அணுவெப்பங்களுக்கான சமன்பாட்டினைப் பின்வருமாறு வருவித்தார் :

ஒரு கிராம் - அணுத் திண்மத்தில் மொத்தம் N மூலக்கூறுகள் உள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றும் அவற்றின் சமநிலையில் இருந்தபடியே மூன்று பரிமாணங்களிலும் அதிர்வுகளை உண்டாக்கு

கின்றன. எனவே, முன்பு கண்டதுபோல் மொத்த அலைவியற்றிகளின் எண்ணிக்கை $3N$ ஆகும். இவற்றின் சராசரி ஆற்றல் $\bar{\epsilon}$ ஆகும். எனவே மொத்த ஆற்றல்

$$E = 3N\bar{\epsilon}$$

$$= 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

ஆகையால்,

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

$$= \frac{3NK\, e^{h\nu/KT}}{\left(e^{h\nu/KT} - 1\right)^2} \left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2$$

$$= 3R \left(\frac{h\nu}{KT} \operatorname{cosech} \frac{h\nu}{2KT}\right)^2$$

இந்தச் சமன்பாடு முதுபழங்கொள்கையிலிருந்து வருவிக்கப்பட்ட சமன்பாடு, அதாவது $C_v = 3R$ என்பதிலிருந்து வேறுபட்டது. இது வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது. இதில் $3R$ அடைப்புக் குறிக்குள் உள்ள கணியத்தால் (quantity) பெருக்கப்படுகிறது. இந்தக் கணியமும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தது.

இந்தச் சமன்பாடு நாம் முன்பு கண்ட ஆய்வின் முடிவுகளை வெற்றிகரமாக விளக்குகிறது. இதனை இப்போது காணலாம்.

1. உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில் அனைத்துத் திண்மங்களின் வெப்ப ஏற்புத் திறன்களும் முதுபழங்கொள்கை குறிப்பிடும் 6 கலோரி டிகிரி$^{-1}$ மதிப்பினை எய்துகின்றன. இதனை ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாடும் குறிக்கிறது.

உயர்ந்த வெப்பநிலைகளில்

$$\frac{h\nu}{KT} \ll 1$$

$$\therefore\ e^{h\nu/KT} \simeq 1 + \frac{h\nu}{KT} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{KT}\right)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{h\nu}{KT}\right)^3$$

$$\simeq 1 + \frac{h\nu}{KT}$$

எனவே மொத்த ஆற்றல்

$$E = 3N \frac{hv}{e^{hv/KT} - 1}$$

$$= \frac{3N\,hv}{1 + \frac{hv}{KT} - 1}$$

$$= 3NKT$$

$$= 3RT$$

எனவே அணுவெப்பம்

$$C_v = \frac{dE}{dT}$$

$$= 3R$$

$$\simeq 6 \text{ கலோரி டிகிரி}^{-1}$$

2. வெப்பநிலை குறைந்து சார்பிலாச் சுன்னத்தை எய்தின் ஐன்ஸ்டீன் சமன்பாட்டில் அடைப்புக் குறிக்குள் உள்ள கணியமும் குறைந்து சுன்னமாகிறது. இதனால்

$$C_v = 3R \times 0$$

$$= 0$$

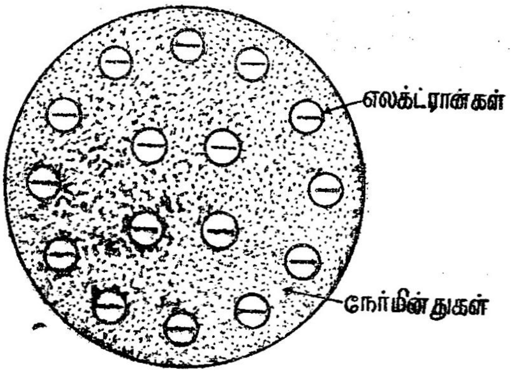
இவ்வாறு குவான்டம் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு வருவிக்கப்பட்ட ஐன்ஸ்டீனின் சமன்பாடு அணுவெப்பங்கள்பற்றிய ஆய்வின் முடிவுகளை அனைத்து வெப்பநிலைகளிலும் விளக்குகிறது. இது குவான்டம் கொள்கையின் வாய்மைக்கு மற்றொரு சான்றாக நிலவுகிறது.

3. போர் அணு

3–1. அறிமுகம்

குவான்டம் கொள்கை தோன்றுவதற்குமுன் நிலவிய முது பழங்கொள்கையை அடிப்படையாகக்கொண்டு அணுக்களின் அமைப்புகள்பற்றிய பல கொள்கைகள் பிறந்தன. இவற்றில் குறிப்பிடத்தக்கன தாம்சன் (Thomson) என்பவரால் உருவாக்கப் பட்ட அமைப்பும், ரூதர்ஃபோர்டு (Rutherford) என்பவரால் உருவாக்கப்பட்ட அமைப்பும் ஆகும். இவற்றில் முன்னது ஒரு வரலாற்றுக் குறிப்பே தவிர உண்மைக்குச் சிறிதும் பொருத்த மில்லாதது. இரண்டாவது, இன்று ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்டு, ஆய்வுச் சான்றுகளால் உறுதி செய்யப்பட்டுள்ள அணுமாதிரி யின் (atomic model) தோற்றத்திற்கு அடிப்படையான மாதிரி யாகும்.

3–2. தாம்சனின் அணுமாதிரி



படம் 3-1
தாம்சனின் அணுமாதிரி

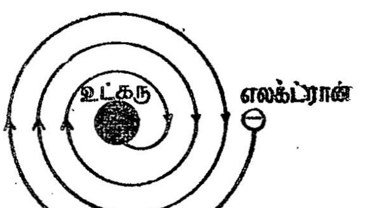
தாம்சன் (J. J. Thomson) என்னும் அறிவியல் வித்தகர் முதன் முதலில் அணுவின் அமைப்புப்பற்றிய ஓர் எளிய சித்திரிப்பைத்

தந்தார். இது படம் 3–1-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதில் ஓர் அணுவின் நேர்மின்சுமை 10^{-8} செ.மீ. விட்டம் உள்ள ஒரு கோளம் (sphere) முழுவதும் சீராகப் பரவியிருப்பதாகவும், அதில் எதிர்மின்சுமையுடைய எலெக்ட்ரான்கள் சிதறி இருப்பதாகவும் சித்திரித்தார். இது உண்மையில் ஒரு சீரற்ற சித்திரிப்பாகும்.

3–3. ரூதர்ஃபோர்டு அணு மாதிரியின் குறைபாடு

சர் ரூதர்ஃபோர்டு (Sir Rutherford) என்பவர் தமது ஆய்வுகளின் முடிவுகளை அடிப்படையாகக்கொண்டு அணுமாதிரியை உருவாக்கினார் என்பதை முதல் அத்தியாயத்தில் கண்டோம். இந்த அமைப்பு நேர்மின்சுமையுடைய, சிறிய, கனமான அணுவின் மையத்தில் அமைந்த உட்கருவால் (nucleus) ஆனது. இந்த உட்கருவைச் சுற்றி எலெக்ட்ரான்கள் சுழன்றுகொண்டிருக்கின்றன. இந்த எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை உட்கருவில் உள்ள நேர்மின்சுமையுடைய புரோட்டான்களின் எண்ணிக்கைக்குச் சமம். எலெக்ட்ரான்களும், புரோட்டான்களும் மின்நிலையியல் கவர்ச்சியால் (electrostatic attraction) கட்டுண்டிருக்கின்றன. மேலும், அணுவின் பெரும்பகுதி வெற்றிடத்தால் ஆனது. அணுவின் பொருண்மையில் பெரும்பகுதி உட்கருவில் மையம் கொண்டுள்ளது.

ரூதர்ஃபோர்டின் இந்த அணுமாதிரி பரிதிக் குடும்ப அமைப்பை (solar system) ஒத்துள்ளது. பரிதியைச்சுற்றிக் கோள்கள் (planets) சுழல்வதுபோல் உட்கருவைச் சுற்றி எலெக்ட்ரான்கள் சுழல்கின்றன. ரூதர்ஃபோர்டின் இந்த அணுமாதிரி ஓரளவு நிறைவான அணுமாதிரியாகத் தோற்றமளிப்பினும் இதன் குறைபாடுகள் குறிப்பிடத்தக்கனவாக உள்ளன.



படம் 3-2
ஆற்றலை இழந்து எலெக்ட்ரான்கள் சுருள் பாதையில் இயங்கி உட்கருவில் வீழ்தல்

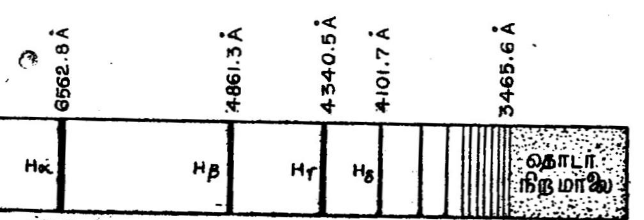
மின் இயக்கவியல் (electro dynamics) தத்துவங்களின்படி வட்டப்பாதையில் சுற்றிச் சுழலும் ஒரு மின்சுமை (எலெக்ட்ரான்) தொடர்ந்து மின்காந்த அலைகளை (electro-magnetic waves) உமிழும். எனவே, எதிர்மின்சுமையுடைய எலெக்ட்ரான் ஒன்று உட்கருவைச் சுற்றி, வட்டப் பாதையில் சுழலும்போது தொடர்ந்து மின்காந்த அலைகளை உமிழவேண்டும். இதனால் அந்த எலெக்ட்ரான் தனது ஆற்றலைச் சிறிது சிறிதாக இழந்து, உட்கருவை

நோக்கிச் சிறிது சிறிதாக நகர்ந்து, இறுதியில் ஏறத்தாழ 10^{-10} செகண்ட் நேரத்திற்குள் உட்கருவில் விழவேண்டும் (படம் 3–2). இது உண்மைக்குப் புறம்பாக உள்ளது. உண்மையில் அணுக்கள் நிலையாக உள்ளன. அவற்றில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களைக் கிளர்ச்சியுறச் செய்தால் (excitation) அன்றி அணுக்கள் மின்காந்த அலைகளை உமிழ்வதில்லை. எனவே, ரூதர்ஃபோர்டின் அணுமாதிரி முற்றிலும் நிறைவான, குறையற்ற அணு மாதிரி அன்று.

3–4. அணு நிறமாலை

(அ) **கதிர்வீச்சின் வகைகள் :** கரும்பொருள் கதிர்வீச்சில் ஒரு விரிந்த வீச்சுக்குள் (wide-range) உள்ள அனைத்து அதிர்வு எண்களும் (frequencies) அல்லது அலைநீளங்களும் (wave lengths) உள்ள அலைகள் இருப்பதைக் கண்டோம். இத்தகைய, அனைத்து அதிர்வெண்கள் அல்லது அலைநீளங்களையும் கொண்ட ஒளி அல்லது கதிர்வீச்சுத் **தொடர்கதிர்வீச்சு** (continuous radiation) எனப்படுகிறது. மாறாக, ஒரே அளவுள்ள அதிர்வெண் அல்லது அலைநீளத்தைக் கொண்ட ஒளி அல்லது கதிர்வீச்சு **ஒற்றைநிறக் கதிர்வீச்சு** (monochromatic radiation) எனப்படுகிறது.

(ஆ) **உறிஞ்சல் நிறமாலை :** ஆவிநிலையிலுள்ள அணுக்களாலான ஒரு தனிம அமைப்பு (atomic vapour system) வழியாகத் தொடர்கதிர்வீச்சினைச் செலுத்தி, வெளிவரும் கதிர்களை ஒரு நிறமாலை வரைவியினுள் (spectrograph) பாய்ச்சி, பகுத்துக் காண்கின் தொடர்கதிர்வீச்சில் இருந்த சில அதிர்வு எண் உடைய



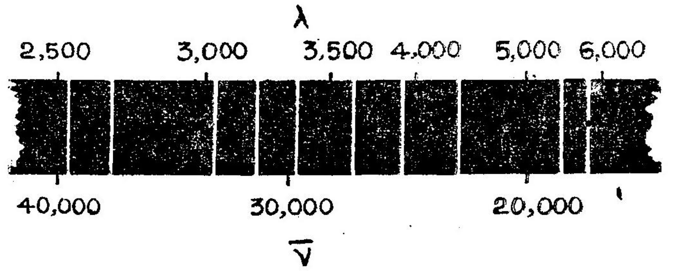
படம் 3-3

ஹைட்ரஜன் அணுவின் உறிஞ்சல் நிறமாலையின் ஒரு பகுதி

அலைகள் அணுக்களால் உறிஞ்சப்பட்டிருப்பதும், அணு அமைப்பிலிருந்து வெளிவரும் கதிர்களில் அவை இல்லாதிருப்பதும் புலனாகிறது. வெளிவரும் கதிர்களை ஒரு புகைப்படத் தகட்டில் பதியச் செய்து, துலக்கி, படிவம் (positive) எடுத்துக் காணின் அதில் உறிஞ்

சப்பட்ட அதிர்வெண்களுக்குத் தொடர்பான இடங்கள் கரும் வரிக ளாகக் (black lines) காணப்படுகின்றன. இந்த வரிகள் அமைந் திருக்கும் இடங்கள், இவ் வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளி கள் ஆகியவை அலைகளை உறிஞ்சும் அணுக்களுக்கே உரித்தானவை ஆகும். எனவே, வரிகள் அமைந்திருக்கும் இடங்களும், இந்த வரி களுக்கு இடையேயான இடைவெளிகளும் தனிமத்திற்குத் தனிமம் வேறுபடுகின்றன. இவ் வரிகள் தொடர்கதிர்வீச்சின் சில பகுதி களை அணுக்கள் உறிஞ்சியதால் தோன்றியன அல்லவா? எனவே இவ் வரிகளாலான நிறமாலை உறிஞ்சல் நிறமாலை (absorption spectrum) எனப்படுகிறது.

(இ) உமிழ் நிறமாலை: அணுக்கள் ஒளி அல்லது கதிர்வீச்சின் சில பகுதிகளை உறிஞ்சின் அவற்றில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் கிளர்ச்சியுறுகின்றன. இதுபோல் தனிமங்கள் அல்லது சேர்மங்களை வெப்பப்படுத்தினும் அவற்றில் உள்ள அணுக்களில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான்கள் கிளர்ச்சியுறுகின்றன. இப்படிக் கிளர்ச்சியுற்ற எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட அணுக்கள் தாங்கள் உறிஞ்சிய கதிர் வீச்சு அல்லது வெப்ப ஆற்றலை அவற்றை வழங்கிய மூலங்கள் (sources) நீக்கப்பட்டால், மீண்டும் உமிழும் திறன் உடையன. இப்படிக் கிளர்ச்சியுற்ற அணுக்களால் உமிழப்படும் கதிர்வீச்சினை



படம் 3-4
பாதரச ஆவியின் உமிழ் நிறமாலையின் ஒரு பகுதி

ஒரு நிறமாலை வரைவியினுள் பாய்ச்சி, பகுத்து, ஒரு புகைப்படத் தகட்டில் பதியச் செய்து, துலக்கி, படிவம் எடுத்துக் காணின் கருமையான பிற்புலத்தில் பல வெண்மைநிற வரிகள் காணப்படு கின்றன (படம் 3-4). இவ் வரிகள் அணுக்களால் உமிழப்படும் கதிர்வீச்சுகளால் ஆனவை. எனவே, இவை உமிழ் நிறமாலை (emission spectrum) எனப்படுகின்றன. இவற்றிலும் வரிகள் அமைந் துள்ள இடங்கள், அவற்றிற்கு இடையேயான இடைவெளிகள்

ஆகியன கதிர்வீச்சினை உமிழும் அணுக்களுக்கே உரித்தானவை (characteristic) ஆகும். எனவே, இவை தனிமங்களைப் பொறுத்து வேறுபடுகின்றன.

(ஈ) உறிஞ்சல் நிறமாலையும் உமிழ் நிறமாலையும்: ஒரு குறிப்பிட்ட தனிமத்தின் உறிஞ்சல் நிறமாலையில் வெண்மையான பிற்புலத்தில் கருமையான வரிகள் காணப்படுகின்றன. உமிழ்நிறமாலையில் கருமையான பிற்புலத்தில் வெண்மைநிற வரிகள் காணப்படுகின்றன. இரண்டையும் ஒப்பிடின் அவற்றில் உள்ள வரிகளின் அமைப்பிடம், வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளிகள் ஆகியன முற்றிலும் ஒத்துள்ளன. ஆனால், பொதுவாக ஒரு தனிமத்தின் உறிஞ்சல் நிறமாலையில் உள்ள வரிகளின் எண்ணிக்கை அந்தத் தனிமத்தின் உமிழ்நிறமாலையில் உள்ள வரிகளின் எண்ணிக்கையைவிடக் குறைவாக இருக்கின்றது.

(உ) பொறி நிறமாலை: அணுக்களாலான ஒரு தனிமத்தின் ஆவி வழியாக மின் இறக்கம் (potential discharge) ஏற்படச் செய்தால் அணுக்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் கிளர்ச்சியுறுகின்றன. இவ்வாறு கிளர்ச்சியுற்ற எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட அணுக்கள் ஆற்றலைக் கதிர்வீச்சாக உமிழும் திறன் உடையன. இந்தக் கதிர்வீச்சைப் புகைப்படத் தகட்டில் பதியச் செய்து உமிழ் நிறமாலையைப் பெறலாம். மின் இறக்கத்தில் பயன்படுத்தப்படும் மின்னழுத்தத்தை (potential) அதிகமாக்கினால் புதிய நிறமாலைகள் தோன்றுகின்றன. இவை ஒன்று அல்லது இரண்டு அல்லது மூன்று எலெக்ட்ரான்களை அணுக்கள் இழப்பதால் தோன்றும் நிறமாலைகள் ஆகும். எனவே, இவை முறையே தனிமத்தின் முதல், இரண்டாம் அல்லது மூன்றும் பொறிநிறமாலை (spark spectra) எனப்படுகின்றன.

சோடியம் அணுக்களால் உமிழப்படும் சோடியத்தின் பொறி நிறமாலை, Mg^+ அயனிகளால் உமிழப்படும் மக்னீசியத்தின் முதல் பொறிநிறமாலை (first spark spectrum), Al^{++} அயனிகளால் உமிழப்படும் அலுமினியத்தின் இரண்டாம் பொறி நிறமாலை (second spark spectrum) ஆகியன ஒன்றையொன்று ஒத்துள்ளன. இந்த நிறமாலைகளை உமிழ்வன ஒவ்வொன்றும், அதாவது Na, Mg^+, Al^{++} ஆகியன ஒரே எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டுள்ளன. எனவே, அணு நிறமாலைகள் (atomic spectra) உட்கருவைச் சுற்றியிருக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை, அமைப்பு ஆகியவற்றைப் பொறுத்தன என்பது தெளிவாகிறது.

3-5. ஹைட்ரஜன் அணுநிறமாலை

அணு நிறமாலைகளில் மிகவும் எளிய அமைப்பு உடையது ஹைட்ரஜனின் அணு நிறமாலை ஆகும். படம் 3-3. ஹைட்ரஜனின் அணு நிறமாலையின் ஒருபகுதியைச் சித்திரிக்கிறது. இது மின்காந்தக் கதிர்வீச்சின் புலனாகும் பகுதியில் (visible region) காணப்படுகிறது. இதனை, பாமர் (Balmer) என்பவர் 1895ஆம் ஆண்டு கண்டறிந்தார். எனவே, இப் பகுதியிலுள்ள வரிகளின் தொகுப்பு பாமர் தொடர் (Balmer series) என்று குறிக்கப்படுகிறது. இத் தொடரில் உள்ள வரிகளின் அலைநீளங்கள் பின்வருவனவாகும்.

வரி	அலைநீளம்
H_α	6562·8 A°
H_β	4861·3 A°
H_γ	4340·5 A°
H_δ	4101·7 A°

பாமர் இத் தொடரில் உள்ள வரிகள் (H_α, H_β, H_γ, H_δ) அலை நீளங்களைப் பின்வரும் சமன்பாடு ஒன்றை உருவாக்கித் தொடர்பு படுத்தினர். இச் சமன்பாடு ஓர் அனுபவச் சமன்பாடு (empirical relation) ஆகும்.

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{v} = R\left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right] \text{செ.மீ.}^{-1}$$

இதில்,

R = ரைடுபர்க் மாறிலி (Rydberg constant)

= 109677·76 செ.மீ.$^{-1}$

$n = 3, 4, 5, 6, 7 \ldots\ldots\ldots \alpha$

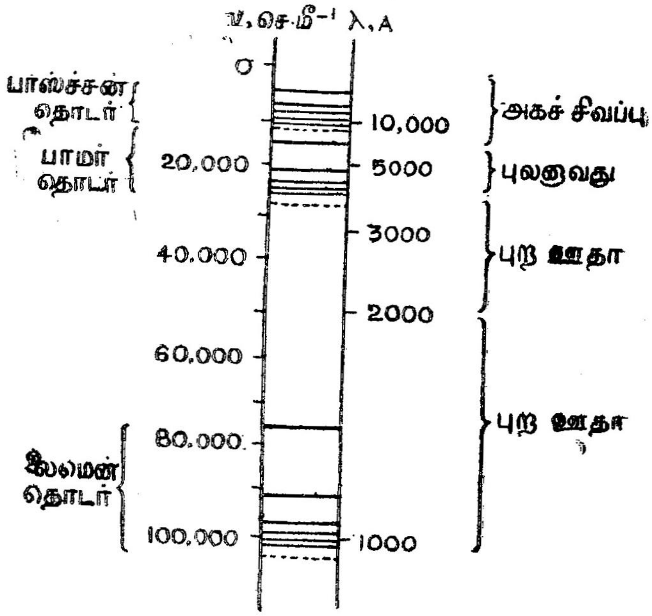
இந்தச் சமன்பாட்டில் இடம்பெற்றுள்ள 'n'-க்குப் பதிலாக முறையே 3, 4, 5, 6 ஆகிய எண்களைப் பிரதியிட்டால் முறையே H_α, H_β, H_γ, H_δ ஆகிய வரிகளின் அலைஎண்கள் (wave number), அதாவது $\bar{v}$ கிடைக்கின்றன.

நிறமாலை ஆய்வுகளின் முடிவுகளை இயம்பும்போது பொதுவாக அலைநீளத்திற்குப் பதிலாக அலை எண்ணினைப் பயன்படுத்துதல்

வழக்கமாகும். இந்த அலைஎண் என்பது ஓர் அலகு நீளத்தில் அமையக்கூடிய அலைகளின் எண்ணிக்கை ஆகும். அதாவது,

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

பின்னர் நிகழ்த்தப்பட்ட ஆய்வுகளின் முடிவாக மின்காந்தக் கதிர்வீச்சின் புறஊதாப் பகுதியிலும் (ultraviolet region) அகச் சிவப்புப் பகுதியிலும் (Infra red region) சில தொடர்கள் (series) இருப்பது தெரியவந்தது. இந்தத் தொடர்களில் சில படம் 3-5-ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. இத் தொடர்களில் உள்ள வரிகளின் அலை நீளங்களையும் பாமர் பரிந்துரைத்த அனுபவச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தித் தொடர்புபடுத்தலாம்.



படம் 3-5

1908ஆம் ஆண்டு ரிட்ஸ் (Ritz) என்பவர் நிறமாலையில் உள்ள வரிகள் ஒவ்வொன்றின் அலை எண்ணையும் இரண்டு உறுப்புகளின் (terms) சேர்மானத்தால் (combinations) இயம்பலாம் என்று குறிப்பிட்டார். இந்தச் சேர்மானத் தத்துவத்தின் அடிப்படையில் ரிட்ஸ் பின்வரும் தொடர்பினை அறிமுகப்படுத்தினர்.

$$1/\lambda = \bar{\nu} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} \text{ செ.மீ.}^{-1}$$

இதில் R/n_1^2 என்பது தொடருக்கான உறுப்பு (series term) ஆகும். இதில் n_1 என்பது மாறிலி. மேலும் R/n_2^2 என்பது நடப்பு உறுப்பு (current term) ஆகும். இதில் n_2 என்பது மாறக் கூடியது. ரிட்ஸ் சமன்பாட்டினைப் பின்வருமாறும் எழுதலாம் :

$$1/\lambda = \bar{\nu} = R\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right] \text{ செ.மீ.}^{-1} \qquad (3\text{-}1)$$

ரிட்ஸ் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தி அணுநிறமாலையில் காணப்படும் பல்வேறு தொடர்களில் உள்ள வரிகளின் அலை எண்களைத் தொடர்புபடுத்தலாம். வெவ்வேறு தொடருக்கு உரிய n_1, n_2 மதிப்புகளும் தொடர்கள் இடம்பெற்றுள்ள பகுதிகளும் அட்டவணை 3-1-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

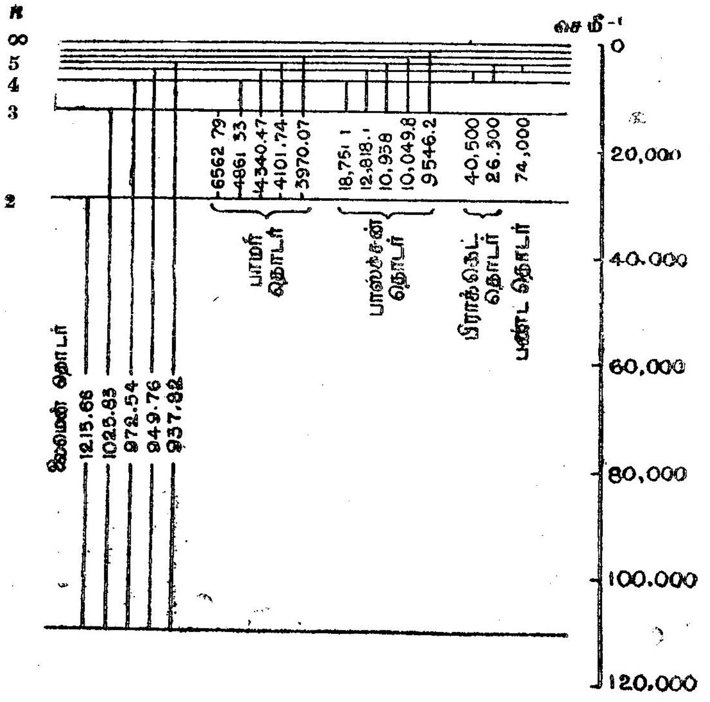
அட்டவணை 3–1

ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் உள்ள தொடர்கள்

தொடர்	n_1	n_2	பகுதி
லைமன் **(Lyman)**	1	2, 3, 4, 5......α	புற ஊதா
பாமர் **(Balmer)**	2	3, 4, 5, 6......α	புலனாகும்
பாஸ்ச்சன் **(Paschen)**	3	4, 5, 6, 7......α	அகச் சிவப்பு
பிராக்கட் **(Brackett)**	4	5, 6, 7, 8......α	அகச் சிவப்பு
ஃபண்ட் **(Pfund)**	5	6, 7, 8, 9......α	அகச் சிவப்பு

ரிட்ஸ் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தி, வெவ்வேறு n_1, n_2 மதிப்புகளைப் பிரதியிட்டுப் பெறப்பட்ட அலை எண்களும் அவற்றிற்

சூரிய வரிகள் அடங்கிய தொடர்களும் படம் 3–6-ல் சித்திரிக்கப் பட்டுள்ளன.



படம் 3-6

ஹைட்ரஜன் நிறமாலையில் உள்ள வரிகளின் அலை எண்கள்

3–6. ஹைட்ரஜன் நிறமாலைபற்றிய போர் கொள்கை

ரிட்ஸ் பரிந்துரைத்த பொதுச் சமன்பாடு ஹைட்ரஜனின் அணுநிறமாலையில் இடம்பெற்றுள்ள பல்வேறு தொடர்களில் இருக்கும் வரிகளின் அலை எண்களைத் தொடர்புபடுத்துவதைக் கண்டோம். மேலும், ருதர்ஃபோர்டு உருவாக்கிய அணுவின் மாதிரிக்கு மாறாக அணுக்கள் அனைத்தும் நிலைத்தன்மை உடையன வாக இருப்பதையும் கண்டோம். அணுநிறமாலையின் தோற்றம், அணுக்களின் நிலைத்தன்மை ஆகியவற்றை வெற்றிகரமாக விளக்கும் முயற்சியில் முதுபழங்கொள்கை தோல்வியுறுவதையும் கண்டோம். எனவே, புதிய கொள்கை ஒன்று தோன்றவேண்டிய நிலை முகிழ்கிறது.

போர் (Bohr) என்பவர் மூன்று புனைவுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு அணுக்களின் நிலைத்தன்மை, ரிட்ஸ் சமன்பாட்டின் முக்கியத்துவம், அணுநிறமாலையின் தோற்றம் ஆகியவற்றை விளக்கினார். அவரின் புனைவுகள் பின்வருவனவாகும் :

1. ஓர் அணுவில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் ஆரம் r உள்ள சில குறிப்பிட்ட ஒழுக்குகளில்தாம் (orbits) சுழலமுடியும். இந்த ஒழுக்குகளில் அதன் ஒழுக்குச் சுழல் உந்தம் (orbital angular momentum) என்பது $h/2\pi$ என்ற அளவின் மடங்கு (multiple) ஆகும். அதாவது,

$$P = mevr = n\frac{h}{2\pi}$$

$$= n\hbar \qquad (3\text{–}2)$$

இதில்,

me – எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை
v – எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம்
r – ஒழுக்கின் ஆரம்
n – முழுஎண்
h – பிளாங்க் மாறிலி
$\hbar = h/2\pi$

2. இத்தகைய நிலையான ஒழுக்கில் (stationary state) ஓர் எலெக்ட்ரான் சுழலும்போது அது கதிர்வீச்சினை உமிழ்வதில்லை.

3. அதிர்வெண் (frequency) ν உடைய ஒரு ஃபோட்டானை (photon) ஓர் அணு உறிஞ்சும்போது அணுவில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் E_1 உடைய ஒரு நிலையான ஒழுக்கிலிருந்து ஆற்றல் E_2 உடைய மற்றோர் ஒழுக்கிற்குத் தாவுகிறது. இதனால்,

$$h\nu = E_2 - E_1$$

இவ்வாறு தாவிய எலெக்ட்ரான் மீண்டும் பழைய, நிலையான ஒழுக்கிற்குத் தாவும்போது அதே அதிர்வெண் உடைய ஃபோட்டானை உமிழ்கிறது.

3–7. போர் அணு

ருதர்ஃபோர்டின் அணுமாதிரியை அடிப்படையாகக்கொண்டு போர் ஓர் அணுமாதிரியை உருவாக்கினார். அதன்படி ஹைட்ரஜன் அணு என்பது உட்கரு (அதாவது புரோட்டான்கள்), அதனைச் சுற்றிச் சுழலும் எலெக்ட்ரான் ஆகிய இரண்டால் ஆனது. இது ஒரு சிறிய பரிதிக் குடும்பத்தை ஒத்தது. பரிதிக்கும் ஒரு கோளுக்கும் (planet) இடையில் ஈர்ப்பு விசை (gravitational force) நிலவு

கிறது. அணுவில் உள்ள உட்கருவிற்கும் எலெக்ட்ரானுக்கும் இடையில் கூலம்பிக் விசை (Coulombic force) நிலவுகிறது. ஈர்ப்பு விசை பரிதிக்கும் கோளுக்கும் இடையேயான தூரத்தின் இருமடிக்கு நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது. அணுவில் நிலவும் கூலம்பிக் விசை உட்கருவிற்கும் எலெக்ட்ரானிற்கும் இடையேயான தூரத்தின் இருமடிக்கு நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது. பரிதிக் குடும்பத்தில் கோள்கள் ஒவ்வொன்றும் நீள்வளையப் பாதையில் (elliptical orbits) சுழல்கின்றன. போர் அணுவில் எலெக்ட்ரான்கள் ஒவ்வொன்றும் வட்ட ஒழுக்கில் (circular orbit) சுழல்கின்றன.

3–8. ஆற்றல் மட்டங்கள்

போர் தமது புனைவு ஒன்றில் அணுக்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் குறிப்பிட்ட சில ஒழுக்குகளில் அல்லது தடங்களில் சுழல் கின்றன என்று குறிப்பிட்டதைக் கண்டோம். இந்த ஒழுக்குகள் ஆற்றலைத் தீர்மானிக்கும் திறன் உடையன. எனவே, இவை ஆற்றல் மட்டங்கள் என்றும் குறிப்பிடப்படுகின்றன. அணுக் களில் நிலவும் இந்த ஒழுக்குகளின் ஆரங்களை நாம் பின்வருமாறு கணக்கிடலாம்.

நியூட்டனின் இரண்டாம் விதிப்படி,

$$F = m_e a \qquad (3\text{–}3)$$

இதில்,

F – உட்கருவிற்கும் எலெக்ட்ரானுக்கும் இடையே யான கூலம்பிக் விசை.

m_e – எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை

a – எலெக்ட்ரானின் முடுக்கம்

ஹைட்ரஜன் அணுவில் உட்கருவிற்கும் எலெக்ட்ரானிற்கும் இடையே நிலவும் கூலம்பிக் விசை பின்வரும் சமன்பாட்டினால் தரப்படுகிறது.

$$F = -\frac{(Ze)e}{r^2}\, u_r \qquad (3\text{–}4)$$

இதில்,

Z – உட்கருவின் மின்சுமை

u_r – உட்கருவிலிருந்து எலெக்ட்ரானுக்கான திசையில் ஓர் அலகு திசை அளவுரு (vector)

r – ஒழுக்கின் ஆரம்.

சமன்பாடு 3–3-ல் இடம்பெற்றுள்ள முடுக்கம் மையநாட்ட முடுக்கம் (centripetal acceleration) ஆகும்.

இதனைப் பின்வரும் சமன்பாடு தருகிறது.

$$a = -\frac{v^2}{r}\,ur \qquad (3\text{–}5)$$

இதில்,

a — முடுக்கம்
v — எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம்
r — ஒழுக்கின் ஆரம்
ur — உட்கருவிலிருந்து எலெக்ட்ரானுக்கான திசையில் அலகு திசை அளவுரு.

முடுக்கம் வெளிநோக்கியும் அமையவேண்டும். இல்லையேல் எலெக்ட்ரான் நிலையான ஒழுக்கில் சுழல முடியாது. சமன்பாடுகள் 3–4, 3–5 ஆகிய இரண்டையும் சமன்பாடு 3–3-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$-\frac{Ze^2}{r^2}\,ur = \frac{me\,v^2 r}{r}\,ur \qquad (3\text{–}6)$$

அளவுகளை மட்டும் ஒப்பிடின் பின்வரும், திசையிலாச் சமன்பாடு (scalar equation) கிடைக்கிறது.

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{me\,v^2}{r}$$

எனவே,

$$me\,v^2 r = Ze^2$$

$$\therefore\ v^2 = \frac{Ze^2}{me\,r} \qquad (3\text{–}7)$$

சமன்பாடு 3–2-ன்படி,

$$p = me\,vr = n\hbar$$

எனவே,

$$v = \frac{n\hbar}{mer}$$

$$\therefore\ v^2 = \frac{n^2\hbar^2}{m^2e^2r^2} \qquad (3\text{–}8)$$

சமன்பாடுகள் 3-7, 3-8 ஆகிய இரண்டையும் ஒப்பிடின் கிடைப்பது,

$$\frac{Ze^2}{me\,r} = \frac{n^2\hbar^2}{m^2e^2r^2}$$

அல்லது $Ze^2\,mer = n^2\hbar^2$

எனவே, $$r = \frac{n^2\hbar^2}{Ze^2\,me} \qquad (3\text{–}9)$$

இவ்வாறு புனைவு 1-ன் காரணமாக r-ன் மதிப்புச் சில ஒழுக்குகளுக்கு மட்டும் தொடர்புடையதாகக் கட்டுப்படுத்தப்படுகிறது.

அதாவது, $r = \frac{\hbar^2}{Ze^2\,me}, \ \frac{4\,\hbar^2}{Ze^2\,me}, \ \ldots\ldots\ldots\ldots$

முதலிய மதிப்புகள் மட்டுமே உடையதாகிறது.

3-9. அணுவின் மொத்த ஆற்றல்

ஓர் அணுவின் மொத்த ஆற்றல் (total energy) என்பது அந்த அணுவின் நிலையாற்றல் (Potential energy), இயக்க ஆற்றல் (Kinetic energy) ஆகிய இரண்டின் கூடுதல் ஆகும். அதாவது,

மொத்த ஆற்றல் (E) = இயக்க ஆற்றல் (T) + நிலையாற்றல் (V)

இயக்க ஆற்றல் (T)

$$T = \tfrac{1}{2}\, me\, v^2 \qquad (3\text{–}10)$$

சமன்பாடு 3-7-ன்படி,

$$v^2 = \frac{Ze^2}{me\,r}$$

இதனைச் சமன்பாடு 3-10-ல் பிரதியிட்டால்,

$$T = \tfrac{1}{2}\, me\, \frac{Ze^2}{me\,r}$$

$$= \tfrac{1}{2}\,\frac{Ze^2}{r} \qquad (3\text{-}11)$$

அணுவின் ஆற்றல் மாறுவதில்லை. எனவே, அணு அமைப்பு காப்புநிலைத் தொகுதி (conservative system) ஆகும். இதில்

ஆரத்தின் வழியாகச் செயல்படும் ஆரைவிசை (radial force) நிலையாற்றலின் சரிவு விகிதத்திற்குச் (negative gradient) சமமாகும்.

அதாவது,

$$Fr = -\frac{dV}{dr}$$

இதில் Fr ஆரைவிசை. எனவே,

$$dV = -Fr.\ dr.$$

தொகுப்பின்,

$$V = -\int_a^r Fr.\ dr$$

$$= +\int_a^r \frac{Ze^2}{r^2}.dr$$

$$= -\frac{Ze^2}{r} \qquad (3\text{-}12)$$

சமன்பாடுகள் 3–11, 3–12 ஆகிய இரண்டும் குறிப்பிடும் இயக்க ஆற்றல், நிலையாற்றல் ஆகியவற்றைக் கூட்டினால் அணுவின் மொத்த ஆற்றல் கிடைக்கிறது.

மொத்த ஆற்றல் = இயக்க ஆற்றல் + நிலையாற்றல்

அதாவது,

$$E = T + V$$

$$= \frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r} - \frac{Ze^2}{r}$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r} \qquad (3\text{-}13)$$

சமன்பாடு 3–9 குறிப்பிடும் r-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 3–13-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$E = -\frac{Ze^2}{2}.\frac{me\,e^2Z}{n^2\hbar^2}$$

$$= -\frac{me\,Z^2e^4}{2n^2\hbar^3} \qquad (3\text{-}14)$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் n என்பது பகுதியில் காணப்படுகிறது. எனவே, தனித்தனி (discrete) ஆற்றல் மட்டங்களே இருத்தல் கூடும்.

3–10. ஆற்றல்மட்டங்களும் நிறமாலை வரிகளும்

இயல்புநிலையில் இருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணு அடிநிலையில் (ground state) இருப்பதாகக் கருதப்படும். இந்த அடிநிலையில் அதாவது முதல் ஆற்றல் மட்டத்தில் ($n = 1$) இருக்கும் எலெக்ட்ரான் வட்டப்பாதையில் சுழலும்போது கதிர்வீச்சாக ஆற்றலை உமிழ்வதில்லை. எனவே, இந்த அடிநிலையில் எலெக்ட்ரான் நிலைத் தன்மை உடையதாக உள்ளது. ஆனால், இந்த எலெக்ட்ரான் வெளியிலிருந்து ஆற்றலைப் பெற்றதும் கிளர்வுற்று அதிக ஆற்றலுள்ள மட்டத்திற்குத் தாவுகிறது.

ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு ஆற்றலை வழங்கும் மூலம் நீங்கியதும் கிளர்வுற்ற எலெக்ட்ரான் (excited electron) அதன் அடிநிலைக்கு மீண்டும் தாவுகிறது. இப்படித் தாவுகையில் எலெக்ட்ரான் ஒரே தாவலில் அடிநிலையை அடைதலும் உண்டு; இடையில் உள்ள பல்வேறு ஆற்றல் மட்டங்களுக்குப் படிப்படியாகத் தாவி இறுதியில் அடிநிலையை அடைதலும் உண்டு. எடுத்துக்காட்டாக, அடிநிலையில் இருந்து நான்காவது ஆற்றல் மட்டத்திற்குக் கிளர்வுற்ற ஓர் எலெக்ட்ரானைக் கருதுக. இந்த எலெக்ட்ரான் ஒரே தாவலில் அடிநிலையை ($n = 1$) அடையலாம் அல்லது இது பின்வரும் தடத்தைப் பின்பற்றிப் படிப்படியாகவும் அடிநிலைக்குத் தாவலாம்.

$$4 \longrightarrow 3 \longrightarrow 2 \longrightarrow 1$$

அல்லது $4 \longrightarrow 3 \longrightarrow 1$

அல்லது $4 \longrightarrow 2 \longrightarrow 1$

போர் கொள்கையின் மூன்றாவது புனைவின்படி அதிக ஆற்றல் மட்டத்தில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் குறைவான ஆற்றல் மட்டம் ஒன்றிற்குத் தாவும்போது இரண்டு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கும் இடையேயான ஆற்றல் வேறுபாடு ஒரு ஃபோட்டானாக வெளியிடப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, n_2 என்ற ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரான் n_1 என்ற ஆற்றல்மட்டத்திற்குத் தாவுவதாகக் கொள்க. n_2 என்ற ஆற்றல் மட்டத்தின் ஆற்றல் E_2 என்றும், n_1 என்ற ஆற்றல் மட்டத்தின் ஆற்றல் E_1 என்றும் கொள்க. இப்படி எலெக்ட்ரான் தாவுவதால் இரண்டுக்கும் இடையேயான ஆற்றல் வேறுபாடு $(E_2 - E_1)$ ஒரு ஃபோட்டானாக வெளியிடப்படுகிறது. எனவே,

$$h\nu = E_2 - E_1$$

சமன்பாடு 3–14-ன்படி,

$$E_2 = -\frac{me\,Z^2\,e^4}{2\,\hbar^2\,n_2^2}$$

$$E_1 = -\frac{me\,Z^2\,e^4}{2\,\hbar^2\,n_1^2}$$

எனவே,

$$h\nu = E_2 - E_1$$

$$= \frac{Z^2\,e^4\,me}{2\,\hbar^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$= \frac{4\pi^2\,Z^2\,e^4\,me}{2\,h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\nu = \frac{4\pi^2\,Z^2\,e^4\,me}{2\,h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\bar{\nu} = \nu/c = \frac{2\pi^2\,Z^2\,e^4\,me}{h^3c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3\text{–}15)$$

இதில்,

$$\frac{2\pi^2\,e^4\,me}{h^3c} = R \qquad (3\text{-}15a)$$

எனின்,

$$\bar{\nu} = R\,Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3\text{–}16)$$

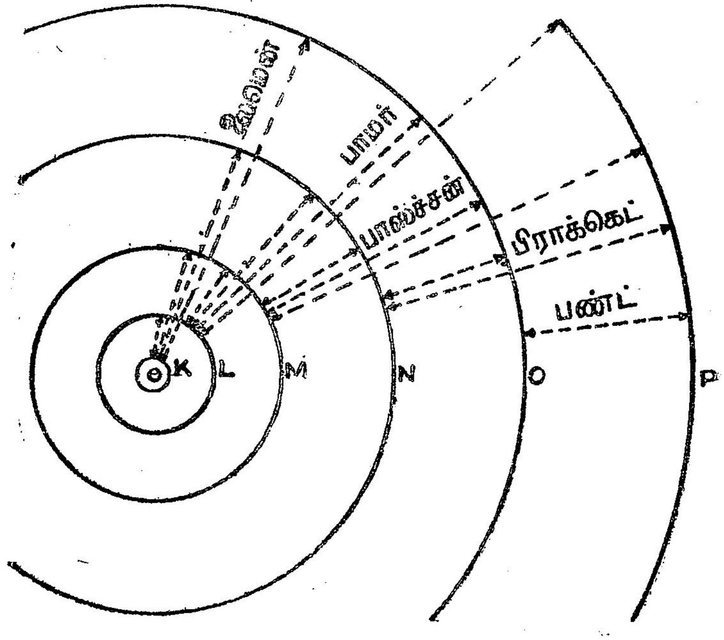
ஹைட்ரஜனின் உட்கருவின் மின்சுமை 1.
அதாவது $Z = 1$ எனவே

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3\text{–}17)$$

இந்தச் சமன்பாடு ரிட்ஸ் சமன்பாட்டினை முற்றிலும் ஒத்துள்ளது.

வெவ்வேறு உயர் ஆற்றல் மட்டங்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களால் வெவ்வேறு குறைவான ஆற்றல் மட்டங்களுக்குத் தாவு

வதால் உமிழப்படும் ஆற்றலினால் ஏற்படும் வெவ்வேறு நிறமாலை வரிகளும் அவற்றின் வெவ்வேறு தொகுப்புகளால் தோன்றும் வெவ்வேறு தொடர்களும் படம் 3-7-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 3-7

போரின் புனைவுகளிலிருந்து பெறப்படும் சமன்பாடு 3–17 ரிட்ஸ் சமன்பாட்டினை ஒத்துள்ளது மட்டுமன்றி, ஆய்வினால் தீர்மானிக்கப்பட்ட ரைடுபர்க் மாறிலி (Rydberg constant) *R*-ன் மதிப்பும் சமன்பாடு 3–17-ல் இடம்பெற்றுள்ள ஒவ்வொன்றின் மதிப்பையும் பிரதியிட்டுப் பெறப்படும் *R*-ன் மதிப்பும் மிகவும் ஒத்திருப்பது போர் கொள்கையின் வெற்றிக்குச் சான்றாக உள்ளது.

எடுத்துக்காட்டாக, ஆய்வின்மூலம் தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ள *R*-ன் மதிப்பு 109,677·581 செ.மீ$^{-1}$

சமன்பாடு 3–15-ன்படி,

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 me}{h^3 c}$$

இதில்,

$\pi = 3 \cdot 1416$

e = எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை

$= 4 \cdot 8029 \times 10^{-10}$ e.s.u.

me = எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை

$= 9 \cdot 1085 \times 10^{-28}$ கி.

h = பிளாங்க் மாறிலி

$= 6 \cdot 57 \times 10^{-27}$ எர்க். செகண்ட்

c = ஒளியின் திசைவேகம்

$= 3 \cdot 0 \times 10^{10}$ செ.மீ. செகண்ட்$^{-1}$

எனவே,

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 me}{h^3 c}$$

$$= \frac{2(3 \cdot 1416)^2 \times (4 \cdot 8029 \times 10^{-10})^4 \times (9 \cdot 1085 \times 10^{-28})}{(6 \cdot 57 \times 10^{-27})^3 \times (3 \cdot 0 \times 10^{-10})}$$

$= 109,737$ செ.மீ.$^{-1}$.

ஓர் அணுவின் ஆற்றல் n-ன் மதிப்பு அதிகரிக்க அதிகரிக்க மிகுகிறது. அதாவது அதன் குறைமதிப்புக் (negative value) குறைந்துகொண்டே செல்கிறது. இதனுல் சமன்பாடு 3–14-ன்படி குறைவான ஆற்றல் மட்டம் என்பது $n = 1$ உடையது. இதுவே கிளர்வுரு, அதாவது இயல்பு நிலையில் இருக்கும் ஹைட்ரஜன் அணுவின் ஆற்றல் மட்டம் ஆகும். இந்த ஆற்றல் மட்டத்தின் ஆரம் (radius), இதிலுள்ள எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம் ஆகியன பின்வருவனவாகும் :

(i) ஆரம்

சமன்பாடு 3–9-ன்படி

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{Ze^2 me}$$

$$= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 Ze^2 me}$$

ஹைட்ரஜன் அணுவின் $Z = 1$. மேலும் முதல் ஆற்றல் மட்டத்தைக் கருதின், $n = 1$.

$h = 6 \cdot 57 \times 10^{-27}$ எர்க் செகண்ட்

$\pi = 3 \cdot 1416$

$$e = 4{\cdot}8029 \times 10^{-10}\ e.s.u.$$
$$me = 9{\cdot}1085 \times 10^{-28}\ \text{கி.}$$

எனவே,

$$r = \frac{(6{\cdot}57 \times 10^{-27})^2}{4 \times (3{\cdot}1416)^2 \times (4{\cdot}8029 \times 10^{-10}) \times (9{\cdot}1085 \times 10^{-28})}$$
$$= 0{\cdot}529 \times 10^{-8}\ \text{செ.மீ.}$$
$$= 0{\cdot}529\text{A}^\circ$$

முதல் ஒழுக்கின் ஆரம் a_0 என்று குறிக்கப்படும்.

எனவே,

$$a_0 = 0{\cdot}529\text{A}^\circ$$

(ii) எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம்

சமன்பாடு 3–2-ன்படி

$$m\,v\,r = n\frac{h}{2\pi}$$
$$v = n\,\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{1}{mr} \qquad (3\text{–}18)$$

முதல் ஒழுக்கின் $n = 1$, ஆரம் $(r) = 0{\cdot}529 \times 10^{-8}$ செ.மீ. h, π, m ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் மேலே கண்டவையாகும். எனவே,

$$v = 1 \times \frac{6{\cdot}57 \times 10^{-27}}{2 \times 3{\cdot}1416} \times \frac{1}{(9{\cdot}1085 \times 10^{-28}) \times (0{\cdot}529 \times 10^{-8})}$$
$$= 2{\cdot}188 \times 10^{8}\ \text{செ.மீ. செகண்ட்}^{-1}$$

3-11. முதன்மைக் குவாண்டம் எண்

சமன்பாடு 3–14-ன்படி

$$E = -\frac{me\,Z^2\,e^4}{2n^2\,\hbar^2}$$

சமன்பாடு 3–9-ன் படி

$$r = \frac{n^2\,\hbar^2}{Ze^2\,me}$$

சமன்பாடு 3-18 -ன்படி

$$v = n\cdot\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{1}{mer}$$

இவை மூன்றிலும் n இடம்பெற்றுள்ளது. எனவே, ஓர் எலெக்ட்ரானின் ஆற்றல், திசைவேகம், ஒழுக்கின் ஆரம் ஆகியவற்றை n என்னும் முழு எண்ணின் மதிப்புத் தீர்மானிக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது. இந்த முழு எண் n என்பது முதன்மைக் குவான்டம் எண் (Principal quantum number) எனப்படுகிறது.

3–12. சோமர்ஃபெல்ட் திருத்தம்

போர் அறிமுகப்படுத்திய கொள்கை அணுநிறமாலையில் காணப்படும் வரிகளை வெற்றிகரமாக விளக்கியதைக் கண்டோம். இதனுல் போர் கொள்கை ஒரு நிறைவான கொள்கை என்ற எண்ணம் எழுகிறது. இருந்தும் இக் கொள்கை திருத்தப்பட வேண்டிய, முழுமையுரு ஒரு கொள்கை ஆகும்.

ஹைட்ரஜன் அணுநிறமாலையில் காணப்படும் வரிகளை மிகுந்த பகுதிறன் உள்ள நிறமாலைவரையியின் (spectrograph) துணையுடன் நோக்கின் அவை ஒவ்வொன்றும் பல நுண்வரிகள் நெருங்கி அமைந்திருப்பதால் உண்டானவை என்பது தெரிகிறது. இந்த நிறமாலை வரிகளின் நுண் அமைப்பினைப் (fine structure) போர் கொள்கை விளக்குவதில்லை.

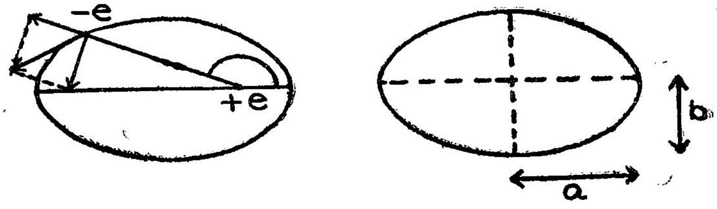
சோமர்ஃபெல்ட் (Sommerfeld) என்பவர் இந்த நுண் அமைப்பிற்குக் காரணம் போர் கொள்கையால் பரிந்துரைக்கப்பட்ட தனித்த ஆற்றல்மட்டங்களைவிட அதிக எண்ணிக்கையுள்ள தனித்த ஆற்றல்மட்டங்கள் அணுக்களில் இருப்பதுதான் என்று கருதினுர். இதிலிருந்து தெரிவதென்ன? போர் கொள்கை குறிப்பிடும் ஆற்றல்மட்டங்கள் ஒவ்வொன்றும் நெருக்கத்தில் அமைந்த ஆற்றல்மட்டங்களின் சிறு தொகுப்பு என்பதாகும். சோமர்ஃபெல்ட், போர் கொள்கையில் இரண்டு திருத்தங்கள் செய்தார். அவற்றில் ஒன்று ஒழுக்கின் (orbit) வடிவம் பற்றியது. மற்றொன்று எலெக்ட்ரானின் ஆர்பிட்டால் திசைவேகம் (orbital velocity) பற்றியது.

நேர்மின்சுமை உடைய உட்கருவைச் சுற்றிச் சுழலும் எலெக்ட்ரானின் இயக்கம் பரிதியைச் (sun) சுற்றிச் சுழலும் ஒரு கோளின் (planet) இயக்கத்தை ஒத்தது. கோளின் இயக்கத்திற்குப் பொருந்தும் கெப்ளர் விதி (Kepler's law) இதற்கும் பொருந்த வேண்டும். எனவே, எலெக்ட்ரானின் தடம் (path) ஒரு நீள்வட்டமாக இருக்கவேண்டும். இந்த நீள்வட்டத்தின் ஒரு குவியத்தில் உட்கரு இருக்கவேண்டும். இந்த நீள்வட்டத்தில் இயங்கும் ஓர்

எலெக்ட்ரான் இருக்கும் இடத்தைக் குறிப்பிட இரண்டு ஆயங்கள் (co-ordinates) தேவை (படம் 3–8). அவை

(1) ஆரத் திசையி (radius vector), r

(2) திசைக்கோணம் (ayimuthal angle) θ



படம் 3-8
எலெக்ட்ரானின் நீள்வட்டத் தடம்

பொருண்மை m உடைய நீள் வட்டத்தில் இயங்கும் எலெக்ட்ரானின் மொத்த இயக்க ஆற்றல் (Kinetic energy), T, பின் வருவதாகும்.

$$T = \frac{1}{2} me\, v^2$$
$$= \frac{1}{2} me\, \dot{r}^2 + \frac{1}{2} mer^2 \dot{\theta} \qquad (3\text{–}19)$$

இதில், v – எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம்

$\dot{r}$ – நேரத்தைப் பொறுத்து ஆரத்தின் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் வீதம்

$\dot{\theta}$ – நேரத்தைப் பொறுத்துத் திசைக்கோணத்தின் மதிப்பில் ஏற்படும் மாற்றத்தின் வீதம்.

எலெக்ட்ரானின் உந்தம் (momentum) இரு பகுதிகளால் ஆனது. அவை,

(1) உந்தத்தின் ஆரைப்பகுதி (Pr)

(2) உந்தத்தின் திசைக்கோணப் பகுதி ($P\theta$), ஆரம் (r) என்னும் ஆயத்துடன் தொடர்புடைய உந்தம் உந்தத்தின் ஆரைப் பகுதி (radial component of the momentum) எனப்படும். இதனை வழக்கமான முறைகளில் கணக்கிடலாம்.

$$Pr = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}}$$
$$= me\dot{r} \qquad (3\text{–}20)$$

திசைக்கோணம் (θ) என்னும் ஆயத்துடன் தொடர்புடைய உந்தம் உந்தத்தின் திசைக்கோணப் பகுதி (ayimuthal component of the momentum) எனப்படும். இதனையும் வழக்கமான முறைகளில் கணக்கிடலாம்.

$$p\theta = \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}}$$
$$= mer^2 \dot{\theta} \qquad (3\text{-}21)$$

சோமர்ஃபெல்ட் போரின் குவான்டமாக்கல் விதியைத் (Quantisation rule) தனித்தனியே மேற்கண்ட இருவகைக்கும் பயன்படுத்தலாம் என்று குறிப்பிட்டார்.

எனவே,

$$\oint pr \cdot dr = rh$$
$$\oint p\theta \, d\theta = kh \qquad (3\text{-}22)$$

இவற்றில்,

$$r = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$k = 1, 2, 3, 4, \ldots\ldots\ldots\ldots$$

கெப்ளர் விதிப்படி (Kepler's law) உந்தத்தின் திசைக்கோணப் பகுதி, அதாவது சுழல் உந்தம் (angular momentum) இயக்கத்தின் நிலைமையைப் (phase of the motion) பொறுத்ததன்று. எனவே, ஒரு முழுச் சுழற்சியில்

$$p\theta \, 2\pi = kh$$

அல்லது $$p\theta = \frac{kh}{2\pi} \qquad (3\text{-}23)$$

இது சமன்பாடு 3–22-ன் தீர்வு (solution) ஆகும். சமன்பாடு 3–21-க்குத் தீர்வுகாண நீள்வட்டத்திற்கான பொதுச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்த வேண்டும். இச் சமன்பாடு துருவ ஆயத்தொலைகளில் (polar co-ordinates) பின்வருவதாகும்.

$$r = a\left(\frac{1 - \epsilon^2}{1 + \epsilon \cos\theta}\right) \qquad (3\text{-}24)$$

இதில் a என்பது நெட்டச்சில் பாதி (major semi-axis) (படம் 3-8); ϵ என்பது வேற்று மையத்துவம் (eccentricity) ஆகும். இதனைக் (ϵ) கீழ்க்காணும் சமன்பாடு வரையறுக்கிறது.

$$1 - \epsilon^2 = (b/a)^2 \qquad (3\text{-}25)$$

இதில் b என்பது குட்டச்சில் பாதி (minor semi-axis) சமன்பாடு 3–24ஐ θ-வைப் பொறுத்து வகையிட்டு, r ஆல் வகுப்பின் கிடைப்பது,

$$\frac{1}{r}\frac{dr}{d\theta} = \frac{\epsilon \sin\theta}{1+\epsilon\cos\theta} \tag{3–26}$$

சமன்பாடு 3–20-ன்படி

$$\begin{aligned} pr &= me\dot{r} \\ &= me\frac{dr}{dt} \\ &= me\frac{dr}{d\theta}\cdot\frac{d\theta}{dt} \\ &= me\dot{\theta}\frac{dr}{d\theta} \end{aligned} \tag{3–26a}$$

சமன்பாடு 3–21-ன்படி

$$p\theta = mer^2\dot{\theta}$$

அல்லது $me\dot{\theta} = \frac{p\theta}{r^2}$

இதனைச் சமன்பாடு 3–26a-ல் பயன்படுத்தின்

$$pr = \frac{p\theta}{r^2}\cdot\frac{dr}{d\theta} \tag{3–27}$$

இதில் dr என்பதைப் பின்வருமாறும் எழுதலாம்.

$$dr = \frac{dr}{d\theta}\cdot d\theta$$

எனவே, சமன்பாடு 3–27-லிருந்து

$$\begin{aligned} pr\cdot dr &= \frac{p\theta}{r^2}\cdot\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 d\theta \\ &= p\theta\left[\frac{1}{r}\cdot\frac{dr}{d\theta}\right]^2 d\theta \end{aligned}$$

இதில் சமன்பாடு 3–26ஐப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$pr\,dr = p\theta\left[\frac{\epsilon\sin\theta}{1+\epsilon\cos\theta}\right]^2 d\theta \tag{3–28}$$

$P\theta$ என்பது θ-ன் மதிப்பைப் பொறுத்ததன்று. எனவே,

$$\int_0^{2\pi} pr\,dr = p\theta\,\epsilon^2\int_0^{2\pi}\frac{\sin^2\theta}{(1+\epsilon\cos\theta)^2}\cdot d\theta \tag{3–29}$$

இதில் தொகுப்புக் குறியைத் தொடர்ந்து, உள்ள கூறினைப் பகுதி பகுதியாகத் தொகுப்பின் கிடைப்பது,

$$\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \theta}{(1 + \epsilon \cos \theta)^2} \cdot d\theta = \frac{2\pi}{\epsilon^2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{(1-\epsilon^2)}} \right\} \qquad (3\text{-}30)$$

ஆகையால்,

$$\oint pr\, dr = 2\pi\, p\theta \left\{ \frac{1}{\sqrt{(1-\epsilon^2)}} - 1 \right\} \qquad (3\text{-}31)$$

சமன்பாடுகள் 3–21, 3–22 ஆகிய இரண்டு குவான்டமாக்கல் பற்றிய புனைவுகளைப் பயன்படுத்தின் கிடைப்பது,

$$\frac{r}{k} = \frac{1}{\sqrt{(1-\epsilon^2)}} - 1 \qquad (3\text{-}32)$$

சமன்பாடு 3–25ஐப் பயன்படுத்தின்,

$$\frac{r}{k} = \frac{a}{b} - 1$$

எனவே, $$\frac{k}{r+k} = \frac{a}{b} \qquad (3\text{-}33)$$

கற்பிதத்தின்படி (hypothesis) r, k ஆகியன முழு எண் மதிப்புகள் உடையன. எனவே, இவற்றின் கூடுதலும் முழு எண் ஆகும். இவற்றின் கூடுதலை $(r+k)$, n என்று குறிப்பின் கிடைப்பது,

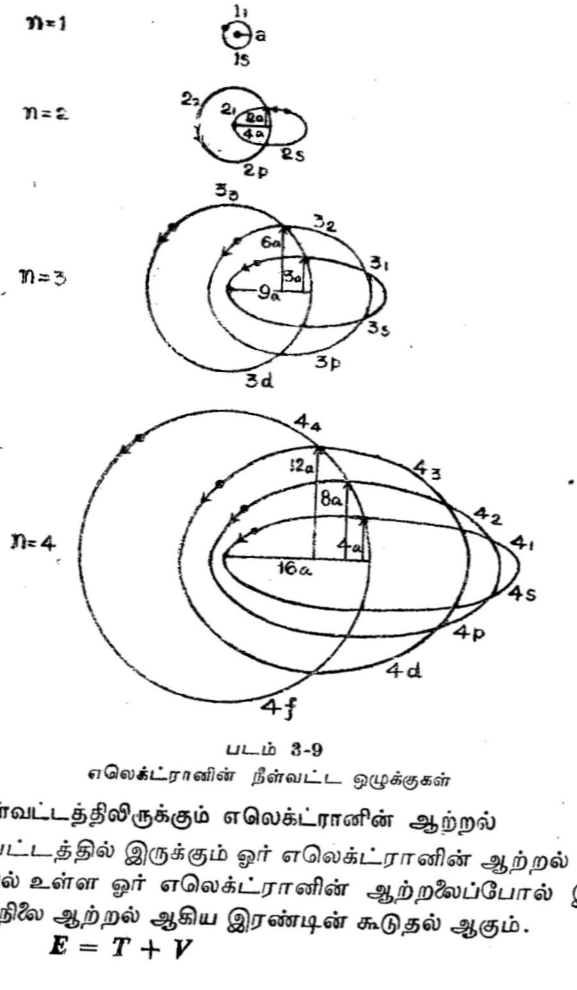
$$\frac{k}{n} = \frac{a}{b} \qquad (3\text{-}34)$$

ஆகையால், சோமர்ஃபெல்ட் கொள்கைப்படி நீள்வட்டத்தின் வடிவம் குவான்டமாக்கப்படுகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட n மதிப்பினைக் கருதின் k-ன் மதிப்பு 1, 2, 3, 4,......n ஆகியவற்றில் ஏதேனும் முழு எண் மதிப்புகள் உடையதாக இருக்கும். இவற்றிற்கும் தொடர்பான ஆரைக் குவான்டம் எண் (radial quantum number), r, பின்வரும் வரிசையில் இருக்கும்.

$$(n-1),\ (n-2),\ (n-3), \ldots\ldots\ldots, 0$$

அச்சுகளின் நீளங்களுக்கு இடையேயான விகிதத்தின் b/a, மீப்பெரும் மதிப்பு 1 ஆகும். இது ஒரு வட்டத்திற்குத் தொடர்பானது. எனவே, போர் கொள்கை குறிப்பிடும் வட்ட ஒழுக்கு என்பது ஒரு சிறப்புவகை நீள்வட்டம் ஆகும். இதில் கோணக் குவான்டம்

எண் (angular quantum number), k என்பது மொத்தக் குவான்டம் எண் n-க்குச் சமம். k-ன் மற்ற மதிப்புகள் அனைத்திற்கும் வெவ் வேறு நீள்வட்டங்கள் உரியன. அவற்றில் சில படம் **3–9-ல்** காட்டப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் இருவகைக் குறியீடுகள் **பயன்** படுத்தப்பட்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக 3_2 என்பது மொத்தக் குவான்டம் எண் 3, கோணக் குவான்டம் எண் 2 உடைய எலெக்ட் ரானின் ஒழுக்கினையும், 4_4 என்பது $n=4$, $k=4$ உடைய ஒழுக் கினையும் குறிக்கின்றன. இக் குறியீடுகளுக்குப் பதிலாக s, p, d, f ஆகிய குறியீடுகள் இப்போது பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவை முறையே 1, 2, 3, 4 ஆகிய k மதிப்புகளைக் குறிக்கின்றன.



படம் 3-9
எலெக்ட்ரானின் நீள்வட்ட ஒழுக்குகள்

3–13. நீள்வட்டத்திலிருக்கும் எலெக்ட்ரானின் ஆற்றல்

நீள்வட்டத்தில் இருக்கும் ஓர் எலெக்ட்ரானின் ஆற்றல் போர் வட்டத்தில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானின் ஆற்றலைப்போல் இயக்க ஆற்றல், நிலை ஆற்றல் ஆகிய இரண்டின் கூடுதல் ஆகும்.

$$E = T + V$$

(அ) இயக்க ஆற்றல் : நீள்வட்டத்தில் இயங்கும் ஓர் எலெக்ட்ரானின் இயக்க ஆற்றலைச் சமன்பாடு 3–19 குறிக்கிறது. அதாவது,

$$T = \tfrac{1}{2}\, me\, r^{\cdot 2} + \tfrac{1}{2}\, me\, r^2\, \theta^{\cdot 2}$$

(ஆ) நிலையாற்றல் : நீள்வட்டத்தில் இயங்கும் ஓர் எலெக்ட்ரானின் நிலையாற்றல் போர் கொள்கையில் கண்டதுபோன்று கூலம்பிக் விசையால் ஏற்படுவதாகும். எனவே, நிலையாற்றல் (potential energy)

$$V = -e^2/r$$

(இ) மொத்த ஆற்றல் : நீள்வட்டத்தில் இயங்கும் ஓர் எலெக்ட்ரானின் மொத்த ஆற்றல் மேலே கண்டது போன்று,

$$\begin{aligned} E &= T + V \\ &= \tfrac{1}{2}\, mer^{\cdot 2} + \tfrac{1}{2} mer^2\, \theta^{\cdot 2} - e^2/r \\ &= \frac{1}{2\, me}\left[Pr^2 + \frac{P^2\theta}{r^2} \right] - \frac{e^2}{r} \qquad (3\text{–}35) \end{aligned}$$

சமன்பாடு 3–27-ன் படி

$$pr = \frac{p\theta}{r^2} \cdot \frac{dr}{d\theta}$$

ஆகையால்,

$$E = \frac{p^2\theta}{2mer^2}\left[\left(\frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{d\theta} \right)^2 + 1 \right] - \frac{e^2}{r} \qquad (3\text{–}36)$$

இதில் சமன்பாடுகள் 3–24, 3–26 ஆகிய இரண்டையும் பிரதியிட்டு மாற்றி அமைப்பின் கிடைப்பது,

$$\begin{aligned} E = \frac{p^2\, \theta}{me\, a^2\, (1 - \epsilon^2)^2} &\left[\frac{\epsilon^2}{2} + 1 + \epsilon \cos\theta \right] \\ &- e^2/a \left[\frac{1 + E \cos\theta}{1 - \epsilon^2} \right] \qquad (3\text{–}37) \end{aligned}$$

இந்தச் சமன்பாடு மொத்த ஆற்றலுக்கானது. இதன்படி மொத்த ஆற்றல் r மதிப்பைப் பொறுத்ததன்று. தனித்த நிலையான நிலைகளின் (discrete stationary states) மொத்த ஆற்றல் நேரத்தைப் (time) பொறுத்ததன்று. ஆகையால், மொத்த ஆற்றல் திசைக்கோண இயக்கத்தின் (angular motion) நிலையையும் (θ) பொறுத்ததன்று. எனவே, நாம் $\cos\theta$-ன் குணகம் சுன்னத்

திற்குச் சமம் என்று கொள்ளலாம். இதனால் கீழ்க்காணும் சமன்பாடு கிடைக்கிறது.

$$a = \frac{p^2\theta}{me\, e^2\,(1 - \epsilon^2)} \qquad (3\text{-}38)$$

சமன்பாடு 3-23-ன்படி $p\theta = kh/2\pi$

சமன்பாடுகள் 3-25, 3-34 ஆகிய இரண்டின்படி

$$(1 - \epsilon^2) = \left(\frac{b}{a}\right)^2$$

$$= \left(\frac{k}{n}\right)^2$$

ஆகையால்,

$$a = \frac{n^2\, h^2}{4\pi^2\, e^2\, me} \qquad (3\text{-}39)$$

இது சோமர்ஃபெல்ட் மாதிரியின் நெட்டச்சின் பாதிக்கும் (major semi axis) மொத்தக் குவாண்டம் எண்ணுக்கும் (n) இடையேயான தொடர்பினைத் தருகிறது. இது போர் ஒழுக்கின் (Bohr orbit) ஆரத்திற்கும், போர் கருத்தில் கொண்ட குவாண்டம் எண்ணுக்கும் இடையேயான தொடர்பினை ஒத்துள்ளது,

சமன்பாடு 3-34-ன் படி

$$\frac{k}{n} = \frac{b}{a}$$

அல்லது $b = \dfrac{ka}{n}$

$$= \frac{nk\, h^2}{4\pi^2\, e^2\, me} \qquad (3\text{-}40)$$

இந்த மதிப்புகளை மொத்த ஆற்றலைக் குறிக்கும் சமன்பாடு 3-35-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$E = -\frac{2\pi^2\, e^4\, me}{h^2\,(k + r)^2}$$

$$= -\frac{2\pi^2\, e^4\, me}{h^2\, n^2} \qquad (3\text{-}41)$$

இவ்வாறு எந்த நிலையான நிலையிலும் (stationary state) இருக்கும் ஓர் அணுவின் ஆற்றல் ஆரைக் குவாண்டம் எண் (radial quantum number), திசைக்கோணக் குவாண்டம் எண் (ayimuthal quantum number) ஆகிய இரண்டின் கூடுதலால், அதாவது $(r+k)$

மதிப்பால் தீர்மானிக்கப்படுகிறது. எனவே, போர் அதிர்வெண் தொடர்பினைப் (frequency relation) பயன்படுத்தின்,

$$h\nu = E_2 - E_1$$

உமிழப்படும் கதிர்வீச்சின் அலை எண் சமன்பாடு 3–15-ன் படி

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 z^2 e^4 me}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

இதில் n_1-க்குப் பதிலாக (r_1+k_1)-யும், n_2-க்குப் பதில் (r_2+k_2)-யும் பயன்படுத்தின் கிடைப்பது,

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 z^2 e^4 me}{h^3 c}\left\{\frac{1}{(r_1+k_1)^2} - \frac{1}{(r_2+k_2)^2}\right\} \qquad (3\text{–}42)$$

சமன்பாடு 3–42 சமன்பாடு 3–15ஐ ஒத்துள்ளது. எனவே, நிறமாலை வரிகளின் இடங்களைப்பற்றிச் சோமர்ஃபெல்ட் கொள்கை போர் கொள்கை தரும் முடிவையே தருகிறது. இருப்பினும் இது நிறமாலையின் ஒரு வரி பல்வேறு வழிகளில் உருவாகலாம் என்பதைக் குறிக்கிறது.

படம் 3–9-லிருந்து 1s, 2p, 3d, 4f ஆகிய ஒழுக்குகள் வட்டமானவை என்பது தோன்றுகிறது. ஒழுக்குகளின் வடிவங்களிலிருந்து b/a விகிதத்தின் மதிப்பு 0 முதல் 1 வரையில் ஏதேனும் ஒரு மதிப்பாக இருக்கலாம் என்று அறிகிறோம். ஆனால், குவான்டம் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி உருவான சோமர்ஃபெல்ட் கொள்கை b/a விகிதம் முழு எண் விகிதமாக (k/n) இருக்கவேண்டும் என்ற நிபந்தனையை உருவாக்குகிறது. எனவே, இருக்கக்கூடிய நீள்வட்டங்கள் என்பன குவான்டமாக்கப்பட்ட வடிவம் (quantised shape) உடைய நீள்வட்டங்கள் ஆகும். சமன்பாடுகள் 3–21, 3–22 ஆகிய இரண்டும் குறிக்கும் குவான்டம் புனைவுகள் நாம் மேலே கண்டபடி இருக்கக்கூடிய அல்லது அனுமதிக்கப்படக்கூடிய ஒழுக்குகளுடைய பாதி நெட்டச்சுகளின் நீளம் மிகக் சிறிய போர் ஒழுக்கின் (Bohr orbit) ஆரத்தை (a_1) முழு எண்ணால் பெருக்கி வரும் மதிப்புகளுக்குச் சமமாக இருக்கவேண்டும் என்று குறிக்கின்றன. மேலும், நெட்டச்சின் ஒவ்வொரு மதிப்பிற்கும் வெவ்வேறு வேற்று மையம் (eccentricity) உடைய நீள்வட்டங்கள் இருக்க வேண்டும் என்றும் குறிக்கின்றன.

உட்கருவின் ஊடாக $(k = 0)$ நேர்கோட்டு இயக்கம் ஏற்பட முடியாது. இதற்கான காரணம் பின்னர் விளக்கப்படும். எனவே,

ஒவ்வொரு n மதிப்பிற்கும் k பின்வரும் மதிப்புகள் உடையதாக இருக்கும்.

$$k = 1, 2, 3, \ldots\ldots\ldots\ldots n$$

இதனால் மொத்தக் குவான்டம் எண் 3 ஆல் விவரிக்கப்படும் ஒரு நிலையிலிருந்து மொத்தக் குவான்டம் எண் 2 ஆல் விவரிக்கப் படும் ஒரு நிலைக்கு எலெக்ட்ரான் இடமாற்றம் பின்வரும் ஆறு வேறுமட்ட வழிகளில் நிகழலாம்.

மூன்று அதிக ஆற்றல் நிலைகள் பின்வருவன :

$$n = 3 \begin{cases} k = 3, & r = 0 \\ k = 2, & r = 1 \\ k = 1, & r = 2 \end{cases}$$

இரண்டு குறைவான ஆற்றல் நிலைகள் பின்வருவன:

$$n = 2 \begin{cases} k = 2, & r = 0 \\ k = 1, & r = 1 \end{cases}$$

நாம் கண்ட ஆறு இடமாற்றங்களும் ஒரே வரியினைத்தான் தரும். எனவே, நிறமாலை வரியின் நுண்வரி அமைப்பு இன்னும் தெளிவாகவில்லை.

போர் கொள்கைப்படி முதல் ஒழுக்கில் இருக்கும் எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம் (v) ஒளியின் திசைவேகத்தில் (c) $1/137$ பங்கு ஆகும். சார்பு கொள்கையின்படி இயங்கும் ஒரு துகளின் பொருண்மை (m), அதன் திசைவேகத்தின் (v) சார்பலன் ஆகும். இந்தப் பொருண்மையும் (m), திசைவேகமும் (v) அத் துகள் இயங்காதிருக்கும்போது, அதன் பொருண்மை (m_0), ஒளியின் திசைவேகம் (c) ஆகியவற்றுடன் பின்வரும் தொடர்புடையது.

$$me = \frac{m_0}{\sqrt{(1 - v^2/c^2)}}$$

எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம் $v = c/137$, எனவே, திருத்தம் குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு அதிகமாக உள்ளது. ஆகையால், சோமர்ஃபெல்ட் ஹைட்ரஜன் பற்றிய அவரது கொள்கையை உருவாக்கும்போது சார்பு திருத்தத்தையும் (relativity correction) கணக்கில் எடுத்துக்கொண்டார். இந்தத் திருத்தத்திற்குக் காரணம் என்ன? வெவ்வேறு வடிவங்கள் உடைய ஒழுக்குகளின்

ஆற்றல்கள் சிறிய அளவுகளில் வேறுபடுதல் ஆகும். இவற்றிலிருந்து ஏற்படும் எலெக்ட்ரான் இம் மாற்றங்களினுல் உமிழப்படும் ஆற்றலின் அளவுகளும் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று சிறிய அளவுகளில் வேறுபடுகின்றன. எனவே, இவற்ருல் ஏற்படும் நிறமாலே வரிகளின் அதிர்வெண்களும் சிறிய அளவுகளில் வேறுபடுகின்றன. உண்மையில் இந்த அடிப்படையில் சோமர்ஃபெல்ட் H_a வரியில் உள்ள நுண்வரிகளுக்கு இடையேயான இடைவெளி $0 \cdot 365$ செ.மீ.$^{-1}$ என்று கணக்கிட்டார். இந்த மதிப்பு H_a வரியில் நுண்வரிகளுக்கு இடையேயான அளக்கப்பட்ட இடைவெளியை ஒத்திருந்தது.

ஹைட்ரஜன் நிறமாலேயில் இருக்கும் H_a வரியில் மொத்தம் ஆறு நுண்வரிகளே உள்ளன; பன்னிரண்டு இல்லே. எனவேதான், உட்கருவின் ஊடாக இயக்கம் ஏற்படுவதில்லே என்று தீர்மானிக்கப்படுகிறது. இதனுல் K-ன் மதிப்புச் சுன்னமாக இருப்பதில்லே. அதாவது,

$$k \neq 0$$

n	l	எலெக்ட்ரான்
1	0	1s
2	0	2s
	1	2p
3	0	3s
	1	3p
	2	3d
4	0	4s
	1	4p
	2	4d
	3	4f

k என்பது திசைக்கோணக் குவான்டம் எண் அல்லவா? இது மேலே கண்டபடி ஒத்த முதன்மைக் குவான்டம் எண் கொண்ட துணே மட்டங்களின் (sub-levels) ஆற்றல்களேத் தீர்மானிக்கிறது. அணு அமைப்புப் பற்றிய அண்மைக்காலக் கொள்கைகளில் இக் குவான்டம் எண் l என்று குறிக்கப்படுகிறது. l-ன் மதிப்பு $k-1$ ஆகும். எனவே,

$$\begin{aligned} l &= k-1 \\ &= 0,\ 1,\ 2,\ 3, \ldots\ldots\ldots\ldots (n-1) \end{aligned}$$

l-ன் மதிப்பு 0, 1, 2, 3..............உடைய எலெக்ட்ரான் முறையே s, p, d, f எலெக்ட்ரான்கள் எனப்படுகின்றன. வெவ்வேறு n, l மதிப்புகள் உடைய எலெக்ட்ரான்கள் முன் பக்கத்தில் தொகுக்கப் பட்டுள்ளன.

3-14. சீமன் விளைவு

(அ) அறிமுகம்: வலிமை மிக்க காந்தப்புலத்தில் வைக்கப் பட்டிருக்கும் அணுக்களின் நிறமாலைகளில் இடம்பெற்றிருக்க வேண்டிய தனித்த வரி ஒவ்வொன்றுக்கும் பதிலாகப் பல வரிகள் தொகுப்புத் தொகுப்பாக இடம்பெற்றுள்ளன. இந்த வரிகளுக்கு இடையே இடைவெளிகள் ஒரே அளவினதாக உள்ளன. இந்த அளவு காந்தப்புலத்தின் வலிவினைப் (H) பொறுத்து நேர்விகிதத்தில் உள்ளது. இதனைச் சீமன் (Zeeman) என்பவர் 1896ஆம் ஆண்டு கண்டார். எனவே, காந்தப்புலத்தில் நிறமாலை வரியில் ஏற்படும் இத்தகைய விளைவு அவர் பெயராலேயே சீமன் விளைவு (Zeeman effect) என்று வழங்கப்படுகிறது. இந்த விளைவிலிருந்து தெரிவது என்ன?

ஒரு குறிப்பிட்ட n, l மதிப்புடைய எலெக்ட்ரான் காந்தப் புலத்தில் சிறிய அளவுகளில் வேறுபட்ட ஆற்றல்களை உடையதாக இருக்கும். எனவே, இந்த ஆற்றல் வேறுபாட்டையும் விவரிக்க n, l ஆகிய இரண்டு குவான்டம் எண்களை அல்லாமல் பிறிதொரு குவான்டம் எண்ணும் தேவை. இது காந்தக் குவான்டம் எண் (Magnetic quantum number) எனப்படுகிறது.

அணுவில் அமைந்திருக்கும் ஒரு போர் ஒழுக்கின் ஆரம் r என்க. இதில் ஓர் எலெக்ட்ரான் v என்ற திசைவேகத்துடன் இயங்குவதாகக் கொள்க. இந்த எலெக்ட்ரான் ஒழுக்கில் உள்ள ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட புள்ளியை ஒரு செகண்ட் நேரத்தில் $v/2\pi r$ தடவைகள் கடக்கும். எனவே, ஒரு செகண்ட் நேரத்தில் ஒரு புள்ளியைக் கடக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை $v/2\pi r$ ஆகும்.

இதனால்,

$$i = \left(\frac{v}{2\pi r}\right) e \qquad (3\text{-}43)$$

காந்தத் திருப்புதிறன்,

$$M = \pi r^2 \times \frac{ve}{2\pi r}$$

$$= \frac{evr}{2} \text{ நிலைமின் அலகு } (e.s.u.)$$

$$= \frac{evr}{2c} \text{ மின்காந்த அலகு } (e.m.u.)$$

ஆரம் r உடைய ஒரு வட்டத்தில் பொருண்மை me உடைய ஒரு துகள் (எலெக்ட்ரான்) சுழல்வதால் ஏற்படும் சுழல் உந்தம் (angular momentum) பின்வருவதாகும்.

$$p\theta = I\frac{v}{r}$$

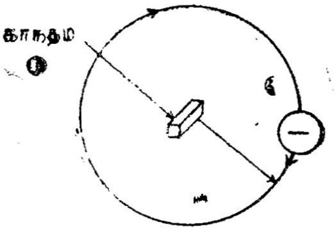
$$= mevr$$

$$\therefore \quad vr = \frac{p\theta}{me}$$

இதனைத் திருப்புதிறனுக்கான (M) மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$M = \frac{p\theta e}{2mec} \qquad (3\text{-}44)$$

(ஆ) **அணுக் காந்தங்கள்:** பரப்பளவு ds உடைய ஒரு சிறிய முழுமையான சுற்றில் கடத்தப்படும் மின்னோட்டம் i. அந்தச் சுற்றின் மையத்தில் சுற்றுள்ள தளத்திற்குச் செங்குத்தாக அமைந்திருக்கும் காந்தத் திருப்புதிறன் ids உடைய காந்தத்திற்குச் சமம். இது ஃபாரடே ஆய்வின் முடிவுகளைத் தொகுத்துப் பெற்ற ஒரு மின்காந்த விதியாகும்.



படம் 3-10

ஒரு சுற்றில் கடத்தப்படும் மின்னோட்டம் i என்பது ஒரு குறிப்பிட்ட புள்ளியை ஓர் அலகு நேரத்தில் கடந்து செல்லும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை எலக்ட்ரானின் மின்சுமையால் பெருக்கக் கிடைப்பது ஆகும்.

அதாவது,

$$i = nxe$$

இதில்,

i – மின்னோட்டத்தின் வலிவு

n – ஒரு செகண்ட் நேரத்தில் ஒரு புள்ளியைக் கடக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை

e – எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை.

நாம் முன்பு சுழல் உந்தத்தைக் குவான்டமாக்கலாம் என்று கண்டோம். எனவே, குவான்டமாக்கப்பட்ட சுழல் உந்தம்,

$$p\theta = k\left(\frac{h}{2\pi}\right) \qquad (3\text{–}45)$$

இதனால்,

$$M = \frac{khe}{4\pi mec}$$
$$= k\mu \qquad (3\text{–}46)$$

இதில்,

$$\mu = \frac{he}{4\pi mec} \qquad (3\text{–}47)$$
$$k = 1, 2, 3, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

எனவே, ஒரு வட்ட ஒழுக்கில் சுழலும் ஓர் எலெக்ட்ரானால் ஏற்படும் காந்தத் திருப்புதிறன் குறிப்பிட்ட சில மதிப்புகளை மட்டுமே உடையதாக இருக்கும். இந்த மதிப்புகள் μ என்ற அளவின் முழு எண்ணால் பெருக்கக் கிடைப்பனவாகும். இந்த அளவு,

$$\mu = \frac{he}{4\pi mec}$$
$$= 9{\cdot}1 \times 10^{-27} \text{ மின்காந்த அலகு}$$

ஸ்டேர்ன், கெர்லாக் (Stern and Gerlack) என்ற இருவர் ஹைட்ரஜன் அணு, ஹைட்ரஜனை ஒத்த அணு (hydrogen-like atoms) இருக்கும் முதல் வட்டத்தில் சுழலும் எலெக்ட்ரானால் ஏற்படும் திருப்புதிறன்களைக் கணக்கிட்டனர். அந்த மதிப்புகள் மேற்கண்ட சமன்பாட்டிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பினை ($9{\cdot}1 \times 10^{-27}$ மின்காந்த அலகு) ஒத்திருந்தன. இந்த அளவு காந்தத் திருப்புதிறன் ($9{\cdot}1 \times 10^{-27}$ *e.m.u.*) ஓர் அலகு காந்த திருப்புதிறன் என்று கொள்ளப்படுகிறது. இது போர்மேக்னெட்டான் (Bohr magneton) என்று குறிக்கப்படுகிறது.

(இ) காந்தக் குவான்டம் எண் : காந்தப் புலத்தில் அணுக்களை இட்டதும் அணுக்காந்தங்கள் (atomic magnets) அனைத்தும் மின் காந்தப்புலம் செயல்படும் திசையில் ஒருமுகமாக அமைந்து செயல் படுகின்றன.

எலெக்ட்ரான்கள் உண்மையில் வெளியில் (space) மூன்று பரிமாணங்களிலும் (dimensions) இயங்குகின்றன. இதனால் எலெக்ட்

ரானின் தடம் நீள்வட்டம் என்பது சரியன்று. மாருக, கன நீள் வளையம் (ellipsoidal) என்று குறிப்பிடலே பொருத்தமாகும். நீள் வட்டப் பாதையில் ஏற்படும் இயக்கத்தில் இரண்டு கட்டின்மைப் படிகள் (degrees of freedom) ஈடுபடுகின்றன. சோமர்ஃபெல்ட் கொள்கைப்படி இவை ஒவ்வொன்றிற்கும் ஒன்ருக இரண்டு குவான்டப் படிநிலைகள் உள்ளன.

நீள்வட்டத் தடத்தின் தளம் (plane) ஏதேனும் ஒரு தளத்தைக் குறியீட்டு நிலையாகக் கொண்டு நோக்கின் வெவ்வேறு கோணங்களில் சாய்ந்து அமைகிறது. இதனுல் மற்ருெரு கட்டின்மைப் படியும் ஈடுபடுகிறது. இதனுல் நாம் மூன்ருவது குவான்டப் படிநிலை (quantum condition) ஒன்றையும் அறிமுகப்படுத்த வேண்டும். காந்த அச்சின் (magnetic axis) திசைக்கும் காந்தப்புலத்தின் திசைக்கும் இடையேயான கோணத்தை (ϕ) மூன்ருவது கட்டின்மைப் படியை வரையறுக்கத் தேவையான ஆயமாகக் (co-ordinate) கொள்ளலாம். இதற்குத் தொடர்பான சுழல் உந்த ஆயம் (momentum co-ordinate)

$$p\phi = p\theta \cos \phi \tag{3-48}$$

இதனைக் குவான்டமாக்கின்,

$$p\phi = m \frac{h}{2\pi} \tag{3-49}$$

இதில் m என்பது ஒரு புதிய முழு எண். இப்போது கண்ட இந்த இரண்டு சமன்பாடுகளையும் ஒருங்குவைத்துக் காணின் கிடைப்பது,

$$\cos \phi = \frac{mh}{2\pi p\theta} \tag{3-50}$$

இது குறிப்பதென்ன? ஒரு குறிப்பிட்ட சுழல் உந்தத்திற்கு ($p\theta$) ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையுள்ள தளங்கள் உள்ளன. அவற்றில்தாம் இயக்கம் (motion) இயலும். இதனுல் மூன்ருவது குவான்டப் படிநிலை சிலபோது வெளிக் குவான்டமாக்கல் (space quantisation) என்றும் குறிக்கப்படும். சமன்பாடு 3–50-ல் சமன்பாடு 3–45ஐப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\cos \phi = \frac{m}{k} \tag{3-51}$$

$\cos\phi$–ன் எல்லை மதிப்புகள் ± 1. எனவே, m-ன் எல்லை மதிப்புகள் (limiting values) $\pm k$. இதனுல் m-ன் மதிப்பு இந்த

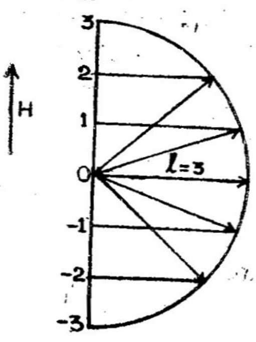
இரண்டு எல்லைகளுக்கு இடையேயான எந்த முழு எண் மதிப்பாகவும் இருக்கலாம். அதாவது,

$$m = -k, -k+1, -k+2, \ldots\ldots, -1, 0, +1, +2, +3, \ldots\ldots, k-1, k$$

அல்லது,

$$m = -l, -l+1, -l+2, \ldots\ldots\ldots, -1, 0, +1, +2, \ldots\ldots\ldots\ldots, l-1, l$$

எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட l மதிப்பிற்கு $(2l+1)$ வகையான தளங்கள் (planes) இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக $l = 3$ என்பதைக் கருதுக. இதற்குத் தொடர்பான தளங்களைப் படம் 3–11 குறிக்கிறது.



படம் 3-11

(ஈ) சீமன் விளைவின் தோற்றம்: இப்போது நாம் ஓர் அணுவின் காந்தமும், வெளிக்காந்தப்புலமும் இடையிடலால் (interaction) அந்த அணுப் பெறும் அதிகப்படியான ஆற்றலைக் கணக்கிடவேண்டும். வலிவு H காஸ் (H gauss) உடைய காந்தப் புலத்தின் திசைக்கு ϕ கோணத்தில் அமைந்திருக்கும் திருப்புதிறன் M உடைய காந்தத்தின் ஆற்றலைப் (Em) பின்வரும் சமன்பாடு குறிக்கிறது:

$$Em = -MH\cos\phi \qquad (3\text{–}52)$$

இதில் சமன்பாடு 3–46-ன்படி,

$$M = \frac{khe}{4\pi mec}$$

சமன்பாடு 3-51-ன்படி,

$$\cos\phi = \frac{m}{k}$$

இதனால் சமன்பாடு 3-52-ன்படி,

$$Em = -\frac{eH}{4\pi mec}\, m h \qquad (3\text{–}53)$$

m-ன் மதிப்பு மிகையாகவோ (positive) குறையாகவோ (negative) இருக்கக்கூடியது. எனவே, காந்தப்புலத்தால் மொத்த

ஆற்றல் கூடியோ குறைந்தோ இருக்கும். ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் இருக்கும் அணுவைக் கருதின் அதன் ஆற்றல் போர் கொள்கைப்படி,

$$En = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

சோமர்ஃபெல்ட் கொள்கைப்படி,

$$En, k = -\frac{2\pi e^4 m}{h^2} \cdot \frac{1}{(r+k)^2}$$

இவற்றில் இடம்பெற்றுள்ள பொருண்மைக்குப் பதிலாகக் குறைப்பிக்கப்பட்ட பொருண்மை μ-வைப் பயன்படுத்தின்,

$$En, k = -\frac{2\pi e^4 \mu}{h^2} \cdot \frac{1}{(r+k)^2}$$

இதனுடன் காந்தப்புலத்தால் ஏற்படும் அதிகப்படியான ஆற்றலையும் கூட்டினால் கிடைப்பது,

$$En, k, m = -\frac{2\pi e^4 \mu}{h^2} \cdot \frac{1}{(r+k)^2} + \frac{eHh}{4\pi mec} \cdot m$$

எனவே, போர் அதிர்வெண் தொடர்பின்படி,

$$h\nu = En_2, k_2, m_2 - En_1, k_1, m_1$$

ஆகையால்,

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{h^3} \left\{ \frac{1}{(r_1+k_1)^2} - \frac{1}{(r_2+k_2)^2} \right\} + \frac{eH}{4\pi mec} \{ m_1 - m_2) \} \qquad (3\text{–}54)$$

எனவே, காந்தப்புலத்தில் உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவின் நிறமாலையில் இருக்கவேண்டிய வரிகளுக்கு இருமருங்கும் பல வரிகள் இருக்கவேண்டும்.

எலெக்ட்ரான் சுழற்சி

காந்தப்புலம் இல்லாதபோது தயாரிக்கப்படும் அணுநிறமாலையில் உள்ள வரிகளை மிகுந்த பகுதிறன் உடைய சாதனத்தின் வழியாக நோக்கின் அவற்றில் பல மிக மிக நெருக்கத்தில் அமைந்திருக்கும் வரிகளால் ஆனவை என்பது தெளிவாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, கார உலோகங்களின் நிறமாலைகளில் உள்ள வரிகள் இரு நுண்வரிகளால் ஆகியுள்ளன. சான்றாக, சோடியத்

தின் நிறமாலையில் உள்ள *D* வரிகள் (*D*-lines). இவற்றின் அலை நீளங்கள் முறையே 5889·95A°, 5895·92 A°. இவற்றிற்கு இடையேயான இடைவெளி ஏறத்தாழ 6A°.

மேற்கண்ட காரணத்தால் முதன்மைக் குவான்டம் எண் *n*, திசைக்கோணக் குவான்டம் எண் *l* உடைய ஓர் எலெக்ட்ரான் காந்தப்புலம் இல்லாதபோதும் சிறிய அளவில் வேறுபடும் ஆற்றல்களை உடைய நிலைகளைக் கொண்டிருக்கும் என்பது புலனாகிறது. எனவே, ஓர் எலெக்ட்ரானை முழுமையாக விவரிக்க நான்காவது குவான்டம் எண் ஒன்றும் தேவை.

உலன்பெக் (Uhlenbeck), கௌட்ஸ்மிட் (Goudsmit) ஆகிய இருவரும் ஓர் எலெக்ட்ரான் ஓர் ஒழுக்கில் சுழல்வதோடல்லாமல் தனது மையத்தை அச்சாகக் கொண்டும் சுழல்கிறது என்று குறிப்பிட்டார்கள். இந்தச் சுழற்சி பூமி பரிதியைச் சுற்றி வரும்போது தன்னைத்தானே சுற்றிக்கொள்ளும் சுழற்சியை ஒத்துள்ளது. இச் சுழற்சியின் காரணமாகச் சுழற்சிச் சுழல் உந்தம் (spin angular momentum) ஏற்படுகிறது. இதுவும் குவான்டமாக்கப்படுகிறது. எனவே,

$$ps = s\left(\frac{h}{2\pi}\right)$$

இதில் *s* என்பது சுழற்சிக் குவான்டம் எண் (spin quantum number). இதன் மதிப்பு $\frac{1}{2}$. இவ்வாறு சுழலும் எலெக்ட்ரான் காந்தத் திருப்புதிறன் உடையது. எனவே, இது வெளியிலிருந்து உருவாக்கப்படும் காந்தப்புலத்தில் ஆற்றுப்படும் (orient). நிறமாலை அளவீடுகள் ஓர் எலெக்ட்ரான் காந்தப்புலத்தில் இரு விதங்களில் தான் ஆற்றுப்படும். அவை சுழற்சிச் சுழல் உந்தத்தைக் குறிக்கும் திசையிக் காந்தப்புலத்தின் திசையில் அல்லது எதிர்த்திசையில் இருப்பனவாகும். எனவே, *s* திசையியின் (*s* vector) பகுதியாகிய சுழற்சிக் குவான்டம் எண்ணிற்கு (*m*) இரண்டு மதிப்புகள்தாம் இருக்கமுடியும். அவை $+\frac{1}{2}$ அல்லது $-\frac{1}{2}$. அதாவது,

$$s \pm \frac{1}{2}$$

4. அலை இயக்கவியல்

4-1. அறிமுகம்

போர் கொள்கை, சோமர்ஃபெல்ட் கொள்கை ஆகியன அணு நிறமாலைகளின் தோற்றம், தன்மை ஆகியவற்றை வெற்றிகரமாக விளக்கிய பாங்கினைச் சென்ற அத்தியாயத்தில் கண்டோம். இருந்தும் இக் கொள்கைகள் அணுக்களுக்கு இடையே நிலவும் சகப்பிணைப்பு விசைகள் (covalent forces), மூலக்கூறுகளின் அமைப்புகள் ஆகியவற்றை விளக்குவதில்லை. போர் கொள்கை எலெக்ட்ரான் என்பது ஒரு துகள் (particle) என்று கருதுகிறது. இதுவே மேற்கண்ட இக் கொள்கையின் இயலாமைக்குக் காரணம் ஆகும். எனவே, எலெக்ட்ரான் என்பது துகள் என்ற கருத்திற்குப் பதில் அலைவடிவினது என்று கொண்டால் மேற்கண்டவற்றை விளக்க முடிகிறது. இந்த அடிப்படையில் அதாவது எலெக்ட்ரான் என்பது அலை என்ற கருத்தின் அடிப்படையில் உருவாவதுதான் அலை இயக்கவியல் (Wave Mechanics) ஆகும்.

4-2. ஒளியின் ஈரியல்பு

ஒளி சிலபோது துகள்தன்மை உடையதாகவும், சிலபோது அலைத்தன்மை உடையதாகவும் இருப்பதை ஆய்வுகள் சுட்டுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, நாம் இரண்டாம் அத்தியாயத்தில் கண்ட கரும்பொருள் கதிர்வீச்சு, ஒளிமின் விளைவு, அணுவின் நிறமாலை போன்ற ஆய்வுச் சான்றுகளும், அவற்றை விளக்க வேண்டி அறிவியல் அறிஞர்களால் அறிமுகப்படுத்தப்பட்ட கொள்கைகளின் வாய்மைகளும் ஒளி துகள்களால் அதாவது ஃபோட்டான்களால் (photons) ஆனது என்பதற்குச் சான்றாக உள்ளன. ஆனால், விளிம்பு வளைவு (diffraction), குறுக்கீட்டு விளைவு (interference), தளவிளைவு (polarisation) போன்ற நிகழ்வுகள் (phenomena) ஒளி என்பது அலைகளால் ஆனது என்பதற்குச் சான்றாக உள்ளன. எனவே, அறிவியல் உலகில் ஒளியின் இயல்பு பற்றிய இரு வேறு கருத்துகள் ஒரு காலத்தில் ஒருங்கே நிலவின.

இதனால் இயற்பியல் அறிஞர்கள் (Physists) என்பவர்கள் திங்கள், புதன், வெள்ளிக் கிழமைகளில் ஒளி என்பது அலை என்றும், செவ்வாய், வியாழன், சனிக் கிழமைகளில் ஒளி என்பது துகள்களால் ஆனது என்றும் நம்புகிறவர்கள் என்ற வேடிக்கையான விளக்கமும் ஒரு காலத்தில் நிலவிற்று !

ஒளியின் அலைத்தன்மையும், துகள்தன்மையும் உண்மையில் இயற்கையின் அடிப்படை உண்மை ஒன்றை சித்திரிக்கின்றன. நாம் ஒருவகையான ஆய்வுகள் (விளிம்பு விளைவு, குறுக்கீட்டு விளைவு போன்றவை) மூலம் இயற்கையை ஆய்ந்து ஒளியின் இயல்பை அறிய முயன்றால், இயற்கை அலைகளாக நமக்கு விடை தருகிறது. மாறாக, நாம் மற்றொரு வகையான ஆய்வுகள் (கரும்பொருள் கதிர்வீச்சு, அணு நிறமாலை போன்றவை) மூலம் ஒளியின் தன்மைபற்றி இயற்கையை வினவினால், இயற்கை துகள்களை விடையாகத் தருகிறது. எனவே, ஒளியின் இயல்பை முழுதும் இயம்ப அலை, துகள் என்ற இருவேறு இயல்புகளும் தேவை.

ஒளியைப்பற்றி விளக்குவதில் அலை, துகள் ஆகிய இருவேறு தன்மைகளும் ஒன்றையொன்று சார்ந்துள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, ஒளியின் துகள் அதாவது ஃபோட்டான், ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றல் (E) உடையது, உந்தம் (momentum) உடையது. நாம் முன்னர்க் கண்டதுபோல் ஃபோட்டானின் ஆற்றல்

$$E = h\nu$$

இது உண்மையாயின், ஒளிக் குவான்டத்திற்குப் (ஃபோட்டானுக்கு) பொருண்மை (m) இருக்கவேண்டும். எனவே,

$$\text{ஃபோட்டானின் உந்தம்} = mc$$

ஐன்ஸ்டீனின் ஆற்றல் – பொருண்மை சமன்பாட்டின்படி,

$$\epsilon = mc^2$$

எனவே,

$$\epsilon = mc^2 = h\nu$$

$$\therefore\ mc = \frac{h\nu}{c}$$

$$= h/\lambda \quad (\because\ c/\nu = \lambda)$$

அல்லது $$\lambda = \frac{h}{mc} \qquad (4-1)$$

இவ்வாறு அலையினை வரையறுக்கும் அலைநீளம் அல்லது அதிர்வெண்ணும், துகளினை வரையறுக்கும் உந்தமும் ஒன்றுடன் ஒன்று தொடர்புடையன. எனவே, ஒளி ஒன்றையொன்று தழுவிய இருவேறு பண்புகள் உடையது. இத் தன்மை ஒளியின் ஈரியல்பு தன்மை (dual nature) எனப்படுகிறது.

4-3. எலெக்ட்ரானின் ஈரியல்பு

லூயி டி பிராகிள் (Louis de Braglie) என்பவர் ஒளிக் குவான்டம் அல்லது ஃபோட்டான்களைப் பயன்படுத்திக் கதிர்வீச்சுப் (radiation) பற்றிய ஒரு கொள்கையை உருவாக்க முயன்றார். இது பருப்பொருள் அலைகள் (Matter waves) என்னும் புதிய முடிவு முகிழ வழிசெய்தது. இதற்கான காரணங்களைக் காணலாம்.

(i) இயற்கையின் சமச்சீர் வேட்கை : இயற்கை பொதுவாக அனைத்திலும் சீர்தன்மை உடையதாகத் தோன்றுகிறது. எனவே, இயற்கையின் அடிப்படை வடிவங்களாகிய ஆற்றல், பருப்பொருள் (matter) ஆகிய இரண்டும் ஒன்றுக்கொன்று சீர்தன்மை உடையனவாக இருக்கவேண்டும். நாம் முன்னர்க் கண்டதுபோல் கதிர்வீச்சாகக் காணப்படும் ஆற்றல், அலைத்தன்மை, துகள் தன்மை உடையதாக உள்ளது. எனவே, பருப்பொருளும் இந்த ஈரியல்பு தன்மை உடையதாக இருக்கவேண்டும்.

(ii) ஒளியியல்–எந்திரவியல் ஒற்றுமை : எந்திரவியலின் அடிப்படை விதிகளில் ஒன்று மீச்சிறு விசை (least action) பற்றிய மாபர்டியன் தத்துவம் (Maupertian Principle). இதன்படி ஓர் இயங்கும் துகள் எப்போதும் குறைந்த அளவு ஆற்றலைச் செலவிட்டு இலக்கை எய்தக்கூடிய தடத்திலேயே இயங்கும். அதாவது தடம் முழுமைக்கும் உந்தத்தின் கோட்டுத் தொகுப்பு (line integral) மீச்சிறு அளவினதாக இருக்கும். இதனைத் தொகுத்து இயம்பின்,

$$\delta \int_{p_1}^{p_2} (mc)\, ds = 0$$

இதில் p_1, p_2 என்பன தொடக்க, இறுதி உந்தங்களின் மதிப்புகள்.

ஒளியியலின் அடிப்படை விதிகளில் ஒன்று மீச்சிறு நேரம் (least time) பற்றிய ஃபர்மெட்டின் தத்துவம் (Fermat's Principle). இதன்படி எந்தத் தடத்தில் இலக்கைக் குறைந்த நேரத்தில்

அடைய முடியுமோ அந்தத் தடத்தில் ஒளி பாயும். இதனைப் பின் வருமாறு இயம்பலாம் :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \mu \cdot ds = 0$$

இயற்பியலின் (Physics) இருவேறு பிரிவுகளைச் சேர்ந்த இரண்டு தத்துவங்களுக்கும் இடையேயான நெருங்கிய ஒற்றுமை பொருள் அலையாகவும் சிலபோது இருக்கலாம் என்று கருத இடமளிக்கிறது.

(iii) அணு அமைப்புப் பற்றிய போர் கொள்கை : போர் கொள்கையின்படி ஓர் எலெக்ட்ரான் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஒழுக்கில் ஆற்றலைக் கதிர்வீச்சாக உமிழாமல், குறிப்பிடத்தக்க நேரம் இருக்கிறது. இந்த ஒழுக்குகள் ஒவ்வொன்றும் பழங் கொள்கைகளால் பரிந்துரைக்கப்பட்ட ஒழுக்குகளிலிருந்து குவான்டம் விதிகளைப் (Quantum rules) பயன்படுத்தித் தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டனவாகும். இவற்றின் ஆரங்கள் ஒவ்வொன்றும் ஒரு முழு எண்ணின் இருமடிக்கு நேர்விகிதத்தில் உள்ளன. எனவே, நிலையான ஆற்றலை உமிழாத எலெக்ட்ரானின் ஒழுக்குகள் முழு எண்களால் வரையறுக்கப்படுகின்றன. இயற்பியலில் இவ்வாறு முழு எண் விதிகளால் (integer rules) இயம்பப்படும் ஒரே நிகழ்வு குறுக்கீட்டு விளைவு, இழுத்துக் கட்டப்பட்டுள்ள கயிற்றில் ஏற்படும் அதிர்வுகளின் பாங்கு போன்ற வகையினதாகும். இவை இரண்டும் அலைத்தன்மையின் விளைவாக ஏற்படுவன. எனவே, ஒழுக்குகளில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான்களைத் துகள்களாக மட்டும் கருத முடியாது. மாறாக, அவற்றிற்கு அலைத்தன்மையும் இருப்பதாகக் கருதலாம்.

மேற்கண்ட கருத்துகளின் அடிப்படையில் 1924ஆம் ஆண்டு லூயி டி பிராகிள் ஒளி அலைகள் துகள்தன்மை உடையனவாக இருப்பது போன்று பொருண்மை m, திசைவேகம் v உடைய எலெக்ட்ரான்கள் அலைநீளம் λ உடைய அலைகளாகவும் இருக்கலாம் என்று கருதி வெளியிட்டார்.

4-4. டி பிராகிள் அலைகள்

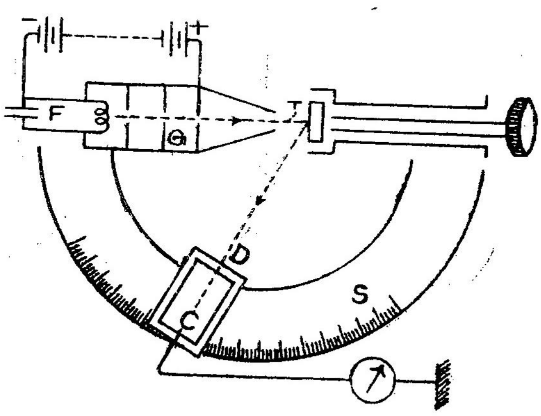
லூயி டி பிராகிள் அறிமுகப்படுத்திய 'பருப்பொருள் அலைகள்' (Matter waves) டி பிராகிள் அலைகள் எனப்படுகின்றன. இந்த அலைகளின் அலைநீளங்கள் டி பிராகிள் அலைநீளங்கள் (de Broglie

wave lengths) எனப்படுகின்றன. டி பிராகிள் நிலையான அலை அமைப்புகள்பற்றிய பொதுச் சமன்பாட்டினையும், சார்பு கொள்கையின் தத்துவங்களையும் பயன்படுத்திப் பருப்பொருள் அலைகளின் அலைநீளத்திற்கான ஒரு சமன்பாட்டினை வருவித்தார்.

4-5. டேவிசன், ஜெர்மர் ஆய்வு

டி பிராகிள் குறிப்பிட்ட எலெக்ட்ரான் அலைகளை 1927 ஆம் ஆண்டு டேவிசன், ஜெர்மர் (Davisson and Germer) என்ற இரண்டு இயற்பியல் அறிஞர்கள் ஆய்வின்மூலம் கண்டறிந்தனர். மேலும், அவர்கள் மெதுவாக இயங்கும் எலெக்ட்ரான்களின் அலைநீளங்களையும், விளிம்பு வளைவு முறையில் அளந்தனர்.

டேவிசன், ஜெர்மர் தங்கள் ஆய்வில் பயன்படுத்திய சாதனம் படம் 4-1-ல் காட்டிய அமைப்புடையது. இதில் சூடான இழையினால் உமிழப்படும் எலெக்ட்ரான்கள் மின்னழுத்த வேறு பாட்டின் ஊடாகச் செலுத்தப்படுகின்றன. இங்கு அவை அதிக முடுக்கம் (acceleration) எய்துகின்றன. அடுத்து அவை துளை ஒன்றின் வழியாகப் பாயும்போது கற்றைகளாகத் தொகுக்கப் படுகின்றன.

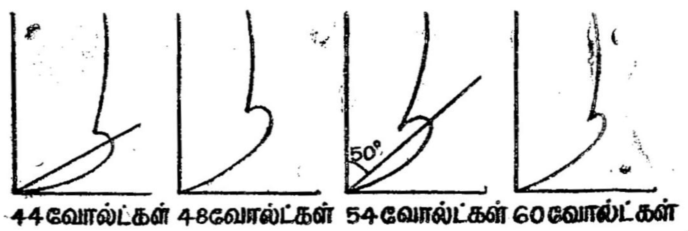


படம் 4-1

எலெக்ட்ரான் கற்றை, அடுத்து ஒரு நிக்கல் படிகத்தின் மீது விழுகிறது. இப் படிகத்தில் அணுத் தளங்கள் (atomic planes) படத்தில் காணும்படி அமைக்கப்பட்டுள்ளன. இந்தத் தளங்களில் பட்டு எலெக்ட்ரான்கள் சிதறுகின்றன. இவ்வாறு சிதறும் எலெக்ட்ரான்கள், எலெக்ட்ரான் சேர்ப்பியில் (electron collector)

சேகரமாகின்றன. இதனால் உருவாகும் மின்னோட்டத்தின் அளவை வெற்றிட அறைக்குள் சேர்ப்பியைப் (collector) படுகதியிலிருந்து θ கோணத்திற்கு இருக்குமாறு சுழற்றி அறியலாம்.

படிகம் ஏதேனும் ஒரு முறையற்றவகையில் அமைந்திருப்பின், சேர்ப்பியிலிருந்து உருவாகும் மின்னோட்டம் மிகமிகக் குறைவாக உள்ளது. சேர்ப்பியை நகர்த்தினால் மின்னோட்டம் மிகுகிறது; ஒரு குறிப்பிட்ட கோணத்தில் மீப்பெரும் அளவினதாக இருக்கிறது. அதற்குமேல் சேர்ப்பியை நகர்த்தினால் மின்னோட்டத்தின் அளவு குறைகிறது. இதுபோல் எலெக்ட்ரான்களின் முடுக்கத்தைப் பெருக்கப் பயன்படும் மின்னழுத்தத்தை அதிகமாக்கிக்கொண்டே செல்லினும் சேர்ப்பியிலிருந்து உருவாகும் மின்னோட்டம் மிகுந்துகொண்டே சென்று ஒரு குறிப்பிட்ட மின்னழுத்தத்தில் மீப்பெரும் அளவினதாக உள்ளது; மீண்டும் குறைகிறது. டேவிசன், ஜெர்மர் ஆகிய இருவரும் சேர்ப்பியிலிருந்து உருவாகும் மின்னோட்டத்தின் அளவு $54V$ மின்னழுத்தத்தில் 50° கோணத்தில் (θ) மீப்பெரும் அளவினதாக இருப்பதைக் கண்டனர் (படம் 4–2). இதிலிருந்து எலெக்ட்ரான்களின் அலைநீளத்தைப் பின்வருமாறு கணக்கிட்டனர்.



44 வோல்ட்கள் 48 வோல்ட்கள் 54 வோல்ட்கள் 60 வோல்ட்கள்

படம் 4-2

டி பிராகிள் கருத்துப்படி,

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

இதில் λ அலைநீளம், v திசைவேகம்.

எதிர் மின்வாய்க் கதிர்களின் எலெக்ட்ரான்களைப் பொறுத்தவரை,

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{eV}{300}$$

இதில் V மின்னழுத்த வேறுபாடு (வோல்ட் அலகில்)

$$\therefore \quad mv^2 = \frac{eV}{150}$$

அல்லது $$m^2 v^2 = \frac{meV}{150}$$

$$\therefore \quad mv = \sqrt{\frac{meV}{150}}$$

இதனை அலைநீளத்துக்கான மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால்,

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

$$= h\sqrt{\frac{150}{meV}}$$

இதில்,

h = பிளாங் மாறிலி

$= 6 \cdot 55 \times 10^{-27}$ ஏர்க். செகண்ட்

m = எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை

$= 9 \times 10^{-28}$ கிராம்

e = எலெக்ட்ரானின் மின்சுமை

$= 4 \cdot 77 \times 10^{-10}$ $e.s.u.$

$$\therefore \quad \lambda = 6 \cdot 55 \times 10^{-27} \sqrt{\frac{150}{9 \times 10^{-28} \times 4 \cdot 77 \times 10^{-10} \times V}}$$

$$= \sqrt{\frac{150}{V}}\ 10^{-8} \text{ செ.மீ.}$$

டேவிசன், ஜெர்மர் ஆய்வில் மின்னழுத்தம் (V) 54 வோல்ட் ஆக இருக்கையில் மின்னோட்டத்தின் அளவு மீப்பெரும் அளவினதாக இருந்தது. எனவே,

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{54}} \times 10^{-8} \text{ செ.மீ.}$$

$$= \sqrt{2 \cdot 8} \times 10^{-8} \text{ செ.மீ.}$$

$$= 1 \cdot 66 \text{ A}^\circ$$

நிக்கல் படிகத்தால் எலெக்ட்ரான் கற்றை விளிம்பு வளைவு அடைகிறது. எனவே, தள எதிரொளிப்புத் தொடர்பினைப்

பயன்படுத்தியும் அவர்கள் எலெக்ட்ரான்களின் அலைநீளத்தைப் பின்வருமாறு கணக்கிட்டனர் :

$$n\lambda = d\sin\theta$$

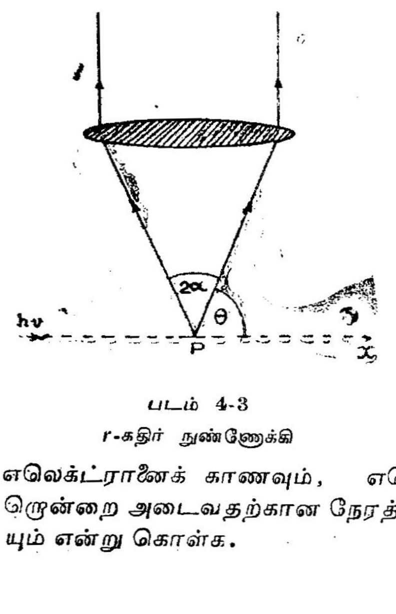
n என்பது வரிசை (order); நிக்கல் படிகத்தில் இந்த ஆய்வில் வரிசை, முதல் வரிசை (first order) ஆகும். எனவே $n = 1$. படிகப் பகுப்பிலிருந்து d-ன் அளவு $2{\cdot}15\,A^{\circ}$ என்று தீர்மானிக்கப்படுகிறது. கோணம் θ-ன் அளவு 50°, இது டேவிசன்-ஜெர்மர் ஆய்வில் தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளது. எனவே,

$$\lambda = 2{\cdot}15 \sin 50^{\circ}$$
$$= 1{\cdot}65\ A^{\circ}$$

இவ்வாறு இருவேறு முறைகளில் கணக்கிடப்பட்ட அலை நீளங்கள் ஒரே அளவினதாக இருப்பது எலெக்ட்ரான் கற்றை உண்மையில் அலைப்பண்புகளைக் கொண்டது என்பதற்குச் சான்றாக உள்ளது.

4-6. தேருமைக் கொள்கை

அனைத்து அணுக்கொள்கையின் அடிப்படையிலும் ஒருவித இடர்ப்பாடு நிலவுகிறது. இதனைப் பொதுவாக ஹைசன்பர்கின் தேருமைக் கொள்கை (Heisenberg's Uncertainty Principle) குறிப்பிடுகிறது. இதன்படி ஓர் எலெக்ட்ரான் இருக்கும் இடம், அதன் உந்தம் ஆகிய இரண்டையும் ஒருங்கேயும், துல்லியமாகவும் இயம்ப இயலாது.



படம் 4-3
r-கதிர் நுண்ணோக்கி

நாம் ஓர் எலெக்ட்ரானின் இடம், திசைவேகம் ஆகிய இரண்டையும் கண்டறிய ஓர் ஆய்வினைச் செய்யக் கருதுகிறோம் என்று கொண்டால், இதற்கென நாம் இரண்டு r-கதிர் நுண்ணோக்கிகளை அமைக்கவேண்டும். இவை எலெக்ட்ரானைக் காணவும், எலெக்ட்ரான் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றை அடைவதற்கான நேரத்தை அளப்பதற்கும் துணைசெய்யும் என்று கொள்க.

எலெக்ட்ரான்மீது படுகிற ஒரு ஃபோட்டான் நுண்ணோக்கியின் துளைக்குள் (aperture) சிதறி விழுந்தால்தான் எலெக்ட்ரானைக் காண முடியும். அதாவது கோணம் 2α அளவிற்குள் சிதற வேண்டும். ஃபோட்டானில் அதிர்வெண் v என்றும், அலை நீளம் λ என்றும் கொண்டால் $\lambda = c/v$. பருப்பொருள் அலையின் அலைநீளம்,

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

$$= \frac{h}{p} \quad (\because \ mv = \text{உந்தம்} = p)$$

$$\therefore \ \lambda = \frac{h}{p} = \frac{c}{v}$$

$$\therefore \ \text{உந்தம்} = p = \frac{hv}{c}$$

ஃபோட்டான் சிதறி X–அச்சிற்கு θ கோணத்தில் அமையும் திசையில் பாய்வதாகக் கொண்டால், எலெக்ட்ரான் X–அச்சின் வழியாக உந்தத்தின் ஒரு கூறினைப் பெறும். இந்த உந்தம்

$$\frac{hv}{c}\,(1-\cos\theta)$$

எலெக்ட்ரானை θ, $90 \pm \alpha$ கோணங்களுக்கு இடையே கண்டறியலாம். எனவே, உந்தம் பின்வரும் இரு மதிப்புகளுக்கு இடையே ஏதேனும் மதிப்பினைப் பெற்றிருக்கும்.

$$\frac{hv}{c}\left[1-\cos(90-\alpha)\right]$$

$$\frac{hv}{c}\left[1-\cos(90+\alpha)\right]$$

அதாவது $$\frac{hv}{c}\left[1-\sin\alpha\right], \quad \frac{hv}{c}\left[1+\sin\alpha\right]$$

ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையே ஏதேனும் மதிப்பினைப் பெற்றிருக்கும். இவ்வாறு உந்தத்தின் மதிப்பு இரண்டு மதிப்புகளுக்கு இடையேயான ஏதேனும் ஒன்று என்பது உந்தத்தில் ஏற்படும் தேறுமையை அல்லது ஐயப்பாட்டைக் குறிக்கிறது. இந்த ஐயப்பாடு $\triangle p$ என்று குறிக்கப்படுகிறது.

$$\triangle p = \frac{2hv}{c}\sin\alpha$$

இந்தத் தேறுமையை α-ன் மதிப்பைக் குறைப்பின் குறைக்கலாம். இதற்காக நுண்ணோக்கியின் துளையின் அளவைக் குறைக்க வேண்டும்.

ஒரு நுண்ணோக்கியின் மூலம் ஒரு பொருளின் இடத்தை அறிவதில் ஏற்படும் துல்லியத்தைப் (accuracy) பின்வரும் ராலே சமன்பாடு (Rayleigh equation) குறிக்கிறது.

$$\Delta x = \frac{c}{2\nu \sin \alpha}$$

இதில் Δx என்பது பொருளின் இடத்தைப் பொறுத்த ஐயப்பாடு (uncertainty) ஆகும். இந்தச் சமன்பாட்டின்படி ஒரு நுண்ணோக்கியின் துளையின் (aperture) அளவு குறையக் குறைய இடம் பற்றிய ஐயப்பாடு மிகுகிறது. எனவே, உந்தத்தின் மதிப்பில் ஏற்படும் ஐயப்பாட்டினைக் குறைக்கும் முயற்சி இடம்பற்றிய ஐயப்பாட்டினை அதிகமாக்குகிறது. இந்த ஆய்வில்,

$$\Delta x\,\Delta p = \frac{2h\nu}{c}\sin\alpha \,.\, \frac{c}{2\nu \sin\alpha}$$
$$= h$$

எனவே, பொதுவாக உந்தம், இடம் ஆகியவற்றில் ஏற்படும் ஐயப்பாட்டின் மதிப்பு மாறிலி ஆகும். இதனால் ஹைசன்பர்கின் தேறுமைக் கொள்கையைப் பின்வருமாறும் கூறலாம்: ஓர் எலெக்ட்ரான் இருக்கும் இடம், அதன் உந்தம் ஆகியவற்றைத் துல்லியமாக ஒரே சமயத்தில் தீர்மானித்தல் இயலாது. மாறாக, தீர்மானிக்கப்படும் மதிப்பில் ஏற்படும் மொத்தப் பிழை மாறிலி (constant) ஆகும்.

4-7. அலைச் சமன்பாடு

ஓர் இசைச் சைன் அலையினைக் (harmonic sine wave) கருதுக (படம் 4-4). இதில் நேரம் t-க்குப்பின் ஏற்பட்டுள்ள இடப்பெயர்ச்சி

$$\psi = a \sin 2\pi\nu t \qquad (4-2)$$

இதில் a என்பது அலையின் வீச்சு, ν என்பது அதிர்வெண். நேரம் $t = 0$ ஆக இருக்கும்போது இடப்பெயர்ச்சி சுன்னமாக இருப்பின், $\sin 2\pi\nu t = 1$ ஆக இருக்கும்போது இடப்பெயர்ச்சி மீப்பெரும் அளவினதாகவும், அலையின் வீச்சு a-க்குச் சமமாகவும் இருக்கும். மாறாக, நேரம் $t = 0$ ஆக இருக்கும்போது இடப்

பெயர்ச்சி சுன்னமாகி இல்லாமல், ஒரு குறிப்பிட்ட இடை வேளைக்குப் (τ) பின்பே சுன்னமாக இருப்பின் சமன்பாடு 4–2 பின் வருவதாகிறது.

$$\psi = a \sin 2\pi\nu (t - \tau) \qquad (4\text{–}3)$$

அலையின் திசைவேகம் c என்றும், அலை கடந்த தூரம் x என்றும் கொண்டால்,

$$\tau = x/c$$

இதில் திசைவேகம்

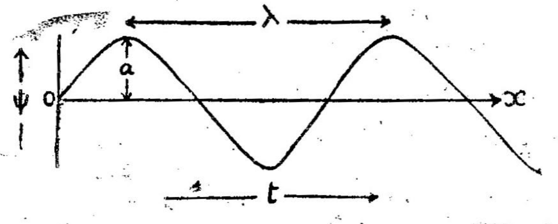
$$c = \lambda \nu$$

எனவே, சமன்பாடு 4–3-ல் இவற்றைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\psi = a \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{\nu x}{c}\right)$$

$$= a \sin 2\pi (\nu t - x/\lambda) \qquad (4\text{–}4)$$

இந்தச் சமன்பாடு c என்ற திசைவேகத்துடன் X-அச்சின் வழியாகப் பாயும் அதிர்வெண் ν, அலை நீளம் λ உடைய சைன் அலைக்கான பொதுச் சமன்பாடாகும்.



படம் 4-4

ஒற்றைப் பரிமாணச் சைன் அலை

4–8. ஷ்ரோடிங்கரின் அலைச் சமன்பாடு

ஓர் எலெக்ட்ரானின் மொத்த ஆற்றல் என்பது அதன் இயக்க ஆற்றல் (kinetic energy), நிலையாற்றல் (potential energy) ஆகிய இரண்டின் கூடுதல் ஆகும். அதாவது,

மொத்த ஆற்றல் (E) = நிலையாற்றல் (V) + இயக்க ஆற்றல் (T)

$$= V + \tfrac{1}{2} mv^2$$

இதில் m எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை, v என்பது எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம். எனவே, திசைவேகம்,

$$v = \sqrt{\frac{2(E-V)}{m}}$$

சமன்பாடு 4–1-ன்படி,

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

இதில் திசைவேகத்திற்கான (v) சமன்பாட்டினைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}} \qquad (4\text{–}5)$$

இசைச் சைன் அலைக்கான பொதுச் சமன்பாடான சமன்பாடு 4–4ஐ xஐப் பொறுத்து இரு முறை வகையிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi$$

இதனை மூன்று பரிமாணங்களுக்காக (x, y, z) விரிவுபடுத்தின் கிடைப்பது,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi \qquad (4\text{–}6)$$

இது மூன்று பரிமாணங்களில் நிலவும் ஓர் அலைக்கான பொதுச் சமன்பாடாகும். சமன்பாடு 4–6ஐ மாற்றி அமைப்பின் கிடைப்பது,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0$$

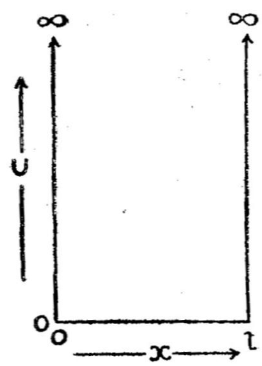
இதில் சமன்பாடு 4–5 குறிக்கும் λ-ன் மதிப்பைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \qquad (4\text{–}7)$$

இது ஷ்ரோடிங்கரின் அலைச் சமன்பாடு (Schrodinger Wave Equation) எனப்படும். இது மூன்று பரிமாண வெளியில் நிலவும் ஓர் எலெக்ட்ரான் அலையின் நடக்கையை விவரிக்கிறது.

4–9. பெட்டியில் உள்ள ஒரு துகள்

பொருண்மை m, மொத்த ஆற்றல் E, நிலையாற்றல் V உடைய துகள்களாலான எந்த ஓர் அமைப்பிற்கும் ஷ்ரோடிங்கர் அலைச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தித் தீர்வு காணலாம். இதனைப் பெட்டி ஒன்றில் உள்ள ஒரு துகளைப் பயன்படுத்திச் சித்திரிக்கலாம்.



படம் 4-5

நீளம் l உடைய ஒரு பெட்டியைக் கருதுக. இதில் ஒரு துகள் ஒரே ஒரு பரிமாணத்தில், அதாவது x-அச்சின் வழியாக இயங்குவதாகக் கொள்க. இப்படி இயங்கும் துகளின் நிலையாற்றல் அறையினுள் சுன்னம் (zero) என்றும், அறைக்கு வெளியே ஈறிலி (infinity) என்றும் கொள்க. இதனால் எல்லைப் படிநிலைகள் (boundary conditions) பின்வருவனவாகும் :

(1) $0 < x < 1$ ஆக இருப்பின்
நிலையாற்றல் $(V) = 0$

(2) $x < 0$ அல்லது $x > l$ ஆக இருப்பின்
நிலையாற்றல் $(V) = \infty$

ஒரு பெட்டியில் இருக்கும் x-அச்சின் வழியாக இயங்கும் இந்தத் துகளுக்கு ஷ்ரோடிங்கர் சமன்பாட்டினைப் (சமன்பாடு 4–7) பயன்படுத்தின் அச் சமன்பாடு பின்வருவதாகக் குறைகிறது :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi = 0 \qquad (4\text{–}8)$$

அல்லது,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \qquad (4\text{–}9)$$

இதில்,

$$k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \qquad (4\text{–}10)$$

சமன்பாடு 4–9-ன் தீர்வு

$$\psi = A\sin kx + B\cos kx \qquad (4\text{–}11)$$

இந்தத் தீர்வின் வாய்மையைப் பிரதியிடல் முறையில் சரி பார்க்கலாம். பெட்டிக்கு வெளியே துகளினைக் காணும் வாய்ப்புச் (probability of finding) சிறிதும் இல்லை. அதாவது காணும் வாய்ப்புச் சுன்னம் ஆகும். அப்போதுதான் துகளின் நிலையாற்றல் பெட்டிக்கு வெளியே ஈறிலியாக இருக்கமுடியும். காணும் வாய்ப்புப் பெட்டிக்கு வெளியே சுன்னமாக இருப்பதால் $x < 0$ அல்லது $x > l$ ஆக இருக்கும்போது,

$$\psi^2 d x = 0 \qquad (4\text{-}12)$$

$x = 0$ அல்லது $x = l$ ஆக இருக்கும்போது

$$\psi = 0 \qquad (4\text{-}13)$$

$x = 0$ ஆக இருக்கும்போது

$$\sin k x = 0$$

$$\cos k x = 1$$

எனவே, சமன்பாடு 4–11 பின்வருவதாகிறது :

$$\psi_{(x = 0)} = 0 + B$$

இது சமன்பாடு 4–13 குறிக்கும் படிநிலைக்கு முரணாக உள்ளது. $B = 0$ ஆக இருப்பின், இது சமன்பாடு 4–13 குறிக்கும் படிநிலைக்குக் கட்டுப்படுகிறது. எனவே $x = l$ ஆக இருக்கும்போது சமன்பாடு 4–11 பின்வருவதாகிறது :

$$\psi_{(x = l)} = A \sin kl$$

$$= 0$$

இதில் A–ன் மதிப்புச் சுன்னமாக இருக்க முடியாது. இருந்தால் அனைத்து x மதிப்புகளிலும் ψ-ன் மதிப்புச் சுன்னமாக இருக்கும். எனவே, A–ன் மதிப்புச் சுன்னமாக இல்லாததால்,

$$\sin kl = 0 \qquad (4\text{-}14)$$

இதில் kl என்பது π-ன் முழு எண் பெருக்கற் பலனாக (integral multiple of π) இருந்தால்தான் இயலும். அதாவது,

$$kl = n\pi \qquad (4\text{-}15)$$

இதில் n ஒரு முழு எண். எனவே,

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

இதனைச் சமன்பாடு 4–10-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{n^2\pi^2}{l^2} = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

$$\therefore\ E = \frac{n^2h^2}{8ml^2} \qquad (4\text{-}16)$$

எனவே, முழு எண் 'n'-ன் மதிப்பைப் பொறுத்துத் துகளின் ஆற்றல் E சில குறிப்பிட்ட மதிப்புகளையே பெற்றிருத்தல் கூடும். எடுத்துக்காட்டாக,

(1) $n = 1$ ஆக இருப்பின்,

$$E_1 = \frac{h^2}{8ml^2}$$

(2) $n = 2$ ஆக இருப்பின்,

$$E_2 = \frac{4h^2}{8ml^2}$$

(3) $n = 3$ ஆக இருப்பின்,

$$E_3 = \frac{9h^2}{8ml^2}$$

பெட்டியில் உள்ள துகளுக்கான சமன்பாட்டின் முழுத் தீர்வையும் சமன்பாடு 4–15-ன் துணையுடன் சமன்பாடு 4–11-லிருந்து பெறலாம்.

$$\psi = A \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \qquad (4\text{–}17)$$

துகளினை x-அச்சில் காணும் வாய்ப்பு 1-க்குச் சமமாகும். எனவே,

$$\psi^2 = \int A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx$$

$$= \frac{A^2 l}{2}$$

$$= 1$$

எனவே, $A = \sqrt{\frac{2}{l}}$

இதனால்,

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \qquad (4\text{–}18)$$

5. ஹைட்ரஜன் அணு

5-1. அறிமுகம்

ஹைட்ரஜன் அணுவில் ஓர் எலெக்ட்ரான் உள்ளது. இது போல் ஹைட்ரஜனைப் போன்ற எந்த அயனிகளிலும், அதாவது He^+, Li^{+2}, Be^{+3} போன்ற அயனிகளிலும், ஒரே ஓர் எலெக்ட்ரான் உள்ளது. இத்தகையன மிகவும் எளிய அணு அமைப்புகள் ஆகும். இவற்றிற்கு ஷ்ரோடிங்கர் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்துதல் எளிதாகும். ஆனால், மற்ற அணு அமைப்புகளுக்கு இச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தித் தீர்வு காண்பதில் ஈடுபடும் கணக்கீடுகள் மிகவும் சிக்கலானவை. மேலும், இச் சிக்கலின் காரணமாக ஏறத்தாழத்தான் தீர்வுகள் கிடைக்கும். இந்த விதத்தில் அணுக்கள் பற்றி அலைக்கொள்கையில் ஹைட்ரஜன் ஒரு தனி இடத்தை வகிக்கிறது.

5-2. ஹைட்ரஜன் அணு

ஹைட்ரஜன் அணு ஒரு புரோட்டான், ஓர் எலெக்ட்ரான் ஆகிய இரண்டால் ஆனது. இந்த இரண்டும் ஒன்று மற்றொன்று மீது செலுத்தும் மின்நிலையியல் கவர்ச்சியால் (electrostatic attraction) கட்டுண்டுள்ளன.

5-3. ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கான ஷ்ரோடிங்கர் சமன்பாடு

மூன்று பரிமாணங்களில் நிலவும் ஓர் அமைப்பிற்கான ஷ்ரோடிங்கர் சமன்பாடு, சமன்பாடு 4-7-ன்படி,

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

இதில் நிலையாற்றல் (potential energy) சமன்பாட்டின்படி,

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

எனவே, சமன்பாடு 4–7 பின்வருவதாகிறது :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0 \qquad (5\text{–}1)$$

அணுவில் உள்ள உட்கருவின் பொருண்மைக்கும் எலெக்ட்ரானின் பொருண்மைக்கும் இடையில் மிக அதிக வேறுபாடு உள்ளது. இதனுல் குறைப்பிக்கப்பட்ட பொருண்மை (reduced mass) μ, ஏறத்தாழ எலெக்ட்ரானின் பொருண்மைக்குச் சமமாகும். அதாவது உட்கருவின் பொருண்மை m_1 என்றும், எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை m_2 என்றும் கொண்டால்,

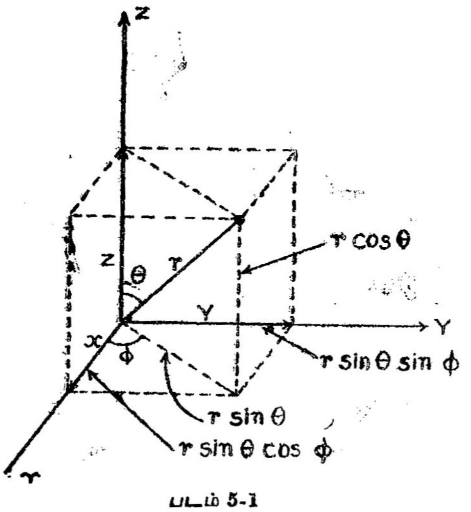
$$\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

$$\simeq m_2$$

எனவே, சமன்பாடு 5–1-ல் பொருண்மைக்குப் (m) பதிலாகக் குறைப்பிக்கப்பட்ட பொருண்மையைப் (μ) பிரதியிடலாம். இதனுல் கிடைப்பது,

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0 \qquad (5\text{–}2)$$

இந்தச் சமன்பாட்டினைக் கோள ஆயக்கூறுகளாகிய (Spherical polar coordinates) r, θ, ϕ ஆகியவற்றைப் (படம் 5–1) பயன்



படம் 5-1

படுத்தி இயம்புதல் நலம். இவற்றில் r என்பது ஆரைத்திசையி (radius vector); θ என்பது கோளத்தின் அச்சிற்கும், ஆரைத்திசையி

யிக்கும் இடையேயான கோணம்; ϕ என்பது ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையான உச்சிவட்டத் தளத்திற்கும் (meridian plane) r எந்தத் தளத்தில் அளக்கப்படுகிறதோ அந்த உச்சிவட்டத் தளத்திற்கும் இடையேயான கோணம் ஆகும். இவற்றில் θ என்பது உச்சிக் கோணம் (Zenith angle) என்றும், ϕ என்பது திசைவில் கோணம் (Ayimuthal angle) என்றும் குறிக்கப்படும்.

சமன்பாடு 5–2ஐக் கோள ஆயக்கூறுகளைப் பயன்படுத்தி இயம்பின்,

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \cdot \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right)$$
$$+ \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0 \qquad (5\text{–}3)$$

5–3. மாறிலிகளைத் தனித்துப் பிரித்தல்

சமன்பாடு 5–3-ல் மூன்று மாறிகள் (variables) இடம்பெற்றுள்ளன. அவை r, θ, ϕ ஆகும். இந்தச் சமன்பாட்டின் தீர்வு ψ ஆகும். இது மூன்று சார்பலன்களின் (functions) பெருக்கற்பலனுக்குச் சமம் என்று கொண்டு, அதாவது

$$\psi = R(r)\ \Theta(\theta)\ \Phi(\phi)$$

என்று கொண்டு சமன்பாடு 5–2-ல் உள்ள மாறிகளைத் தனித்துப் பிரிக்கலாம். இந்த மூன்று சார்பலன்களில் R என்பது ஆரம், r-ன் மதிப்பை மட்டும் பொறுத்த சார்பலன், Θ என்பது கோணம் θ-வை மட்டும் பொறுத்த சார்பலன், Φ என்பது கோணம் ϕ-யை மட்டும் பொறுத்த சார்பலன் ஆகும். எனவே,

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \Theta\,\Phi\,\frac{dR}{dr}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = \Theta\,\Phi\,\frac{d^2R}{dr^2}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \phi} = R\,\Phi\,\frac{d\Phi}{d\phi}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = R\,\Theta\,\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \theta} = R\,\Phi\,\frac{d\Theta}{d\theta}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} = R\,\Phi\,\frac{d^2\Theta}{d\theta^2}$$

இவற்றிலிருந்து தேவையானவற்றைத் தேர்ந்தெடுத்துச் சமன்பாடு 5–3-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{\Theta\Phi}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+\frac{R\Phi}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

$$+\frac{R\Theta}{r^2\sin^2\theta}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)R\Theta\Phi=0$$

முழுவதையும் $r^2\sin^2\theta/R\,\Theta\Phi$ ஆல் வகுப்பின் கிடைப்பது,

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

$$+\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)r^2\sin^2\theta=0$$

அல்லது

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

$$+\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)r^2\sin^2\theta=0 \qquad (5\text{–}4)$$

இந்தச் சமன்பாட்டிலுள்ள மூன்றாவது கூறு ϕ என்ற மாறியைப் (variable) பொறுத்த சார்பலன். எனவே, இக் கூறு ஒரு மாறிலி (constant) ஆகும். அதாவது $-m^2$ ஆகும். எனவே,

$$\frac{1}{\Phi}\cdot\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2$$

அல்லது

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+m^2\Phi=0 \qquad (5\text{–}5)$$

சமன்பாடு 5–4-ல் உள்ள மூன்றாவது கூறுக்குப் பதிலாக $-m^2$ மதிப்பைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

$$-m^2+r^2\sin^2\theta\cdot\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=0$$

முழுவதையும் $\sin^2\theta$ஆல் வகுப்பின் கிடைப்பது,

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+\frac{1}{\Theta\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$
$$-\frac{m^2}{\sin^2\theta}+r^2\cdot\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=0$$

அல்லது

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+r^2\cdot\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)$$
$$=\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)$$

இந்தச் சமன்பாட்டின் இடப்பக்கத்தில் ஒரே ஒரு மாறிதான் (variable) உள்ளது. அதாவது r மட்டுமே இடம்பெற்றுள்ளது. இதுபோல வலப்பக்கத்திலும் ஒரே ஒரு மாறிதான் (θ) உள்ளது. ஆகையால், ஒவ்வொரு பக்கமும் ஒரு மாறிலிக்குச் (β) சமம் என்று கொள்ளலாம். எனவே,

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)+r^2\cdot\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=\beta \qquad (5\text{–}6)$$

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)=\beta \qquad (5\text{–}7)$$

சமன்பாடு 5–6ஐ மாற்றி எழுதினால்,

$$\frac{1}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)-\beta+r^2\cdot\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=0$$

முழுவதையும் R/r^2 ஆல் பெருக்கின் கிடைப்பது,

$$\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\cdot\frac{dR}{dr}\right)-\frac{\beta R}{r^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)R=0 \qquad (5\text{–}8)$$

சமன்பாடு 5–7ஐ மாற்றியமைப்பின்,

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\beta-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=0$$

முழுவதையும் Θஆல் பெருக்கின் கிடைப்பது,

$$\frac{1}{\sin\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cdot\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left(\beta-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0 \qquad (5\text{–}9)$$

இப்போது சமன்பாடு 5–3 என்ற பகுதி வகைகெழுச் சமன்பாடு (Partial differential equation) மூன்று சாதாரண வகைகெழுச் சமன்பாடுகளாக, அதாவது சமன்பாடுகள் 5–5, 5–8, 5–9 ஆகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த மூன்று சமன்பாடுகளில் சமன்பாடுகள் 5–5, 5–9 ஆகிய இரண்டும் கோளச் சமன்பாடுகள் (Spherical equations) எனப்படும். சமன்பாடு 5–8 ஆரைச் சமன்பாடு (Radial equation) எனப்படும்.

5–5. ϕ சமன்பாட்டின் தீர்வு

சமன்பாடு 5–5-ன்படி,

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\,\Phi = 0$$

இதன் தீர்வுகள் பின்வருவனவாகும் :

$$\left.\begin{aligned}\Phi &= ce^{im\phi}\\ \Phi &= ce^{-im\phi}\end{aligned}\right\} \qquad (5\text{–}10)$$

இவற்றில் c என்பது ஏதேனும் ஒரு மாறிலி. இந்தத் தீர்வுகளை வகையீடிட்டுக் காணின் இவற்றின் வாய்மை தெளிவாகும். சார்பலன் Φ ஒற்றை மதிப்புடையதாக இருக்கவேண்டும். அதாவது $\phi = 0$ ஆக இருக்கும்போதும், $\phi = 2\pi$ ஆக இருக்கும்போதும் Φ-ன் மதிப்பு ஒரே அளவினதாக இருக்கவேண்டும். $\phi = 0$ ஆக இருக்கும்போது, சமன்பாடு 5–10 குறிக்கும் இரண்டு தீர்வுகளும் கீழ்க்காண்பனவாகக் குறைகின்றன.

$$Z = c \qquad (5\text{–}11)$$

$\phi = 2\pi$ ஆக இருக்கும்போது சமன்பாடு 5–10 குறிக்கும் இரண்டு தீர்வுகளும் கீழ்க்காண்பனவாகின்றன.

$$\Phi = ce^{\pm\, 2\pi m i} \qquad (5\text{–}12)$$

சமன்பாடுகள் 5–11, 5–12 ஆகிய இரண்டும் குறிக்கும் இரண்டு தீர்வுகளும் சமமாக இருக்கவேண்டும் அல்லவா? இதனால்

$$e^{\pm 2\pi m i} = 1 \qquad (5\text{–}13)$$

$e^{\pm 2\pi m i}$ என்ற கூறினைத் திரிகோண விகிதச் சார்பலன்களில் (Trigonometric functions) பின்வருமாறு இயம்பலாம்.

இப்போது எதிர் மின்கற்றையின் பாதைக்கு மேலும் கீழுமாக அமைந்துள்ள தகடுகளை (P, P') மின்மூலத்துடன் இணைத்து, இரண்டு தகடுகளுக்கும் இடையே மின்னழுத்த வேறுபாட்டினைத் தோற்றுவித்து எதிர் மின்கதிர்களுக்குச் செங்குத்தாக மின்புலம் உருவாக்கப்படுகிறது. இதனால் கதிர்க்கற்றை நேர் மின்னேற்ற முடைய தகட்டினை (P') நோக்கி விலக்கமடைகிறது. ஒளிர்த் திரையில் O' என்னும் புள்ளியில் பட்டு, அப் புள்ளியை ஒளிரச் செய்கிறது.

இப்போது ஒரு மின்காந்தத்தின் வடதுருவம் தாளுக்கு மேற் புறமாகவும், தென்துருவம் தாளுக்குக் கீழ்ப்புறமாகவும் இருக்கும் படி அமைக்கப்படுகிறது. இதனால் எதிர் மின்வாய்க்கதிர்க்கற்றை மீது வட்ட வடிவில் மின்காந்தப்புலம் தோன்றுகிறது. இதனால் எதிர் மின்வாய்க்கதிர் கீழ்நோக்கி விலக்கமடைகிறது. எனவே, கதிர்கள் திரையில் வேறு ஒரு புள்ளியில் பட்டு அப் புள்ளியை ஒளிரச் செய்கின்றன.

எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள்மீது செயல்படும் மின்புலத்தின் அளவினைச் சிறிது சிறிதாகத் தக்க வகையில் மாற்றின், திரையில் எதிர்க்கற்றைபடுதலால் தோன்றும் ஒளிரும் புள்ளி ஒரு குறிப் பிட்ட நிலையில் O என்ற புள்ளிக்கே மீளும். இப்போது எதிர் மின் வாய்க் கற்றைமீது செயல்படும் மின்புலமும், காந்தப்புலமும் ஒன்றுக்கொன்று அளவால் சமமாகும்.

எலெக்ட்ரானின் பொருண்மை m என்றும், அதன் மின்சுமை e என்றும், திசைவேகம் v என்றும் கொள்க. P, P' தகடுகளின் நீளம் e என்றும் அவற்றிற்கு இடையேயான தூரம் d என்றும், மின்னழுத்தம் V என்றும் கொள்க. எனவே, எதிர் மின்வாய்க் கதிர்கள்மீது செயல்படும்

$$\text{மின்புலம்} = X = \frac{V}{d}$$

எனவே, எலெக்ட்ரான்மீது செயல்படும் விசை

$$= Xe$$

$$= \frac{V}{d}\,e$$

இவ் விசையால் எலெக்ட்ரானின் திசைவேகம் முடுக்கமுறு கிறது. எனவே,

$$\text{திசைவேக முடுக்கம் } a = \frac{\text{விசை}}{\text{பொருண்மை}}$$

$$= \frac{Xe}{m}$$

எலெக்ட்ரான் மின்புலத்தில் இருக்கும் நேரம் t என்க. இது தகட்டின் நீளத்தைக் கடக்க எலெக்ட்ரான் எடுத்துக்கொள்ளும் நேரம் ஆகும். எனவே,

$$t = l/v$$

இந்த நேரத்தில் எலெக்ட்ரான் மேல்நோக்கி விலக்கம் அடைகிறது. இப்படி ஏற்படும் விலக்கத்தின் அளவு y_0 என்க.

$$\begin{aligned} y_0 &= \tfrac{1}{2}at^2 \\ &= \tfrac{1}{2}\left(\frac{Xe}{m}\right)\left(\frac{l}{v}\right)^2 \end{aligned} \qquad (1-1)$$

திரையில்படும் புள்ளி O-விலிருந்து O'-க்கு இடம் பெயர்கிறது. எனவே, திரையில் விலக்கம் $OO' = y_1$. மின்புலத்தின் மையத்திற்கும் திரைக்கும் இடையேயான தூரம் L என்க. எனவே,

$$\begin{aligned} \frac{y_0}{\frac{1}{2}l} &= \frac{y_1}{L} \\ y_1 &= \frac{2y_0L}{l} \\ &= \frac{LlX}{v^2}(e/m) \end{aligned} \qquad (1-2)$$

காந்தப்புலத்தின் செறிவு H என்க. இது எதிர் மின்வாய்க் கதிர்க் கற்றைமீது செயல்படுகிறது. இதனால் எலெக்ட்ரான்மீது செயல்படும் விசை

$$F = Hev$$

ஒளிரும் புள்ளி முந்தைய இடத்திலேயே (O புள்ளி) அமையும் போது கதிர்க்கற்றைமீது செயல்படும் மின்புலவிசையும் காந்தப்புல விசையும் ஒன்றுக்கொன்று அளவால் சமம். எனவே,

$$\begin{aligned} Xe &= Hev \\ \therefore\quad v &= \frac{X}{H} \end{aligned} \qquad (1-3)$$

இதனைச் சமன்பாடு 1–2-ல் பிரதியிட்டால்

$$\begin{aligned} y_1 &= LlX \times \frac{H^2}{X^2}(e/m) \\ &= \frac{LlH^2}{X}(e/m) \end{aligned}$$

(iii) $$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \cdot \frac{d\Theta}{dx}$$

$$= -\sin\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx}$$

$$\therefore \frac{d}{d\theta} = -\sin\theta \cdot \frac{d}{dx}$$

(iv) $$\sin\theta \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} = -\sin^2\theta \cdot \frac{d\Theta}{dx}$$

$$= -(1 - x^2)\frac{d\Theta}{dx}$$

மேற்கண்ட வருவிப்புகளைச் சமன்பாடு 5-9-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{d}{dx}\left\{(1 - x^2)\frac{d\Theta}{dx}\right\} + \left(\beta - \frac{m^2}{1 - x^2}\right)\Theta = 0$$

அல்லது

$$(1 - x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x \cdot \frac{d\Theta}{dx} + \left(\beta - \frac{m^2}{1 - x^2}\right)\Theta = 0 \qquad (5\text{-}22)$$

இச் சமன்பாட்டில் உள்ள Θ என்ற சார்பலனிற்குப் பதிலாகப் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படும் $G(x)$ என்ற புதிய சார்பலனைக் கருதுக.

$$\Theta = (1 - x^2)^{\frac{1}{2}m} G(x)$$

இதிலுள்ள $G(x)$ ஐ அடுக்குத்தொடராக (power series) பின் வருமாறு விரிக்கலாம்:

$$G(x) = \sum_n a_n x^n$$

இப்படி அடுக்குத்தொடராக விரித்து இயம்பப்படுவதால் பின் வகையைச் சேர்ந்த ஒன்றுவிட்ட ஒன்றைத் தொடர்புபடுத்தும் வாய்பாடு (recursion formula) கிடைக்கிறது.

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{(n+m)(n+m+1) - \beta}{(n+1)(n+2)}$$

$$= \frac{l(l+1) - \beta}{(n+1)(n+2)}$$

எனவே, $G(x)$ என்பது முடிவுள்ள பல்லுறுப்புக் கோவை (finite polynomial) ஆக இருக்கவேண்டும். இது $\beta = l(l+1)$ ஆக இருப்பின் இயலும். ஆகையால்,

$$\beta = l(l+1) \qquad (5\text{–}23)$$

m-ன் மதிப்புச் சுன்னம் அல்லது மிகைமதிப்புடைய முழு எண் அல்லது குறைமதிப்புடைய முழுஎண் என்று கண்டோம். இது போல் n-ன் மதிப்பும் சுன்னம் அல்லது மிகை அல்லது குறை மதிப்புள்ள முழு எண் ஆகும். ஆகையால், l-ன் மதிப்பும் சுன்னம் அல்லது முழு எண் ஆகும். அதாவது,

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \text{ முதலியன } (\because l = n + m)$$

β-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 5–22-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x \cdot \frac{d\,\Theta}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right]\Theta = 0 \qquad (5\text{–}24)$$

இச் சமன்பாடு லெஜண்டரின் சமன்பாட்டினை (சமன்பாடு 5–25) ஒத்துள்ளது.

$$(1-x^2)\frac{d^2 v}{dx^2} - 2x\frac{dv}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] v = 0 \qquad (5\text{–}25)$$

லெஜண்டர் சமன்பாட்டின் தீர்வு,

$$v = P_l^m(x)$$

இது தொடர்புற்ற லெஜண்டர் பல்லுறுப்புக் கோவை (Associated Legendie polynomial) எனப்படுகிறது. எனவே, சமன்பாடு 5–24-ன் தீர்வு,

$$\Theta = P_l^m(x)$$

$$= P_l^m(\cos\theta)$$

இதனை இயல்நிலைப்படுத்தின் கிடைப்பது,

$$\Theta = N P_l^m(\cos\theta)$$

இதில் N என்பது இயல்நிலையாக்கும் மாறிலி.

$$N = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$$

எனவே,

$$\Theta = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m \cos\theta \qquad (5\text{–}26)$$

இதில்,

$$P_l^m(\cos\theta) = P_l^m(x)$$

$$= (1-x^2)^{\frac{1}{2}m} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m}$$

இதில் பல்வேறு l மதிப்புகளுக்குத் தொடர்பான $Pl\ (x)$-ன் மதிப்புகள் கணக்கிடப்பட்டுள்ளன. அவை பின்வருவனவாகும்:

$l = 0$	$P_0(x)$	$= 1$
$l = 1$	$P_1(x)$	$= x$
$l = 2$	$P_2(x)$	$= \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
$l = 3$	$P_3(x)$	$= \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
$l = 4$	$P_4(x)$	$= \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$

5–7. r சமன்பாட்டின் தீர்வு

சமன்பாடு 5–8-ன்படி,

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr}\right) - \frac{\beta R}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) R = 0$$

இதில் β-ன் மதிப்பைச் சமன்பாடு 5–23-லிருந்து எடுத்துப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \cdot \frac{dR}{dr}\right) + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\right] R = 0$$

அல்லது

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu Ze^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R = 0 \qquad (5\text{–}27)$$

இப்போது பின்காணுமாறு வரையறுக்கப்படும் n என்ற ஒரு புதிய துணையலகினைப் (parameter) புகுத்தியும், r-க்குப் பதிலாகப் பின்காணுமாறு வரையறுக்கப்படும் x என்ற புதிய மாறியைப்

(variable) பிரதியிட்டும் சமன்பாடு 5–27ஐ மாற்றி எழுதுதல் நன்று.

$$n^2 = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 E}$$

$$x = \frac{2Z}{na_0} r$$

இதில், $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{\mu e^2}$

சமன்பாடு 5–27-ல் இவ்வாறு n என்ற புதிய துணையலகைப் புகுத்தி, x என்ற மாறியை r-க்குப் பதிலாகவும் R-க்குப் பதிலாக X என்ற புதிய சார்பலனையும் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{dX}{dx} + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right\} X = 0 \qquad (5\text{-}28)$$

இதில் r உடன் தொடர்புடைய x-ன் எல்லைகள் சுன்னத்தில் இருந்து ஈறிலி (infinity) வரை வேறுபடுகிறது. இந்தச் சமன்பாட்டில் உள்ள x என்பது பெரிது (large) என்று கொண்டால், இச் சமன்பாட்டின் தீர்வுபற்றிய குறிப்புக் கிடைக்கிறது. இப்படி x என்பது பெரிது என்று கொண்டால் கீழ்க்காணும் அணுகோட்டுச் சமன்பாடு (asymptotic equation) கிடைக்கிறது.

$$\frac{d^2X}{dx^2} - \frac{1}{4} X = 0 \qquad (5\text{–}29)$$

இச் சமன்பாட்டின் தீர்வுகள்,

$$\left.\begin{aligned} X(x) &= e^{x/2} \\ X(x) &= e^{-x/2} \end{aligned}\right\} \qquad (5\text{–}30)$$

இவை சுன்னம் முதல் ஈறிலி வரை வேறுபடக்கூடியன அல்லவா? எனவே,

$$X(x) = e^{x/2}$$

xஐப் பொறுத்து அதிகரிக்கிறது. இதனால் இது ஏற்கத்தக்க தீர்வு (acceptable solution) அன்று. மாறாக மற்றொரு

$$X(x) = e^{-x/2} \qquad (5\text{–}31)$$

x-ன் மதிப்பு ஈறிலியாக உயரும்போது சுன்னமாகக் குறைகிறது. அதாவது r-ன் மதிப்பு ஈறிலியாக இருப்பின் $X(x)$-ன் மதிப்புச் சுன்னமாக உள்ளது. எனவே, இது ஏற்கத்தக்க தீர்வு ஆகும்.

சமன்பாடு 5–31 குறிக்கும் அணுகோட்டுத் தீர்வினைக் (asymptotic solution) கருத்தில்கொண்டு நோக்கின் சமன்பாடு 5–28-க்கான இயன்ற தீர்வு (possible solution) கிடைக்கிறது.

$$X(x) = e^{-x/2} F(x) \qquad (5\text{–}32)$$

இதில் $F(x)$ என்பது x என்ற மாறியைப் பொறுத்த மற்றொரு சார்பலன் ஆகும். இது x^l, $G(x)$ என்ற இரண்டு கூறுகளின் பெருக்கற்பலன் என்று கொள்ளலாம்.

$$F(x) = x^l \, G(x) \qquad (5\text{–}33)$$

இவற்றில் l என்பது சமன்பாடு 5–28-ல் காணப்படும் l ஆகும். $G(x)$ என்பது முன்பு அறிமுகப்படுத்தப்பட்ட xஐப் பொறுத்த சார்பலன் ஆகும். $F(x)$-க்குப் பதிலாக $x^l \, G(x)$ ஐச் சமன்பாடு 5–32-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$X(x) = e^{-x/2} \; x^l \, G(x) \qquad (5\text{–}34)$$

ஆகையால்,

$$R(r) = e^{-x/2} \, . \, x^l \, G(x) \qquad (5\text{–}34a)$$

சமன்பாடு 5–34-லிருந்து $\frac{d^2X}{dx^2}$, $\frac{dX}{dx}$ ஆகியவற்றின் மதிப்புகளை வழக்கமான முறையில் $G(x)$ என்ற உறுப்பில் வருவிக்கலாம். இப்படிப் பெறப்படும் முடிவுகளைச் சமன்பாடு 5–28-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$x \frac{d^2G}{dx^2} + \left\{ (2l+1) + 1 - x \right\} \frac{dG}{dx} + (n - l - 1) \, G = 0 \qquad (5\text{–}35)$$

இது பின்வரும் படித்தர வகைக்கெழுச் சமன்பாட்டினை (Standard differential equation) ஒத்துள்ளது.

$$x \cdot \frac{d^2 L_k^p(x)}{dx^2} + (p + 1 - x) \frac{dL_k^p(x)}{dx} + (k - p) \, L_k^p(x) = 0 \qquad (5\text{–}36)$$

சமன்பாடு 5–36-ன் தீர்வு $L_k^p(x)$. இது தொடர்புற்ற லாக்ரே பல்லுறுப்புக் கோவை (Associated Laguerre polynomial) எனப்படும். இதில்,

$$p = 2l + 1$$
$$k = n + l$$

இந்தத் தொடர்புற்ற லாக்ரே பல்லுறுப்புக் கோவை, சமன்பாடு 5–35-ன் தீர்வாகவும் அமையும். மிகவும் சரியாக இயம்பின் சமன்பாடு 5–35-ன் தீர்வு இந்தப் பல்லுறுப்புக் கோவையை ஒரு மாறிலி (c)-யால் பெருக்கக் கிடைப்பதாகும். எனவே, சமன்பாடு 5–35-ன் தீர்வு,

$$G(x) = c\, L_{n+l}^{2l+1}(x) \tag{5–37}$$

இதில் c என்பது மாறிலி.

சமன்பாடு 5–34a-ல் சமன்பாடு 5–37 குறிக்கும் $G(x)$ மதிப்பைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$R(r) = c\, e^{-x/2}\, x^l\, L_{n+l}^{2l+1}(x) \tag{5–38}$$

சமன்பாடுகள் 5–37, 5–38 ஆகியவற்றிலுள்ள மாறிலி c-யை இயல்நிலையாக்கும் மாறிலிக்குச் சமமாக்கலாம். இதற்கென $R(r)$ என்ற சார்பலனை $r^2 \,.\, dr$ என்ற பருமன் கூறு (element of volume) முழுமைக்குமாகத் தொகுக்க வேண்டும். இப்படித் தொகுப்பின் கிடைப்பது,

$$c = \sqrt{\left(\frac{x}{r}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}} \tag{5–39}$$

மாறிலி c-க்குப் பதில் சமன்பாடு 5–39ஐச் சமன்பாடு 5–38-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$R(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}}\, e^{-Zr/na_0} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right) \tag{5–40}$$

5-8. குவான்டம் எண்கள்

நாம் இதுவரை ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கு அலைச் சமன்பாட்டினைப் பயன்படுத்தும்போது அதனை மூன்று சமன்பாடுகளாகப் பிரிக்கலாம் என்றும், அவற்றின் தீர்வுகள் சமன்பாடுகள் 5–20, 5–26, 5–40 ஆகியவற்றால் குறிக்கப்படுகின்றன என்றும் கண்டோம். இத் தீர்வுகளில் ϕ சமன்பாட்டிற்கான தீர்வுகள் சமன்பாடு 5–20-ன்படி,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi$$

இவற்றில் காணப்படும் m என்பது காந்தக் குவான்டம் எண் (Magnetic quantum number) எனப்படுகிறது. அடுத்து θ சமன்பாட்டிற்கான தீர்வினை $\beta = l(l+1)$ என்ற படிநிலையில் மட்டுமே பெற முடியும். இதில் l என்பது திசைக்கோணக் குவான்டம் எண் (Azimuthal quantum number) எனப்படுகிறது. இது முன்னர்க் கண்டபடி $k-1$-க்குச் சமம். ஆரைச் சமன்பாட்டிற்கான தீர்வில் காணப்படும் n என்பது முதன்மைக் குவான்டம் எண் (Principal quantum number) எனப்படுகிறது. இதன் மதிப்பு $l+1$, $l+2$, $l+3$............முதலியன ஆகும். இவ்வாறு ஷ்ரோடிங்கரின் அலைச் சமன்பாட்டிற்கான மொத்தத் தீர்வில் மூன்று குவான்டம் எண்கள் ஈடுபட்டுள்ளன. இவற்றை நாம் முதன்மைக் குவான்டம் எண்ணில் தொடங்கிப் பின்வருமாறு எழுதலாம். முதன்மைக் குவான்டம் எண் n-ன் மதிப்பு 1, 2, 3, 4............முதலியன என்றால் மற்றக் குவான்டம் எண்களாகிய l, m ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் பின்வருவனவாகும்.

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots, (n-1)$$

$$m = -l, -l+1, \ldots\ldots, +1, 0, -1, \ldots\ldots, +(l-1), +l$$

5-9. ஆர்பிட்டால்

ஹைட்ரஜன் எலெக்ட்ரானிற்கான மொத்த அலைச் சமன்பாடு

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\,\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

இவை ஒவ்வொன்றின் மதிப்பையும் தீர்மானிக்கும் சமன்பாடுகளில் ஈடுபட்டுள்ள குவான்டம் எண்களைக் கண்டோம். அவற்றைச் சமன்பாட்டில் ஏற்றி எழுதின் கிடைப்பது,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)\,\Theta_{lm}\,\theta\cdot\,\Phi_m(\phi)$$

ஓர் எலெக்ட்ரானை விவரிக்கும் இத்தகைய அலைச் சார்பலன் (wave function) ஆர்பிட்டால் (orbital) எனப்படுகிறது. ஒவ்வோர் ஆர்பிட்டாலும் அவற்றிற்கான n, l, m குவான்டம் மதிப்புகள் உடையன. எனவே, ஆர்பிட்டால்களை அவற்றிற்கான குவான்டம் எண்களைப் பயன்படுத்தி, வேறுபடுத்திக் காணலாம். திசைக் கோணக் குவான்டம் எண்ணின் மதிப்பு $l = 0, 1, 2, 3$........... முதலியன உடைய ஆர்பிட்டால்கள் முறையே s, p, d, f........... எனப்படுகின்றன.

5–10. ஹைட்ரஜன் அணுவின் அலைச் சார்பலன்கள்

ஹைட்ரஜன் அணுவின் அலைச் சார்பலன் (wave function) இரண்டு பகுதிகளால் ஆனது என்பதை முன்பு கண்டோம். அவை

1. கோணப் பகுதி
2. ஆரைப் பகுதி

இவற்றில் கோணப் பகுதி (angular portion) என்பது $\Theta(\theta)$, $\Phi(\phi)$ என்ற இரண்டு சார்பலன்களின் பெருக்குத் தொகையாகும். இது $Y_{lm}(\theta, \phi)$ என்று குறிக்கப்படுகிறது.

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\,\Phi(\phi)$$

மற்றொரு பகுதியாகிய ஆரைப் பகுதி முன்புபோல் $R_{nl}(r)$ என்று குறிக்கப்படுகிறது. இது அணுவின் உட்கருவிலிருந்து எலெக்ட்ரானின் தூரத்தைப் பொறுத்து அமையும் எலெக்ட்ரானின் செறிவைக் குறிக்கிறது. முன்னதாகிய கோணப்பகுதி பல்வேறு எலெக்ட்ரான் நிலைகளின் வடிவினைக் குறிக்கிறது.

(i) Φ சார்பலன்

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\phi}$$

அல்லது $$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi$$

அல்லது $$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi$$

இவற்றில் பின்னது இரண்டும் மெய்யான தீர்வுகள் (real solutions) என்பதை நாம் அறிவோம். இத் தீர்வுகளும், முதலில் காணப்படும் சிக்கல் தீர்வும் (complex solution) உண்மையாக இருக்கத் துணையலகு m-ன் மதிப்புகள் பின்வருவனவாக இருக்க வேண்டும் அல்லவா ?

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \pm l.$

வெவ்வேறு m மதிப்புகளுக்குத் தொடர்பான Φ_m மதிப்புகள் அட்டவணை 5–1-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 5–1

இயல்நிலை யாக்கப்பட்ட Φ_m (ϕ) சார்பலன்கள்

m மதிப்பு	$\Phi_m (\phi)$	
0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	
1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	அல்லது
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$	
− 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	அல்லது
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi$	
+ 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	அல்லது
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi$	
− 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	அல்லது
	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi$	

(ii) Θ (θ) சார்பலன்கள்

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\, P_l^m (\cos \theta)$$

இதன் மதிப்பு l, m என்ற இரண்டு குவான்டம் எண்களின் மதிப்புகளைப் பொறுத்ததல்லவா? வெவ்வேறு l, m மதிப்பு

களுக்குத் தொடர்பான $\Theta_{l,m}$ (θ) மதிப்புகள் அட்டவணை 5–2-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 5–2

இயல்நிலை யாக்கப்பட்ட $\Theta_{l,m}$ (θ) சார்பலன்கள்

l	m	$\Theta_{l,m}(\theta)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$
1	+ 1	$\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta$
1	− 1	$\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta$
2	0	$\sqrt{\frac{10}{4}}(3\cos^2\theta-1)$
2	+ 1	$\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta$
2	− 1	$\frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta$
2	+ 2	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$
2	− 2	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

(iii) $R_{n,l}$ (r) சார்பலன்கள்

$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3} e^{-Zr/na_0} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L^{2l+1}_{n+l}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

இதன் மதிப்பு n, l என்ற இரண்டு குவான்டம் எண்களின் மதிப்புகளைப் பொறுத்ததல்லவா? வெவ்வேறு n, l மதிப்புகளுக்குத் தொடர்பான $R_{n,l}(r)$ மதிப்புகள் அட்டவணை 5-3-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் $c = \frac{Zr}{a_0}$

அட்டவணை 5-3

இயல்நிலை யாக்கப்பட்ட $R_{n,l}(r)$ சார்பலன்கள்

n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\rho}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2-\rho)\, e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho\, e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (27-18\rho+2\rho^2)\, e^{-\rho/3}$
3	1	$\frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (6\rho-\rho^2)\, e^{-\rho/3}$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \rho^2\, e^{-\rho/3}$

(iv) மொத்த அலைச் சார்பலன்கள்

ஹைட்ரஜன் அணுவின் மொத்த அலைச் சார்பலன் (Total wave function).

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r), \Theta_{lm}(\theta)\, \Phi_m(\phi)$$

இதன் மதிப்பு n, l, m என்ற மூன்று குவான்டம் எண்களின் மதிப்பைப் பொறுத்ததல்லவா? வெவ்வேறு n, l, m மதிப்பு

களுக்குத் தொடர்பான $\psi_{n,\, l,\, m}(r, \theta, \phi)$ மதிப்புகள் அட்டவணை 5–4-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. இவற்றில்,

$$\sigma = \frac{n\rho}{2}$$

அட்டவணை 5–4

இயல்நிலையாக்கப்பட்ட அலைச் சார்பலன்கள்

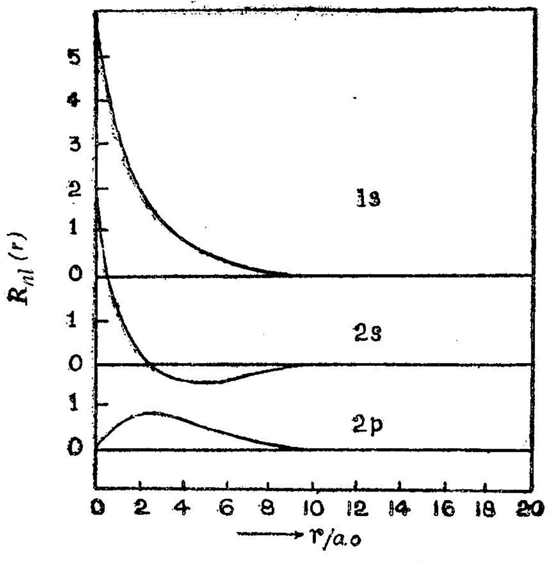
n	l	m	$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\sigma}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (2-\sigma)\, e^{-\sigma/2}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sigma\, e^{-\sigma/2} \cos\theta$
2	1	+1	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sigma\, e^{-\sigma/2} \sin\theta \cdot \cos\phi$
2	1	−1	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \sigma\, e^{-\sigma/2} \sin\theta \cdot \sin\phi$
3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)\, e^{-\sigma/3}$

5–11. ஆரைப் பங்கீட்டுத் தகவு

1s, *2s*, *2p* ஆர்பிட்டால்களின் ஆரைப் பகுதியைத் (radial portion) தூரத்திற்கு எதிராகக் கொண்டு வரைபடம் வரைந்தால் படம் 5–2-ல் காணப்படும் வளைகோடுகள் கிடைக்கின்றன. இக் கோடுகளின் அமைப்புகளிலிருந்து தெரிவதென்ன? ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான தகவு (probability) ஏதேனும் ஒரு தூரத்தில் மீப்பெரும் அளவினதாக உள்ளது. மேலும், உட்கருவிலிருந்து வெகு தூரத்திலும் எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான தகவு உள்ளது. ஆனால், இத் தகவின் அளவு மிகமிகக் குறைவாகும்.

உட்கருவிலிருந்து *r* தூரம் வரை அமையும் பருமக் கூறினுள் ஓர் எலெக்ட்ராளைக் காண்பதற்கான தகவினைக் கண்டறிவதற்குப்

பதிலாக உட்கருவிலிருந்து r தூரத்தில் அமையும் dr தடிமம் (thickness) உடைய கோள ஓட்டில் (shell) எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான தகவினைக் கண்டறிதல் பயனுள்ளதாகும். இத்தகைய



படம் 5-2

ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள $1s$, $2s$, $2p$ நிலைகளின் ஆரை அலைச் சார்பலன்கள்

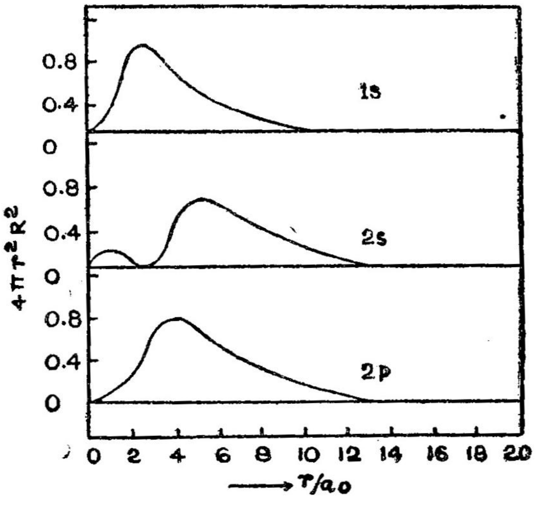
ஓட்டின் பருமன் $4\pi r^2 dr$. இந்த ஓட்டில் ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான தகவு உட்கருவிலிருந்து r தூரத்தில் அமையும் dv என்னும் பருமக் கூறில் (volume element) எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான தகவு $(R(r)^2)$ ஓட்டின் பருமன் $4\pi r^2 dr$ ஆகிய இரண்டின் பெருக்கற் பலனுக்குச் சமம் ஆகும். அதாவது $4\pi r^2 [R_{n,l}(r)]^2$ ஆகும். இது ஆரைப் பங்கீட்டுத் தகவு (Radial probability distribution) எனப்படும். படம் 5-3-ல் $1s$, $2s$, $2p$ ஆர்பிட்டால் எலெக்ட்ரான்களின் ஆரைப் பங்கீட்டுத் தகவு மதிப்புகள் உட்கருவிலிருந்து உள்ள தூரத்திற்கு (a_0 அலகில்) எதிராகக் கொண்டு வரையப்பட்டுள்ளன.

5-12. கோண அலைச் சார்பலன்

அலைச் சார்பலன் மூன்று தனித்த சார்பலன்களின் பெருக்கம் என்றும், அவற்றில் உச்சிக்கோணம், திசைக்கோணம் ஆகிய இரண்டைப் பொறுத்து அமையும் சார்பலன்களின் பெருக்கம்

அலைச் சார்பலனில் கோணப் பகுதி என்றும் முன்பு கண்டோம். இதுவே ஆர்பிட்டால்களின் வடிவினைத் தீர்மானிக்கிறது. அலைச் சார்பலனின் கோணப் பகுதி, அதாவது கோண அலைச் சார்பலன்

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\, \Phi_m(\phi)$$



படம் 5-3

ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள $1s$, $2s$, $2p$ நிலைகளின் ஆரைப் பங்கீட்டுத் தகவுகள்

இதன் மதிப்பு l, m என்ற இரண்டு குவான்டம் எண்களின் மதிப்புகளைப் பொறுத்ததல்லவா? வெவ்வேறு l, m மதிப்புகளுக்குத் தொடர்பான $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ மதிப்புகள் அட்டவணை 5-5-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. அந்த அட்டவணையில் 4π ஆல் பெருக்கி இயல்நிலையாக்கப்பட்ட சார்பலன்களும் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

5-13. ஆர்பிட்டால்கள்

ஹைட்ரஜன் அணுவின் அலைச் சார்பலன் ஒவ்வொன்றும் அணுவில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானின் இயக்கத்தை முழுமையாக விவரிக்கிறது. எனவே, அலைச் சார்பலன்கள் பொதுவாக ஆர்பிட்டால்கள் (orbitals) எனப்படுகின்றன. ஹைட்ரஜன் அணுவின் ஆர்பிட்டால்கள் அவற்றின் கோணச்சார்பை (angular dependence) அல்லது l மதிப்பைப் பொறுத்து வகைப்படுத்தப்பட்

அட்டவணை 5–5

கோண அலைச் சார்பலன்கள்

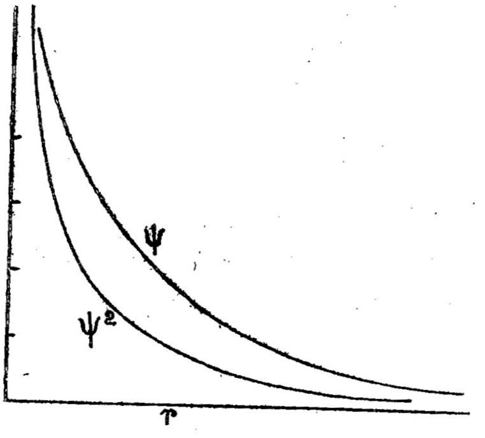
l	m	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$	4π-க்கு இயல்நிலையாக்கப்பட்டது
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$\sqrt{3}\ \cos\theta$
1	+1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cdot\cos\phi$	$\sqrt{3}\ \sin\theta\cos\phi$
1	−1	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cdot\sin\phi$	$\sqrt{3}\ \sin\theta\cdot\sin\phi$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$\sqrt{\frac{5}{4}}(3\cos^2\theta-1)$
2	+1	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\cos\phi$	$\sqrt{15}\ \sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\cos\phi$
2	−1	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}\sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\sin\phi$	$\sqrt{15}\ \sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\sin\phi$
2	+2	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cdot\cos2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin^2\theta\cdot\cos2\phi$
	−2	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^2\theta\cdot\sin2\phi$	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin^2\theta\cdot\sin2\phi$

டுள்ளன. ஒவ்வொரு l மதிப்பிற்கும் உரிய ஆர்பிட்டாலைக் குறிக்க ஓர் எழுத்துப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$l = 0$ எனின் s ஆர்பிட்டால்
$l = 1$ எனின் p ஆர்பிட்டால்
$l = 2$ எனின் d ஆர்பிட்டால்
$l = 3$ எனின் f ஆர்பிட்டால்

s, p, d, f என்ற இந்த எழுத்துகள் நிறமாலைக் குறியீடுகளிலிருந்து பெறப்பட்டனவாகும்.

அலைச் சார்பலனை (ψ) அல்லது அலைச் சார்பலனின் இருமடியை (ψ^2) வரைபடமாக்க நான்கு முறைகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அவை பின்வருவனவாகும் :



படம் 5-4

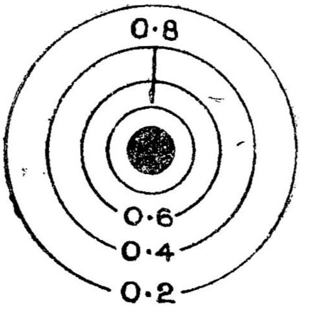
ψ, ψ^2 ஆகியன r-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து வேறுபடல்

(1) ψ அல்லது ψ^2 எவ்வாறு r-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது என்பதை வரைபடத்தில் குறித்தல் (படம் 5-4).

(2) மாறுத ψ அல்லது ψ^2 மதிப்பைக்காட்டும் உருவரைகளைக் (contours) கொண்ட எலெக்ட்ரான் பங்கீட்டின் குறுக்குவெட்டுப் பரப்பின் உருவரைகளை வரைபடத்தில் குறித்தல்.

(3) மின்னூட்ட மேகமாகக் (charge cloud) குறித்தல்.

இதில் மேகத்தின் அடர்த்தி ψ அல்லது ψ^2 நேர்விகிதத்தில் அமைகிறது (படம் 5–6).



படம் 5-5

எலெக்ட்ரான் செறிவின் (ψ^2) உருவரை வரைபடம்

(4) எல்லைப் பரப்பால் (boundary surface) குறித்தல் : இதில் முறை 2-ல் கண்ட உருவரைகளில் எது ஏறத்தாழ 90% எலெக்ட்ரான் செறிவுடையதாக உள்ளதோ அந்த உருவரையைத் தேர்ந்தெடுத்து அது எல்லைப் பரப்பாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது (படம் 5–7).

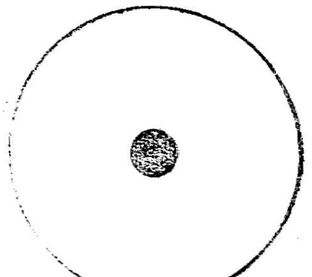
படம் 5 6
எலெக்ட்ரான் செறிவு

மேற்கண்ட நான்கு முறைகளில் எல்லைப்பரப்பு (boundary surface) முறையில் ψ அல்லது ψ^2 குறித்தல் எளிதாகும். எனவே, இந் நூல் முழுதும் ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள் எல்லைப்பரப்பு வரைபடங்களாகவே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

மொத்த அலைச் சார்பலன் (ψ_{nlm}) கோண அலைச் சார்பலன் (ψ_{lm}), ஆரை அலைச் சார்பலன் (R_{nl}) என்ற இரண்டு அலைச் சார்பலன்களின் பெருக்கம் அல்லவா ?

$$\psi_{nlm} = R_{nl} Y_{lm}$$

எனவே, மொத்த அலைச் சார்பலன் குறிக்கும் பொருளை அறிவதற்குப் பதிலாகக் கோண அலைச் சார்பலன், ஆரை அலைச் சார்பலன் ஆகியவற்றின் பொருளைத் தனித்தனியே கருதுதல் தக்கதாகும். இவற்றில் முன்னவை ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள் பற்றிய கருத்தையும், பின்னவை ஆர்பிட்டால்களின் திசையளவு (spatial extent) பற்றிய கருத்தையும் வழங்குகின்றன. இவற்றில் ஆரைச் சார்பலனைப் பற்றிப் பகுதி 5–11-ல் கண்டோம்.



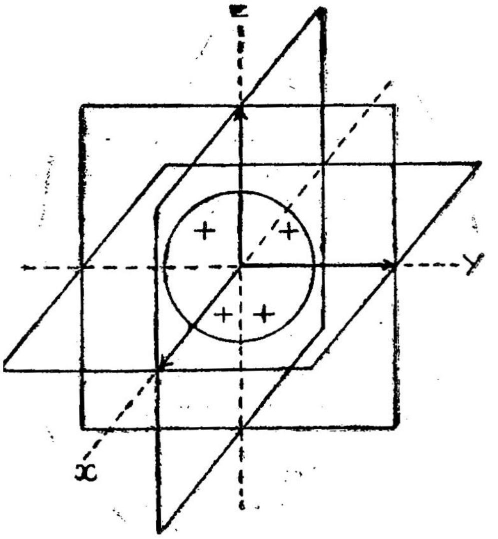
படம் 5-7
பேரளவு விகித ψ^2 இடங்கொண்ட பருமனை உள்ளடக்கிய எல்லைப்பரப்பு

கோண அலைச் சார்பலனை விவரிக்க அச் சார்பலனையோ (Y_{lm}) அச் சார்பலனின் இருமடியையோ (Y^2_{lm}) வரைபடத்தில் குறித்து ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்களைப் பெறலாம். இரண்டின் முடிவாகக் கிடைக்கும் வடிவங்கள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று சிறிதளவே

வேறுபடுகின்றன. ஆனால், Y_{lm} வரைவதால் கிடைக்கும் வடிவம் அலைச் சார்பலன் வெளியின் (space) வெவ்வேறு பகுதிகளில் வெவ் வேறு குறியுடையது என்பதைக் காட்டுகிறது. Y^2_{lm} வரைவதால் கிடைக்கும் வடிவம் வெளியின் அனைத்துப் பகுதிகளிலும் நேர்க்குறி (positive) உடையதாக உள்ளது. எனவே, இந் நூலில் Y_{lm}ஐ வரைந்து பெறப்படும் ஆர்பிட்டால் வடிவங்களே பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

(i) *s* ஆர்பிட்டால்கள் : ஹைட்ரஜன் *s* ஆர்பிட்டால்களுக் கான கோண அலைச் சார்பலன் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



படம் 5-8

s ஆர்பிட்டால்

இது மாறிலி. இதன் மதிப்பு θ, ϕ ஆகிய கோணங்களைப் பொறுத்து அமைவதில்லை. எனவே, *s* ஆர்பிட்டால்கள் கோண வடிவம் உடையனவாக இருக்கவேண்டும் (படம் 5–8).

(ii) *p* ஆர்பிட்டால்கள் : ஹைட்ரஜன் அணுவின் *p* ஆர்பிட்டால்களுக்கான கோண அலைச் சார்பலன்கள் கீழ்க்காண்பவையாகும்.

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \cos\theta$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \sin\theta \cdot \cos\phi$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \sin\theta \cdot \sin\phi$$

இவற்றில் முன்னது, அதாவது

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \cos\theta$$

$\theta = 0$; $\theta = 180°$ ஆகிய கோணங்களில் மீப்பெரும் மதிப்பும், $\theta = 90°$ என்ற கோணத்தில் சுன்ன மதிப்பும் உடையது. எனவே, இந்தக் கோண அலைச் சார்பலனால் குறிக்கப்படும் ஆர்பிட்டால் *z* அச்சினைச் சுற்றிச் சமச்சீர்மை உடையது. இதன் வடிவம் படம் 5–*a*-ல் காண்பதாகும். எனவே, இது P_z ஆர்பிட்டால் எனப்படுகிறது.

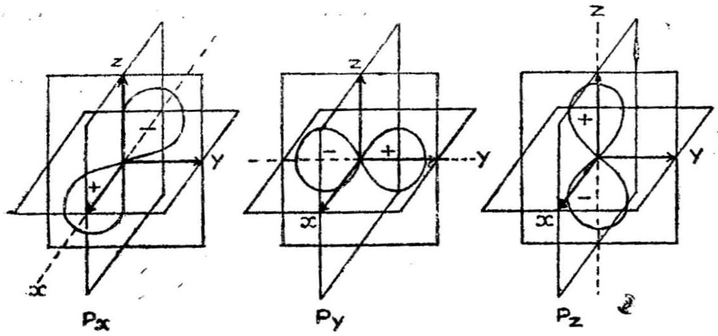
$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \sin\theta \cdot \cos\phi$$

இந்தக் கோண அலைச் சார்பலனால் குறிக்கப்படும் ஆர்பிட்டால் P_z ஆர்பிட்டாலை வடிவில் ஒத்தது. ஆனால், இது *x* அச்சினைச் சுற்றிச் சமச்சீர்மை உடையது. எனவே, இது P_x ஆர்பிட்டால் எனப்படுகிறது. இதன் வடிவில் 5–*a*-ல் காண்பதாகும்.

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\ \sin\theta \cdot \sin\phi$$

இந்தக் கோண அலைச் சார்பலனால் குறிக்கப்படும் ஆர்பிட்டாலும் P_z ஆர்பிட்டாலை வடிவத்தில் ஒத்தது. ஆனால், இது *y* அச்சினைச் சுற்றிச் சமச்சீர்மை உடையது. எனவே, இது P_y

ஆர்பிட்டால் எனப்படுகிறது. இதன் வடிவம் படம் 5-9-ல் காண்பதாகும்.



படம் 5-9

P_x, P_y, P_z ஆர்பிட்டால்கள்

(iii) ***d*** **ஆர்பிட்டால்கள் :** $l = 2$ மதிப்புடைய ஐந்து ஆர்பிட்டால்கள் ஒத்த ஆற்றலுடையன. இவை *d* ஆர்பிட்டால்கள் எனப்படுகின்றன. இவற்றிற்குத் தொடர்புடைய கோணச் சார்பலன்கள் பின்வருவனவாகும்:

$$\psi_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1)$$

$$\psi_{2,1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,\sin\theta\cos\theta\cos\phi$$

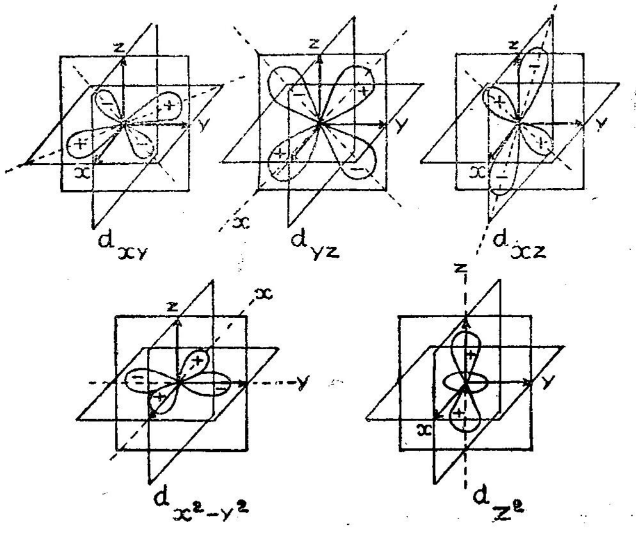
$$\psi_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\,\sin\theta\cos\theta\sin\phi$$

$$\psi_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,\sin^2\theta\cos^2\phi$$

$$\psi_{2,-2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\,\sin^2\theta\sin^2\phi$$

இவை ஒவ்வொன்றினையும் வெவ்வேறு θ, ϕ மதிப்புகளுக்குத் தொடர்புடைய மதிப்புகளைக் கண்டு புள்ளிகளைக் குறித்து வரை

யின் இவற்றால் குறிக்கப்படும் ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள் கிடைக்கின்றன (படம் 5–10).



படம் 5-10

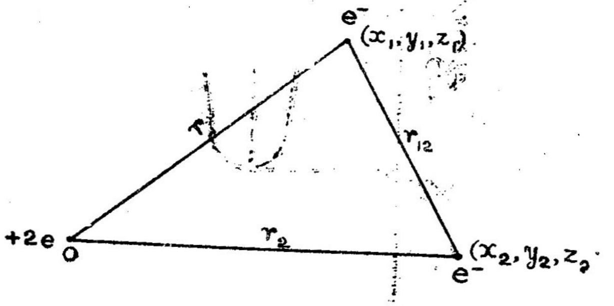
d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} ஆர்பிட்டால்களின் கோணச் சார்பு

6. அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

6–1. பல் எலெக்ட்ரான் அணுக்கள்

ஹைட்ரஜன் போன்ற அணுக்களில் (He^+, Li^{++} போன்றன) உட்கருவைச் சுற்றி ஓர் எலெக்ட்ரான்தான் உள்ளது. இத்தகைய அணு அமைப்புகளுக்கான அலைச்சமன்பாட்டிற்குச் சரியான தீர்வினைப் பெறுதல் இயலும். ஆனால், உட்கருவைச் சுற்றி ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட அணுக்கருக்களுக்கான அலைச் சமன்பாட்டின் சரியான தீர்வினைக் காண இயலுவதில்லை, எடுத்துக்காட்டாக, ஹீலியம் அணுவைக் கருதுக. இதில் மூன்று துகள்களைக் கருதவேண்டும். எனவே, இந்த அணுவிற்கான அலைச் சமன்பாட்டினைப் பின்வருமாறு எழுதலாம்.

$$\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{2e^2}{r_1} + \frac{2e^2}{r^2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi = 0 \quad (6\text{–}1)$$



படம் 6-1

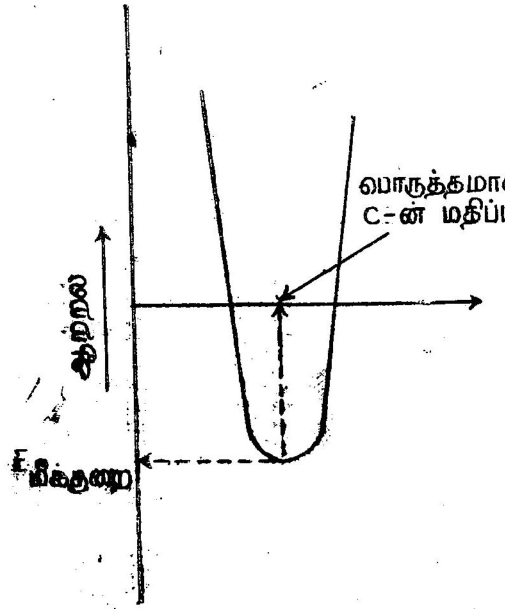
ஹீலியம் அணுவின் ஆயங்கள்

இதில் r_1, r_2 என்பன முறையே உட்கருவிலிருந்து எலெக்ட்ரான் 1, 2 ஆகியவற்றின் தூரம்; r_{12} என்பது இரண்டு எலெக்ட்ரான்களுக்கும் இடையேயான தூரம் (படம் 6–1).

ஓர் அணுவில் எத்தனை எலெக்ட்ரான்கள் இருக்குமோ அத்தனை ∇^2 கூறுகள் அந்த அணுவிற்கான அலைச் சமன்பாட்டில் இடம்பெற்றிருக்கும். பல் எலெக்ட்ரான் அணுவிற்கான அலைச் சமன்பாட்டின் சரியான தீர்வினைக் கண்டறிய முடியாமையால், பல தோராய முறைகள் (approximate methods) உருவாக்கப் பட்டுள்ளன. அவைபற்றி நாம் இந் நூலில் விவரிக்க வேண்டிய தில்லை. ஆனால், அவற்றில் இரண்டினைப்பற்றிக் குறிப்பிடல் நன்றாகும்.

6–2. மாறல் தத்துவம்

ஓர் அமைப்பு எப்போதும் இயன்றவளவு குறைவான ஆற்றல் உடையதாக இருக்கும். இது மாறல் தத்துவத்தின் (Variation Principle) அடிப்படையாகும். மாறல் தத்துவத்தின்படி குறை



படம் 6-2

c-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து ஆற்றல் வேறுபடுதல்

வான ஆற்றலுக்குத் தொடர்பான அலைச் சார்பலன் ஏற்கத்தக்க அலைச் சார்பலன் ஆகும். ஓர் அமைப்பின் மிகச் சரியான அலைச்

சார்பலனை ஊகித்தல் இயலாது. மாறாக, தோராய அலைச் சார்பலனை (approximate wave function) அறியலாம். இது

$$\psi = e^{-cr} \qquad (6\text{–}2)$$

என்க. இது உட்கருவிலிருந்து உள்ள தூரம் r-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து ψ-ன் மதிப்பு மாறுபடுதலைக் குறிக்கிறது. மாறல் தத்துவத்தைப் பயன்படுத்தி c-க்கு ஒரு நல்ல மதிப்பினைக் (best value) கண்டறியலாம். நடைமுறையில் பல்வேறு c மதிப்புகளைப் பயன்படுத்திச் சமன்பாடு 6–2 குறிக்கும் அலைச் சமன்பாட்டுடன் தொடர்புடைய ஆற்றல் கணக்கிடப்படும். அடுத்து இப்படிக் கணக்கிடப்படும் ஆற்றல் (E) c-ன் மதிப்பிற்கு எதிராக வரைபடத்தில் குறிக்கப்படும். இதனால் கிடைக்கும் வரைகோடு படம் 6–2-ல் காட்டப்படுகிறது.

இப்படிப் பெறப்படும் c-ன் மதிப்பினைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்படும். ψ-ன் மதிப்பு நல்ல தீர்வு (best solution) ஆகும். இதனால் இன்னும் குறைவான ஆற்றலுக்குத் தொடர்பான அலைச் சார்பலன் இருக்க இயலாது என்று கூற முடியாது. வேறு ஏதேனும் அலைச் சார்பலன் இதுபோன்று மிகக் குறைவான ஆற்றலுடன் தொடர்புடையதாக இருக்கலாம். எனவே, பல முயற்சிப் பிழை (trial and error) முறைகளால்தாம் சரியான ஆற்றலுக்குத் தொடர்பான சரியான அலைச் சார்பலனிற்கு அருகான மதிப்பினைப் பெறமுடியும்.

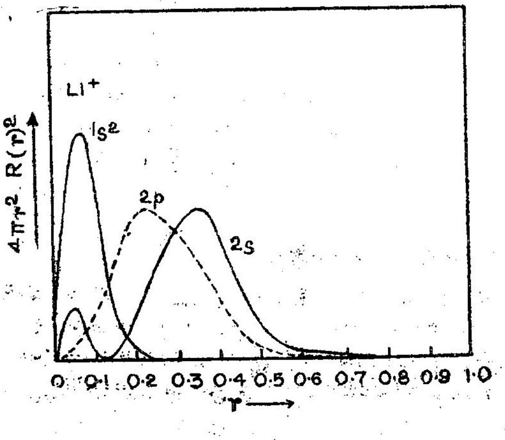
6–3. தன்-பொருத்தப் புலமுறை

பல எலெக்ட்ரான் அணுவினுடைய அலைச் சமன்பாட்டின் தோராயத் தீர்வினை தன்-பொருத்தப் புலமுறையில் (Self consistent field method) பெறலாம். இம் முறையின்படி ஒரு குறிப்பிட்ட அமைப்பிற்காகத் தோராயமான அணு ஆர்ப்பிட்டால் குழு ஒன்றைத் தேர்ந்தெடுக்கலாம். இவற்றிலிருந்து ஒவ்வோர் எலெக்ட்ரான் மீதும் செயல்படும் சராசரி நிலையாற்றலைக் (potential energy) கணக்கிடலாம். இந்தச் சராசரி நிலையாற்றல்களைப் பயன்படுத்திப் புதிய ஆர்பிட்டால்களைக் கணக்கிடலாம். இந்தப் புதிய ஆர்பிட்டால்களைப் பயன்படுத்தி ஓரளவு நுட்பமான சராசரி நிலையாற்றல்களைக் கணக்கிடலாம். இம் முறை எந்த நிலையாற்றல் ஒரு குழு ஆர்பிட்டால்களைத் தருகிறதோ அந்தச் சராசரி நிலையாற்றலின் மதிப்புக் கிடைக்கும்வரை செய்யப்படும். இத்தகைய செயல்முறையால் பெறப்படும் ஆர்பிட்டால்கள் ஹைட்ரஜன் ஆர்பிட்டால்களை ஒத்தவை. இவை தன் - பொருத்தப் புல ஆர்பிட்

டால்கள் (Self-consistent field orbitals) எனப்படுகின்றன ; SCF ஆர்பிட்டால்கள் என்று குறிக்கப்படுகின்றன.

6-4. ஆர்பிட்டால் ஊடுருவலின் விளைவுகள்

ஹைட்ரஜனை ஒத்த அணுக்களில் ஒத்த முதன்மைக் குவான்டம் எண் உடைய ஆர்பிட்டால்கள் அனைத்தும் ஒரே அளவு ஆற்றல் உடையன; அதாவது சம ஆற்றலுடையன (degenerate). ஆனால், பல் எலெக்ட்ரான் அணுக்களில் ஒத்த முதன்மைக் குவான்டம் எண்ணுடைய ஆர்பிட்டால்கள் சம ஆற்றலுடையனவாக இருப்பதில்லை. இதற்குக் காரணம் ஆர்பிட்டால் ஊடுருவலின் விளைவுகள் (Orbital penetration effects) ஆகும். இதனை விளக்க லித்தியம் அணுவை எடுத்துக்காட்டாகக் கருதலாம். இதிலுள்ள *1s* ஆர்பிட்டாலில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இதன் ஆரைப் பங்கீட்டுச் சார்பலன் படம் 6–3-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இப் படத்தில் மேலும் *2s*, *2p* ஆர்பிட்டால்களின் ஆரைப் பங்கீட்டுச் சார்பலன்களும் காட்டப்பட்டுள்ளன.



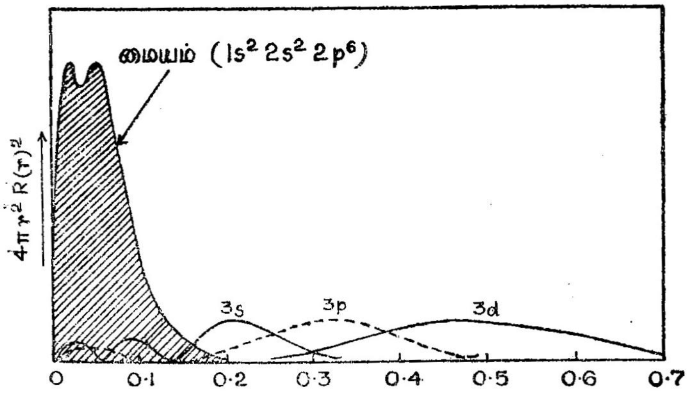
படம் 6-3

லித்தியம் அணுவில் ஆர்பிட்டால்களின் ஆரைப் பங்கீட்டுச் சார்பலன்கள்

படம் 6–3-ன்படி *2p* சார்பலனின் முக்கிய மீப்பெருமம் (main maximum) *2s* சார்பலனின் முக்கிய மீப்பெருமத்தைவிட உட்கருவிற்கு அண்மையில் உள்ளது. இருந்தும் பின்னது லித்தியம் அணுவின் எலெக்ட்ரான் உள்ளகத்துடன் (electron core) ஊடுருவிக் கலக்கும் (interaction) வாய்ப்பு மிகுதியாக உடையது. உட்கருவிற்கு எவ்வளவுக்கு எவ்வளவு ஓர் எலெக்ட்ரான் நெருக்கத்தில்

உள்ளதோ அவ்வளவுக்கவ்வளவு பிற எலெக்ட்ரான்களால் அதன் மீது ஏற்படும் மறைப்புக் (shielding) குறைகிறது. இதனால் அந்த எலெக்ட்ரான் குறைவான ஆற்றல் உடையதாக உள்ளது. இதனால் பல் எலெக்ட்ரான் அணுவில் 2*s* ஆர்பிட்டால் 2*p* ஆர்பிட்டாலைவிட அதிக நிலைத்தன்மை உடையதாக உள்ளது. இதுவே 2*s*, 2*p* ஆர்பிட்டால்களின் சம ஆற்றல் சிதைந்ததற்குக் காரணம் ஆகும்.

இதே அடிப்படையில் $n = 3$ மதிப்புடைய ஆற்றல் சமமின்மையையும் விளக்கலாம். படம் 6–4 சோடியம் அணுவிலுள்ள பத்து எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட உள்ளகம் (core), 3*s*, 3*p*, 3*d* ஆர்பிட்டால்கள் ஆகியவற்றின் ஆரைப் பங்கீட்டுச் சார்பலன்களைக் குறிக்கிறது. இதிலிருந்து 3*p* ஆர்பிட்டாலைவிட 3*s* ஆர்பிட்டால் உள்ளகத்தினுள் (core) ஊடுருவுகிறது என்பதும், 3*d* ஆர்பிட்டால் அரிதாகவே ஊடுருவுகிறது என்பதும் தெளிவாகின்றன. சோடியம் அணுவிலுள்ள பத்து எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட உள்ளகம் அதற்கு வெளியே இருக்கும் எலெக்ட்ரான்களை உட்கருவின் கவர்ச்சியிலிருந்து தடுத்து மறைக்கிறது. இதனால் 3*s* ஆர்பிட்டாலைவிட 3*p* ஆர்பிட்டால்களும், 3*s*, 3*p* ஆர்பிட்டால்களைவிட 3*d* ஆர்பிட்டால்களும் அதிக மறைப்பிற்கு உள்ளாகின்றன.



படம் 6-4

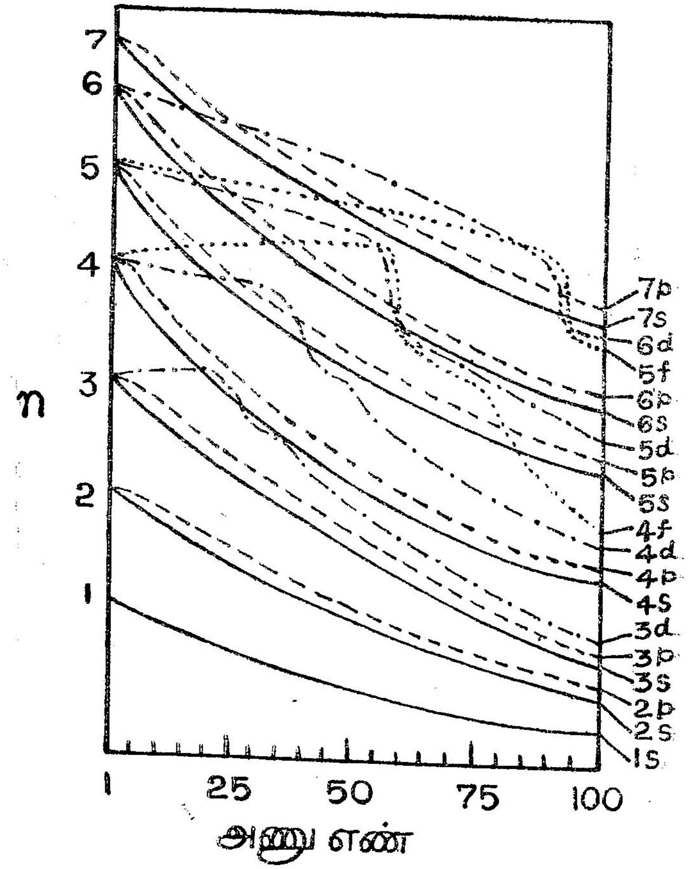
சோடியம் அணுவின் உள்ளகம் 3*s*, 3*p*, 3*d* ஆர்பிட்டால்கள் ஆகியவற்றின் ஆரைப் பங்கீட்டுச் சார்பலன்கள்

எனவே, 3*s* ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் 3*p* ஆர்பிட்டாலில் உள்ள எலெக்ட்ரானைவிட அதிக நிலைத்தன்மை உடையது.

பல்எலெக்ட்ரான் அணுக்களின் SCF ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்கள் அல்லது நிலைத்தன்மைகள் உட்கருவின் மின்னேற்றத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஹீலியம் அணுவில் உள்ள $n = 1$ என்ற ஆற்றல் மட்டத்தின் ஆற்றல், ஹைட்ரஜன் அணுவில் உள்ள அதே ஆற்றல் மட்டத்தின் ஆற்றலை விட நான்கு மடங்கு குறைவு. இதனை, ஆற்றல்மட்டத்தின் ஆற்றலுக்கான பின்வரும் சமன்பாட்டினை நோக்கின் தெளிவாகும்.

$$E = -\frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

இதில் Z என்பது உட்கருவின் மின்னேற்றம்.



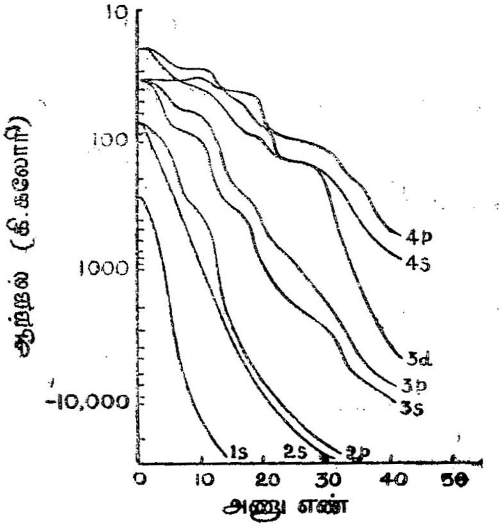
படம் 6-5

அணு எண்ணைப் பொறுத்து ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்கள் வேறுபடல்

ஹீலியம் அணுவிலுள்ள $n = 1$ ஆற்றல்மட்டத்தின் ஆற்றல், ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள அதே ஆற்றல்மட்டத்தின் ஆற்றலை விட நான்கு மடங்கு குறைவாக இருந்தபோதிலும் ஹீலியத்தின் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் (ionization potential) ஹைட்ரஜனின் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தத்தைவிட இருமடங்கு குறைவாக உள்ளது. இது எலெக்ட்ரான் மறைப்பால் ஏற்படும் விளைவாகும்.

உட்கருவின் மின்னேற்றத்தைப் பொறுத்து ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்கள் வேறுபடுதலைப் படம் 6–5 குறிக்கிறது. இதிலிருந்து ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்கள் அணு எண்ணைப் (Z) பொறுத்து வேறுபடுதலும், வெவ்வேறு n மதிப்புடைய ஆற்றல்மட்டங்கள் ஒன்றையொன்று ஊடுருவலும் தெளிவாகின்றன. இவை தனிமங்களில் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை அறிவதற்குப் பெரிதும் பயன்படுகின்றன.

பல்வேறு ஆர்பிட்டால்களின் ஒப்பு ஆற்றல்களைக் கருதின், படம் 6–5 என்பது ஒரு பண்பியல் சித்திரிப்பே ஆகும். அணு



படம் 6-6

ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்களும் அணு எண்களும்

எண்ணைப் பொறுத்து ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்கள் வேறுபடுதலின் அளவியல் சித்திரிப்பு, படம் 6–6-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

இதிலிருந்து $4s$ மட்டத்தின் ஆற்றலில் ஆர்பிட்டால் ஊடுருவலின் விளைவுகள் தெளிவாகின்றன.

6–5. நான்கு குவான்டம் எண்கள்

முதன்மைக் குவான்டம் எண் (n), திசைக்கோணக் குவான்டம் எண் (l), காந்தக் குவான்டம் எண் (m), சுழற்சிக் குவான்டம் எண் (s) என்ற நான்குவகைக் குவான்டம் எண்கள்பற்றி மூன்று, ஐந்து ஆகிய அத்தியாயங்களில் கண்டோம். ஓர் அணுவில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானின் நிலையை விவரிக்க இந்த நான்கு குவான்டம் எண்களும் தேவைப்படுகின்றன. இந்த நான்கு குவான்டம் எண்களின் மதிப்புகள் கீழே தொகுக்கப்பட்டுள்ளன:

முதன்மைக் குவான்டம் எண்

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

திசைக்கோணக் குவான்டம் எண்

$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots\ldots\ldots\ldots, (n-1)$$

காந்தக் குவான்டம் எண்

$$m = l, l-1, l-2, \ldots\ldots, 0, \ldots\ldots, -(l-2), -(l-1), -l$$

சுழற்சிக் குவான்டம் எண்

$$s = \pm \tfrac{1}{2}$$

முதன்மைக் குவான்டம் எண் $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \ldots\ldots\ldots$ முதலிய மதிப்புடைய ஒழுக்குகள் முறையே $K, L, M, N, O, P\ldots\ldots$ முதலியன என்று குறிக்கப்படுகின்றன. இவை ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு குவான்டம் நிலைகளின் அல்லது ஆற்றல்நிலைகளின் தொகுப்பு உள்ளது. இவை அட்டவணை 6–1-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. இந்த அட்டவணையை நோக்கினுல் முதன்மை குவான்டம் எண் n உடைய ஓர் ஒழுக்கில் இருக்கக்கூடிய எலெக்ட்ரான்களின் மீப் பெரும் எண்ணிக்கை $2n^2$ என்பது தோன்றுகிறது.

6–6. பௌலியின் ஒதுக்கல் தத்துவம்

எலெக்ட்ரான்களின் மொத்த அலைச் சார்பலன் சீர்மை யற்றதாக இருக்கவேண்டும். இந்த முடிவை எந்தக் கொள்கையை யும் அடிப்படையாகக் கொண்டு பெறமுடியாது. ஆனால், இதனைப் பெறப்படும் ஆய்வின் அளவீடுகளிலிருந்து பெறலாம்.

அட்டவணை 6-1

ஆர்பிட்டால்களில் எலெக்ட்ரான் பங்கீடு

n	l	m	s	மொத்த எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	
	1	+ 1	$\pm \frac{1}{2}$		8
		0	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 1	$\pm \frac{1}{2}$	6	
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	
	1	+ 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		0	$\pm \frac{1}{2}$	6	
		− 1	$\pm \frac{1}{2}$		
	2	+ 2	$\pm \frac{1}{2}$		18
		+ 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		0	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 2	$\pm \frac{1}{2}$	10	
4	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	
	1	+ 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		0	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 1	$\pm \frac{1}{2}$	6	
	2	+ 2	$\pm \frac{1}{2}$		
		+ 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		0	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 2	$\pm \frac{1}{2}$	10	32
	3	+ 3	$\pm \frac{1}{2}$		
		+ 2	$\pm \frac{1}{2}$		
		+ 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		0	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 1	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 2	$\pm \frac{1}{2}$		
		− 3	$\pm \frac{1}{2}$	14	

இந்த முடிவு பௌலியின் ஒதுக்கல் தத்துவத்தின் (Pauli Exclusion Principle) ஒரு வடிவமாகும். இந்தத் தத்துவம் பின்வரும் வகைகளிலும் இயம்பப்படுகிறது:

(1) ஓர் அணுவில் இருக்கும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களின் அலைச் சார்பலன்களும் ஒத்தவையாக இருக்க முடியா.

(2) ஓர் அணுவில் உள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களின் நான்கு குவான்டம் எண்களும் ஒத்தவையாக இருக்க முடியா.

பௌலியன் ஒதுக்கல் தத்துவத்தின்படி ஓர் அணுவிலுள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களின் மூன்றுவகைக் குவான்டம் எண்கள் ஒத்தனவாக இருக்கலாம். ஆனால், நான்காவது வகைக் குவான்டம் எண்ணுவது வேறுபட்டிருக்க வேண்டும். பௌலியின் ஒதுக்கல் தத்துவத்தின் பயன்பாட்டினை முறையே 1, 2 என்ற முதன்மைக் குவான்டம் எண்களால் குறிக்கப்படும் K, L ஒழுக்குகளில் இருக்கக்கூடிய எலெக்ட்ரான்களின் மீப்பெரும் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடுவதை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு விளக்கலாம். K ஒழுக்கினைப் பொறுத்தவரை பின்வரும் இரண்டு வாய்ப்புகள் உண்டு:

$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$s = +\frac{1}{2}$
$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$s = -\frac{1}{2}$

இது K ஒழுக்கில் ஒரே ஓர் ஆர்பிட்டால் மட்டும் உள்ளது என்பதையும், அதில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே இடம்பெற இயலும் என்பதையும் குறிக்கிறது. L ஒழுக்கினைப் பொறுத்தவரை நான்கு குவான்டம் எண்களையும் எட்டு வகைகளில் தொகுக்கும் வாய்ப்பு உண்டு. அவையாவன:

$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$s = +\frac{1}{2}$
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$s = -\frac{1}{2}$
$n = 2$	$l = 1$	$m = 1$	$s = +\frac{1}{2}$
$n = 2$	$l = 1$	$m = 1$	$s = -\frac{1}{2}$
$n = 2$	$l = 1$	$m = 0$	$s = +\frac{1}{2}$
$n = 2$	$l = 1$	$m = 0$	$s = -\frac{1}{2}$
$n = 2$	$l = 1$	$m = -1$	$s = +\frac{1}{2}$
$n = 2$	$l = 1$	$m = -1$	$s = -\frac{1}{2}$

இது L ஒழுக்கில் கொள்ளக்கூடிய எலெக்ட்ரான்களின் மீப்பெரும் எண்ணிக்கை 8 என்பதைக் குறிக்கிறது.

6–7. ஹுண்ட் விதி

ஹுண்ட் விதியைப் (Hund's rule) பல்வேறு முறைகளில் இயம்பலாம். அவையாவன:

(i) எலெக்ட்ரான்கள் கிடைக்கக்கூடிய, குறைவான ஆற்றலுடைய ஆர்பிட்டால்களைத் தனித்து அடையும் இயற்சாய்வு (tendency) உடையன.

(ii) ஓர் உள் ஒழுக்கின் (sub-shell) பல்வேறு ஆர்பிட்டால்களில் அடையும் எலெக்ட்ரான்களின் சுழற்சி ஒன்றுக்கொன்று இணையாக இருக்கும்.

(iii) எலெக்ட்ரான்கள் ஒரு துணை ஒழுக்கில் உள்ள ஒரே ஆர்பிட்டாலில் அடைவதைப் பெரிதும் தவிர்க்கும் இயல்புடையன.

6–8. கட்டுமானத் தத்துவம்

நாம் இதுவரை கண்ட தத்துவங்களையும், ஆய்வு முடிவுகளையும் பயன்படுத்தித் தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை உருவாக்குவதுபற்றிக் காணலாம். ஒரு தனிமத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை உருவாக்கப் பின்வரும் படிகளைப் (steps) பின்பற்ற வேண்டும். இவ்வாறு உருவாக்கும் செயல்முறைக் கட்டுமானத் தத்துவம் (Building up Principle) என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. இது ஆஃபா தத்துவம் (Aufbau Principle) என்றும் குறிக்கப்படுகிறது.

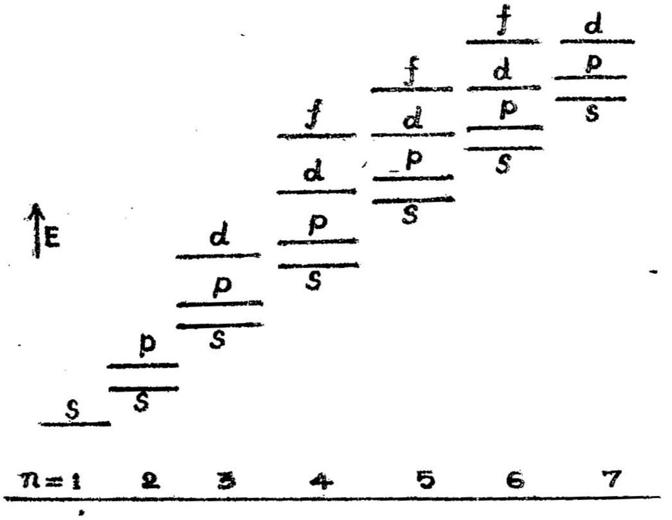
(i) குவான்டம் எண் விதிகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஒரு தனிமத்தின் அணுவில் இருக்கக்கூடிய ஆர்பிட்டால்களைத் தீர்மானிக்க வேண்டும். அணுவில் இருக்கக்கூடிய ஆர்பிட்டால்கள்

$1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $5f$, $5g$ முதலியன.

(ii) ஆர்பிட்டால்களின் எண்ணிக்கையைத் தீர்மானிக்க வேண்டும். பௌலியின் ஒதுக்கல் தத்துவம் ஓர் அணுவில் ஒரு $1s$, ஒரு $2s$, மூன்று $2p$, ஒரு $3s$, மூன்று $3p$, ஐந்து $3d$ முதலியன இருக்கும் என்ற முடிவைத் தருகிறது.

(iii) ஆற்றலின் அடிப்படையில் ஆர்பிட்டால்களின் வரிசையைத் தீர்மானிக்க வேண்டும். படம் 6-6 ஒரு குறிப்பிட்ட Z மதிப்புள்ள அணு எண் உடைய தனிமத்தின் அணுவில் இருக்கக்கூடிய ஆர்பிட்டால்களை ஆற்றலின்

அடிப்படையில் வரிசைப்படுத்தத் துணைசெய்கிறது. இப்படிப் பெறப்படும் ஆர்பிட்டால்களின் வரிசையை எளிமைக்காகப் படம் 6–7-ல் காட்டியுள்ளபடி குறிக்கலாம்.



படம் 6-7

ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் வரிசை

(iv) உட்கருவைத் தொடக்கமாகக் கொண்டு, அதனைச் சூழ்ந்து அமைந்துள்ள கிடைக்கக்கூடிய ஆர்பிட்டால்களில் Z எலெக்ட்ரான்களை (Z என்பது தனிமத்தின் அணு எண்) இடவேண்டும். நாம் இப்போது ஹைட்ரஜன் அணுவில் இருந்து தொடங்கலாம். ஹைட்ரஜன் அணுவில் ஓர் எலெக்ட்ரான் உள்ளது. இது வெற்றான (vacant) 1*s* ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்கிறது. எனவே, இயல்புநிலையில் ஹைட்ரஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

$$H : 1s^1$$

ஹீலியம் அணுவில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. எனவே, இரண்டாவது எலெக்ட்ரான் 1*s* ஆர்பிட்டாலில் முன்னரே இடங்கொண்ட $1s^1$ எலெக்ட்ரானுடன் இடங்கொள்கிறது.

இதனுல் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களின் சுழற்சிகளும் பின்னு கின்றன. எனவே, ஹீலியம் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு,

He : $1s^2$

அல்லது $1s$

|↑↓|

இப்படி ஓர் ஆர்பிட்டாலில் முன்னரே இடங்கொண்ட ஓர் எலெக்ட்ரானுடன் மற்ருேர் எலெக்ட்ரான் இடங்கொள்ளும் போது ஏற்படும் சுழற்சிப் பின்னலில் (spin coupling) கூலம்பிக் முரண் ஆற்றல் தோன்றுகிறது. ஹீலியம் அணுவில் $1s$, $2s$ ஆர் பிட்டால்களுக்கு இடையேயான ஆற்றல் வேறுபாடு ($3E_H$). இது $1s$ ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானுடன் மற்ருேர் எலெக்ட்ரான் இடங்கொள்ளச் செலவிடப்பட வேண்டிய, அதாவது முரண் ஆற்றலை மீறவேண்டிச் செலவிடப்படவேண்டிய ஆற்றலின் அளவினை ($2.5\ E_H$) விட அதிகம். எனவே, எலெக்ட்ரான் $1s$ ஆர்பிட்டாலிலேயே இடங்கொள்கிறது.

லித்தியம் அணுவில் மொத்தம் மூன்று எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இவற்றில் முதல் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் $1s$ ஆர்பிட் டாலில் இடங்கொள்ளும். மூன்ருவது எலெக்ட்ரான் அடுத்துள்ள $2s$ ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்ளும். இதனுல் லித்தியம் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புக் கீழ்க்காண்பதாகும்.

Li $1s^2\ 2s^1$

அல்லது

(He) $2s^1$

பெரிலியத்தில் ($Z=4$) நான்காவது எலெக்ட்ரான் $2s$ ஆர்பிட் டாலில் இடங்கொள்கிறது. இதனுல் பெரிலியம் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புப் பின்வருவதாகும்.

Be : $1s^2\ 2s^2$

அல்லது

Be : (He) $2s^2$

போரான் அணுவில் ($2 = 5$) ஐந்தாவது எலெக்ட்ரான் $2p$ ஆர்பிட்டால்களில் ஒன்றில் இடங்கொள்கிறது. மொத்தம் மூன்று $2p$ ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. மூன்றும் சம ஆற்றலுடையன. எனவே, இந்த ஐந்தாவது எலெக்ட்ரான் P_x, P_y, P_z ஆர்பிட்

டால்களில் ஏதேனும் ஒன்றில் அல்லது மூன்றிலும் இடம்கொள்வதற்கான சம வாய்ப்பு உடையது. இருப்பினும் எலெக்ட்ரான் அமைப்பினை எழுதும்போது அது P_x ஆர்பிட்டாலில் இருப்பது வழக்கம். எனவே, போரான் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புக் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$B : 1s^2 \ 2s^2 \ 2P_x^1$$

அல்லது

$$B : (He) \ 2s^2 \ 2P_x^1$$

அடுத்து, கார்பன் அணுவினைக் $(Z = 6)$ கருதுக. இதில் ஆறு எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. ஐந்து எலெக்ட்ரான்கள் போரான் அணுவில் கண்டபடி அமைகின்றன. ஆறுவது எலெக்ட்ரான் $2P_x$ ஆர்பிட்டாலில் முன்னரே இடங்கொண்ட ஓர் எலெக்ட்ரானுடன் இடங்கொண்டு இரட்டையாகுமா? அல்லது வேறு ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்ளுமா? ஹுண்ட் விதிப்படி எலெக்ட்ரான்கள் இயன்ற வரை ஆர்பிட்டால்களில் தனித்துச் சென்று இடங்கொள்ளும் இயற்சாய்வு (tendency) உடையன. எனவே, ஆறுவது எலெக்ட்ரான் $2P_y$ அல்லது $2P_z$ ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்ளும். வழக்கத்தில் ஆறுவது எலெக்ட்ரான் $2P_y$ ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்வதாகக் குறிக்கப்படும். எனவே, கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புக் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$C \quad 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^2$$

அல்லது

$$C \quad 1s^2 \ 2s^2 \ 2P_x^1 \ 2P_y^1$$

அல்லது

$$C \ (He) \ 2s^2 \ 2P_x^1 \ 2P_y^1$$

இதுபோல் தனிம வரிசை அட்டவணையில் அனைத்துத் தனிமங்களின் அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை எழுதலாம். இப்படிக் கணிக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் அட்டவணை 6-2-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 6–2

தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

அணு எண்	குறியீடு	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	H	1																	
2	He	2																	
3	Li	2	1																
4	Be	2	2																
5	B	2	2	1															
6	C	2	2	2															
7	N	2	2	3															
8	O	2	2	4															
9	F	2	2	5															
10	Ne	2	2	6															
11	Na	2	2	6	1														
12	Mg	2	2	6	2														
13	Al	2	2	6	2	1													
14	Si	2	2	6	2	2													
15	P	2	2	6	2	3													
16	S	2	2	6	2	4													
17	Cl	2	2	6	2	5													
18	Ar	2	2	6	2	6													
19	K	2	2	6	2	6	—	1											
20	Ca	2	2	6	2	6	—	2											
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23	V	2	2	6	2	6	3	2											

அணு எண்	குறியீடு	K	L		M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	1							
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6	—	—	2							
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2							
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	—	2							
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—	1							
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	1							
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6	—	1							
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	—	1							
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	—	1							
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	0							
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1							
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2							
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1						
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	2						
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	3						
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4						

அணு எண்	குறியீடு	K	L		M			N				O				P			Q
		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	5						
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6						
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	1			
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	2			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	—	2			
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	—	—	2			
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	—	—	2			
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	—	—	2			
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	—	—	2			
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	—	—	2			
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	—	—	2			
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	—	2			
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	—	—	2			
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	—	—	2			
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	—	—	2			
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	—	—	2			
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	—	—	2			
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	—	—	2			
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	—	2			
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	—	2			
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	—	2			
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	—	2			
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	—	2			
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	—	2			
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	—	0			
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	—	1			
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	1			
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2			
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2			

அணு எண்	குறியீடு	K	L		M			N				O				P			Q
		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	2		
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	3		
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	4		
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	5		
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6		
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	1
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	—	2
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	1	2
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	—	2	6	2	2
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	—	2
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	—	2
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	—	2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	—	2
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	—	2
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	—	2
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	—	2
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	—	2
103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
105	—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2

ஆஃபா வரிசை [$(n+1)$ விதியை அடிப்படையாகக் கொண்டது]

1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, 5*s*, 4*d*, 5*p*, 6*s*, 4*f*, 5*d*, 6*p*, 7*s*, 5*f*, 6*p*...

அணுநிறமாலைகளை பகுத்துக் கிடைக்கும் முடிவுகள் அட்டவணை 6–2-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ள தனிமங்களின் அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை உறுதிசெய்ய ஆய்வுச் சான்றுகளாக உள்ளன. மேலும், தனிமங்களின் வேதிப் பண்புகளும் இவற்றின் மேற்கண்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளுக்குச் சான்றாக உள்ளன.

6–9. தனிமங்களின் வகைகள்

அட்டவணை 6–2-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ள அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளுக்கு இடையே காணப்படும் ஒற்றுமை வேற்றுமைகளின் அடிப்படையில் அணுக்களையும் அவற்றிற்கு உரிய தனிமங்களையும் நான்கு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். அவை யாவன :

1. மந்தவாயுத் தனிமங்கள்
2. சார்வுத் தனிமங்கள்
3. இடைநிலைத் தனிமங்கள்
4. உள் இடைநிலைத் தனிமங்கள்

1. மந்தவாயுத் தனிமங்கள் : ஹீலியம், நியான், ஆர்கான், கிரிப்டான், செனான் (Xenon), ரேடான் ஆகிய ஆறு தனிமங்கள் மந்தவாயுத் தனிமங்கள் (Inert gas elements) எனப்படுகின்றன. இவற்றில் ஹீலியம் நீங்கலாக மற்றத் தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் பொதுவாக ns^2 np^6 அமைப்பு உடையன. ஹீலியத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு நாம் முன்னர்க் கண்டதுபோல் $1s^2$ ஆகும். இந்தத் தனிமங்களின் வெளி ஆற்றல்மட்டங்களில் இவ்வாறு எலெக்ட்ரான்கள் முழுமையாக இடங்கொண்டிருப்பதால் இவை மிகக் குறைவான வினைபுரிதிறன் உடையனவாக உள்ளன. இதனால் இவை மந்த வாயுக்கள் எனப்படுகின்றன.

1962 ஆம் ஆண்டுவரை இந்த வாயுக்கள் மந்தத் தன்மை (inert nature) உடையன என்றும், இவை பிற தனிமங்களுடன் கூடிச் சேர்மங்களை உருவாக்குவதில்லை என்றும் கருதப்பட்டு வந்தது. ஆனால் 1962-ல் பார்ட்லட் (Bartlett) என்பவர் கிரிப்டான், செனான், ரேடான் ஆகிய தனிமங்களின் சேர்மங்களைத் தயாரித்து அவைபற்றிய விவரங்களை வெளியிட்டார். இருந்தும் இவை இவற்றின் மிகமிகக் குறைவான வினைபுரிதிறன் காரணமாக மந்த வாயுக்கள் என்றே வழங்கப்படுகின்றன. இந்தத் தனிமங்கள் மிகுந்த நிலைத்தன்மை உடையன. இதற்குக் காரணம் முழுமையுற்ற *s*, *p* ஆர்பிட்டால்களால் ஏற்படும் நிலைத்த தன்மையாகும்.

2. **சார்பு தனிமங்கள் :** தனிம வரிசை அட்டவணையின் *Ia*, *Ib*, *IIa*, *IIb*, *IIIb*, *IVb* ஆகிய குழுக்களில் உள்ள உலோக, அலோகத் தனிமங்கள் அனைத்தும் சார்பு தனிமங்கள் (representative elements) எனப்படுகின்றன. இவை ns^1 முதல் ns^2 np^5 வரையுள்ள வெளிமட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்பு (outer electronic configuration) உடையன. இந்த எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளின் அடிப்படையில் நோக்கினால் மொத்தம் 46 தனிமங்கள் சார்பு தனிமங்கள் ஆகும்.

சார்பு தனிமங்கள் ஒவ்வொன்றும் அவற்றிற்கு அடுத்த அல்லது முந்திய மந்தவாயுத் தனிமத்தின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறவேண்டித் தன்னிடமுள்ள எலெக்ட்ரானை அல்லது எலெக்ட்ரான்களை ஏற்கும் அல்லது இழக்கும் இயற்சாய்வு (tendency) உடையன. இந்த இயற்சாய்வே இத் தனிமங்களின் வினைபுரி திறன்களுக்குக் காரணம் ஆகும்.

3. **இடைநிலைத் தனிமங்கள் :** வெளிமட்டத்திற்கு உள்ளே இருக்கும் *d* ஆர்பிட்டால்கள் பகுதியளவே நிறைந்திருக்கும் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக்கொண்ட அணுக்களுக்கு உரிய தனிமங்கள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் (Transition elements) எனப்படுகின்றன. எனவே, இவை பொதுவாக $(n-1)\ d^{1-9}\ ns^2$ எலெக்ட்ரான் அமைப்புடையன. இருப்பினும் சில இடைநிலைத் தனிமங்களில் ns^2 அமைப்பு இருப்பதில்லை. மாறாக ns^1 அல்லது ns^0 அமைப்பு உள்ளன. எனவே, ns^2 அமைப்பு இருக்கவேண்டும் என்ற நியதியில்லை.

இடைநிலைத் தனிமங்கள் அவற்றின் முதன்மைக் குவான்டம் எண்ணின் (*n*) மதிப்பினைப் பொறுத்து நான்கு தொடர்களாக (series) வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. அவை *n* மதிப்பு முறையே 4, 5, 6, 7 உடைய முதல், இரண்டாம், மூன்றாம், நான்காம் தொடர்கள் ஆகும். இத் தொடர்கள் ஒவ்வொன்றும் முறையே ஸ்கேண்டியம் $(3d^1\ 4s^2)$, எட்ரியம் $(4d^1\ 5s^2)$, லாந்தனம் $(5d^1 6s^2)$, ஆக்டீனியம் $(6d^1\ 7s^2)$ ஆகியவற்றைத் தொடக்கமாகக்கொண்டு உள்ளன

இடைநிலைத் தனிமங்களை வரையறுக்க வேண்டிக் கொள்ளப்படும் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை அடிப்படையாகக்கொண்டு கருதின் முதல் மூன்று இடைநிலைத் தொடர்கள் (transition series) முறையே நிக்கல், பலேடியம், பிளாட்டினம் ஆகிய தனிமங்களுடன் முடியவேண்டும். இருப்பினும் தனிம வரிசை அட்டவணை

யின் Ib, IIb குழுக்களில் உள்ள தனிமங்கள், பண்பால் இடைநிலைத் தனிமங்களைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன. எனவே, இவையும் இடைநிலைத் தனிமங்களாகவே வகையீடு செய்யப்படுகின்றன. ஆக்டீனியத்தை (Actinium) தொடக்கமாகக்கொண்டு தொடங்கும் நான்காவது தொடரில் இதுவரை கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ள குறைவான எண்ணிக்கையுள்ள தனிமங்களே உள்ளன.

வனேடியத்தின் (Vanadium) எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $3d^3\ 4s^2$. அடுத்துள்ள குரோமியத்தின் அமைப்பு $3d^5\ 4s^1$ ஆகும். இதனை அட்டவணை 6-2 குறிக்கும் எலெக்ட்ரான் அமைப்பிலிருந்து அறியலாம். இவ்வாறு குரோமியத்திலுள்ள இருபத்து நான்காவது எலெக்ட்ரான் $3d$ ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்வதோடன்றி $4s$ ஆர்பிட்டாலில் இருக்கும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களில் ஒன்று $3d$ ஆர்பிட்டாலுக்குத் தாவுவதேன்? நிக்கலின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $3d^8\ 4s^2$. ஆனால், அடுத்துள்ள தாமிரத்தின் (copper) எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $3d^{10}\ 4s^1$. இவ்வாறு இருபத்தொன்பதாவது எலெக்ட்ரான் $3d$ ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்வதோடன்றி $4s$ ஆர்பிட்டாலில் உள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களில் ஒன்று $3d$ ஆர்பிட்டாலுக்குத் தாவுவதேன்? பாதி நிறைந்த (half filled), முழுதும் நிறைந்த (completely filled) (அதாவது d^5, d^{10}) அமைப்புகளின் மிகுந்த நிலைத்தன்மையே மேற்கண்ட எலெக்ட்ரான் தாவல்களுக்குக் காரணம் ஆகும். இதை ஒத்த முரண்பாடு $4d$, $5d$ ஆர்பிட்டால்களிலும் $5f$, $6f$ ஆர்பிட்டால்களிலும் காணப்படுகின்றன.

இடைநிலைத் தனிமங்கள் வேறுபடும் இணைதிறன் (Variable valency) உடையன. இதற்குக் காரணம் இவற்றின் $(n-1)d$, ns ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் வேறுபாடு மிகமிகச் சிறிய அளவினதாக இருப்பதாகும். இதனால் வேதி வினைகளால் இவ்வகை அணுக்களில் ஏற்படும் ஆற்றல் அதிகரிப்பு $4s$ எலெக்ட்ரான்களுடன், $3d$ எலெக்ட்ரான்களைக் கிளர்வுறச் செய்யப் போதியதாக உள்ளது. இடைநிலைத் தனிமங்களின் d ஆர்பிட்டால்கள் பகுதியளவே நிறைந்தன அல்லவா? இதனால் பார்வைக்குப் புலனாகும் ஒளியினால் வழங்கப்படும் ஆற்றலின் விளைவாக இவற்றில் எலெக்ட்ரான் இடமாற்றங்கள் (electronic transitions) ஏற்படுகின்றன. இதன் காரணமாக இவற்றின் அயனிகள் நிறம் உடையனவாக உள்ளன.

4. உள் இடைத் தனிமங்கள்: வரையறைப்படி இத் தனிமங்கள் இடைநிலைத் தனிமங்கள் ஆகும். ஆனால், இவற்றின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பில் வேறொரு குறிப்பிடத்தக்க அம்சம் இருப்பதால் இவை

தனித்த வகையினதாகக் கருதப்படுகின்றன. இந்தத் தனிமங்களின் அணுக்களில் முழுமையாக நிரப்பப்படாத $(n-2)$ f ஆர்பிட்டால்களின் காரணமாக மூன்று வெளி ஆற்றல்மட்டங்கள் முழுமையுறுமல் இருக்கின்றன. இந்தத் தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புப் பொதுவாக,

$$(n-2)\,f^{\,1-14}\,(n-1)\,s^2\,p^6\,d^1$$

அல்லது

$$(n-2)\,f^{\,1-14}\,(n-1)\,s^2\,p^6\,d^0\,ns^2$$

பதினான்கு அருமண் தனிமங்களும் (rare earths elements) எலெக்ட்ரான்கள் $4f$ ஆர்பிட்டால்களில் சீராக நிரம்புவதால் உருவாகின்றன. இருந்தும் இந்த எலெக்ட்ரான்கள் $5s$, $5p$, $6s$ ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களால் மறைக்கப்படுவதால் இவை வேதிப் பிணைப்புகள் உருவாவதற்குப் பயன்படுவதில்லை. ஆனல், இந்த $4f$ எலெக்ட்ரான்களால் அருமண் தனிமங்கள் திறம் உடையனவாகவும், பாரா காந்தத் தன்மை உடையனவாகவும் உள்ளன.

7. வேதிப் பிணைப்புகளின் வகைகள்

7–1. அறிமுகம்

பல்வேறு அணுக்கள் பல்வேறு விதங்களில் கூடிப் பல்வேறு மூலக்கூறுகளை உருவாக்குகின்றன. இப்படி உருவாகும் மூலக் கூறுகளில் அணுக்களுக்கு இடையே நிலவுவது, அதாவது அணுக் கள் ஒன்றுடன் ஒன்று பிணைந்திருக்கக் காரணமாக இருப்பது வேதிப் பிணைப்பு (Chemical bonding) எனப்படுகிறது. வேதிப் பிணைப்புகள் அவை உருவாகும் விதம், அவற்றின் பண்புகள் ஆகிய வற்றின் அடிப்படையில் பொதுவாகப் பின்வரும் மூன்று வகை களாகப் பிரித்து அறியப்படுகின்றன. இந்த மூன்று வகைகளும் மூன்று முனைக்கோடிகள் (extremes) ஆகும்.

1. அயனிப் பிணைப்பு (Ionic bonding)
2. சகப் பிணைப்பு (Covalent bonding)
3. உலோகப் பிணைப்பு (Metallic bonding)

இவற்றில் அயனிப் பிணைப்பு என்பது மாறுபட்ட மின்னேற்றங் களுக்கு இடையே நிலவக்கூடிய மின்னிலைக் கவர்ச்சி (electrostatic attraction) ஆகும். எனவே, இவ்வகைப் பிணைப்பின் உரிப் பண்பு களைக் குவான்டம் கொள்கையின் துணையின்றியே எளிதாக விளக் கலாம். ஆனால் சகப் பிணைப்பு, உலோகப்பிணைப்பு ஆகியவற்றின் உரிப் பண்புகளைக் குவான்டம் கொள்கையின் துணைகொண்டே விளக்க முடிகின்றது.

ஓர் அணுவின் இணைதிறன் (valency) என்பது அந்த அணுவால் உருவாக்கப்படக்கூடிய தெளிவான, முதன்மைப் பிணைப்புகளின் (primary bonds) எண்ணிக்கை ஆகும். அதாவது வேதிப் பிணைப்பு உருவாகும்போது அந்த அணுவால் ஏற்கப்படும் அல்லது இழக்கப் படும் அல்லது பங்கிட்டுப் பெறப்படும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை ஆகும்.

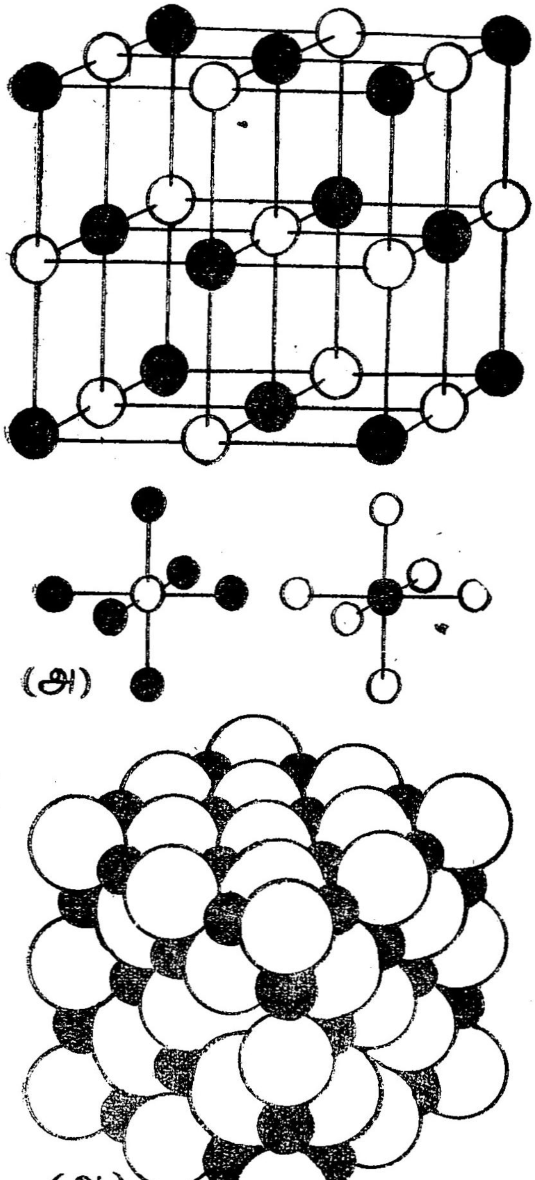
சிலபோது, சில மூலக்கூறுகளில் உள்ள சில அணுக்களின் இணை திறன்கள் முழுதும் அவை முதன்மைப் பிணைப்புகளை ஏற்படுத்தி யமையால் தீர்ந்த பின்னரும் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே ஒருவித எச்சக் கவர்ச்சிகள் (residual attractions) நிலவுகின்றன. இக் கவர்ச்சிகள் பிணைப்புகள் என்று கருதப்பட்டாலும் பொதுவாக வாண்டர் வால் விசைகள்(Vander Waal's Force)சஎன்றே குறிக்கப் படுகின்றன. எச்சக் கவர்ச்சியால் ஏற்படும் இவ்வகைப் பிணைப்பு கள் நாம் தொடக்கத்தில் கண்ட மூன்று வகையான முனைக்கோடிப் பிணைப்புகளுக்கு (extreme bonds) இடைப்பட்டன. இவ்வகைப் பிணைப்புகளில் மூன்று குறிப்பிடத்தக்கன.

1. ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் (Hydrogen bonds)
2. இருமுனை விசைகள் (Dipole forces)
3. இலண்டன் விசைகள் (London forces).

7-2. அயனிப் பிணைப்பு

இரண்டு அணுக்கள் ஒன்றையொன்று நெருங்கும்போது அவை பாதிக்கப்படுகின்றன. அவற்றில் ஒன்று எலெக்ட்ரானை ஏற்கும் திறன் மிக்கதாயின், மற்றொன்றிலிருந்து எலெக்ட்ரான் அதற்குப் பாய்கிறது. இதனால் முன்னது ஒரு நிகர எதிர்மின் சுமையையும் பின்னது ஒரு நிகர நேர்மின் சுமையையும் பெறுகின்றது. இதன் விளைவாக அவை முறையே எதிர்மின்னேற்ற அயனி (negatively charged ion) ஆகவும், நேர்மின்னேற்ற அயனி (positively charged ion) ஆகவும் மாறுகின்றன. இப்படி அயனியான அணுக்களுக்கு இடையே மின்னிலைக் கவர்ச்சி (electrostatic attraction) தோன்று கிறது. இக் கவர்ச்சியால் இரண்டு அணுக்களும் பிணைப்புறு கின்றன. இந்தப் பிணைப்பு அயனிகளுக்கு இடையே உருவாவதால் அயனிப் பிணைப்பு (ionic bond) எனப்படுகிறது. இவ்வகைப் பிணைப்பால் உருவாகும் சேர்மங்கள் அயனிச் சேர்மங்கள் (ionic compounds) எனப்படுகின்றன.

திண்மநிலையில் இருக்கும் அயனிச் சேர்மங்களில் மாறுபட்ட இரண்டு அயனிகள் இணைந்ததால் உண்டான மூலக்கூறுகளைக் காணமுடியாது. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் குளோரைடு படிகம். இதில் ஒவ்வொரு சோடியம் அயனியும் ஆறு குளோரைடு அயனிகளுடன் பிணைந்துள்ளன. ஒவ்வொரு குளோரைடு அயனி யும் ஆறு சோடியம் அயனிகளுடன் இணைந்துள்ளன. படம் 7-1 சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் சோடியம் அயனிகளும், குளோ ரைடு அயனிகளும் எவ்வகையில் அமைந்துள்ளன என்பதைச் சித்திரிக்கின்றது. படம் 7-1 (அ) ஒவ்வொரு சோடியம் அயனி



படம் 7-1
சோடியம் குளோரைடின் படிக அமைப்பு

யையும் ஆறு குளோரைடு அயனிகளும், ஒவ்வொரு குளோரைடு அயனியையும் ஆறு சோடியம் அயயுனிகளும் சூழ்ந்துள்ளன என்பதைக் குறிக்கின்றது. படம் 7–1 (ஆ) உண்மையில் எவ்வாறு அயனிகள் சோடியம் குளோரைடில் நெருங்கியுள்ளன என்பதைக் குறிக்கின்றது.

திண்மநிலையில் உள்ள அயனிச் சேர்மத்தில் அயனிகள் மிகவும் நெருக்கத்தில், கெட்டியாக அமைந்திருப்பதால் அவை ஒன்றிலிருந்து ஒன்று பிரிந்து விலகிச் செல்ல இயலா. மேலும், அவை எளிதில் இடம் பெயர்வதும் இல்லை. ஆனால், திண்மத்தை உருக்கி நீர்மமாக்கின் அயனிகள் நீர்மம் முழுதும் நகரும் நிலை எய்துகின்றன. இப்போது நீர்மநிலையில் உள்ள அயனிச் சேர்மத்தில் ஒரு மின்புலத்தை ஏற்படுத்தின் இருவகை அயனிகளும் எதிர் எதிர்த் திசைகளில் நகருகின்றன. இப்படி எதிர் மின்சுமையுடைய அயனிகள் நேர்மின்வாய் நோக்கி நகர்ந்து, அங்குத் தங்களிடம் அதிகப்படியாக உள்ள எலெக்ட்ரான்களை இழந்து அணுக்களாகின்றன. நேர் மின்சுமையுடைய அயனிகள் எதிர்மின்வாய் நோக்கி நகர்ந்து, அங்கு எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்று அணுக்களாக மாறுகின்றன.

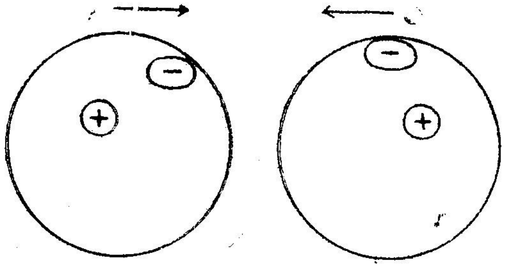
எடுத்துக்காட்டாக, உருகிய சோடியம் குளோரைடை மின்னாற்பகுப்பின் சோடியம் உலோகமும், குளோரின் வாயுவும் உருவாகின்றன. இப்படி மின்னாற் பிரிகை அடையும்போது அயனிகள் நகர்வதால் மின்னோட்டம் நிகழ்கிறது. மின்வாய்களில் உருவாகும் உலோகம், வாயு ஆகியவற்றின் அளவுகள் மின்னோட்டம் (current), மின்னோட்டம் நிகழ்ந்த நேரம் ஆகிய இரண்டின் பெருக்கற் பலனுக்கு நேர்விகிதத்தில் அமைகின்றன. சோடியம் குளோரைடு திண்மம் மின்சாரத்தைக் கடத்துவதில்லை. ஆனால், அது உருகியதால் கிடைக்கும் நீர்மம் சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில் அயனிகள் அயனிப் பிணைப்பால் கட்டுண்டுள்ளன என்பதைக் காட்டுகிறது.

7–3. சகப் பிணைப்பு

முற்றிலும் ஒத்த இரண்டு அணுக்கள் கூடி மூலக்கூறு உருவாகும்போது அந்த அணுக்களுக்கு இடையே உருவாகும் பிணைப்பு சகப்பிணைப்பு (covalent bond) ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக, இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் கூடி ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு உருவாதலைக் கருதுக. இரண்டு அணுக்களும் (H_a, H_b) ஒன்றை ஒன்று படம் 7–2-ல் காட்டியுள்ளபடி அணுகுவதாகக் கொள்க.

இப்படி அணுகிய அணுக்கள் நெருக்கத்தில் வரும்போது இரண்டு மின்னிலை விசைகள் (electrostatic forces) செயல்படுகின்றன. அவை :

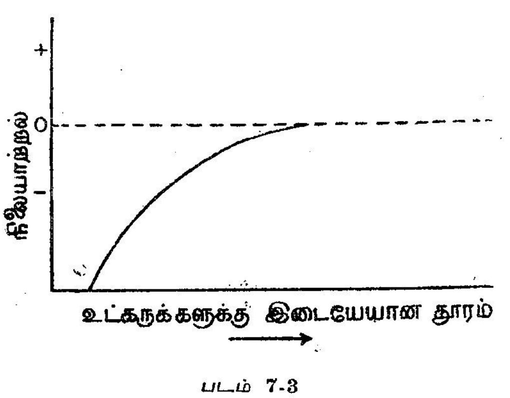
1. அணுக்கள் நெருக்கத்தில் இருக்கையில் H_a-வின் உட்கருவிற்கும் $1s_b$ எலெக்ட்ரானுக்கும் இடையில் நிலவும் கவர்ச்சி விசை, H_b-ன் உட்கருவிற்கும் $1s_a$ எலெக்ட்ரானுக்கும் இடையில் நிலவும் கவர்ச்சி விசை.



படம் 7-2

ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அணுகுதல்

2. அணுக்கள் நெருக்கத்தில் இருக்கையில் H_a-வின் உட்கருவும், H_b-ன்உட்கருவும் முரணுவதால் ஏற்படும் முரண்விசை (repulsion force), $1s_a$, $1s_b$ எலெக்ட்ரான்கள் முரணுவதால் ஏற்படும் முரண்விசை.

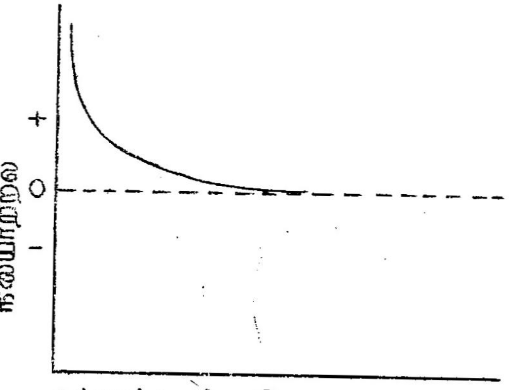


படம் 7-3

உட்கருவுக்கு இடையேயான தூரமும் நிலையாற்றலும்

ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒன்றையொன்று நெருங்கும்போது அவற்றில் உள்ள $1s$ ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்று மற்றொன்றுடன்

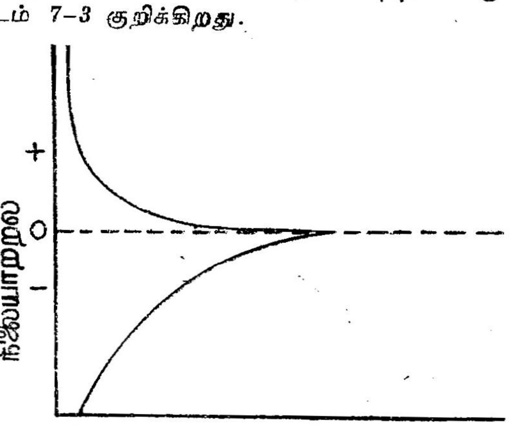
ஊடுருவிக் கலக்கிறது (overlaps). இப்போது மேலே கண்ட கவர்ச்சி விசைகளை மட்டும் கருதின், ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலத்தல் அதிகரிக்க அதிகரிக்க உட்கருக்களுக்கு இடையேயான



படம் 7-4

உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரமும் நிலையாற்றலும்

தூரம் குறைகிறது ; அமைப்பின் நிலையாற்றல் குறைகிறது. இதனைப் படம் 7–3 குறிக்கிறது.



படம் 7-5

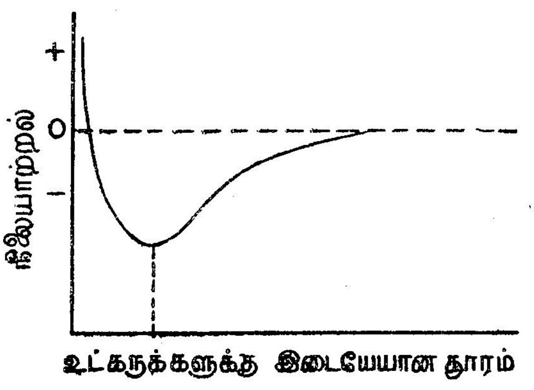
நிலையாற்றலும் உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரமும்

ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் நெருங்கும்போது அவற்றிற்கிடையே உருவாகும் மேற்கண்ட முரண்விசைகளை (repulsive forces) மட்டும்

கருதின் உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் குறையக் குறைய அமைப்பின் நிலையாற்றல் அதிகரிக்கிறது. இதனைப் படம் 7–4 குறிக்கிறது.

படங்கள் 7–3, 7–4 ஆகிய இரண்டையும் இணைப்பின் படம் 7–5 கிடைக்கிறது. இது உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் குறையக் குறைய கவர்ச்சிவிசைகளினால் நிலையாற்றல் குறைவதையும், முரண்விசைகளால் நிலையாற்றல் மிகுவதையும் குறிக்கிறது.

இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒன்றையொன்று நெருங்கும்போது ஏற்படும் கவர்ச்சிவிசைகளாலும் முரண்விசைகளாலும் அமைப்பின் நிலையாற்றலில் ஏற்படும் நிகர மாற்றத்தை உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரத்திற்கு எதிராகக் கொண்டு வரைபடத்தில் குறிப்பின் படம் 7–6 கிடைக்கிறது.



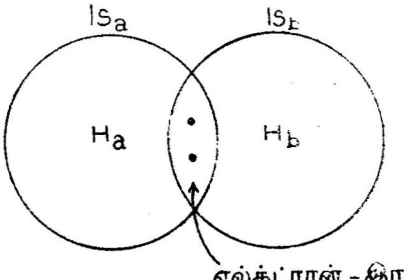
படம் 7-6

இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களால் ஆன அமைப்பின் நிலையாற்றலும் உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரமும்

படம் 7–6-ல் உள்ள வளைகோட்டில் இடம்பெற்றுள்ள மீச்சிறு (minimum) மதிப்புப் புள்ளி அமைப்பின் நிலையாற்றல் மீச்சிறு அளவினதாக இருக்கும்போது, உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரத்தைக் (r_0) குறிக்கின்றது. இந்த இடைவெளியில் அணுக்கள் இருக்கும்போது அணுக்களுக்கு இடையேயுள்ள கவர்ச்சி மிகுதியாக உள்ளது. எனவே, இந்தத் தூரம் (r_0) சமநிலைப் பிணைப்புத்தூரம் (equilibrium bond distance) எனப்படும். அமைப்பின் நிலையாற்றல்

குறையக் குறைய அமைப்பில் நிலவும் பிணைப்பின் நிலைத்தன்மை மிகுகிறது. எனவே, உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் r_0 அளவினதாக இருக்கும்போது நிலையாற்றல் மீச்சிறு அளவினதாக இருப்பதால் அப்போதுள்ள பிணைப்பின் நிலைத்தன்மை மீப்பெரும அளவினதாக உள்ளது.

G. N. லூயிஸ் என்னும் அமெரிக்க நாட்டு வேதியியல் அறிஞர் முதன் முதல் எலெக்ட்ரான்-இரட்டைப் பிணைப்புதான் (electron-pair bond) சகப்பிணைப்பு என்று அறிமுகப்படுத்தினர். அவரின் கொள்கைப்படி இணையும் அணு ஒவ்வொன்றும் தனிம வரிசை அட்டவணையில் (periodic table) அதற்கு அண்மையில் இடம்பெறுகின்ற மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகிற வகையில் தன்னிடமுள்ள எலெக்ட்ரான்களை மற்றோர் இணையும் அணுவுடன் பங்கிட்டுக் கொள்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, லூயிஸ் கொள்கைப்படி ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் எலெக்ட்ரான் – இரட்டைப் பிணைப்பால் கட்டுண்டுள்ளன. இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையில் இவ்வாறு இரண்டின் 1s எலெக்ட்ரான்களும் குவிக்கப்பட்டு, சம அளவில் பங்கிடப்படுவதால் ஒவ்வொன்றும் ஹீலியத்தின் எலெக்ட்ரான்



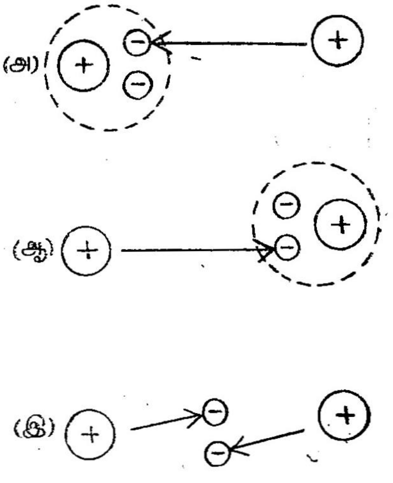
படம் 7-7

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் எலெக்ட்ரான் – இரட்டைப் பிணைப்பு

அமைப்பை ($1s^2$) பெறுகின்றன. இவ்வாறு பிணைக்கப்படும் உட்கருக்களால் எலெக்ட்ரான்கள் சமமாகப் பங்கிடப்படுவதால் உருவாகும் பிணைப்பு, சகப்பிணைப்பு (covalent bond) எனப்படுகின்றது. இவ்வாறு இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் எலெக்ட்ரான்கள் அவையிரண்டிற்கும் இடையில் பங்கிடப்படுவதால் சகப் பிணைப்பு உருவாதலைப் படம் 7–7 குறிக்கின்றது.

இரண்டு ஒத்த அணுக்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் இவ்வாறு தங்களுடைய இடங்களைப் பரிமாறிக் கொள்வதால் சகப்பிணைப்பு உருவாகிறது; இரண்டு அணுக்களும் கட்டுண்டு நிலவுகின்றன.

இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் உள்ள மொத்த இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் மூன்று முறைகளில் அமையலாம். அவை படம் 7–8-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளன. படம்7–8 (அ), 7–8 (ஆ) ஆகியவற்றில் காட்டியுள்ளபடி இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் ஓர் உட்கருவிற்கு அருகில் இருப்பின், அந்த உட்கருவைச் சுற்றி எதிர் மின்னேற்றம் மிகுகிறது. இதனால் இரண்டு அணுக்களும் ஒன்றையொன்று அயனிகள் கவர்வதுபோல் கவர்ந்து கட்டுறுகின்றன.

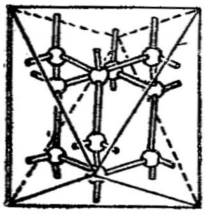


படம் 7-8
ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள்

மாறாக, படம் 7–8 (இ)-ல் காட்டியுள்ளபடி இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் இரண்டு உட்கருக்களுக்கும் இடையில் இருப்பின் அங்கு எதிர் மின்னேற்றத்தின் செறிவு மிகுகிறது. இவ்வாறு மையத்தில் நிலை கொண்ட அதிக எலெக்ட்ரான் செறிவு இருமருங்கும் உள்ள உட்கருக்களையும் கவர்கிறது. இதனால் இரண்டு அணுக்களும் ஒன்றுடனொன்று கட்டுண்டு நிலவுகின்றன. இப்படிப் பிணைப்புக்குக் காரணமாகும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களில் ஒன்றைப் பிணையும் இரண்டு அணுக்களில் ஒன்றும், மற்றொன்றை மற்றோர் அணுவும் வழங்குகின்றன. இப்படி உருவாகும் பிணைப்பு இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையில் நிலைகொள்கின்றது.

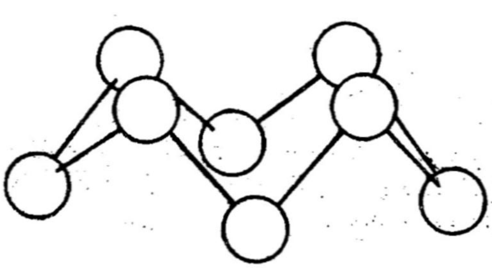
ஹைட்ரஜன் வாயுவில் உள்ள மூலக்கூறு போன்ற ஈரணு மூலக்கூறுகளில் (diatomic molecules) ஒரு சகப்பிணைப்பு மட்டுமே உள்ளது. ஆனால், பாரபீன் மூலக்கூறுகளில் இருபது முதல் ஐம்பது கார்பன் அணுக்கள் சகப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுத் தொடராக உள்ளன. அவற்றில் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் கார்பன் அணுக்களுடன் சகப் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. மேலும்

பிளாஸ்டிக், பாலிதீன் (polythene) போன்றவற்றின் மூலக்கூறு ஒவ்வொன்றிலும் பல நூறு அணுக்கள் சகப்பிணைப்புகளால் கட்டுண்டுள்ளன. வைரப் படிகத்தில் (Diamond crystal) உள்ள கார்பன் அணுக்கள் ஒவ்வொன்றும் அதைச் சுற்றியுள்ள நான்கு கார்பன் அணுக்களுடன் சகப்பிணைப்புகளால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. இதன் விளைவாக வைரப்படிகம் முழுவதும் ஒரே மூலக்கூறாக உள்ளது.



படம் 7-9
வைரப் படிகத்தில் சகப்பிணைப்புகள்

மூலக்கூறிலுள்ள ஒரு சகப்பிணைப்பில் பங்குகொண்டுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் மூலக்கூறுக்குள் அடங்கியுள்ளன. எனவே, அவை மூலக்கூறினை விட்டு வெளியேறித் திண்மம் முழுதும் இயங்க முடியாது. இதனால் திண்மநிலையில் உள்ள சகப்பிணைப்புச் சேர்மங்கள், தனிமங்கள் ஆகியன மின்காப்பான்கள் (electrical insulators) ஆகும். இத்திண்மங்கள் உருகி உருவாகும் நீர்மங்களில் உள்ள மூலக்கூறுகளும் அயனிகளாக இருப்பதில்லை. எனவே, நீர்மமும் மின்காப்பானாக உள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, மஞ்சள் நிறமுள்ள படிகக் கந்தகம் ஒரு மின்காப்பான். இது உருகி வெளிர் மஞ்சள் நிறமுள்ள மின் கடத்தா நீர்மமாகிறது. இரண்டிலும் உள்ள மூலக்கூறுகள் ஒவ்வொன்றும் எட்டுக் கந்தக அணுக்களால் ஆனவை (படம் 7-10).

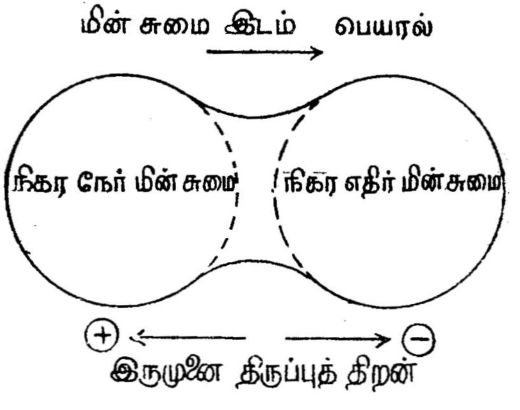


படம் 7-10
கந்தக மூலக்கூறு

கந்தகத்தில் கண்டது போன்ற சகப்பிணைப்புப் பண்புகளிலிருந்து (covalent character) சில சகப்பிணைப்புச் சேர்மங்கள் வேறுபடவும் உண்டு. இதனை எளிதாகப் புரிந்துகொள்ளலாம். வெவ்வேறு வகையான இரண்டு அணுக்கள் இணைவதாகக் கொள்க.

இதனால் உருவாகும் பிணைப்பு முற்றிலும் சகப்பிணைப்புப் பண்புகள் உடையதாக இருத்தல் இயலாது. மாறாக, அப் பிணைப்புச் சிறிதளவு அயனிப் பண்பும் உடையதாக இருக்கலாம். அதாவது, வெவ்வேறு வகையான இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையே தோன்றும் பிணைப்பு, சகப்பிணைப்பிலிருந்து அயனிப் பிணைப்பு நோக்கி மாறியிருக்கும். இரண்டு அணுக்களில் எது மூலக்கூறின் நிலையாற்றல் தாழ்வதற்கு அதிக அளவில் காரணமாக இருக்கிறதோ அதனை நோக்கி அணுக்களுக்கு இடையேயான எலெக்ட்ரான் செறிவு இடம்பெயர்ந்திருக்கும். இப் பொருளினை உருக்கின், வெப்பத்தால் சில மூலக்கூறுகள் அயனிகளாகப் பிரிகை அடையும். இதனால் உருகிக் கிடைத்த நீர்மம் ஓரளவு மின்கடத்தும் தன்மை உடையதாக இருக்கும்.

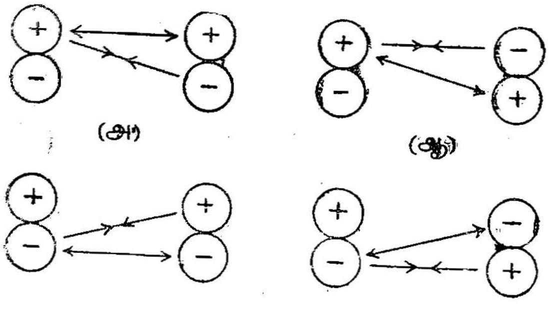
இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையே உள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டை ஓர் அணுவை நோக்கிச் சிறிதளவு இடம்பெயர்வதால் அந்த ஈரணு அமைப்பு இருமுனைத் திருப்புதிறன் (dipole moment) உடையதாக இருக்கும். இதனைப் படம் 7–11 சித்திரிக்கிறது. மூலக்கூறின் இருமுனைத் திருப்புதிறன் நீர்மத்தில் அல்லது திண்மத்தில் இருக்கும் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே பிணைப்பு ஏற்படுவதற்கு



படம் 7-11
இருமுனைத் திருப்புதிறன் உருவாதல்

ஒரு காரணமாக உள்ளது. இரண்டு இருமுனைகளுக்கு இடையேயான விசை அவற்றிற்கிடையேயான தூரம், அவற்றின் ஒப்பு திசை அளவு (relative orientation) ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது. இதனைப் படம் 7–12 காட்டுகிறது.

படம் 7–12 (அ)-வில் இடப்புறமுள்ள இருமுனையியின் (dipole) நேர்மின்சுமை வலப்புறமுள்ள இருமுனையியின் எதிர் மின்சுமையை விட நேர்மின்சுமையுடன் சற்று அருகில் அமைகிறது. இதனுல் மின்சுமைகள் ஒன்றுடனொன்று சிறிதளவு முரணுகின்றன. இது போல் இடப்பக்க இருமுனையியின் எதிர்மின்சுமை வலப்பக்க எதிர் மின்சுமையுடன், நேர்மின்சுமையுடன் இருப்பதைவிடச் சற்று அருகில் உள்ளது. இதனுல் மின்சுமைகள் ஒன்றுடனொன்று முரணுகின்றன. எனவே, படம் 7-12 (அ)-வில் கண்டபடி இருமுனையி மூலக்கூறுகள் அமையின் அவற்றிற்கு இடையில் கவர்ச்சியைவிட முரணுதலே மிகுதியாக இருக்கும். மாருக, படம் 7–12 (ஆ)-வில் கண்டபடி இருமுனையி மூலக்கூறுகள் அமையின் இடப்புறமுள்ள இருமுனையியின் நேர்மின்சுமை வலப்புறமுள்ள இருமுனையியின் எதிர் மின்சுமைக்கு நேர்மின்சுமையுடன் இருப்பதைவிடச் சற்று அருகிலும், இடப்புறமுள்ள இரு முனையியின் எதிர்மின்சுமை வலப் புறமுள்ள இரு முனையியின் நேர்மின்சுமைக்குச் சற்று அருகிலும் (எதிர்மின்சுமை இருப்பதைவிட) அமைகின்றன. இதனுல் இரண்டு இருமுனை மூலக்கூறுகளும் ஒன்றையொன்று கவர்கின்றன. எனவே, படம் 7–12 (ஆ)-வில் கண்ட திசைஅமைவு இரண்டு மூலக் கூறுகளுக்கும் இடையே பிணைப்பு ஏற்படுவதற்குச் சாதகமாக உள்ளது. எனவே, மூலக்கூறுகள் இப்படிப்பட்ட சாதகமான திசை அமைவுகளில் அமையும் இயற்சாய்வு உடையன.



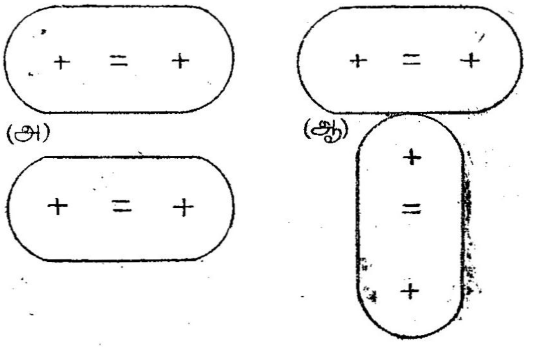
படம் 7-12
இரண்டு இருமுனையிகளின் இரண்டு அமைப்புகள்

பிணைப்புகளுக்கு இருமுனைத் திருப்புதிறன் இல்லை எனினும் மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று கவர்கின்றன. படம் 7–8 குறிக்கும் சகப்பிணைப்பு இக் கவர்ச்சிக்கான இரு காரணங்களைத் தருகிறது.

1. இரண்டு நேர்மின்சுமைகளுக்கு நடுவில் செறிவுமிக்க எதிர் மின்சுமை இருப்பின் தோன்றும் பிணைப்பு நான்முனைத் திருப்பு

திறனைப் (quadrupole moment) பெறுகிறது (படம் 7-13). மேலும், சாதகமான திசைஅமைவு இரண்டு நான்முனைத் திருப்பு திறன்களுக்கு இடையில் கவர்ச்சி எழத் துணைசெய்கிறது. இக் கவர்ச்சி இலேசானது ; இது தூரத்தைப் பொறுத்து இரண்டு இருமுனையிகளுக்கு இடையேயான கவர்ச்சி குறைவதைவிட அதிகமாக விரைந்து குறைகிறது.

2. இரண்டு அணுக்களில் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றிற்குமாக எலெக்ட்ரான் முன்னும் பின்னும் பாய்வதால் ஒவ்வோர் அணுவும் மாறிமாறி நேர்மின்சுமையுடைய அயனியாகவும், எதிர்மின்சுமை உடைய அயனியாகவும் மாறுகின்றன. இதனால் பிணைப்பு அலைவு இருமுனைத் திருப்புதிறனைப் (oscillating dipole moment) பெறுகிறது. இத்தகைய அலைவுகள் தகுந்த வகையில் பக்கத்து மூலக் கூறுகளுடன் அமையின் மாறும் இருமுனைத் திருப்புதிறன்கள் மூலக்கூறுகள் ஒன்றையொன்று கவரும்படி செய்கின்றன.



படம் 7-13

இரண்டு சகப்பிணைப்புகள் உள்ள மூலக்கூறில் நான்முனைத் திருப்புதிறன்களின் இருவித அமைப்புகள்

சகப்பிணைப்பு உருவாதல், அதன் வலிவு, பண்புகள் ஆகியவற்றை விளக்க இரண்டு கொள்கைகள் பரிந்துரைக்கப்படுகின்றன, அவை :

1. மூலக்கூறின் ஆர்பிட்டால் கொள்கை (Molecular Orbital Theory)

2. இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கை (Valence Bond Theory).

இவைபற்றிப் பின்வரும் அத்தியாயங்களில் விரிவாகக் காணலாம்.

7-4. உலோகப் பிணைப்பு

உருகிய உலோகம் ஒன்றைக் குளிர வைப்பின் அது படிகமாக உறைகின்றது. இந்தப் படிக அமைப்புடைய உலோகம் மிகுந்த உருகுநிலை உடையது; வெப்பத்தையும் மின்சாரத்தையும் நன்கு கடத்தும் திறன் உடையது. உலோகப் படிகத்தினுள் உள்ள பகுதிகள் உலோகப் பிணைப்பால் (metallic bonding) பிணைக்கப் பட்டுள்ளன. உலோகப் பிணைப்பினைப் பின்வருமாறு விவரிக் கலாம் :

1. உலோக அணுக்கள் குறைந்த அயனியாக்கும் ஆற்றல் (ionization energy) உடையன. எனவே, உலோக அணு அதில் இருக்கும் இணைதிற எலெக்ட்ரான்களை (valence electrons) எளிதில் இழக்கும் இயற்சாய்வு உடையது. கரைகார உலோகங்களில் ஓர் இணைதிற எலெக்ட்ரானும், II குழு உலோகங்களில் இரண்டு இணைதிற எலெக்ட்ரான்களும் உள்ளன.

2. பென்சீன் (benzene), கிராஃபைட் (graphite) ஆகியவற்றில் அணு ஆர்பிட்டால்கள் (atomic orbitals) சில சூழ்நிலைகளில் இரண்டறக் கலந்து ஓர் உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால் அமைப்பினை (delocalized orbital system) உருவாக்குகின்றன. எலெக்ட்ரான்கள் இந்த அமைப்பு முழுதும் எளிதாகத் தடையின்றி இயங்குகின்றன.

3. உலோகத்தில் உள்ள இணைதிற எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட அணு ஆர்பிட்டால்கள் பென்சீன், கிராஃபைட் ஆகிய வற்றில் கண்டதுபோல இரண்டறக் கலந்து மிகப்பெரிய உள் ளடங்கா ஆர்பிட்டால் அமைப்பை உருவாக்குவதாகவும், அந்த அமைப்பு உலோகப் பின்னல் (metal lattice) முழுதும் ஊடுருவி நிலவுவதாகவும் கருதப்படுகிறது. இந்த உள்ளடங்கா ஆர்பிட் டால் அமைப்பில் உலோக அணுவின் இணைதிற எலெக்ட்ரான்கள் எளிதில் இயங்குகின்றன. இதுவே 'உலோகப் பிணைப்பிற்கும், உலோகப் பண்புகளுக்கும் காரணம் ஆகும்.

4. மின் அழுத்தச் சரிவின் (potential gradient) விளைவாக உலோகத்தில் உருவாகியுள்ள உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால் அமைப்பில் உலோகத்தில் உள்ள இணைதிற எலெக்ட்ரான்கள் ஓடுகின்றன. இதனால் மின்சாரம் உலோகத்தின் ஊடாக நன்கு கடத்தப்படுகிறது. வெப்பமும் இதுபோல் எலெக்ட்ரான் ஓட்டத் தால் கடத்தப்படுகின்றது.

5. உலோகப் படிகத்தில் இருக்கும் அமைப்பு அலகுகள் (structural units) என்பன இணைதிற எலெக்ட்ரான்களை இழந்த அணுக்கள் ஆகும். இவற்றைப் பின்வரும் காரணங்களால் நேர் மின்னேற்ற அயனிகள் (cations) என்று கூறமுடியாது.

(அ) எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் (anions) உலோகத்தில் இருப்பதில்லை.

(ஆ) உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால்களுள் புகுந்த இணைதிற எலெக்ட்ரான்கள் பெரிதும் அணுக்களுக்கு அருகிலேயே காணப்படுகின்றன.

இதனால் இணைதிற எலெக்ட்ரான்களை இழந்த உலோக அமைப்பு அலகுகள் அணு உள்ளகம் (atomic core) என்று குறிக்கப்படுகின்றன.

(6) எனவே, உலோகப் படிகம் என்பது நெருக்கத்தில் அமைந்த அணு உள்ளகங்களின் தொகுப்பு ஆகும்.

(7) உலோகப் பிணைப்பின் வலிவு பின்வருவனவற்றைப் பொறுத்து அதிகரிக்கிறது.

(அ) உள்ளடங்கா அமைப்பில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை மிகுதல்.

(ஆ) அணு உள்ளகத்தின் பருமன் குறைதல். எடுத்துக்காட்டாக, கரைகார உலோகங்களையும் (alkali metals), இடைநிலை உலோகங்களையும் (transition metals) கருதுக. கரைகார உலோகங்கள் ஓர் இணைதிற எலெக்ட்ரானை உடையன; பெரிய நேர்மின்னேற்ற அயனியை உருவாக்கக் கூடியன. இதனால் இந்த உலோகங்களில் உள்ள உலோகப் பிணைப்புகள் குறைந்த வலிவுடையன. இந்த உலோகங்கள் மென்மையானதாகவும், குறைந்த உருகுநிலை உடையனவாகவும் உள்ளன. ஆனால், இடைநிலை உலோகங்கள் ஒவ்வொன்றும் அதிக எண்ணிக்கையுள்ள இணைதிற எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டன. சிறிய நேர்மின்னேற்ற அயனியை உருவாக்கக் கூடியன. இதனால் இந்த உலோகங்கள் கடினமானவையாகவும், மிகுந்த உருகுநிலை உடையனவாகவும் உள்ளன.

7–5. வாண்டர் வால் விசைகள்

வாண்டர் வால் விசைகள் (Vander Waal's Forces) வலுக்குறைவான விசைகள் ஆகும். இவை சகப்பிணைப்பு மூலக்கூறுகளை (covalent molecules) ஒன்றுடனொன்று பிணைக்கும் திறன் உடையன. இந்த விசைகள் மூன்று வழிகளில் உருவாகின்றன.

(அ) முனைப்பு மூலக்கூறுகளுக்கு இடையேயான கவர்ச்சி: ஒரு முனைப்பு மூலக்கூறின் நேர்மின்சுமைக்கும் மற்றொன்றின் எதிர் மின் முனைக்கும் இடையே ஏற்படும் கவர்ச்சி வாண்டர் வால் விசையினை உருவாக்குகிறது.

(ஆ) முனைப்பு மூலக்கூறுக்கும் முனைப்பிலா மூலக்கூறுக்கும் இடையேயான கவர்ச்சி: ஒரு காந்தத் துண்டு ஓர் இரும்புத் துண்டில் எதிர்க்குறி (opposite sign) உடைய முனையினை உருவாக்கி அதனைக் கவர்கிறது. இதுபோன்ற விளைவினை முனைப்பு மூலக்கூறு முனைப் பிலா மூலக்கூறில் ஏற்படுத்துகிறது. இதனால் இரண்டின் இடையில் ஏற்படும் கவர்ச்சி வாண்டர் வால் விசையினை உருவாக்குகிறது.

(இ) சிதறல் விசைகள்: ஓர் அணுவில் உட்கருவைச் சுற்றி யுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் தொடர்ந்து இயங்குகின்றன. இதனால் ஓர் அணுவின் உட்கரு அருகில் இருக்கும் மற்றோர் அணு அல்லது மூலக்கூறிலிருந்து எலெக்ட்ரான்களால் ஒரு பக்கத்தில் சிறிதளவு மறைக்கப்படலும், வேறொரு பக்கத்தில் பேரளவு மறைக்கப் படலும் கூடும். இதனால் அணுவில் தாற்காலிக இருமுனையி (dipole) தோன்றி மறைதல் கூடும். இது அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறு களுக்கு இடையே கவர்ச்சி தொடர்ந்து நிலவத் துணைசெய்கிறது.

வாண்டர் வால் விசைகளின் விளைவாக மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே எழும் பிணைப்பு வலுக் குறைவானது. இதனை மிகக் குறைவான ஆற்றலைச் செலவிட்டே சிதைக்கலாம். இந்த விசை களின் காரணமாகத்தான் ஹைட்ரஜன், ஆக்சிஜன், ஆர்கான் போன்ற வாயுக்கள் நீர்மமாகின்றன; திண்மமாகின்றன; நாஃப்தலீன் போன்ற பொருள்கள் படிகமாகின்றன.

8. மூலக்கூறு - ஆர்பிட்டால் கொள்கை

8–1. அறிமுகம்

மூலக்கூறு-ஆர்பிட்டால் கொள்கை (Molecular Orbital Theory) வேதிப் பிணைப்புப் பற்றிய விவரிப்பை வழங்க உருவாக்கப் பட்ட கொள்கைகளில் ஒன்று. இது ஹூண்ட் (Hund), முலிக்கன் (Mulliken), ஹர்ஸ்பெர்க் (Hersberg), லென்னார்டு - ஜோன்ஸ் (Lennard-Jones) ஆகியோரால் உருவாக்கப்பட்டது. இது அலைச் சார்பலன்களால் ஓர் அணுவில் இருக்கும் எலெக்ட்ரானின் நிலையை விவரிப்பதற்காகப் பின்பற்றப்படும் முறைகளையே சில திருத்தங் களுடன் பின்பற்றுகிறது. எனவே, மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையின் சாரங்களைப் பின்வருமாறு தொகுத்து உரைக் கலாம் :

1. மூலக்கூறில் இருக்கும் ஒவ்வோர் எலெக்ட்ரானும் மூலக் கூறிலுள்ள பல உட்கருக்களுடன் (nuclei) தொடர்பில் இருக்கும் ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொண்டுள்ளன. இவ்வாறு இருக்கும் ஓர் எலெக்ட்ரானின் அலைச் சார்பலன் (wave function) தனித்த அணுவில் இருக்கும் ஓர் எலெக்ட்ரானின் அலைச் சார்பலனுக் குரிய பொருள் உடையது. அதாவது $\psi^2 dV$ என்பது dV என்ற பருமக்கூறில் ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான வாய்ப்பின் தகவு ஆகும்.

2. ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் ஏதேனும் ஓர் உட்கருவிற்கு அண்மையில் இருக்கும்போது மூலக்கூறு ஆர்பிட் டால் ஏறத்தாழ அந்த உட்கருவை மையமாகக் கொண்ட அணு ஆர்பிட்டாலுக்குச் சமம் என்று கொள்ளப்படுகிறது. இதனால் பொருத்தமான அணு ஆர்பிட்டால்களைக் கூட்டியோ கழித்தோ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கலாம். அதாவது மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் என்பன அணு ஆர்பிட்டால்களின் ஒருபடிச் சேர்மானங்கள் (linear combinations) ஆகும். இவ்வாறு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கும் முறை சுருக்கமாக LCAO முறை எனப்படுகிறது.

3. பிணைப்பால் பயன்படுத்தப்படக்கூடிய அணு ஆர்பிட்டால்கள் இணைதிற ஆர்பிட்டால்கள் (Valence orbitals) எனப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள இணைதிற ஆர்பிட்டால் *1s* ஆகும்.

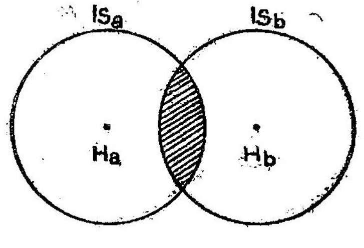
4. ஒவ்வொரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலும் ஒவ்வோர் அளவு ஆற்றல் உடையன. ஒரு மூலக்கூறில் இருக்கும் ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்களின் கூடுதல் ஏறத்தாழ மூலக்கூறின் ஆற்றல் ஆகும்.

5. ஒவ்வொரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலும் முரண்பட்ட சுழற்சியுடைய இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இடங்கொள்ள முடியும்.

6. எலெக்ட்ரான்கள் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் ஆஃபா தத்துவப்படி இடங்கொள்கின்றன.

8–2. பிணைப்பு, முரண் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள்

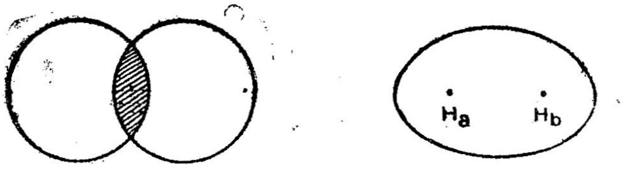
H_2^+ என்ற கற்பித மூலக்கூறினைக் கருதுக. இது ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனி (molecule-ion) ஆகும். இது இரண்டு புரோட்டான்கள், ஓர் எலெக்ட்ரான் ஆகியவற்றால் ஆனது. இதில் உள்ள ஒவ்வொரு ஹைட்ரஜனும் ஒரு *1s* இணைதிற ஆர்பிட்டாலைக் கொண்டது. இதனைப் படம் (8–1) சித்திரிக்கிறது. இப் படத்தில் இரண்டு *1s* அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றுடன் ஒன்று ஊடுருவிக் கலத்தலை நிழலிட்ட பகுதி குறிக்கிறது. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலை உருவாக்க அணு ஆர்பிட்டால்களைச் சேர்ப்பதால் அல்லது கழிப்பதால் இந்த ஊடுருவிக் கலக்கும் பகுதியே பாதிக்கப்படுகிறது.



படம் 8-1
H_2^+-ல் *1s* ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலத்தல்

ஹைட்ரஜன் அணுவின் *1s* ஆர்பிட்டால்களின் ஒருபடிச் சேர்மானத்தை (linear combination) இரு முறைகளில் பெறமுடிகிறது. முதல் முறையில் இரண்டு *1s* ஆர்பிட்டால்களும் கூட்டப்படுகின்றன. இதனால் ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உருவாகிறது. இதனைப் படம் 8–2 காட்டுகிறது. இந்த ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்கிற ஓர் எலெக்ட்ரான் தனது நேரத்தில் பெரும்பகுதி H_a, H_b என்ற இரண்டு உட்கருக்களுக்கு இடைப்பட்ட, ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலக்கும் பகுதியிலேயே இருக்கிறது. இதனால்

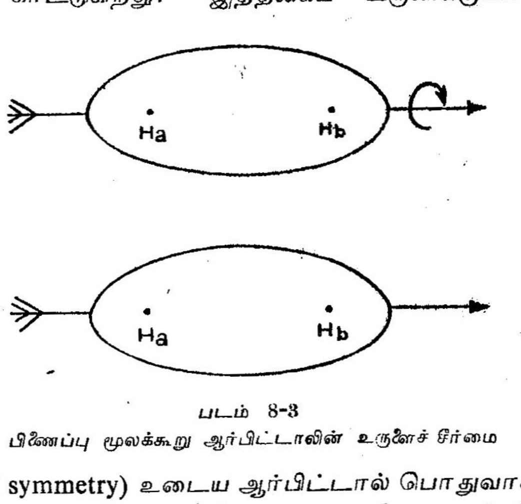
எலெக்ட்ரானுக்கும் இரண்டு புரோட்டான்களுக்கும் (உட்கருக் களுக்கும்) இடையேயான கவர்ச்சி மீப்பெரும அளவினதாகிறது. எனவே, இந்த ஆர்பிட்டாலில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான், 1*s* அணு ஆர்பிட்டால்களில் இருந்தபோது இருந்த நிலைத்தன்மையை விட அதிக நிலைத்தன்மை உடையது. இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் (Bonding molecular orbital) எனப்படுகிறது.



படம் 8-2

H_2^+- ன் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உருவாதல்

பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் இரண்டு உட்கருக்களையும் இணைக்கும் கோடிகளைச் சுற்றி ஒரு சுழற்சிச் சீர்மை உடையது. இதனை இரண்டு உட்கருக்களின் ஊடாக ஓர் அம்பினைச் செருகி, பின் சுழற்றி அறியலாம். அம்பினை எந்த அளவிற்குச் சுழற்றினும் ஆர்பிட்டாலின் தோற்றத்தில் சிறிதும் மாற்றம் தோன்றுவதில்லை. எப்போதும் ஒரே மாதிரியாகத் தோற்றமளிக்கிறது. இதனைப் படம் 8–3 காட்டுகிறது. இத்தகைய உருளைக்குரிய சீர்மை



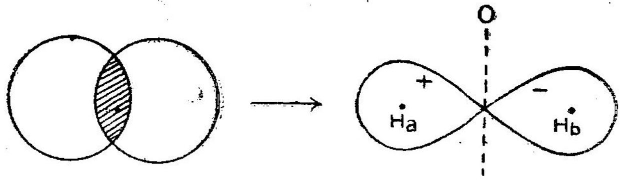
படம் 8-3

பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் உருளைச் சீர்மை

(cylindrical symmetry) உடைய ஆர்பிட்டால் பொதுவாக σ மூலக் கூறு ஆர்பிட்டால் எனப்படுகிறது. எனவே, நாம் இப்போது கண்ட உருளைக்குரிய சீர்மை உடைய பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்

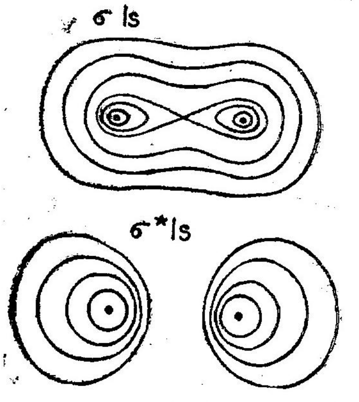
டால் σ பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் ஆகும். இது சுருக்கமாக σb என்று குறிக்கப்படுகிறது.

மற்றோர் ஒருபடிச் சேர்மானம் இரண்டு ஹைட்ரஜன் 1s ஆர்பிட்டால்களில் ஒன்றை மற்றொன்றிலிருந்து கழித்துப் பெறப்படுகிறது. இம் முறையில் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலைப் பெறும் செயல்முறை, படம் 8–4-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இவ்வாறு உருவாகும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இரண்டு உட்கருக்களுக்கும் இடைப்பட்ட பகுதியில் எலெக்ட்ரான் செறிவு மீச்சிறு அளவின



படம் 8-4
H_2^+-ன் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் உருவாதல்

தாக உள்ளது. இப் பகுதி இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் கணு (node) எனப்படுகிறது. இம் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் எலெக்ட்ரான் பெரிதும் ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றுடனொன்று ஊடுருவிக் கலக்கும் பகுதி நீங்கலாக உள்ள மற்றப் பகுதிகளில் பெரிதும் காணப்படுகிறது. எனவே, இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான் 1s அணு ஆர்பிட்டாலில் இருந்தபோது இருந்த நிலைத்தன்மையைவிடக் குறைந்த நிலைத்தன்மை உடையது. எனவே, இத்தகைய ஆர்பிட்டால் முரண் பிணைப்பு (antibonding) ஆர்பிட்டால் எனப்படுகிறது. இந்த முரண் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலும் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் போன்று உருளைக் குரிய சீர்மை (cylindrical symmetry) உடையது. எனவே, இது σ முரண்பிணைப்பு அல்லது σ* என்று குறிக்கப்படுகிறது.



படம் 8-5
பிணைப்பு, முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் மாறா எலெக்ட்ரான் செறிவுடைய உருவரைகள்

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனியின் இருவகை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களிலும் எலெக்ட்ரான் செறிவு எங்கெங்கு மிகுதியாகக் காணப்படுகிறது என்பதைப் படம் 8–3, 8–4 ஆகியன குறிக்கின்றன. இந்த எலெக்ட்ரான் செறிவின் அளவுகளை உருவரைகளைப் (contours) பயன்படுத்தியும் குறிக்கலாம். படம் 8–5 பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலும் முரண் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலும் காணப்படும் எலெக்ட்ரான் செறிவுப் பங்கீட்டை, மாறாச் செறிவுள்ள பகுதிகளை இரு கோடுகளுக்குள் அடக்கிக் குறிக்கிறது.

8–3. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்கள்

இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் 1s ஆர்பிட்டால்களைக் கூட்டிப் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உருவாக்கப்படுகிறது, அல்லவா? இணையும் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் ஆர்பிட்டால்கள், அலைச் சார்பலன்கள் முறையே ψ_A, ψ_B என்க. இதனால் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலின் அலைச் சார்பலன்,

$$\psi_b = N_b(\psi_A + \psi_B) \qquad (8\text{–}1)$$

இதுபோல் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் 1s ஆர்பிட்டால்களில் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றைக் கழித்து முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் பெறப்படுகிறது அல்லவா? எனவே, இதன் அலைச்சார்பலன்,

$$\psi_a = N_a(\psi_A - \psi_B) \qquad (8\text{–}2)$$

சமன்பாடுகள் 8–1, 8–2 ஆகியவற்றில் காணப்படும் Nb, Na என்பன இயல்நிலையாக்கும் மாறிலிகள் (normalising constants) ஆகும். இவற்றின் மதிப்புகளை,

$$\int \psi^2 \, dv = 1 \qquad (8\text{–}3)$$

என்ற இயல்நிலையாக்கப்பட்ட சமன்பாட்டிலிருந்து பெறலாம். எடுத்துக்காட்டாக, Nb-ன் மதிப்பினைக் கண்டறிதலைக் கருதலாம். சமன்பாடு 8–3-ல் சமன்பாடு 8–1ஐப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\int \psi_b^2 \, dv = 1$$

$$= \int \left[N_b(\psi_A + \psi_B) \right]^2 dv$$

$$= (N_b)^2 \left[\int \psi_A^2 \, dv + \int \psi_B^2 \, dv + 2 \int \psi_A \psi_B \, dv \right] \quad (8\text{–}4)$$

இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் 1s ஆர்பிட்டால்களும் இயல் நிலையாக்கப்பட்டவை என்று கொண்டால்,

$$\int \psi_A^2 \, dv = \int \psi_A \psi_B \, dv$$

$$= 1 \quad (8\text{–}5)$$

ψ_A, ψ_B ஆகிய இரண்டும் உள்ளடங்கிய தொகுப்பு ஊடுருவிக் கலத்தலின் தொகுப்பு (overlap integral) எனப்படுகிறது. இது S என்று குறிக்கப்படுகிறது. எனவே,

$$S = \int \psi_A \psi_B \, dv \quad (8\text{–}6)$$

சமன்பாடு 8–4ஐச் சமன்பாடு 8–6-ல் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$(N_b)^2 [2 + 2s] = 1 \quad (8\text{–}7)$$

எனவே,

$$(N_b)^2 = \frac{1}{2(1+s)}$$

ஆகையால்,

$$N_b = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1+s)}} \quad (8\text{–}8)$$

இயல்நிலையாக்கும் மாறிலியைத் தோராயமாகக் கணக்கிடும் போது ஊடுருவிக் கலத்தலின் தொகுப்பினைத் தள்ளத் தக்கதாகக் கொள்ளலாம். மேலும், சமன்பாடு 8–8-ல் +, – என்ற இரண்டில் அடிப்படையின்றி + குறியைமட்டும் தேர்ந்தெடுப்பின்,

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (8\text{–}9)$$

இதுபோல் சமன்பாடு *8–3*-ல் சமன்பாடு *8–2*ஐப் பிரதியிட்டுக் கிடைக்கும் சமன்பாட்டினைத் தீர்த்து N_a-ன் மதிப்பினையும் பெறலாம். இப்படிப் பெறப்படும் மதிப்பு,

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad (8\text{–}10)$$

எனவே, H_2^+-ன் தோராயமான மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் பின்வருவனவாகும்:

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_A + \psi_B\right) \qquad (8\text{–}11)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_A - \psi_B\right) \qquad (8\text{–}12)$$

ஷ்ரோடிங்கர் அலைச்சமன்பாடு,

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

இதனை மாற்றி அமைப்பின்,

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

அல்லது,

$$H\psi = E\psi \qquad (8\text{–}13)$$

இதில் $H = V - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2$. இது ஒரு பெருக்கல் காரணி **(multiplication vector)** அன்று. மாறாக ∇^2 என்பது அலைச் சார்பலன் வகையீடப்படவேண்டும் என்பதைக் குறிப்பதால் H என்பது ஒரு செயலி **(operator)** ஆகும். இது ஹாமில்டோனியன் செயலி **(Hamiltonian operator)** எனப்படுகிறது. சமன்பாடு *8–13*-ன் இரு பக்கத்தையும் ψஆல் பெருக்கின் கிடைப்பது,

$$\psi H\psi = \psi E\psi \qquad (8\text{–}14)$$

இதனைப் பருமக்கூறு dv முழுமைக்குமாகத் தொகுப்பின்,

$$\int \psi H\psi \, dv = \int \psi E\psi \, dv$$

அல்லது,

$$\int \psi H\psi \, dv = E \int \psi^2 \, dv \qquad (8\text{–}15)$$

சமன்பாடு 8–3-ன்படி

$$\int \psi^2 \, dv = 1$$

எனவே, சமன்பாடு 8–14 பின்வருமாறு குறைகிறது :

$$E = \int \psi H \psi \, dv \qquad (8\text{–}16)$$

இந்தச் சமன்பாட்டில் சமன்பாடு 8–11ஐப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$E(\psi_b) = \int \psi_b H \psi b \, dv$$

$$= \tfrac{1}{2} \int (\psi_A + \psi_B) H (\psi_A + \psi_B) \, dv$$

$$= \tfrac{1}{2} \int \psi_A H \psi_A \, dv + \tfrac{1}{2} \int \psi_B H \psi_B \, dv$$

$$+ \tfrac{1}{2} \int \psi_A H \psi_B \, dv + \tfrac{1}{2} \int \psi_B H \psi_B \, dv \qquad (8\text{–}17)$$

இச் சமன்பாட்டிலுள்ள பல்வேறு தொகுப்புகளுக்குப் (integrals) பதில் பின்வரும் சுருக்கங்களைப் பயன்படுத்துதல் எளிமை பயக்கும்.

$$\left.\begin{aligned} q_A &= \int \psi_A H \psi_A \, dv \\ q_B &= \int \psi_B H \psi_B \, dv \\ \beta &= \int \psi_A H \psi_B \, dv \\ &= \int \psi_B H \psi_A \, dv \end{aligned}\right\} \qquad (8\text{–}18)$$

இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் $1s_a$, $1s_b$ ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றையொன்று முற்றிலும் ஒத்தவை. அதாவது $\psi_A = \psi_B$. எனவே,

$$q_A = q_B = q \qquad (8\text{–}19)$$

இந்த q_A, q_B என்பன கூலம்ப் தொகுப்புகள் (Coulomb integrals) எனப்படுகின்றன. மூலக்கூறில் இருக்கும் உட்கருக்கள், மற்ற எலெக்ட்ரான்கள் ஆகியவற்றால் ஏற்படும் புலத்தில் உள்ள இணைதிற ஆர்பிட்டால் ஒன்றிலிருந்து ஓர் எலெக்ட்ரானை நீக்குவதற்குச் செலவாகும் ஆற்றலின் அளவைக் கூலம்ப் தொகுப்புக் குறிக்கிறது.

சமன்பாடு 8-18-ல் காணப்படும் β என்பது பரிமாற்றத் தொகுப்பு (exchange integral) எனப்படுகிறது. பிணைப்பு மூலக் கூறு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் அதன் நேரத்தில் பெரும்பகுதி இரண்டு உட்கருக்களுக்கும் இடையேயுள்ள பகுதியில் காணப்படுகிறது என்று முன்பு கண்டோம். இது உட்கருக்களைக் கவர்ந்து, அவை கட்டுண்டு இருப்பதற்குக் காரணமாக அமைகிறது என்றும் முன்பு கண்டோம். இதனால் இந்தப் பகுதியில் நிலவும் எலெக்ட்ரான் அதிக நிலைத்தன்மை உடையது அல்லவா? β என்ற பரிமாற்ற மாறிலி இவ்வாறு எலெக்ட்ரான் உட்கருக்களுக்கு இடையே நிலவுவதால் சகப் பிணைப்புக்கு ஏற்படும் அதிகப்படியான நிலைப்புத்தன்மையைக் குறிக்கிறது. சமன்பாடு 8-17-ல் சமன்பாடு 8-18 குறிக்கும் சுருக்கங்களைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$E(\psi_b) = q + \beta \tag{8-20}$$

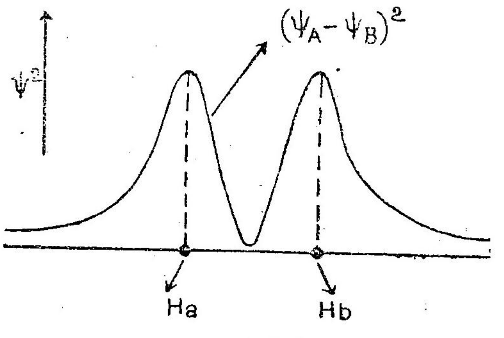
இதுபோல் சமன்பாடு 8-16-ல் சமன்பாடு 8-12 ஐப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$E(\psi_a) = \frac{1}{2} \int (\psi_A - \psi_B)\, H\, (\psi_A - \psi_B)\, dv$$

இதனை விரித்தெழுதிச் சமன்பாடு 8-18 குறிக்கும் சுருக்கங்களைப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$E(\psi_a) = q - \beta \tag{8-21}$$

சமன்பாடுகள் 8-20, 8-21 ஆகிய இரண்டும் முறையே பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால், முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்

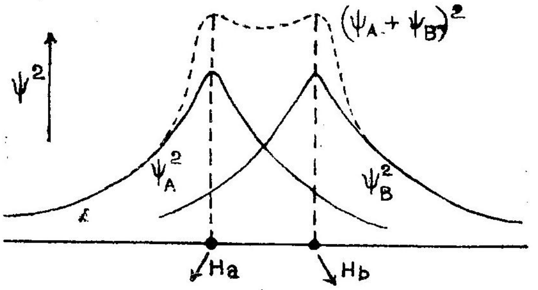


படம் 8-6
முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் எலெக்ட்ரானைக் காணும் தகவு

ஆகியவற்றின் ஆற்றல்களைக் குறிக்கின்றன. இவற்றிலிருந்து பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு

ஆர்பிட்டாலை விட -2β அளவிற்கு அதிக நிலைத்தன்மை உடையது என்பது தெளிவாகிறது. எனவே, முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் ஊடுருவிக் கலப்பதற்குச் சாதகமான ஆற்றல் குறைவான பகுதியில் ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காணும் தகவு மிகமிகக் குறைவு. ஆனால், அதிக ஆற்றலுடைய முனைக்கோடிப் பகுதிகளில் (extreme positions) அதாவது உட்கருக்களைச் சுற்றி ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான வாய்ப்பு மிகுதியாகும். இதனைப் படம் 8–6 குறிக்கிறது.

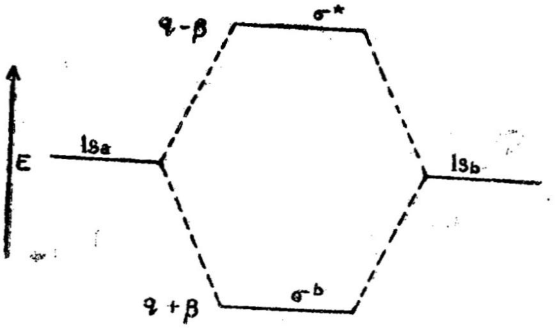
ஆனால், பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் ஊடுருவிக் கலப்பதற்குச் சாதகமான ஆற்றல் குறைவான பகுதியில் எலெக்ட்ரானைக் காணும் தகவு தனித்த அணுக்களில் எலெக்ட்ரானைக் காணும் தகவைவிட அதிக அளவினதாகும். ஆனால், முனைக்கோடிப் பகுதிகளில், அதாவது உட்கருக்களைச் சுற்றியுள்ள அண்மைப் பகுதிகளில், ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காணும் தகவு மிகமிகக் குறைவு. இதனைப் படம் 8–7 காட்டுகிறது.



படம் 8-7
பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் ஓர் எலெக்ட்ரானைக் காணும் தகவு

பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால், முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் ஆகியவற்றின் ஆற்றல்களை முறையே சமன்பாடுகள் 8–20, 8–21 ஆகியன குறிப்பதைக் கண்டோம். இவற்றின் ஒப்பு அளவுகளை விளக்கப்படத்தால் குறித்தல் நன்று. H_2^+ அயனிக்கான ஆற்றல் விளக்கப்படம் 8–8-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் $1s$ ஆர்பிட்டால்கள் ஆற்றலில் ஒத்தன அல்லவா? மேலும், இவற்றிலிருந்து உருவாகும் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் (σ) குறைவான ஆற்றலும், முரண் பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் (σ^*) மிகுந்த ஆற்றலும் உடையதல்லவா? இவற்றைப் படம் 8–8 காட்டுகிறது.

எலெக்ட்ரான்கள் எப்போதும் குறைவான ஆற்றல் மட்டங்களிலேயே இடங்கொள்ளும் திறனுடையன அல்லவா? இதனுல்



படம் 8-8

H_2^+-ன் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஒப்பு ஆற்றல்கள்

H_2^+-ல் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரான் இரண்டு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் எதில் இடங்கொள்ளும்? ஐயத்திற்கு இடமின்றி σb ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்ளும். எனவே,

H_2^+-ன் இயல்நிலை $= \sigma_b$.

8–4. ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு

ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட இணைதிற எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை எவ்வாறு எழுதுவது? மூலக்கூறில் உள்ள உட்கருக்களின் இணைதிற ஆர்பிட்டால்களைப் பொருத்தமான வகையில் ஒருபடிச் சேர்மான முறையில் கூட்டியும் கழித்தும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கவேண்டும். அவற்றை அவற்றின் ஆற்றலின் அடிப்படையில் அமைத்துக் குறைவான ஆற்றலுள்ள ஆர்பிட்டால்களில் எலெக்ட்ரான்களை இட்டு நிரப்ப வேண்டும்.

பகுதி 8–3-ல் இரண்டு புரோட்டான்களும் இரண்டு **1s** ஆர்பிட்டால்களும் கொண்ட H_2^+ என்ற அமைப்பின் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கினேம். இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் H_2^+, H_2, H_2^- போன்ற அமைப்புகளுக்கும் பொருந்துகின்றன. ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. இவற்றின் சுழற்சிகள் முரண்பட்டன (opposite) எனின், இவை படம் 8–8 குறிக்கும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் குறைவான

ஆற்றலுடைய σb ஆர்பிட்டாலில் நிரம்புகின்றன. எனவே,

H_2^-ன் இயல்நிலை $(\sigma b)^2$

இதிலிருந்து தெரிவது என்ன?

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறிலுள்ள பிணைப்பு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களால் ஆனது. எதிரெதிர்ச் சுழற்சியுடைய இந்த இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் σb ஆர்பிட்டாலில் உள்ளன. இந்தச் சித்திரிப்பு லூயிஸ் குறித்த எலெக்ட்ரான் இரட்டைப் பிணைப்பை (electron - pair bond) ஒத்துள்ளது. இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் ஒரு பிணைப்பிற்குக் காரணமாக அமைகின்றன அல்லவா? எனவே, ஒரு மூலக்கூறில் இருக்கும் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையிலிருந்து முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைக் கழித்துக் கிடைக்கும் மீதியை இரண்டால் வகுப்பின் கிடைக்கும்.

பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானால் மூலக்கூறில் ஏற்படும் நிலைத்தன்மை முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானால் ஒழிக்கப்படும். எனவே, ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும், முரண் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் இருக்கும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையும் சேர்ந்தே மூலக்கூறில் உள்ள பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கையைத் தீர்மானிக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனியில் (H_2^+) பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் ஒரே ஓர் எலெக்ட்ரான் உள்ளது. எனவே, H_2^+-ல் இரண்டு ஹைட்ரஜன் உட்கருக்களுக்கும் இடையில் பாதி σபிணைப்பு நிலவுகிறது. ஆனால், ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் நிலவுகின்றன. எனவே, H_2-ல் இரண்டு உட்கருக்களுக்கும் இடையில் ஒரு σ பிணைப்பு நிலவுகிறது.

8-5. பிணைப்பு நீளங்கள்

இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையேயான ஒரு பிணைப்பின் பிணைப்பு நீளம் (bond length) என்பது சமநிலையில் இருக்கும் அந்த அணுக்களின் உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் ஆகும். இது *R* என்று குறிக்கப்படுகிறது. ஆங்க்ஸ்ட்ராம் அலகில் (Angstrom unit) இயம்பப்படுகிறது. H_2^+-ல் உள்ள பிணைப்பின் பிணைப்பு நீளம்

1·06° A; H_2-ல் உள்ள பிணைப்பின் பிணைப்பு நீளம் 0·74°A. எனவே, பாதி σ பிணைப்புள்ள H_2^+-ன் பிணைப்பு நீளம் ஒரு σ பிணைப்புள்ள H_2-ன் பிணைப்பு நீளத்தைவிட அதிகமாக உள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. இதனால் பொதுவாக இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையேயான பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை மிக்மிக, பிணைப்பு நீளம் குறையும் என்பது வெளிப்படை.

8-6. பிணைப்பு ஆற்றல்கள்

ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள ஒரு பிணைப்பினைச் சிதைத்துத் தனித்த இயல்புநிலையிலுள்ள அணுக்களைத் தரத் தேவையான ஆற்றல், பிணைப்பு ஆற்றல் (bond energy) எனப்படும். இது கி. கலோரி மோல்$^{-1}$ அலகில் இயம்பப்படும். H_2^+, H_2 ஆகியவற்றின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் முறையே 61·06, 103·24 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$ என்று தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளன. இதிலிருந்து தெரிவது என்ன? ஒரு σ பிணைப்புள்ள H_2-ன் பிணைப்பு ஆற்றல் பாதி σ பிணைப்புள்ள H_2^+-ன் பிணைப்பு ஆற்றலைவிட அதிகம். எனவே, ஒத்த மூலக்கூறுகளைக் கருதினால் அவற்றிலுள்ள பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை மிகமிக, அவற்றின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் அதிகரிக்கும்.

8–7. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் பொதுப் பண்புகள்

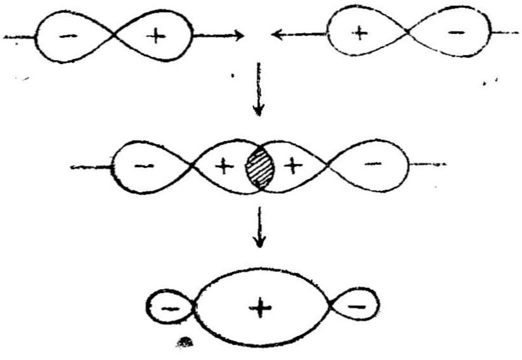
நாம் வேதியியலில் கருதவேண்டிய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் மூன்று வகையின. அவை:

(i) σ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள்
(ii) π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள்
(iii) δ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள்

இந்த மூவகை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையேயான வேறுபாடுகளை அறிய நாம் 2*p* ஆர்பிட்டால்கள் கூடி σ, π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உருவாவதையும், 3*d* ஆர்பிட்டால்கள் இரண்டு கூடி δ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உருவாவதையும் காணலாம்.

p ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள் பற்றி முந்தைய அத்தியாயத்தில் கண்டோம். ஒவ்வொரு *p* ஆர்பிட்டாலும் இரண்டு மடல்கள் (lobes) உடையன என்றும், ஒவ்வொரு *p* ஆர்பிட்டாலின் மடல்களும் ஒவ்வொரு தேக்காட்டின் ஆயக்கூறுகளை நோக்கி நீண்டிருப்பதையும் கண்டோம். மேலும், ஒவ்வொரு *p* ஆர்பிட்டாலிலும் இரண்டு மடல்களும் சுன்ன எலெக்ட்ரான் செறிவுள்ள கணுத்தளத்தால் (nodal plane) பிரிக்கப்பட்டிருப்பதையும் கண்டோம்.

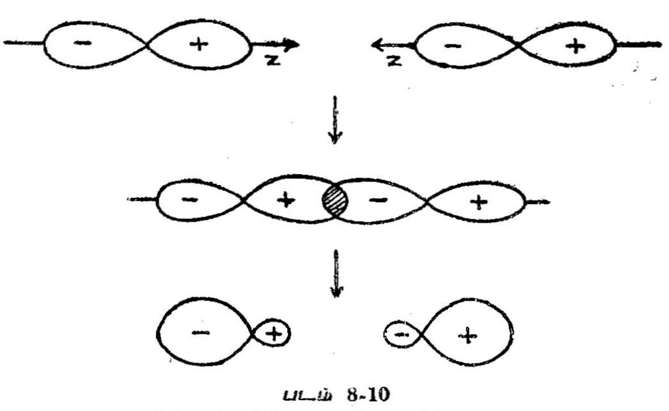
வெவ்வேறு அணுக்களின் p_z ஆர்பிட்டால்கள் இரண்டு ஒன்றையொன்று நோக்கி நெருங்கிப் படம் 8–9-ல் குறித்தபடி ஊடுருவிக் கலப்பதாகக் கொள்க. இதனால் உருவாகும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் படம் 8–9-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. இது பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் ஆகும். இதில் இரண்டு கணுத்தளங்கள் உள்ளன. இரண்டும் உட்கருக்களுக்கு ஊடாக அமையும்



படம் 8-9

p_z ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து σ பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் உருவாதல்

அச்சிற்குச் செங்குத்தாக அமைகின்றன. ஆனல், மேற்கண்ட அச்சில் கணுத்தளம் ஒன்றும் இல்லை. இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உருளைக்குரிய சீர்மை உடையது. எனவே, இது σ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் ஆகும்.



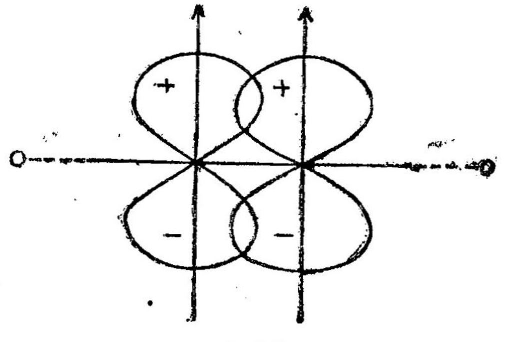
படம் 8-10

p_z ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து σ^* ஆர்பிட்டால் உருவாதல்

p_z ஆர்பிட்டால்கள் படம் 8–10-ல் காட்டியபடி கூடினல் முன்பு கண்டதுபோல் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டால் உருவாகிறது.

இதிலும் உள்ள கணுத்தளங்கள் உட்கருக்களுக்கு ஊடான அச்சிற்குச் செங்குத்தாக அமைகின்றன, ஒன்றுகூட அச்சின்மீது அமைவதில்லை. உருளைக்குரிய சீர்மை உடைய இந்த ஆர்பிட்டால் σ^* மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் ஆகும்.

இதுவரை கண்டதற்கு மாறாக வெவ்வேறு அணுக்களின் இரண்டு p_x ஆர்பிட்டால்கள் படம் 8–11-ல் காட்டியுள்ளபடி ஒன்றுடன் ஒன்று ஊடுருவிக் கலப்பின் ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உருவாகும். இது படம் 8–12-ல் காட்டியுள்ளபடி z அச்சிற்கு ஒரு புறம் + குறியுள்ள மடலையும், மறுபுறம் – குறியுள்ள மடலையும் உடையது. எனவே, நாம் இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலைப் படம் 8–12-ல் காட்டியுள்ளபடி 180° சுழற்றின் இதன் குறியீடு மட்டுமே மாறுகிறது. இதனை –1 ஆல் பெருக்கின் தொடக்கத்தில் காணும்



படம் 8-11

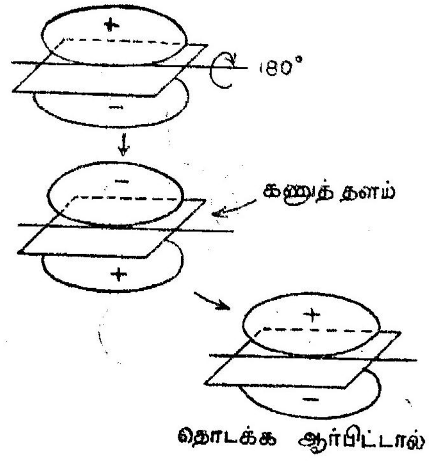
π ஊடுருவிக் கலத்தல்

மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் மீண்டும் தோன்றுகிறது. இதனை வேறு விதமாகக் குறிப்பிடின் இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் yz தளத்தில் கணு (node) ஒன்று உள்ளது (படம் 8–12 காண்க). இந்த வகையான ஆர்பிட்டால் π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் எனப்படும். இது σ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலைவிட வலிவு குறைவானது.

p_x ஆர்பிட்டால்கள் போன்று வெவ்வேறு அணுக்களைச் சேர்ந்த இரண்டு p_x ஆர்பிட்டால்களும் ஒன்றுடனொன்று பக்கவாட்டில் ஊடுருவிக் கலந்து π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்குகின்றன. இவ்வாறு உருவாகும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் ஒரு கணு xz தளத்தில் காணப்படுகிறது.

π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களிலும் பிணைப்பு, முரண்பிணைப்பு என்ற இருவகை மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உண்டு. இரண்டு p_x

அல்லது இரண்டு p_y ஆர்பிட்டால்கள் பக்கவாட்டில் ஊடுருவிக் கலப்பதால் ஒரு π பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலும் (π^b), ஒரு π முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலும் (π^*) உருவாகின்றன. இதனைப் படம் 8-13 காட்டுகிறது. இவற்றில் π^b ஆர்பிட்டால்



படம் 8-12

உட்கருக்களுக்கு ஊடான அச்சை மையமாகக்கொண்டு π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலை 180° சுழற்றல்

நிலைத்தன்மை மிக்கது. இதில் எலெக்ட்ரான் செறிவு இரண்டு உட்கருக்களுக்கு இடையில் மீப்பெரும அளவினதாக உள்ளது. ஆனால், π^* ஆர்பிட்டால் நிலைத்தன்மை குறைவானது. இதில் உட்கருக்களுக்கு இடைப்பட்ட பகுதியில் ஒரு கணுத்தளம் உள்ளது. π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் இயல்நிலையாக்கப்பட்ட அலைச் சார்பலன்கள் பின்வருவனவாகும்.

$$\psi(\pi_x^b) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(p_x) + \psi_B(p_x)\right]$$

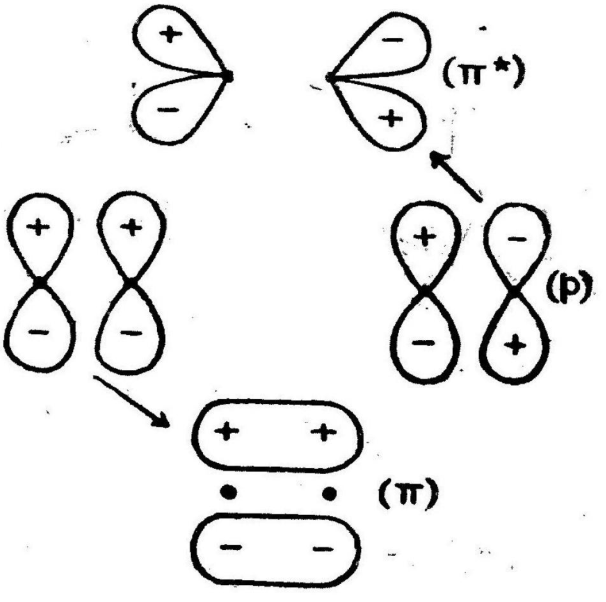
$$\psi(\pi_x^*) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(p_x) - \psi_B(p_x)\right]$$

$$\psi(\pi_y^b) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(p_y) + \psi_B(p_y)\right]$$

$$\psi(\pi_y^*) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(p_y) - \psi_B(p_y)\right]$$

p ஆர்பிட்டால்கள் நேராகவும் பக்கவாட்டிலும் ஊடுருவிக் கலப்பதால் σ^b, σ^*, π^b, π^* மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உருவா

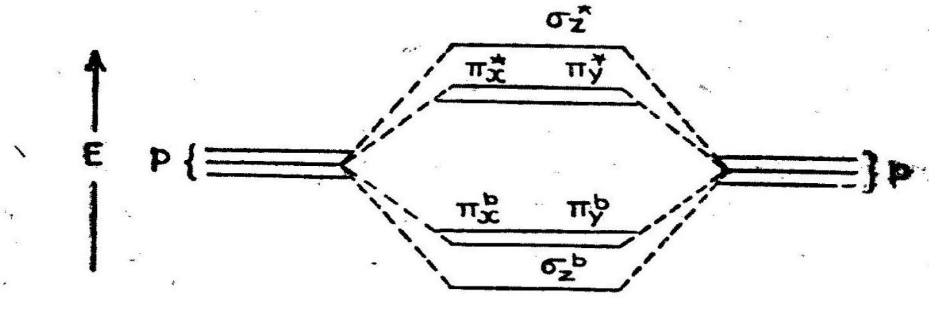
வதைக் கண்டோம். பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் எப்போதும் தொடர்புடைய முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களைவிட ஆற்றல் குறைவானவை அல்லவா? இந்த ஆர்பிட்



படம் 8-13

π^b, π^* மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உருவாதல்

டால்களின் ஆற்றல்களைப் படம் 8–8-ல் கண்டது போல் குறிக்கலாம். இது படம் 8–14-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



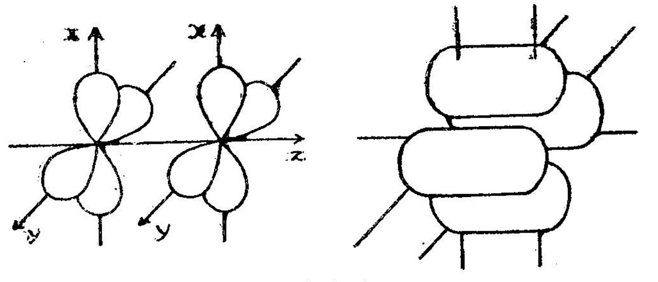
படம் 8-14

$\sigma_z{}^b$, $\sigma_z{}^*$, $\pi_x{}^b$, $\pi_x{}^*$, $\pi_y{}^b$, $\pi_y{}^*$

மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஒப்பு ஆற்றல்கள்

இரண்டு *d* ஆர்பிட்டால்கள் நேரடியாக ஒன்றுடனொன்று படம் 8–15-ல் காணும்படி பக்கவாட்டில் ஊடுருவிக் கலப்பின் δ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் (delta molecular orbital) உருவாகிறது. இது பார்வைக்குச் செங்குத்தாக அமைந்த இரண்டு π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் தொகுப்புப் போன்று தோன்றுகிறது. ஆனல்,

இது வேறுபட்டது. இரண்டு π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் மொத்தம் நான்கு எலெக்ட்ரான்கள் இடங்கொள்ள முடியும். ஆனால், இதில் இரண்டு எலெக்ட்ரான் தாம் இடங்கொள்ள முடியும். இதில் இரண்டு கணுத்தளங்கள் உள்ளன. இரண்டும் உட்கருக்களுக்கு ஊடான அச்சில், அதாவது xy, yz தளங்களில் அமைகின்றன.



படம் 8-15

δ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உருவாதல்

இந்தப் பகுதியில் இதுவரை கண்டவற்றிலிருந்து σ, π, δ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் முறையே 0, 1, 2 கணுத்தளங்கள் உள்ளன என்பது தெளிவாகிறது. மேலும், s ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து σ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை மட்டுமே உருவாக்க முடியும் என்பதும் p ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து σ, π ஆர்பிட்டால்களை மட்டுமே உருவாக்க முடியும் என்பதும், d ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து σ, π, δ ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கலாம் என்பதும் விளங்குகிறது.

8-8. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஒப்பு ஆற்றல்கள்

பல்வேறு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் பல்வேறு ஆற்றல் உடையன. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்களை நிறமாலை அளவீடுகளிலிருந்து கணக்கிடலாம். மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை அவற்றின் ஆற்றலைப் பொறுத்து ஏறுவரிசையில் அமைப்பின் பின்வரும் வரிசை கிடைக்கிறது.

$$1s\,\sigma < 1s\,\sigma^* < 2s\,\sigma < 2s\,\sigma^* < 2\,p_z\,\sigma < 2\,p_x\,\pi$$
$$= 2\,p_y\,\pi < 2p_x\,\pi^* = 2\,p_y\,\pi^* < 2\,p_z\,\sigma^*$$

இது போன்றே $3s\,\sigma$ முதல் $3p\sigma^*$ வரையுள்ள மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் ஆற்றலின் அடிப்படையில் வரிசைப்படுத்தப்படுகின்றன. முலிக்கன் ஒரு மாற்றுக் குறியீட்டு முறையை வழங்கியுள்ளார். எடுத்துக்காட்டாக, $2s\,\sigma$ முதல் $2p\,\sigma^*$ வரையுள்ள மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களுக்கான முலிக்கன் குறியீடுகள் பின்வருவனவாகும்:

$$x\sigma < y\sigma < z\sigma < w\pi < v\pi < u\sigma$$

இரண்டுவகைக் குறியீடுகள் பற்றியும் தெளிவாகத் தெரிந்திருத்தல் நன்று. இந்த இரண்டுவகைக் குறியீடுகளையும் ஒப்பிடின் தெளிவாவது,

$$
\begin{aligned}
x\sigma &= 2s\sigma \\
y\sigma &= 2s\sigma^* \\
z\sigma &= 2p_z\sigma \\
w\pi &= 2p_x\pi \\
&= 2p_y\pi \\
v\pi &= 2p_x\pi^* \\
&= 2p_y\pi^* \\
u\sigma &= 2p_x\sigma^*
\end{aligned}
$$

மேற்கண்ட மூலிக்கன் குறியீடுகளை 1– குவாண்டம் (*K*-ஓடு), 3–குவாண்டம் (*M*-ஓடு) மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களுக்கும் பயன்படுத்தலாம். இம் முறைப்படி *K* ஓடிற்கு $(K)z\sigma$, $(K)\ y\sigma$ என்றும் *M*-ஓடிற்கு $(M)\ z\sigma$, $(M)\,y\sigma$, $(M)\ x\sigma$ .... என்றும் எழுத வேண்டும்.

8-9. ஒரு தனிம ஈரணு மூலக்கூறுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள்

H_2, N_2, O_2 போன்ற மூலக்கூறுகள் ஒரு தனிம ஈரணு மூலக்கூறுகள் (Homo nuclear diatomic molecules) ஆகும். இவை ஒவ்வொன்றிலும் உள்ள இரண்டு உட்கருக்களும் ஒன்றுடனொன்று முழுதும் ஒத்தன. பகுதி 8-8-ல் கண்ட மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல்வரிசையைப் பயன்படுத்தி இத்தகைய மூலக்கூறுகளில் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை எழுதலாம்.

(1) H_2

$$H\,(1s) + H\,(1s) \longrightarrow H_2\,[\,(1s\sigma)^2\,]$$

இவ்வாறு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் குறைவான ஆற்றலுடைய பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் $(1s\sigma)$ இடங்கொண்டுள்ளன.

(2) He_2^+

இந்த மூலக்கூறு நிறமாலைமூலம் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இது ஒரு ஹீலியம் அணுவும், ஒரு ஹீலியம் அயனியும் (He^+) கூடுவதால் உருவாவதாகக் கருதப்படுகிறது. இதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)$. இதில் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் இருக்கும் ஓர் எலெக்ட்ரான் பிணைப்பு வலிவைக் (bond strength) குறைக்கிறது. இந்த முரண்பிணைப்பு எலெக்ட்ரானால் ஏற்படும் வலிமைக் குறைவு ஒரு பிணைப்பு எலெக்ட்ரானால் ஏற்படும் பிணைப்பு

விசையைவிட அதிகமாக உள்ளது. இதனால் He_2^+-ல் உள்ள பிணைப்பு ஒற்றை எலெக்ட்ரானால் ஏற்படும் பிணைப்பைவிடக் குறைவானதாக உள்ளது.

(3) He_2

$$He\,(1s^2) + He\,(1s^2) \longrightarrow He_2\,[\,(1s\sigma)^2\,(1s\sigma^*)^2\,]$$

இதில் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் ($1s\sigma^*$) உள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் ($1s\sigma$) உள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களின் பிணைப்புத்திறனை ஒழிக்கின்றன. இதனால் He_2 மூலக்கூறு நிலவுவதில்லை.

(4) Li_2

$$2Li\,(1s^2\;2s) \longrightarrow Li_2\,[K\,K\,(\sigma 2s)^2\,]$$

இதிலும் பின்வரும் எடுத்துக்காட்டுகளிலும் இடம்பெறும் K-கள், K-ஓடுகள் உள்ளன என்பதையும், இவை அணுத்தன்மை (atomic character) உடையன என்பதையும், இவை பிணைப்பில் பங்கு கொள்வதில்லை என்பதையும் குறிக்கின்றன. Li_2 மூலக்கூறில் இரண்டு லித்தியம் அணுக்களுக்கு இடையே நிலவும் பிணைப்பு $2s\sigma$ ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொண்ட எதிரெதிர்ச் சுழற்சி உடைய எலெக்ட்ரான்களினால் உருவாகிறது.

(5) N_2

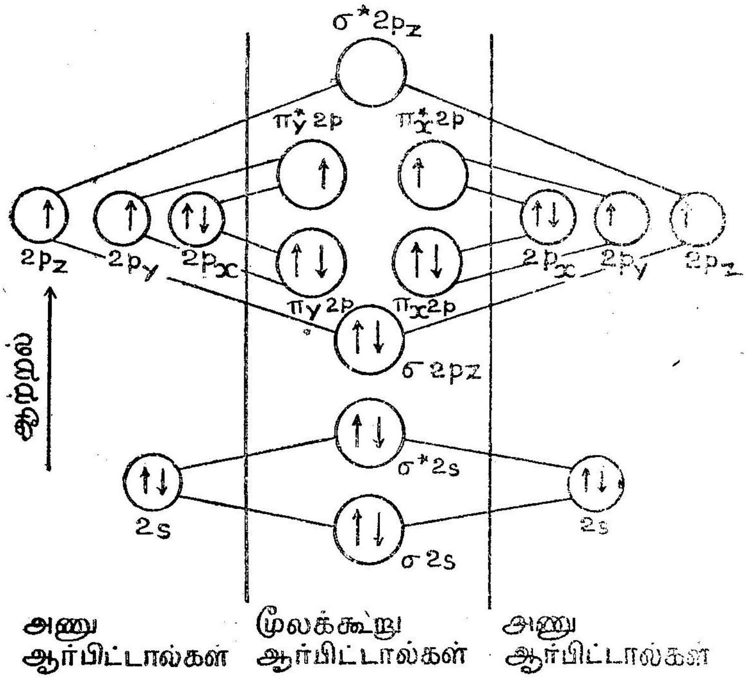
$$2N\,(1s^2 2s^2 2p^3) \longrightarrow N_2\,[\,K\,K\,(\sigma 2s)^2\,(\sigma^* 2s)^2\,(\sigma 2\,p_z)^2\,(\pi_x\,2p = \pi_y\,2p)^4\,]$$

அல்லது,

$$N_2\,[K\,K\,(x\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(z\sigma)^2\,(w\pi)^4\,]$$

நைட்ரஜன் அணுக்களில் உள்ள K எலெக்ட்ரான்கள் பிணைப்பு உருவாவதில் பங்கு பெறுவதில்லை. எனவே, ஒவ்வோர் அணுவிலும் உள்ள இரண்டு $2s$ எலெக்ட்ரான்களும் மூன்று $2p$ எலெக்ட்ரான்களும் உருவாகும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் கிடைக்கும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் இடப்படவேண்டும். $(\sigma 2s)^2$ எலெக்ட்ரான்களால் ஏற்படும் பிணைப்பு, $(\sigma^* 2s)^2$ எலெக்ட்ரான்களால் நீக்கப்படுகிறது. எனவே, $(\sigma 2p_z)^2$, $(\pi_x\,2p_x)^2$, $(\pi_y\,2p_y)^2$ எலெக்ட்ரான்களால் ஏற்படும் பிணைப்புகளே நைட்ரஜன் மூலக்கூறில் நிலவும் பிணைப்புகள் ஆகும். இந்த ஆறு பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களும் நைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு இடையே முப்பிணைப்பை (triple bond) $N \equiv N$ உருவாக்குகின்றன. இவற்றில் ஒன்று σ பிணைப்பு, மற்ற இரண்டு π பிணைப்புகள். நைட்ரஜன் அணுக்களின் அணு ஆர்பிட்டால்களில் இருந்து மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள்

உருவாவதையும், அவற்றில் நைட்ரஜன் மூலக்கூறில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் எவ்வாறு இடங்கொண்டுள்ளன என்பதையும் படம் 8–16 காட்டுகிறது.



படம் 8-16

N_2 மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

(6) O_2

O_2 மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புப் பின்வருவதாகும் :

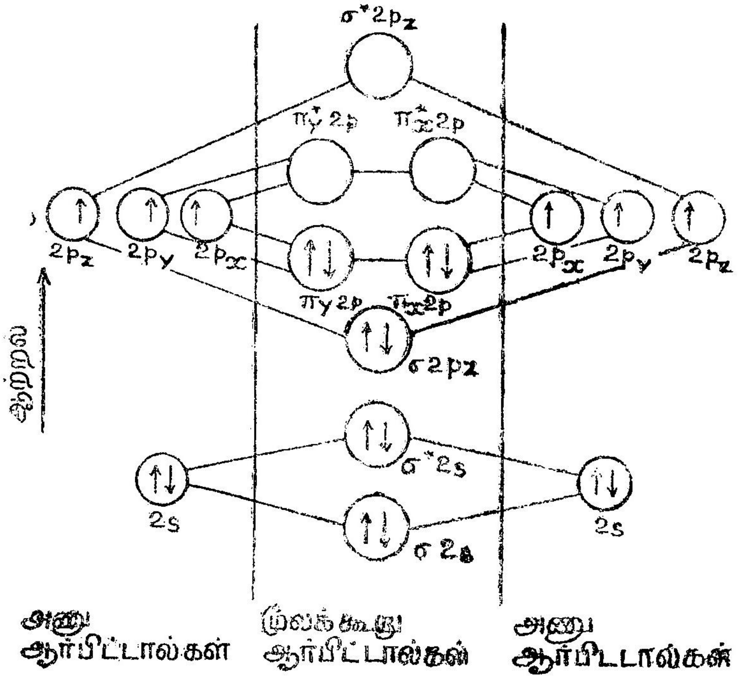
$$O_2 \; KK\,(\sigma\,2s)^2\,(\sigma^*\,2s)^2\,(\sigma\,2p_z)^2\,(\pi_x\,2p_x)^2\,(\pi_y\,2p_y)^2\,(\pi_x{}^*\,2p_x)^1\,(\pi_y{}^*\,2p_y)^1$$

அல்லது

$$O_2\,[KK\,(x\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(z\sigma)^2\,(w\pi)^*\,(v\pi)^2]$$

O_2 மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் படம் 8–17 காட்டுகிறது. O_2 மூலக்கூறில் N_2 மூலக்கூறில் இருப்பதைவிட இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் அதிகம் உள்ளன. இந்த அதிகப்படியான எலெக்ட்ரான்கள் முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களாகிய $(\pi_x{}^*2p_x)$, $(\pi_y{}^*2p_y)$ ஆர்பிட்டால்களில் தனித்தனியாக இடங் கொள்ளுகின்றன. இதன் விளைவாக, $(\sigma 2\,p_z)^2$, $(\pi_x\,2p_x{}^2)$,

$(\pi_y\ 2p_y)^2$ எலெக்ட்ரான்களால் நைட்ரஜன் மூலக்கூறில் உருவான மூன்று பிணைப்புகளில் ஒன்று நீக்கப்படுகிறது; முப்பிணைப்பு இரட்டைப் பிணைப்பாகக் (double bond) குறைகிறது.



படம் 8-17

O_2 மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

(7) F_2

F_2 மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புக் கீழ்க்காண்பதாகும்:

$$F_2\ [KK\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2\ (\sigma\ 2p_z)^2\ (\pi_x\ 2p_x)^2$$
$$(\pi_y\ 2p_y)^2\ (\pi_x{}^* 2p_x)^2\ (\pi_y{}^* 2p_y)^2$$

அல்லது,

$$F_2\ [KK\ (x\sigma)^2\ (y\sigma)^2\ (z\sigma)^2\ (w\pi)^4\ (v\pi)^4]$$

எனவே, F_2 மூலக்கூறில் $(\sigma 2s)^2$ எலெக்ட்ரான்களால் ஏற்படும் பிணைப்பை $(\sigma^* 2s)^2$ எலெக்ட்ரான்கள் ஒழிக்கின்றன. இதுபோல் $(\pi_x\ 2p_x)^2$, $(\pi_y\ 2p_y)^2$ ஆகியவற்றால் ஏற்படும் பிணைப்புகளை $(\pi^*_x\ 2p_x)^2$, $(\pi^*_y\ 2p_y{}^2)$ ஆகியன ஒழிக்கின்றன. இதனால் எஞ்சுவது $(\sigma\ 2p_y)^2$ எலெக்ட்ரான்களால் ஏற்படும் பிணைப்பு ஆகும். இந்த

எலெக்ட்ரான்களால் ஏற்படும் ஒற்றைப் பிணைப்புதான் ஃபுளோரின் அணுக்களுக்கு இடையில் நிலவுகிறது.

(8) Ne_2

இதன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு,

$$Ne_2 \; [K\,K\,(\sigma\,2s)^2\,(\sigma^*\,2s)^2\,(\sigma\,2p_z)^2\,(\pi_x\,2p_x)^2\,(\pi_y\,2p_y)^2\,(\pi^*_x\,2p_x)^2\,(\pi^*_y 2p_y)^2\,(\sigma^* 2p_z)^2]$$

அல்லது,

$$Ne_2 \; [K\,K\,(x\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(z\sigma)^2\,(w\pi)^4\,(v\pi)^4\,(u\sigma)^2]$$

எனவே, Ne_2-ல் நிலவும் நிகரப் பிணைப்புச் சுன்னம் ஆகும். இதுவரை நிலைத்தன்மை உடைய நியான் மூலக்கூறுகள் நிலவுகின்றன என்பதைக் குறிக்கக் கூடிய ஆய்வுச் சான்றுகள் எதுவும் கிடைக்கவில்லை.

8-10. பல்தனிம ஈரணு மூலக்கூறுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள்

பல்வேறு தனிம அணுக்களாலான மூலக்கூறுகள் பல்தனிம மூலக்கூறுகள் எனப்படும். இவற்றில் ஈரணு மூலக்கூறுகள் பல்தனிம ஈரணு மூலக்கூறுகள் (Hetero nuclear diatomic molecules) எனப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, HF, CO, NO முதலிய மூலக்கூறுகளைக் குறிப்பிடலாம். இவை ஒவ்வொன்றிலும் உள்ள அணுக்கள் இரண்டும் ஒத்தனவல்ல; வேறுபட்டன. இத்தகைய மூலக்கூறுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை விவரிக்க நாம் ஒரு தனிம ஈரணு மூலக்கூறுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை எழுதப் பின்பற்றிய முறையினையே பொதுவாகப் பின்பற்றலாம். ஆனால், சில மாற்றங்களைச் செய்யவேண்டும். அவைபற்றி இப்போது காணலாம்.

ஒரு தனிம ஈரணு மூலக்கூறுகளில் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கவேண்டிக் கூடும் அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஒரே வகையின. எடுத்துக்காட்டாக, ஓர் அணுவின் 1*s* ஆர்பிட்டால் மற்றோர் அணுவின் 1*s* ஆர்பிட்டாலுடனும், 2*s* ஆர்பிட்டால் 2*s* ஆர்பிட்டாலுடனும் கூடுகிறது. ஆனால், பல்தனிம ஈரணு அணுக்களில் இவ்வாறு ஒரேவகை ஆர்பிட்டால்கள் இணைவதில்லை. இதனால் திறனுடன் ஊடுருவிக் கலக்கக்கூடிய பொருத்தமான அணு ஆர்பிட்டால்களை இருவித அணுக்களில் இருந்தும் தேர்ந்தெடுக்கவேண்டும். இப்படித் தேர்ந்தெடுப்பதற்குத் தேவையான குறிப்புகளைக் குவான்டம் கொள்கை வழங்குகிறது. அவற்றின்படி ஒத்த ஆற்றல்கள், உட்கருக்களின் அச்சினைப் பொறுத்து

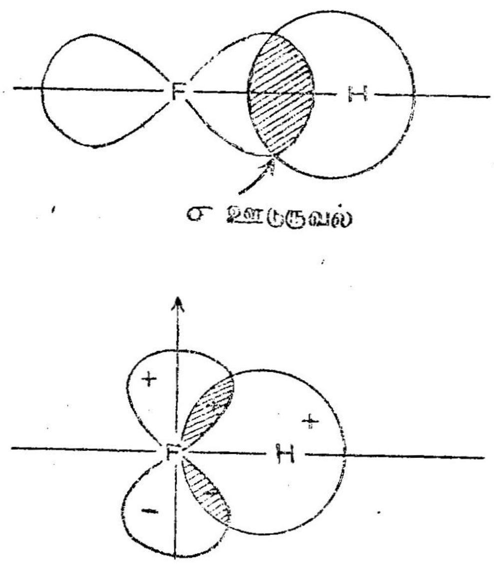
அமையும் ஒத்த சீர்மைப் பண்புகள் ஆகியன உடைய ஆர்பிட்டால்கள் திறனுடன் ஊடுருவிக் கலக்கின்றன.

(1) HF

$$H\,(1s) + F\,(1s^2\;2s^2\;2p^5) \longrightarrow HF\,[K\,(2s)^2\,(2p_x)^2\,(2p_y)^2\,(2p_z)^2]$$

ஃபுளோரின் அணுவில் உள்ள $1s^2$, $2s^2$ எலெக்ட்ரான்களின் ஆற்றல்கள் மிகக் குறைவானவை, ஹைட்ரஜன் அணுவிலுள்ள $1s$ எலெக்ட்ரானுடனும் கூடுவதற்குப் போதியன அல்ல. எனவே, அந்த எலெக்ட்ரான்கள் அந்த அணு ஆர்பிட்டால்களிலேயே தங்குகின்றன. எனவே, ஃபுளோரின் அணுவில் உள்ள $2p$ எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே ஹைட்ரஜனின் $1s$ எலெக்ட்ரான்களுடன் இணையும் அளவிற்குப் பொருத்தமான ஆற்றல் உடையன.

HF மூலக்கூறிலுள்ள H–F அச்சு z அச்சில் அமைவதாகக் கொண்டால் $2p_z$ ஆர்பிட்டால் ஹைட்ரஜனின் $1s$ ஆர்பிட்டாலுடன் மிகுதியாக ஊடுருவிக் கலக்கிறது. ஆனால், மற்ற இரண்டும்



படம் 8-18

ஹைட்ரஜனின் $1s$ ஆர்பிட்டாலும் ஃபுளோரினின் இணைதிற ஆர்பிட்டால்களும் ஊடுருவிக் கலத்தல்

$(2p_x, 2p_y)$ $2p_z$ ஆர்பிட்டாலைவிடக் குறைவான அளவே ஊடுருவிக் கலக்கின்றன. இதனைப் படம் 8–18 சித்திரிக்கிறது. **மேலும், ஹைட்ரஜன் $1s$ ஆர்பிட்டாலும் ஃபுளோரின் $2p_z$ ஆர்பிட்டாலும்**

ஊடுருவிக் கலக்கும் நிகழ்ச்சியில் ஒத்த குறியுடைய ஆர்பிட்டால் மடல்கள் ஊடுருவுகின்றன. இதனால் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலும், முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலும் உருவாகின்றன. ஆனால், ஹைட்ரஜனின் $1s$ ஆர்பிட்டாலும் ஃபுளோரின் $2p_x$ அல்லது $2p_y$ ஆர்பிட்டாலும் ஊடுருவிக் கலக்கும் நிகழ்ச்சியில் ஒத்த குறியுள்ள மடல்கள் ஊடுருவுகின்றன. கூடவே மாறுபட்ட குறியுடைய மடல்களும் ஊடுருவுகின்றன. இதனால் ஏற்படும் பிணைப்பு, முரண்பிணைப்பு விளைவுகள் ஒன்றையொன்று அழிக்கின்றன. எனவே, ஹைட்ரஜனின் $1s$, ஃபுளோரினின் $2p_z$ எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே பிணைப்பிற்குக் காரணமாகின்றன. ஃபுளோரினின் ஏனைய எலெக்ட்ரான்கள் பிணைப்பில் பங்கு பெறுவதில்லை. இதனால் HF-ல் ஒரே ஒரு பிணைப்பே நிலவுகிறது.

HF மூலக்கூறில் கண்டது போன்றே HCl, HBr, HI ஆகிய மூலக்கூறுகள் ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு பிணைப்பு உள்ளது. இவை ஒவ்வொன்றிலும் ஹைட்ரஜனின் $1s$ ஆர்பிட்டாலுடன் இணைவது முறையே குளோரினின் $3p_z$, புரோமினின் $4p_z$, அயோடினின், $5p_z$ ஆர்பிட்டால் ஆகும்.

(2) CO

$$C\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^2) + O\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^4)$$

$$\downarrow$$

$$CO\ [K\ K\ (\sigma\ 2s)^2\ (\sigma^*\ 2s)^2\ (\sigma\ 2p_z)^2\ (\pi_x\ 2p_x)^2\ (\pi_y\ 2p_y)^2$$

கார்பன் மோனாக்ஸைடு மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு நாம் முன்புகண்ட ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை ஒத்துள்ளது அல்லவா? இது N_2 மூலக்கூறில் நைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு இடையே மூன்று பிணைப்புகள் நிலவுவது போன்று CO மூலக்கூறிலும் கார்பன், ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்கு இடையே மூன்று பிணைப்புகள் நிலவவேண்டும் என்பதைக் குறிக்கின்றன.

(3) NO

$$N\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^3) + O\ (1s^2\ 2s^2\ 2p^4)$$

$$\downarrow$$

$$NO\ [K\ K\ (\sigma 2s)^2\ (\sigma^*\ 2s)^2\ (\sigma\ 2p_z)^2\ (\pi_x\ 2p_x)^2\ (\pi_y\ 2p_y)^2\ (\pi^*\ 2p_x)^1]$$

நைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இருப்பதைவிட ஓர் எலெக்ட்ரான் நைட்ரிக் ஆக்சைடு மூலக்கூறில் அதிகமாக உள்ளது. இந்த அதிகப்படியான எலெக்ட்ரான் முரண்பிணைப்பு ஆர்பிட்டாலில் ($\pi^* 2p_x$) இடங்கொள்வதால் நைட்ரஜன் மூலக்கூறில் இருப்பதை விட NO-ல் உள்ள பிணைப்பு வலிமை குறைவானது.

9. இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கை

9–1. அறிமுகம்

இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கை (Valence Bond Theory) வேதிப்பிணைப்புப்பற்றி விளக்குவதற்காக உருவாக்கப்பட்ட மற்றொரு கொள்கை ஆகும். இது நாம் சென்ற அத்தியாயத்தில் கண்ட மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கைக்கும் மூத்தது; அடிப்படையில் வேறுபட்டது. இது, தொடக்கத்தில் ஹிட்லர் (Heitler), இலண்டன் (London) என்ற இருவரால் உருவாக்கப்பட்டு, பௌலிங் (Pauling), ஸ்லேட்டர் என்ற இருவரால் பின்னர் விரிவாக்கப்பட்டது. இக் கொள்கையின் அடிப்படைக் கருத்துகள் கீழ்க்காண்பனவாகும்.

(1) A, B என்ற இரண்டு தனித்த அமைப்புகளின் அலைச் சார்பலன்கள் ψ_A, ψ_B என்றால் அவை இரண்டும் இணைந்து உண்டான AB என்ற அமைப்பின் அலைச் சார்பலன் (ψ), ψ_A, ψ_B ஆகிய இரண்டின் பெருகற்பலன் ஆகும். அதாவது,

$$\psi = \psi_A \psi_B \qquad (9\text{–}1)$$

(2) ψ_1, ψ_2, ψ_3..............முதலியன ஓர் அமைப்பின் ஏற்புடைய (acceptable) அலைச் சார்பலன்கள் என்றால் அந்த அமைப்பின் உண்மையான அலைச்சார்பலன் ψ என்பது மேற்கண்ட அலைச்சார்பலன்களின் ஒருபடிச் சேர்மானம் (linear combination) ஆகும். அதாவது,

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \ldots\ldots \qquad (9\text{–}2)$$

இதில் c_1, c_2, c_3..............என்பன குணகங்கள் (co-efficients) ஆகும்.

9–2. ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனி

மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையை முதலில் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனிக்கும் (H_2^+), அடுத்து ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுக்கும்,

பின்னர்ப் பிற மூலக்கூறுகளுக்கும் பயன்படுத்தினோம் அல்லவா? அதுபோன்றே இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கையையும் பயன் படுத்தி விளக்கலாம்.

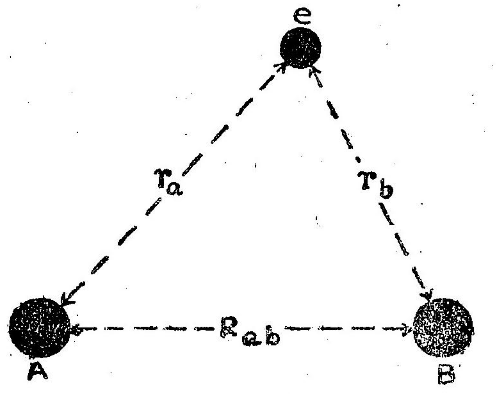
ஹைட்ரஜன் அணுவிற்கான ஷ்ரோடிங்கர் அலைச் சமன்பாடு

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\psi = 0 \qquad (9\text{–}3)$$

ஹைட்ரஜன் அணுவில் ஒரு புரோட்டானும் ஓர் எலெக்ட்ரானும் உள்ளன. ஆனால், ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனியில் இரண்டு புரோட்டான்களும் ஓர் எலெக்ட்ரானும் உள்ளன. இவை ஒன்றிலிருந்து ஒன்று படம் 9–1-ல் காட்டியுள்ளபடி அமைந்திருப்பதாகக் கொள்க. இதனால் நிலையாற்றல்,

$$V = \frac{-e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \qquad (9\text{–}4)$$

இதில் r_a, r_b, R என்பன முறையே எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கரு A-க்கும், எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கரு B-க்கும், உட்கருக்கள் A, B



படம் 9-1
ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனி

ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான தூரங்கள் ஆகும். மேலும், சமன்பாடு 9–4-ல் $-\frac{e^2}{r_a}$ என்பது எலெக்ட்ரான், உட்கரு A ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான கவர்ச்சியாலும், $-\frac{e^2}{r_b}$ என்பது எலெக்ட்ரானுக்கும் உட்கரு B-க்கும் இடையேயான கவர்ச்சியாலும், $\frac{e^2}{R}$ என்பது A, B என்ற உட்கருக்களுக்கு இடையேயான

முரணுதலாலும் ஏற்படும் நிலையாற்றலின் கூறுகள் ஆகும். எனவே, ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனிக்கான (hydrogen molecule ion) ஷ்ரோடிங்கர் அலைச்சமன்பாடு பின்வருவதாகும் :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{R}\right)\psi = 0 \qquad (9\text{–}5)$$

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனியில் உள்ள இரண்டு உட்கருக்களும் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று தொலைவில் பிரிந்து இருப்பதாகக் கொள்க. இந் நிலையில் எலெக்ட்ரான் உட்கரு *A*-க்கு அருகில் அல்லது உட்கரு *B*-க்கு அருகில் இருக்கலாம். இதனால் இரண்டு அமைப்புகள், இயன்ற அமைப்புகள் (possible structures) ஆகும். அவை,

(i) எலெக்ட்ரான் உட்கரு *A*-க்கு அண்மையில் இருத்தல் : இதுபோது உட்கரு *B* ஒரு தனித்த புரோட்டான் ஆகும். எனவே, ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனியின் அமைப்புக் கீழ்க்காண்பதாகும் :

$$H_A \, H_B^+$$

இந்த அமைப்பின் அலைச் சார்பலன் ψ_1 என்க.

(ii) எலெக்ட்ரான் உட்கரு *B*-க்கு அண்மையில் இருத்தல்: இதுபோது உட்கரு *A* ஒரு தனித்த புரோட்டான் ஆகும். எனவே, ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு-அயனியின் அமைப்புக் கீழ்க்காண்பதாகும்.

$$H_A^+ \, H_B$$

இந்த அமைப்பின் அலைச்சார்பலன் ψ_2 என்க.

இப்போது நாம் கண்ட இரண்டு அமைப்புகளும் ஒத்த ஆற்றல் உடையன. இவை இரண்டும் *A*, *B* என்ற ஹைட்ரஜன் உட்கருக்கள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று தொலைவில் இருக்கும்போது உட்கரு *A* அல்லது *B*-யுடன் தொடர்புடைய எலெக்ட்ரான் அலை பற்றிய முழு விவரிப்பை வழங்குகின்றன.

மாறாக, இரண்டு உட்கருக்களும் ஒன்றுக்கொன்று வெகு அண்மையில் இருப்பதாகக் கொள்க. இப்போது உள்ள உண்மை நிலையை மேலே கண்ட இரண்டு அமைப்புகளில் எதுவும் முழுமையாக விவரிப்பதில்லை. ஆனால் ψ_1, ψ_2 ஆகிய இரண்டின் ஒருபடிச் சேர்மானம் இப்போதுள்ள நிலையை ஓரளவு முழுமையாக விவரிக்கிறது. எனவே, இப்போது ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு–அயனியின் தோராயமான அலைச்சார்பலன்,

$$\psi = e_1\psi_1 + e_2\psi_2$$

இவற்றில் ψ_1, ψ_2 ஆகியன ஒத்த ஆற்றல்களைக் கொண்ட அமைப்புகளுக்கு உரிய அலைச் சார்பலன்கள் அல்லவா? எனவே, மூலக்கூறின் அலைச்சார்பலனாகிய ψ-ல், ψ_1, ψ_2 ஆகியவற்றின் பங்குகள் சமமாகும். இதனால் ψ_1, ψ_2 என்ற அலைச் சார்பலன்களின் இரண்டு ஒருபடிச் சேர்மானங்கள் கருதத்தக்கன. அவை,

$$\psi_S = N(\psi_1 + \psi_2)$$

$$\psi_A = N(\psi_1 - \psi_2)$$

இவற்றில் N என்பது இயல்நிலையாக்கும் மாறிலி. இதன் மதிப்பு $\frac{1}{\sqrt{2}}$ என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. எனவே,

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \qquad (9\text{–}6)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \qquad (9\text{–}7)$$

இவற்றில் ψ_S என்பது சீர்மையுள்ள அலைச்சார்பலன். எலெக்ட்ரானின் ஆயக்கூறு மாறினும் இச் சார்பலனின் குறி (sign) மாறுவதில்லை. ஆனால், ψ_A என்பது சீர்மையில்லா அலைச்சார்பலன்; எலெக்ட்ரானின் ஆயக்கூறு மாறின் இச் சார்பலனின் குறியும் மாறுகிறது. இந்த அலைச்சார்பலன்கள் முறையே மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையில் நாம் கண்ட ψ_b, ψ_a ஆகிய சார்பலன்கள் ஆகும். இந்தச் சார்பலன்கள் ஒவ்வொன்றின் இருமடியும் (square) ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான தகவினைக் குறிக்கின்றது. அதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் உள்ள எலெக்ட்ரான் செறிவைக் குறிக்கிறது. எனவே,

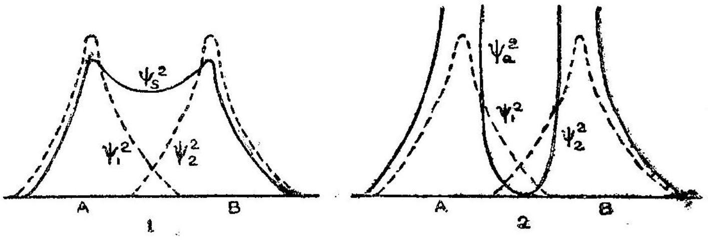
$$\psi_s^2 = \tfrac{1}{2}(\psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2) \qquad (9\text{–}8)$$

$$\psi_A^2 = \tfrac{1}{2}(\psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2 \qquad (9\text{–}9)$$

ψ_s சார்பலன் இவ்வாறு தனித்த எலெக்ட்ரான் செறிவுகளின் கூடுதலாகிய $\frac{1}{2}[\psi_1^2+\psi_2^2]$ - யைவிட ψ_1, ψ_2 அளவு அதிக எலெக்ட்ரான் செறிவுடைய ஓர் அமைப்பை விவரிக்கிறது. ஆனால், ψ_a சார்பலன் தனித்த எலெக்ட்ரான் செறிவுகளின் கூடுதலைவிட ψ_1 ψ_2 அளவு குறைவான எலெக்ட்ரான் செறிவுடைய ஓர் அமைப்பை விவரிக்கிறது. இவற்றைப் படம் 9-2 காட்டுகிறது.

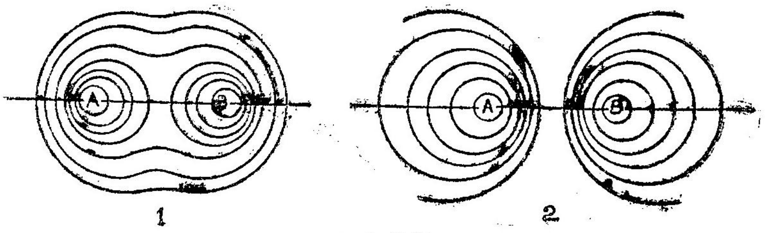
இந்தப் படத்தில் இடம்பெற்றுள்ள புள்ளிக்கோடுகள் (dotted lines) ψ_1^2, ψ_2^2 ஆகியவற்றையும் தொடர்கோடுகள் (continuous lines) ψ_s^2, ψ_a^2 ஆகியவற்றையும் குறிக்கின்றன. ψ_s^2 வேறு

படுதலைக் குறிக்கும் கோடு மேற்கண்ட ஒருபடிச் சேர்மானத்தால் ஏற்படும் அதிக எலெக்ட்ரான் செறிவு இரண்டு உட்கருக்களுக்கும் இடைப்பட்ட பகுதியில் நிலைகொள்கிறது என்பதைக் குறிக்கிறது.



படம் 9-2
H_2^+-ல் எலெக்ட்ரான் செறிவுகள்

இதுபோல் ψ_a^2 வேறுபடுதலைக் குறிக்கும் கோடு ψ_a^2 சேர்மானத்தில் எலெக்ட்ரான் செறிவு இரண்டு உட்கருக்களுக்கும் இடைப்பட்ட பகுதியிலிருந்து அகலுகிறது. அதாவது, இப் பகுதியில் குறைகிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. இவ்வாறு ψ_s^2, ψ_a^2 ஆகியவற்றால் குறிக்கப்படும் எலெக்ட்ரான் செறிவுகளை உருவரைகளைப் பயன்படுத்தியும் படம் 9–3-ல் காணும்படி சித்திரிக்கலாம்.

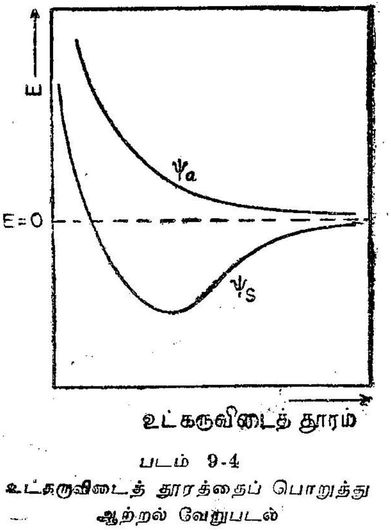


படம் 9-3
H_2^+-ன் எலெக்ட்ரான் உருவரைகள்

ψ_s, ψ_a ஆகிய சார்பலன்களால் குறிக்கப்படும் அமைப்புகளின் ஆற்றல்கள் அவற்றிலுள்ள உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுகின்றன. இதனைப் படம் 9-4 காட்டுகிறது. இதில் ψ_s சார்பலனுக்குரிய அமைப்பின் ஆற்றல் உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம் குறையக் குறைய ஆற்றல் குறைந்து இடைத்தூரம் r_0 அளவினதாக இருக்கும்போது மீச்சிறு மதிப்பினை எய்தி, பின், இடைத்தூரம் குறையக் குறைய ஆற்றல் அதிகரிக்கிறது என்பது தெளிவாகிறது. இவ்வாறு ஆற்றல் குறைதல் அமைப்பு நிலைத்தன்மை எய்தக் காரணமாகிறது; அதாவது நிலையான மூலக்கூறு தோன்றுகிறது. ஆனால், ψ_a சார்பலனுக்குரிய அமைப்பின் ஆற்றல் உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரம்

குறையக் குறைய ஆற்றல் தொடர்ந்து அதிகரிக்கிறது. இதனால் அமைப்பின் நிலைத்தன்மை குறைகிறது. எனவே, உட்கருக்கள் நெருங்க நெருங்க நிலைத்தன்மையுள்ள மூலக்கூறு உருவாவதற்குரிய வாய்ப்பு அருகுகிறது.

இதுவரை கண்ட கருத்துகளின் அடிப்படையில் ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனியை உருவாக்க ஒரு புரோட்டான் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை அணுகும்போது என்ன நிகழ்கிறது என்று காணலாம். உட்கருக்கள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று சேய்மையில் இருக்கும்போது இயலக் கூடிய இருவேறு அமைப்புகளில் ($H_AH_B^+$; $H_A^+H_B$) நிலவக்கூடிய எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் (electronic energy) ஒரு தனித்த ஹைட்ரஜன் அணுவில் உள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானின் ஆற்றலுக்குச் சமம் ஆகும். ஆனால், உட்கருக்கள் நெருக்கத்தில் வரும்போது உட்கரு *A*-யும் எலெக்ட்ரானைக் கவர்கிறது; உட்கரு *B*-யும் கவர்கிறது. இதனால் அமைப்பின் ஆற்றல் வெகுவாகக் குறைகிறது. ஆனால், உட்கருக்கள் நெருக்கத்தில் இருப்பதால் புரோட்டான்கள் ஒன்று மற்றொன்றை முரணித் தள்ளுகிறது (repel). இதனால் அமைப்பின் ஆற்றல் ஓரளவு மிகுகிறது. உட்கருக்கள்-எலெக்ட்ரான் கவர்ச்சியால் உருவான நிலைத்தன்மை ஓரளவு குறைகிறது. ஆனால், உட்கருக்களுக்கு இடையே நிலைகொள்ளும் மிகுந்த எலெக்ட்ரான் செறிவு புரோட்டான்களுக்கு இடையே ஏற்படும் முரணுதலைக் குறைக்கிறது. இது உட்கருக்கள் இரண்டும் ஒன்றுடன் ஒன்று பிணைப்புறச் சாதகமாக உள்ளது.



படம் 9-4
உட்கருவிடைத் தூரத்தைப் பொறுத்து ஆற்றல் வேறுபடல்

9-3. ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு இரண்டு புரோட்டான்கள், இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் ஆகியவற்றால் ஆனது. இதில் உள்ள புரோட்டான்களும், எலெக்ட்ரான்களும் படம் 9-5-ல் காணும்படி அமைந்திருப்பதாகக் கொள்க. இதனால் எலெக்ட்ரான்-புரோட்டான் கவர்ச்சிகள், எலெக்ட்ரான்-எலெக்ட்ரான் முரணு

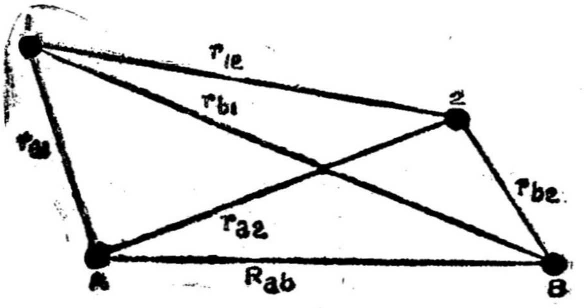
தல், புரோட்டான்-புரோட்டான் முரணுதல் ஆகியவை ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் நிலவுகின்றன. எனவே, ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் நிலையாற்றல்,

$$V = -\frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}}$$

இவற்றில் r_{a1}, r_{b1}, r_{a2}, r_{b2}, r_{12}, R_{ab} என்பன படம் 9–5-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ள தூரங்கள் ஆகும். நிலையாற்றலைக் குறிக்கும் இச் சமன்பாட்டினை ஷ்ரோடிங்கர் அலைச் சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\Delta^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{ab}}\right)\psi = 0 \qquad (9\text{–}10)$$

இது ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறிற்கான ஷ்ரோடிங்கர் அலைச் சமன்பாடு ஆகும்.



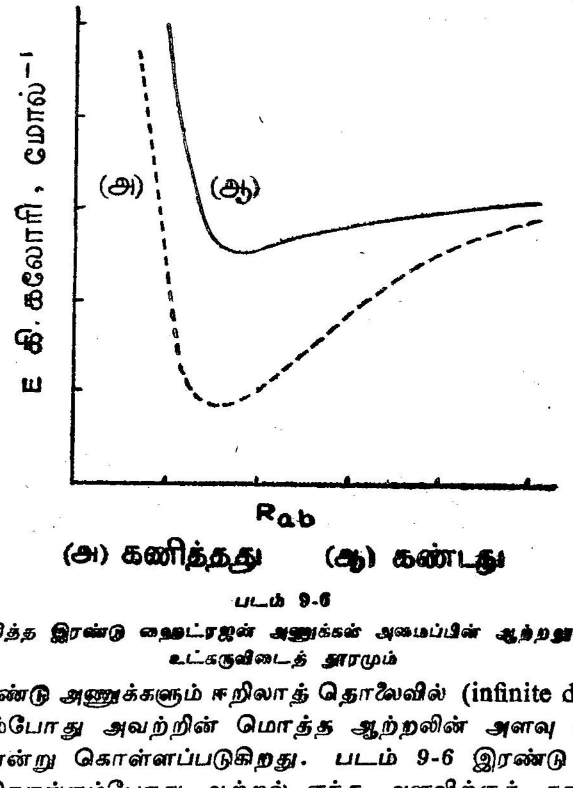
படம் 9-5

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறில் எலெக்ட்ரான்கள், புரோட்டான்களின் இடங்கள்

இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் (H_A, H_B) ஒன்றிலிருந்து ஒன்று எட்ட இருப்பதாகக் கொள்க. இந்த இரண்டு அணுக்களும் ஒன்றையொன்று முற்றிலும் ஒத்தன. இருப்பினும் எளிமைக்காக இவற்றின் உட்கருக்களை முறையே *A*, *B* என்றும், எலெக்ட்ரான்களை முறையே *1*, 2 என்றும் கொள்க. எனவே, இந்தத் தனித்த அணுக்களின் அமைப்புகளை முறையே $H_{A(1)}$, $H_{B(2)}$ என்று குறிக்க. இவற்றின் அலைச் சார்பலன்கள் முறையே $\psi_{A(1)}$, $\psi_{B(2)}$ என்க. சமன்பாடு 9–1-ன்படி தனித்துள்ள அணுக்களின் மொத்த அலைச் சார்பலன்,

$$\psi = \psi_{A(1)}\,\psi_{B(2)} \qquad (9\text{-}11)$$

சமன்பாடு 9-11 குறிக்கும் சார்பலனைப் பயன்படுத்தித் தனித்துள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களைக் கொண்ட அமைப்பின் ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம். கிடைக்கும் மதிப்பு அணுக்களுக்கு இடையேயான தூரத்தை, அதாவது உட்கருவிடைத் தூரத்தை (inter nuclear distance) R_{ab}, பொறுத்திருக்கும். வெவ்வேறு தூரங்களுக்குத் தொடர்பான ஆற்றல்களைக் கணக்கிட்டு வரைபடத்தில் குறிப்பின் படம் 9-6-ல் காணும் வளைகோடு கிடைக்கிறது.



(அ) கணித்தது (ஆ) கண்டது

படம் 9-6

தனித்த இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அமைப்பின் ஆற்றலும் உட்கருவிடைத் தூரமும்

இரண்டு அணுக்களும் ஈறிலாத் தொலைவில் (infinite distance) இருக்கும்போது அவற்றின் மொத்த ஆற்றலின் அளவு சுன்னம் (zero) என்று கொள்ளப்படுகிறது. படம் 9-6 இரண்டு அணுக்களும் நெருங்கும்போது ஆற்றல் எந்த அளவிற்குத் தாழ்கிறது அல்லது உயர்கிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. இதில் உள்ள வளைகோட்டில் காணப்படும் மீச்சிறு (minimum) மதிப்புப் புள்ளி உட்கருவிடைத் தூரம் r_0 அளவினதாக இருக்கும்போது ஆற்றல் தாழ்கிறது; அதனால் அமைப்பில் பிணைப்புத் தோன்றுகிறது என்பதைக் குறிக்கிறது. இந்தப் பிணைப்பின் வலிவு என்ன? பிணைப்பின் வலிவைப் பிணைப்பு ஆற்றலிலிருந்து அறிகிறோம். இது பிணைப்பு ஓர் அமைப்பில் உருவாகையில் அமைப்பின் ஆற்-

றலில் ஏற்படும் தாழ்வு ஆகும். இப் படத்தில் காணப்படும் மீச்சிறு மதிப்புப் புள்ளி தனித்த அணுக்களுள்ள அமைப்பின் ஆற்றலைவிட 6 கி. காலரி மோல்$^{-1}$ குறைந்த ஆற்றலுடைய அமைப்பைக் குறிக்கிறது. இது $\psi = \psi_{A(1)} + \psi_{B(2)}$-லிருந்து கணிக்கப்பட்ட பிணைப்பு ஆற்றல் ஆகும். ஆனால், ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறிலுள்ள பிணைப்பின் ஆற்றல் 109 கி. காலரி மோல்$^{-1}$. இது ஆய்வில் கண்ட ஆற்றல் மதிப்பாகும். எனவே, சமன்பாடு 9–11 குறிக்கும் சார்பலன் சரியானதன்று.

ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் நெருக்கத்தில் வரும்போது எலெக்ட்ரான்கள் 1, 2 ஆகியன முறையே உட்கருக்கள் *A*, *B* ஆகியவற்றிற்கு அண்மையில் காணப்படும் என்று கொள்ளமுடியாது. மாறாக, அவை முறையே உட்கருக்கள் *B*, *A* ஆகியவற்றிற்கு அண்மையில் காணப்படுவதற்கான வாய்ப்பும் உள்ளது. இதனால் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் அமைப்பு இருவகையாக இருத்தல் கூடும். அவை பின்வருவன :

1. எலெக்ட்ரான் 1, உட்கரு *A*-க்கு அண்மையிலும், எலெக்ட்ரான் 2, உட்கரு *B*-க்கு அண்மையிலும் காணப்படும் அமைப்பைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம் :

$$H_{A(1)} \quad H_{B(2)}$$

இந்த அமைப்பின் சார்பலன் ψ_1 என்க. இது இந்த அமைப்பில் எலெக்ட்ரான் 1, 2 ஆகியவற்றை ஒரேபோது காண்பதற்கான தகவு. இது $\psi_{A(1)}$, $\psi_{B(2)}$ என்ற இரண்டு தனித்த தகவுச் சார்பலன்களின் (probability function) பெருக்கற் பலனாகும். அதாவது

$$\psi_1 = \psi_{A(1)} \; \psi_{B(2)} \qquad (9\text{–}12)$$

2. எலெக்ட்ரான் 1, உட்கரு *B*-க்கு அண்மையிலும், எலெக்ட்ரான் 2, உட்கரு 1-க்கு அண்மையிலும் காணப்படும் அமைப்பைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

$$H_{A(2)} \; H_{B(1)}$$

இந்த அமைப்பின் சார்பலன் ψ_2 என்க. இது இந்த அமைப்பில் எலெக்ட்ரான் 1, 2 ஆகியவற்றை ஒரேபோது காண்பதற்கான தகவு. இது $\psi_{A(2)}$, $\psi_{B(1)}$ என்ற இரண்டு தனித்த தகவுச் சார்பலன்களின் பெருக்கற் பலனாகும். அதாவது,

$$\psi_2 = \psi_{A(2)} \; \psi_{B(1)} \qquad (9\text{–}13)$$

எனவே, மேற்கண்ட இரு அமைப்புகளின் தொகுப்பாகிய ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு உண்மையான அலைச் சார்பலன் ψ சமன்

பாடுகள் 9–12, 9–13 ஆகியன குறிக்கும் சார்பலன்களின் ஒருபடிச் சேர்மானமாக இருத்தல் கூடும். அவ்வாறாயின் சமன்பாடு 9–2-ன்படி,

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$
$$= C_1\,\psi_{A(1)}\,\psi_{B(2)} + C_2\,\psi_{A(2)}\,\psi_{B(1)} \qquad (9\text{–}14)$$

ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு சீர்மைப் பண்பு (symmetry) உடையது. இதனால் ψ_1, ψ_2 என்ற இரண்டு சார்பலன்களும் உண்மையான சார்பலனாகிய ψ-ல் சமபங்கின. எனவே,

$$C_1^2 = C_2^2$$

அல்லது

$$C_1 = \pm C_2$$

குணகங்கள் இரண்டும் ஒப்பு அளவின. எனவே, $C_1 = 1$ என்று கொண்டால்,

$$C_2 = \pm 1$$

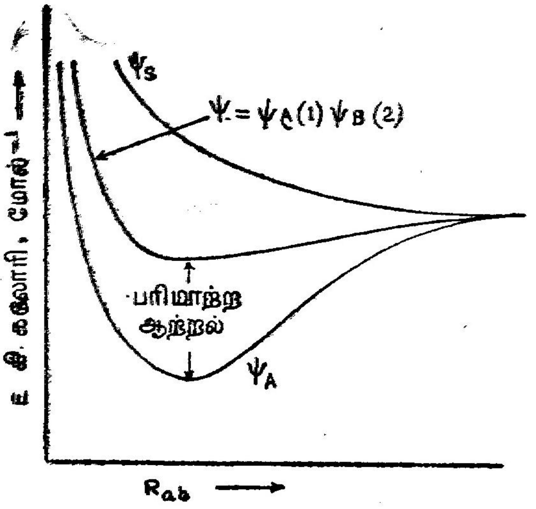
இதனால் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறிற்கு இரண்டு அலைச் சார்பலன்கள் இயலும். அவை,

$$\psi_S = \psi_{A(1)}\,\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\,\psi_{B(1)} \qquad (9\text{–}15)$$
$$\psi_A = \psi_{A(1)}\,\psi_{B(2)} - \psi_{A(2)}\,\psi_{B(1)} \qquad (9\text{–}16)$$

எலெக்ட்ரான் 1, 2 ஆகியவற்றின் இடம் மாறினும் சமன்பாடு 9–15 குறிக்கும் ψ_S மாறாதுள்ளது. எனவே, இது சீர்மையுள்ள அலைச் சார்பலன் ஆகும். ஆனால், எலெக்ட்ரான்கள் 1, 2 இடம் மாறின் சமன்பாடு 9–16 குறிக்கும் சார்பலனின் குறி மாறுகிறது. எனவே, இது சீர்மையற்ற அலைச் சார்பலன் ஆகும்.

சமன்பாடு 9–15, 9–16 ஆகியன குறிக்கும். ψ_S, ψ_A சார்பலன்களைப் பயன்படுத்தி அமைப்பின் ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம். இப்படிக் கணக்கிடப்படும் ஆற்றல் உட்கருக்களுக்கு இடையேயான தூரத்தைப் பொறுத்து வேறுபடுகிறது. உட்கருக்களுக்கு இடையே யான தூரம் வெவ்வேறு அளவினதாக இருக்கும்போது ψ_S, ψ_A ஆகிய சார்பலன்களைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்ட அமைப்பின் ஆற்றல்கள் படம் 9–7-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. இப் படத்தில் ψ_S-க்குத் தொடர்பான ஆற்றல் கோடு ஒரு மீச்சிறு மதிப்புப் புள்ளி வழியாகச் செல்கிறது. இந்தப் புள்ளிக்குத் தொடர்புடைய மீச்சிறு ஆற்றல் பிணைப்புறும் நிலையைக் குறிக்கிறது. ஆனால்,

ψ_A-க்குத் தொடர்பான ஆற்றல் தொடக்க முதலே அதிகரிக்கிறது. எனவே, இதற்குத் தொடர்பான கோடு பிணைப்புறு நிலையைக் குறிக்கிறது.



படம் 9-7
H_2 மூலக்கூறின் நிலையாற்றல் வேறுபாடு

ψ_s-க்குத் தொடர்பான ஆற்றல்கோட்டில் உள்ள மீச்சிறு மதிப்புப் புள்ளிக்குத் தொடர்பாக உட்கருவிடைத் தூரம் r_0 என்று குறிக்கப்படுகிறது. இது அமைப்பின் ஆற்றல் மீச்சிறு அளவினதாகக் குறைவதால் உருவாகும் பிணைப்பின் நீளம் ஆகும். கணக்கிடப்பட்ட r_0-ன் மதிப்பு 0·80° Å, பிணைப்பு ஆற்றலின் மதிப்பு 72 கி. காலரி மோல்$^{-1}$. இவை முறையே ஆய்வால் தீர்மானிக்கப்பட்ட r_0 மதிப்பாகிய 0·74° Å, பிணைப்பு ஆற்றல் 109 கி. காலரி மோல்$^{-1}$ ஆகியவற்றுடன் ஏறத்தாழ ஒத்துள்ளன.

அணுக்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் பரிமாற்றம் அடையாமல் இருந்தபோது அமைப்பின் மொத்த ஆற்றலில் ஏற்பட்ட தாழ்வு 6 கி. காலரி மோல்$^{-1}$ என்று கண்டோம். ஆனால், அணுக்களில் உள்ள எலெக்ட்ரான்கள் பரிமாற்றம் அடைந்ததால் அமைப்பின் ஆற்றலில் ஏற்பட்ட தாழ்வு 72 கி. காலரி மோல்$^{-1}$. எனவே, இந்த அதிகப் பிணைப்பு ஆற்றல், அதாவது $72 - 6 = 66$ கி. காலரி மோல்$^{-1}$ பரிமாற்ற ஆற்றல் (exchange energy) எனப்படுகிறது. இவ்வகை எலெக்ட்ரான் பரிமாற்றத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு பரிந்துரைக்கப்பட்ட பிணைப்பின் ஆற்றல் (72 கி.

காலரி மோல் $^{-1}$) ஆய்வில் தீர்மானிக்கப்பட்ட பிணைப்பு ஆற்றலை (109 கி. காலரி மோல் $^{-1}$) பெரிதும் ஒத்திருப்பது இக் கருத்தின் வாய்மைக்குச் சான்றாக உள்ளது.

அலைச் சார்பலன் ψ_Sஐப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடப்பட்ட பிணைப்பு ஆற்றல் (72 கி. காலரி மோல் $^{-1}$) ஆய்வின் மதிப்பைப் (109 கி. காலரி மோல்$^{-1}$) பெரிதும் ஒத்திருப்பினும் குறைவாகவே உள்ளது. இக் குறைபாட்டினைப் பின்வரும் காரணங்களுக்கான திருத்தங்களைச் செய்து களையலாம்.

1. உட்கருக்களுக்கு இடையே மிகும் எலெக்ட்ரான் செறிவு உட்கரு *A*ஐ உட்கரு *B*-லிருந்து மறைக்கிறது. இதனால் அணு ஆர்பிட்டால்களின் அலைச்சார்பலன்கள் மாற்றம் உறுகின்றன.

2. உட்கருக்கள் அருகருகே வரும்போது அணு ஆர்பிட்டால்கள் கோள வடிவினதாக இருக்க முடியாது.

இந்தத் திருத்தங்களால் கணக்கிடப்படும் பிணைப்புஆற்றலின் மதிப்பு மிகுதியாகிறது; ஆய்வில் கண்ட மதிப்பிலிருந்து சிறிதே வேறுபடுகிறது. ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு வேறு இரண்டு அமைப்புகளில் (அயனி அமைப்புகளில்) நிலவுகிறது என்று கொண்டு இந்தச் சிறு வேறுபாட்டினையும் களையலாம். இந்த இரண்டு அமைப்புகளும் பின்வருவனவாகும். ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களும் இரண்டு உட்கருக்களில் ஒன்றிற்கு அருகே இருப்பதாகக் கொண்டு உருவாக்கப்படுகின்றன.

$$H_{A(1)(2)}\ H_B$$

$$H_A\ H_{B(1)(2)}$$

இவற்றின் அலைச் சார்பலன்கள் முறையே ψ_3, ψ_4 எனக. இந்த அமைப்புகளையும் கருத்தில் கொண்டால் ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறின் மொத்த அலைச் சார்பலன்,

$$\psi_S = [\psi_{A(1)}\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\psi_{B(1)}] + [\psi_{A(1)}\psi_{A(2)} + \psi_{B(1)}\psi_{B(2)}]$$

அல்லது,

$$\psi_S = \psi_1 + \psi_2 + C\,[\psi_3 + \psi_4]$$

வேறுபடும் முறையைப் (variation method) பயன்படுத்தி இச் சமன்பாட்டிலுள்ள *C*-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இம் மதிப்பினை இச் சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டுப் பெறப்படும் ψ_S மதிப்பிலிருந்து கணக்கிடப்படும் ஆற்றல் மீச்சிறு மதிப்பாக உள்ளது. எனவே, இந்த ψ_S குறைவான ஆற்றலுடைய, நிலையான ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறினைக் குறிக்கிறது.

10. பிணைப்புகளின் திசைப் பண்புகள்

10–1. அறிமுகம்

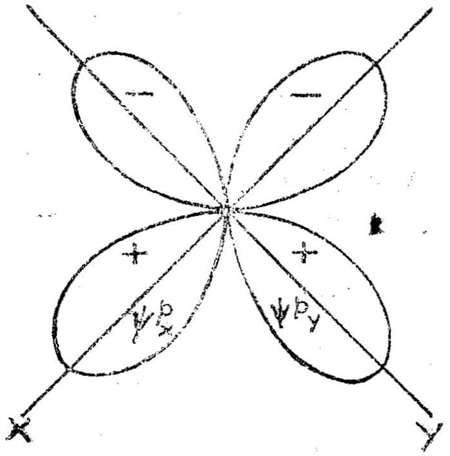
மூலக்கூறுகள் வடிவம் உடையன. ஒருவகை மூலக்கூறின் வடிவம் மற்றொருவகை மூலக்கூறின் வடிவத்திலிருந்து வேறுபடுகிறது. சில வெவ்வேறு வகை மூலக்கூறுகள் ஒத்த வடிவம் உடையனவாகவும் உள்ளன. மூலக்கூறுகளின் வடிவங்களைப் பல்வேறு வழிகளில் விளக்கலாம். அவற்றில் ஒரு முறை இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கையின்படி அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலந்து மூலக்கூறுகள் உருவாகும் பாங்கினைப் பயன்படுத்தி விளக்குவதாகும்.

இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கையின்படி இரண்டு வேறுபட்ட அணுக்களின் அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலக்கின்றன. இதனால் அவற்றிலுள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் இரட்டையாகின்றன. இதனால் சகப்பிணைப்பு உருவாகிறது. எனவே, அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலக்கும் திசையில் பிணைப்பு நிலவ வேண்டும். மேலும், ஊடுருவிக் கலத்தலின் அளவு மிகமிக உருவாகும் பிணைப்பின் ஆற்றலும் மிகுதியாக இருக்கும். இவற்றை நீரின் மூலக்கூறினைப் பயன்படுத்தி விளக்கலாம்.

நீர் மூலக்கூறில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணுவும் உள்ளன. ஹைட்ரஜன் அணு ஒவ்வொன்றிலும் ஒரு $1s$ ஆர்பிட்டால் உள்ளது. எனவே, நீர் மூலக்கூறில் உள்ள பிணைப்புகளை உருவாக்க இவை பயன்படுத்தப்படுகின்றன. ஆக்ஸிஜன் அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^2$. எலெக்ட்ரான்கள் இரட்டையாதலால் பிணைப்பு உருவாகிறது என்று கருதுகிறோம் அல்லவா? எனவே, $2p_x$, $2p_y$ ஆர்பிட்டால்கள் ஒவ்வொன்றிலும் உள்ள தனித்த எலெக்ட்ரான்களே ஹைட்ரஜன் அணுக்களில் உள்ள தனித்த எலெக்ட்ரான்களுடன் இரட்டையாக முடியும். அதாவது நீர் மூலக்கூறில்

உள்ள பிணைப்புகள் உருவாகும் நிகழ்ச்சியில் $2p_x$, $2p_y$ ஆர்பிட்டால்கள் மட்டுமே பங்கு பெறுகின்றன.

p_x, p_y, p_z ஆர்பிட்டால்கள் ஒன்றுடனொன்று செங்குத்தாக அமைந்துள்ளன என்று முன்பு கண்டோம். படம் 10–1 p_x, p_y ஆர்பிட்டால்களின் அமைப்பிணைக் காட்டுகிறது. இதில் p_z ஆர்பிட்டால் இந்த ஏட்டின் தளத்திற்குச் செங்குத்தாக அமைந்திருப்பதாகக் கற்பனை செய்துகொள்ளலாம். ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1s ஆர்பிட்டால் கோள வடிவமுடையது. இதனையும் முன்பு கண்டோம்.



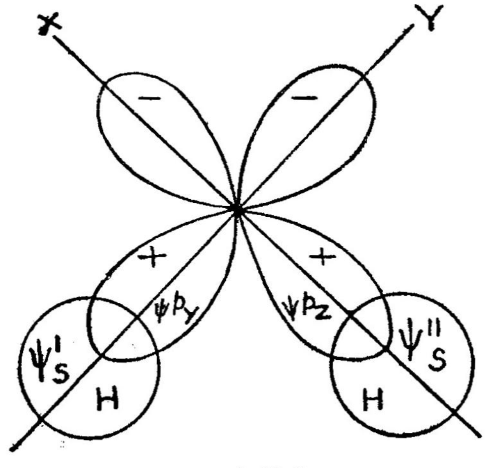
படம் 10-1

XY தளத்தில் p_x, p_y ஆர்பிட்டால்கள்

ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் 1s ஆர்பிட்டால்களும், ஆக்ஸிஜன் அணுவின் p_x, p_y ஆர்பிட்டால்களும் இயன்ற மீப்பெரும அளவிற்கு (possible maximum) ஊடுருவிக் கலக்கவேண்டுமாயின் ஹைட்ரஜன் அணு ஒவ்வொன்றும் ஆக்ஸிஜன் அணுவை *x*, *y* அச்சுகளின் வழியாக அணுகவேண்டும். இவ்வாறு அணுகின் ஏற்படும் ஊடுருவிக் கலத்தல் படம் 10–2-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது.

படம் 10–2-ன்படி ஊடுருவிக் கலத்தல் நிகழ்வதால் உருவாகக் கூடிய இரண்டு சகப்பிணைப்புகளும் ஒன்றுடனொன்று 90°-ல் இருக்க வேண்டும். ஆனால், ஆய்வின் மூலமாக அளந்து அறியப்பட்டுள்ள நீர் மூலக்கூறிலுள்ள பிணைப்புக் கோணம் (bond angle) 104°31′ ஆகும். இப்படிக் கணிக்கப்படும் பிணைப்புக்கோணத்திற்கும் (90°)

அளக்கப்பட்ட பிணைப்புக் கோணத்திற்கும் (105°) இடையேயான வேறுபாட்டிற்குக் காரணம் என்ன?



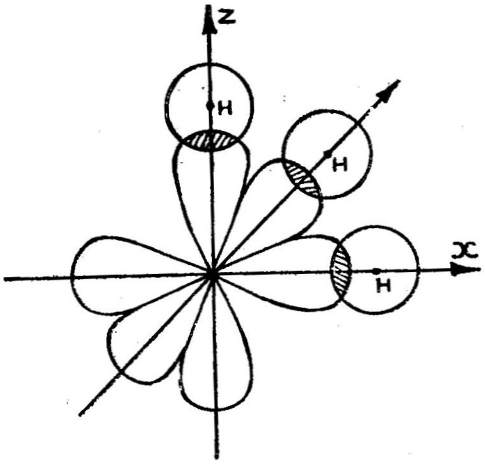
படம் 10-2
நீர் மூலக்கூறிலுள்ள பிணைப்பு ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலத்தல்

சகப்பிணைப்புகள் இரண்டும் முற்றிலும் சகப்பிணைப்புகள் அல்ல. மாறாக, இவை ஒவ்வொன்றும் ஓரளவு அயனித் தன்மை உடையன. இதனால் நீர் மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வொரு ஹைட்ரஜன் அணுவும் ஓரளவு நேர் மின்னேற்றம் அடைகின்றது. இவ்வாறு நேர்மின்னேற்றமுற்ற இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒன்றுடனொன்று முரணுகின்றன. இந்த முரணுதலால் (repulsion) பிணைப்புக் கோணம் விலகுகிறது என்று கருதலாம்.

நீரின் மூலக்கூறிற்குப் பரிந்துரைக்கப்பட்ட வடிவினையே H_2S, H_2Se, H_2Te ஆகியவற்றிற்கும் கூறலாம். ஆனால், இம் மூலக்கூறுகளைப் பொறுத்தவரை கணிக்கப்படும் பிணைப்புக் கோணமும் ஆய்வால் தீர்மானிக்கப்பட்ட பிணைப்புக் கோணமும் பேரளவு ஒத்துள்ளன. சான்றாக, மேற்கண்ட மூலக்கூறுகளில் காணப்படும் பிணைப்புகளுக்கு இடையேயான பிணைப்புக் கோணங்கள் பின்வருவனவாகும் :

மூலக்கூறு	பிணைப்புக் கோணம்
H_2S	92·2°
H_2Se	91·0°
H_2Te	89.5°

அம்மோனியா மூலக்கூறிலுள்ள நைட்ரஜனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$. எனவே, அம்மோனியா மூலக்கூறில் உள்ள பிணைப்புகள் உருவாகும் நிகழ்ச்சியில் மூன்று p ஆர்பிட்டால்களும் ஈடுபடுகின்றன. இவற்றுடன் இயன்ற மீப் பெரும அளவிற்கு ஊடுருவிக் கலக்கவேண்டி மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் (அதாவது மூன்று $1s$ ஆர்பிட்டால்களும்) ஹைட்ரஜன் அணுவை x, y, z அச்சுகளின் வழியாக அணுகவேண்டும். இதனால் ஏற்படும் ஊடுருவிக் கலத்தலின் விளைவாக உருவாகும் பிணைப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக அமையவேண்டும். இதனால் எதிர்பார்க்கப்படும் (predicted) அதாவது கணிக்கப்படும் பிணைப் புக்கோணம் 90°. ஆனால், ஆய்வினால் தீர்மானிக்கப்பட்ட அம்மோனியாவிலுள்ள H-N-H பிணைப்புக்கோணம் 107.3'. இந்த வேறுபாட்டினையும் நீரின் பிணைப்புக் கோணத்தைக் கணிப் பதில் ஏற்பட்ட பிழையை விளக்கியது போன்றே விளக்கலாம்.



படம் 10-3
அம்மோனியா மூலக்கூறு உருவாதல்

அம்மோனியா மூலக்கூறில் நிலவும் பிணைப்புகளை உருவாக்கும் பணியில் மூன்று p ஆர்பிட்டால்கள் ஈடுபட்டது போன்றே PH_3, AsH_3, SbH_3 ஆகிய மூலக்கூறுகளில் நிலவும் பிணைப்புகளை உருவாக்க முறையே P, As, Sb அணுக்களின் p ஆர்பிட்டால்கள் மூன்றும் ஈடுபடுகின்றன. ஆனால், இம் மூலக்கூறுகளைப் பொறுத்த வரை கணிக்கப்படும் பிணைப்புக் கோணமும், ஆய்வின் முடிவால் கண்ட பிணைப்புக் கோணமும் பெரிதும் ஒத்துள்ளன.

மூலக்கூறு	பிணைப்புக் கோணம்
PH_3	$93 \cdot 3^\circ$
$As H_3$	$91 \cdot 8^\circ$
$Sb H_3$	$91 \cdot 3^\circ$

நீரின் மூலக்கூறில் காணப்படும் பிணைப்புகளின் நீளத்தைவிட H_2S, H_2Se, H_2Te மூலக்கூறுகளில் காணப்படும் பிணைப்புகளின் நீளங்கள் அதிகம். இவை முறையே பின்வரும் வரிசையில் மிகுகின்றன :

$$NH_3 < PH_3 < As H_3 < Sb H_3$$

இவ்வாறு பிணைப்பு நீளம் மிகமிக சகப்பிணைப்பின் அயனித் தன்மை குறைகிறது. இதன் விளைவாக ஹைட்ரஜன் அணுவின் மீது படிந்த நேர்மின்சுமை குறைகிறது; ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கு இடையேயான முரணுதல் (repulsion) குறைகிறது. எனவே, பிணைப்புக் கோணம் கணிக்கப்பட்ட பிணைப்புக் கோணத்தினைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளது. இதுபோன்றே NH_3 மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளங்களைவிட PH_3, AsH_3, SbH_3 ஆகியவற்றின் பிணைப்பு நீளங்கள் அதிகம். இவை முறையே பின்வரும் வரிசைகளில் மிகுகின்றன:

$$NH_3 < PH_3 < As H_3 < Sb H_3$$

இப் பிணைப்பு நீளங்கள் மிகுதலால் முன்பு கண்டதுபோன்று பிணைப்புக் கோணங்கள், கணிக்கப்படும் பிணைப்புக் கோணங்களைப் பேரளவு ஒத்துள்ளன.

10–2. கலப்பினமாக்கல்

பல்வேறு மூலக்கூறுகளைப் பொறுத்தவரை அவற்றின் வடிவங்களையும், பிணைப்புக் கோணங்களையும் *s*, *p* அணு ஆர்பிட்டால்கள் ஊடுருவிக் கலத்தலை அடிப்படையாகக் கொண்டு வெற்றிகரமாக விளக்க முடிகிறது. ஆனால், கார்பனின் கரிமச் சேர்மங்களை விளக்க முடிவதில்லை.

கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^2$, $2p_x{}^1$, $2p_y{}^1$, $2p_z{}^0$. எனவே, கார்பன் ஆக்ஸிஜன் அணுவைப் போன்று இணைதிறன் இரண்டு உடையது என்றும், ஆக்ஸிஜன் உருவாக்குவது போன்றே ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக அமையும் இரண்டு பிணைப்புகளை உருவாக்க வேண்டும் என்றும் கருதலாம். ஆனால்,

உண்மையில் கார்பனின் இணைதிறன் நான்கு. கார்பன் சேர்மங்களின் வடிவம் நான்முக வடிவம் (tetrahedron). இவை ஐயமற ஆய்வின் துணையுடன் நிறுவப்பட்டுள்ளன.

கார்பன் அணுவில் 2s ஆர்பிட்டாலில் இருப்பதாகக் கருதப்படும் இரட்டை எலெக்ட்ரான்களைத் தனித்தனியாக்கி, அவற்றில் ஒன்றை $2p_z$ ஆர்பிட்டாலில் இடுவதன்மூலம் கார்பனின் இணைதிறன் 4 என்பதை விளக்கலாம். இவ்வாறு பிரித்து, உயர்த்துவதால் உண்டாகும் கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$. இந்த எலெக்ட்ரான் அமைப்பை அடிப்படையாகக் கொண்டு நோக்கின் CH_4 கார்பன் சேர்மத்தில் நிலவும் 4 பிணைப்புகளில் 3, கார்பனின் p ஆர்பிட்டால்களைப் பயன்படுத்தி உருவாவதால் ஒருவகையாகவும், நான்காவது பிணைப்பு கார்பனின் 2s ஆர்பிட்டாலைப் பயன்படுத்தி உருவாவதால் வேறு வகையினதாகவும் இருக்கவேண்டும். மேலும், முதல் மூன்று பிணைப்புகளும் சம அளவு ஆற்றல் உடையனவாகவும், ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாகவும் இருக்கவேண்டும். நான்காவது பிணைப்பு வலிவு குறைந்ததாகவும், மற்றப் பிணைப்புகளுக்கு $125°$ கோணத்திலும் இருக்கவேண்டும். ஆனால், கார்பன் அணுவின் உண்மை வடிவங்கள் இந்த எதிர்பார்ப்புகளுக்கு முரணாக உள்ளன.

கரிம மூலக்கூறில், எடுத்துக்காட்டாக CH_4 மூலக்கூறில், காணப்படும் 4 பிணைப்புகளும் சமவலிவு உடையன. ஓர் ஒழுங்கான நான்முகியின் (regular tetrahedron) நான்கு மூலைகளை நோக்கி நீண்டுள்ளன. இவ்வாறு எதிர்பார்க்கப்படும் வேறுபாட்டிற்கு மாறாக, பிணைப்புகள் ஒத்திருப்பதையும், பிணைப்புகள் நான்முகியின் மூலைகளை நோக்கி அமைந்திருப்பதையும் எவ்வாறு விளக்குவது? இதற்கென ஒரு புதிய முறை கையாளப்படுகிறது. இது கலப்பினமாக்கல் (hybridization) எனப்படுகிறது.

ஆற்றலில் சிறிதளவே வேறுபட்ட, ஒரு குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையுள்ள வெவ்வேறு ஆர்பிட்டால்களைக் கலந்து அதே எண்ணிக்கையுள்ள சம ஆற்றலுடைய புதிய ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கும் செயல்முறை கலப்பினமாக்கல் (hybridization) ஆகும். இச் செயல்முறையால் உருவாகும் ஆர்பிட்டால்கள் கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் (hybrid orbitals) எனப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக, கார்பன் அணுவினைப் பயன்படுத்திக் கலப்பினமாக்கலைக் காணலாம். இணைதிறன் 4 உடைய கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^1$. எனவே,

இதில் உள்ள 4 இணைதிற ஆர்பிட்டால்கள் முறையே ψ (2s), $\psi(2p_x)$, ψ $(2p_y)$, ψ $(2p_z)$ என்க. இவற்றைத் தக்க விகிதங்களில் கலந்து நான்கு சம ஆற்றலுடைய நான்முகியின் மூலைகளை நோக்கி அமைந்த ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கலாம். இப்படி உருவாக்கப் படும் ஆர்பிட்டால்கள் முறையே ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4 என்க.
எனவே,

$$\psi_1 = \tfrac{1}{2}[\psi(2s) + \psi(2p_x) + \psi(2p_y) + \psi(2p_z)]$$
$$\psi_2 = \tfrac{1}{2}[\psi(2s) + \psi(2p_x) - \psi(2p_y) - \psi(2p_z)]$$
$$\psi_3 = \tfrac{1}{2}[\psi(2s) - \psi(2p_x) + \psi(2p_y) - \psi(2p_z)]$$
$$\psi_4 = \tfrac{1}{2}[\psi(2s) - \psi(2p_x) - \psi(2p_y) + \psi(2p_z)]$$

இவற்றிலுள்ள $\frac{1}{2}$ என்பது இயல்நிலையாக்கும் மாறிலியின் தீர்மானிக்கப்பட்ட மதிப்பாகும். இம் மதிப்பு, கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் ஊடுருவிக் கலக்கும் மதிப்பு மீப்பெரும அளவினது என்று கொண்டு கணக்கிடப்பட்டதாகும். இந்தச் சமன்பாடுகளில் s, p ஆர்பிட்டால்களின் திசைக்கோணப் பகுதிகளுக்கான சமன்பாடுகளில் பிரதியிட்டுக் கிடைக்கும் அலைச் சார்பலன்களை (ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4) நோக்கின் அவை ஒத்த திசைப்பண்பு உடையனவாக இருப்பது தெளிவாகிறது. மேலும், இந்தக் அலைச் சார்பலன்களின் திசைகளுக்கு இடையேயான கோணம் $109°28'$ என்பது தெளிவாகிறது. இந்த கோணம் நான்முகியின் மையத்தை ஏதேனும் இரண்டு மூலைகளை இணைக்கும் இரண்டு கோடுகளுக்கு இடையேயான கோணமாகும்.

பல்வேறு எண்ணிக்கையுள்ள பல்வகை ஆர்பிட்டால்களைப் பல்வேறு வகையில் கலந்து பல்வேறு வகையான கலப்பின ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு s ஆர்பிட்டாலையும், ஒரு p ஆர்பிட்டாலையும் கலந்து இரண்டு sp ஆர்பிட்டால்களையும், ஒரு s, இரண்டு p ஆர்பிட்டால்களையும் கலந்து மூன்று sp^2 ஆர்பிட்டால்களையும், ஒரு s, மூன்று p ஆர்பிட்டால்களையும் கலந்து நான்கு sp^3 ஆர்பிட்டால்களையும் உருவாக்கலாம். இவைபற்றித் தனித்தனியே சற்று விரிவாகக் காணலாம்.

10–3. sp கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள்

ஒரு s, ஒரு p ஆர்பிட்டால்களைக் கலந்தால், இரண்டு sp கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, 2s ஆர்பிட்டாலையும் $2p_z$ ஆர்பிட்டாலையும் கருதுக. இவற்றின் அலைச்சார்பலன்கள் முறையே $\psi(s)$, $\psi(p_z)$ என்க. அலைக் கொள்கையின்படி sp கலப்பின அலைச்சார்பலன் s, p அலைச்

சார்பலன்களின் ஒருபடிச் சேர்மானத்தால் உருவாகின்றன. எனவே, உருவாகும் *sp* கலப்பின அலைச்சார்பலன்கள் கீழ்க்காண் பனவாகும்.

$$\psi_1 = a_1\psi(s) + b_1\psi(p_z) \qquad (10\text{–}1)$$

$$\psi_2 = a_2\psi(s) + b_2\psi(p_z) \qquad (10\text{–}2)$$

இவற்றில் a_1, a_2, b_1, b_2 என்பன குணகங்கள். இவற்றின் மதிப்புகள் $\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\frac{1}{\sqrt{2}}$, $\frac{1}{\sqrt{2}}$, $-\frac{1}{\sqrt{2}}$ என்று தீர்மானிக்கப்பட்டுள்ளன. எனவே, இம் மதிப்புகளை மேற்கண்ட சமன்பாடுகளில் (10–1, 10–2) பிரதியிட்டால் கிடைப்பன,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(s) + \psi(p_z)\right] \qquad (10\text{–}3)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi(s) - \psi(p_z)\right] \qquad (10\text{–}4)$$

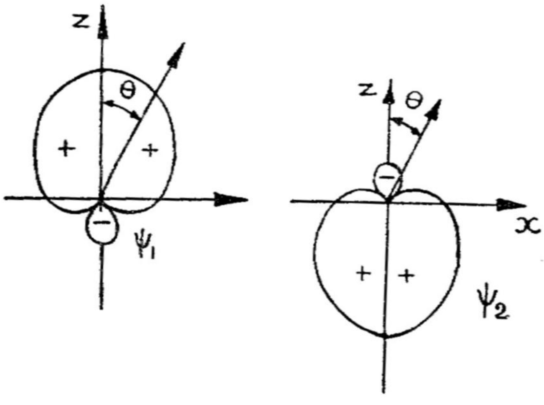
s, p_z ஆர்பிட்டால்களின் ஆரை அலைச் சார்பலன்கள் சிறிதே வேறுபடுகின்றன(அட்டவணை 5–3). எனவே, ஆரைப் பகுதிகளுக்கு (Radial parts) இடையேயான வேறுபாட்டினைத் தள்ளத்தக்கதாகக் கொள்ளலாம். ஆனால், *s*, p_z ஆர்பிட்டால்களின் கோண அலைச் சார்பலன்கள் (Angular wave functions) ஆர்பிட்டால்களின் வடிவைத் தீர்மானிக்கின்றன. எனவே, அவற்றை அட்டவணை **5–5**-லிருந்து எடுத்துச் சமன்பாடுகள் 10–2, 10–3 ஆகியவற்றில் பிரதியிட்டால் கிடைப்பன,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}(1 + \sqrt{3}\cos\theta) \qquad (10\text{–}5)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{8\pi}}(1 - \sqrt{3}\cos\theta) \qquad (10\text{–}6)$$

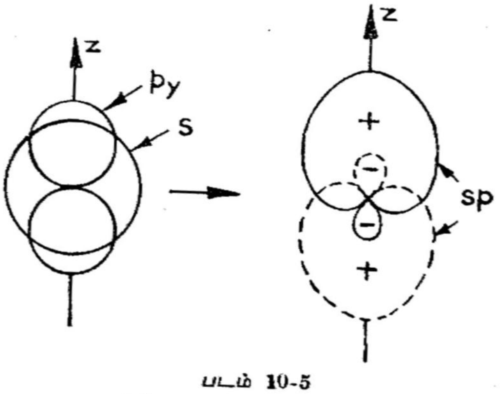
இந்த *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் (ψ_1, ψ_2) படம் 10–4-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. இந்த ஆர்பிட்டால்கள் ஒரே வடிவம் உடையன; ஒரே புள்ளியைத் தொடக்கமாகக் கொண்டுள்ளன. ஆனால், ஒன்றில் (ψ_1) எலெக்ட்ரானைக் காண்பதற்கான மீப் பெருந்தகவு உட்கருவின் ஒரு பக்கத்திலும் மற்றொன்றில் எதிர்ப் பக்கத்திலும் காணப்படுகிறது. ஒரு *s*, ஒரு *p* ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து இரண்டு *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாவதைப் படம் 10–5 குறிக்கிறது.

ψ_1 , ψ_2 என்பன சமமான இரண்டு *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்களைக் குறிக்கின்றன அல்லவா? இவை மிகுந்த திசைப் பண்புகள் உடையன. இவை *p* ஆர்பிட்டால்களைவிட மிகுந்த



படம் 10-4
sp கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் வடிவம்

திசைப் பண்புகள் உடையன. இவை *p* ஆர்பிட்டால்களைவிட மிகுந்த அளவிற்கு ஊடுருவிக் கலக்கும் திறனுடையன. ஒரு *sp* ஆர்பிட்டாலின் ஒரு மடல் (lobe) *p* ஆர்பிட்டாலின் மடலைவிட

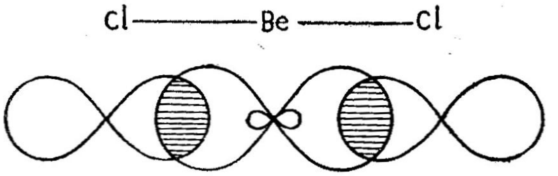


படம் 10-5
sp கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாதல்

நீளமானதாகவும், மற்றொன்று குட்டையாகவும் உள்ளது (படம் 10–4). எனவே *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் *s*,*p* ஆர்பிட்டால்களைவிட மிகுதியாக ஊடுருவிக் கலக்க இயலும் என்பது தெளிவாகிறது. இதனால் *s*, *p* ஆர்பிட்டால்களைவிட *sp* கலப்பின ஆர்பிட்

டால் வலிமை மிக்கது. *s* ஆர்பிட்டாலின் வலிவு ஒன்று எனக் கொண்டால், *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டாலின் வலிவு 1·932 ஆகும்.

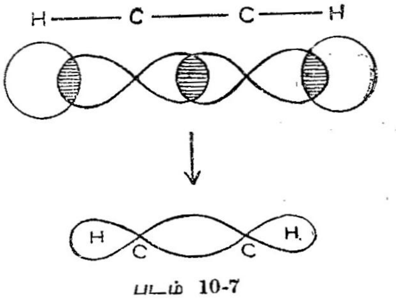
எடுத்துக்காட்டாக, பெரிலியம் டைகுளோரைடு மூலக்கூறு உருவாதலைக் கருதுக. இதில் உள்ள பெரிலியம் அணுவின் *s, p* ஆர்பிட்டால்கள் கலந்து *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாகின்றன. குளோரின் அணுக்களின் p_z ஆர்பிட்டால்கள் பெரிலியத்தின் *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்களுடன் ஊடுருவிக் கலக்கின்றன (படம் 10–6). இதனால் உருவாகும் Be – Cl பிணைப்புகள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாகவும், எதிர் எதிராகவும் உள்ளன. இதனால் $BeCl_2$ நீள்வடிவினதாக (linear) உள்ளது.



படம் 10-6

$BeCl_2$ மூலக்கூறு உருவாதல்

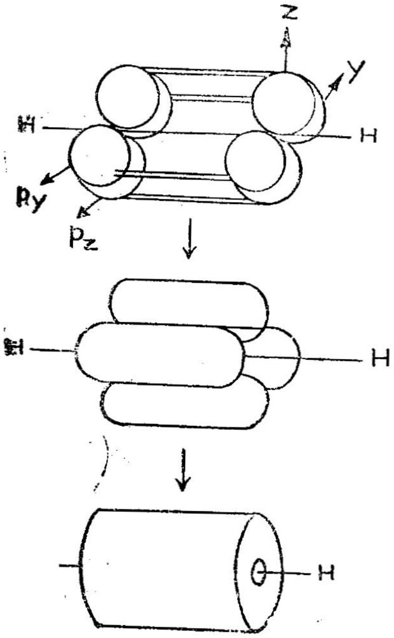
அசெட்டிலீன் மூலக்கூறில் நிலவும் பிணைப்புகளையும், *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாதலைப் பயன்படுத்தி விளக்கலாம். அசெட்டிலீன் மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் அணு ஒன்றைக் கருதுக. இதன் ஒரு *s* ஆர்பிட்டாலும், ஒரு *p* ஆர்பிட்டாலும் கலந்து இரண்டு *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்குகின்றன. ஆனால், மற்ற இரண்டு *p* ஆர்பிட்டால்களும் கலக்காமல் நிற்கின்றன. இதுபோல் மற்றொரு கார்பன் அணுவிலும் நிகழ்கிறது. அடுத்து ஒரு கார்பன் அணுவின் ஒரு *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால் மற்றொன்றின் *sp* கலப்பின ஆர்பிட்டால் ஒன்றுடன் ஊடுருவிக் கலக்கிறது. இதனால் கார்பன் – கார்பன் σ பிணைப்பு உருவாகிறது (படம் 10–7). ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் உள்ள எஞ்சிய ஒரு கலப்பின ஆர்பிட்டால் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவின் 1*s* ஆர்பிட்டாலுடன் ஊடுருவிக் கலந்து C – H σ



படம் 10-7

அசெட்டிலீன் மூலக்கூறில் σ பிணைப்புகள் உருவாதல்

பிணைப்பினை ஏற்படுத்துகிறது (படம் 10–7). ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் எஞ்சிய கலப்புறு இரண்டு p ஆர்பிட்டால்கள் பக்கவாட்டில் ஒன்றுடனொன்று ஊடுருவிக் கலக்கின்றன. இதனால் இரண்டு π பிணைப்புகள் உருவாகின்றன (படம் 10–8). இந்த இரண்டு π பிணைப்புகளும் C–C அச்சினை மையமாகக் கொண்டு, உருளை வடிவுடைய மின் சுமை மேகத்தை (charge cloud) உருவாக்குகின்றன (படம் 10–8).



படம் 10-8
அசெட்டிலீன் மூலக்கூறில் π பிணைப்புகள் உருவாதல்

10–4. sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள்

s, p ஆர்பிட்டால்களைக் கலப்பின் sp ஆர்பிட்டால்கள் உருவாவதைப் பகுதி 10–3-ல் கண்டோம். மாறாக, ஒரு s ஆர்பிட்டாலையும் இரண்டு p ஆர்பிட்டால்களையும் கலப்பின் புதிய வகையான கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் மூன்று உருவாகின்றன. இவை sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் எனப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக, போரான் (Boron) அணுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$. இதில் $2s^2$ எலெக்ட்ரானைத் தனித்தனியாக்கி, அவற்றில் ஒன்றை $2p$ ஆர்பிட்டாலுக்கு உயர்த்தின் உருவாகும் கிளர்வுற்ற நிலையில் (excited state) எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$. இந்த அமைப்புக் குறிக்கும் மூன்று இரட்டையாகாத (unpaired) எலெக்ட்ரான்களும் போரான் டிரைகுளோரைடு போன்ற சாதாரணப் போரான் சேர்மங்களில் நிலவும் மூன்று பிணைப்புகளை உருவாக்குகின்றன.

ஆய்வுகளின் முடிவாகப் போரான் குளோரைடில் உள்ள மூன்று பிணைப்புகளும் ஒத்துள்ளன என்பதும், ஒரு பிணைப்பிற்கும் மற்றொரு பிணைப்பிற்கும் இடையேயான பிணைப்புக் கோணம் 120°

என்பதும் தெளிவாகிறது. இதனால் போரான் அணுவிலுள்ள ஒரு s ஆர்பிட்டாலும் ($2s$), இரண்டு p ஆர்பிட்டால்களும் ($2p_x$, $2p_y$) கலந்து மூன்று கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் (sp^2) உருவாக வேண்டும் என்று கருதலாம்.

s, p_x, p_y ஆர்பிட்டால்களின் அலைச் சார்பலன்கள் முறையே, $\psi(s)$, $\psi(p_x)$, $\psi(p_y)$ என்றால் இவற்றின் சேர்மானத்தால் உருவாகும் மூன்று புதிய அலைச் சார்பலன்கள் பின்வருவனவாகும்.

$$\psi_1 = a_1\,\psi(s) + b_1\psi\,(p_x) + c_1\,\psi(p_y) \qquad (10-7)$$

$$\psi_2 = a_2\,\psi(s) + b_2\psi\,(p_x) + c_2\,\psi(p_y) \qquad (10-8)$$

$$\psi_3 = a_3\,\psi(s) + b_3\,\psi(p_x) + c_3\,\psi(p_y) \qquad (10-9)$$

இவற்றிலுள்ள a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3 என்பன குணகங்கள். இவற்றின் தீர்மானிக்கப்பட்ட மதிப்புகள் பின்வருவனவாகும்.

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$b_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$b_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$b_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$c_1 = 0$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

இந்த மதிப்புகளைச் சமன்பாடுகள் 10–7, 10–8, 10–9 ஆகியவற்றில் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\ \psi(s) + \sqrt{\frac{2}{3}}\ \psi(p_x) \qquad (10\text{-}10)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\ \psi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\ \psi(p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi(p_y) \qquad (10\text{-}11)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\ \psi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\ \psi(p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \psi(p_y) \qquad (10\text{-}12)$$

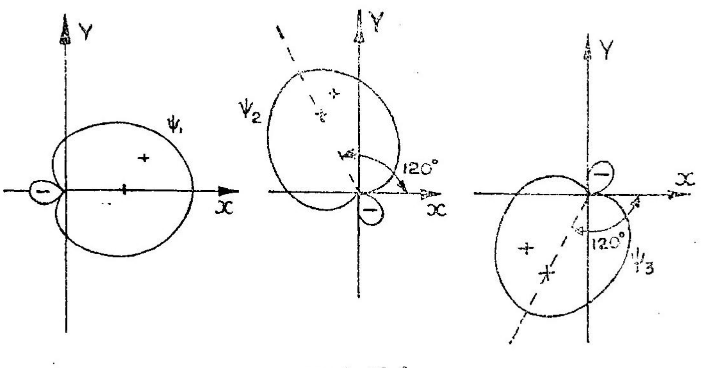
இவை மூன்று சமான sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் அலைச் சார்பலன்கள் ஆகும். இவற்றில் அட்டவணை 5-5-லிருந்து முறையே s, p_x, p_y ஆர்பிட்டால்களின் கோண அலைச் சார்பலன்களைப் பிரதியிட்டு sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களுக்கான சமன்பாடுகளைப் பெறலாம். இந்த sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களைப் படத்தில் $x\,y$ தளத்தில் குறிக்காலம். இப்போது $\theta = 90°$. எனவே, $x\,y$ தளத்தில் sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களுக்கான சமன்பாடுகள் பின்வருவன வாகும்.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left[\frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}\ \cos\phi\right] \qquad (10\text{-}13)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left[\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \cos\phi + \sqrt{\frac{3}{2}}\ \sin\phi\right] \qquad (10\text{-}14)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left[\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{2}}\ \cos\phi - \sqrt{\frac{3}{2}}\ \sin\phi\right] \qquad (10\text{-}15)$$

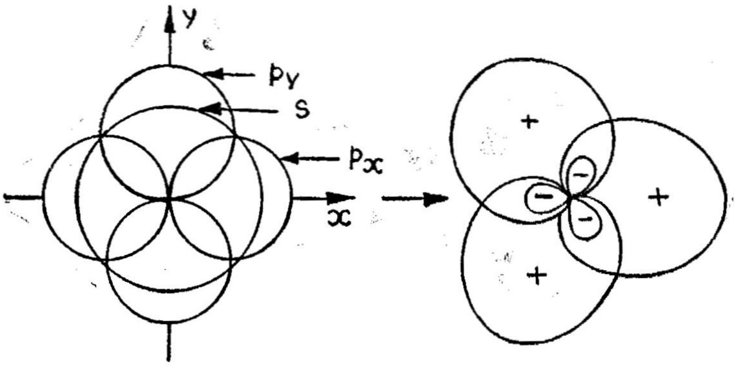
மூன்று sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களாகிய ψ_1, ψ_2, ψ_3 ஆகியன xy தளத்தில் படமாக ஆக்கப்பட்டுள்ளன [படம் 10-9]. ψ-ன்



படம் 10-9

sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் வடிவங்கள்

மீப்பெரும மதிப்பு x அச்சின் மீதும், ψ_2ன் மீப்பெரும மதிப்பு x அச்சிலிருந்து $120°$ கோணத்தில் ($\phi = 120°$) இருக்கும் கோட்டிலும் அமைகின்றன. இதுபோல் ψ_3-ன் மீப்பெரும மதிப்பும் x அச்சிலிருந்து $120°$ கோணத்தில் இருக்கும் கோட்டின்மீது அமைகிறது. மூன்று sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் ஒரு s, இரண்டு p ஆர்பிட்டால்கள் கலந்து உருவாவதைப் படம் 10–10 சித்திரிக்கிறது.



படம் 10-10

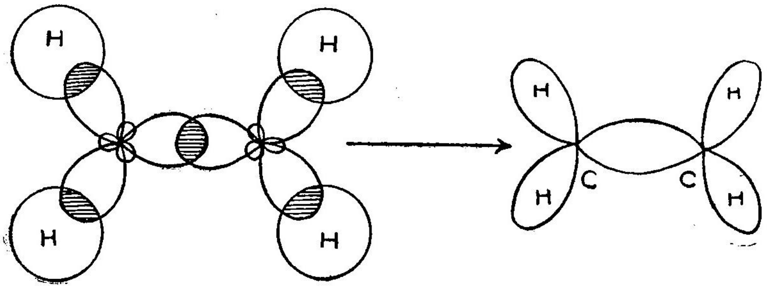
sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாதல்

sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் s, p ஆர்பிட்டால்களையும், sp கலப்பின ஆர்பிட்டால்களையும்விட அதிக வலிவு (strength) உடையன. s ஆர்பிட்டாலின் வலிவு 1 எனக் கொண்டால், ஒரு sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டாலின் வலிவு 1·991 ஆகும்.

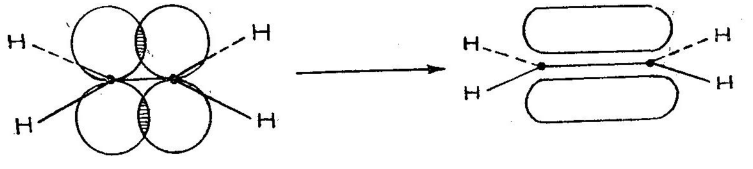
எடுத்துக்காட்டாக, எத்திலீன் மூலக்கூறினைக் கருதுக. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின் ஒரு s, இரண்டு p ஆர்பிட்டால்கள் கலந்து மூன்று மூன்று sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாகின்றன. இவை (sp^2 ஆர்பிட்டால்கள்) ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் $1s$ ஆர்பிட்டால்களுடனும், ஒரு கார்பனின் ஒரு sp^2 மற்றொரு கார்பனின் ஒரு sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களுடனும் ஊடுருவிக் கலக்கின்றன. இதனால் கார்பன் ஹைட்ரஜன், கார்பன் – கார்பன் σ பிணைப்புகள் உருவாகின்றன. இதனைப் படம் 10–11 சித்திரிக்கிறது.

ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் ஓரொரு p ஆர்பிட்டால் கலப்புறாமல் நிலவுகிறது. இவை ஒன்றுடன் ஒன்று பக்கவாட்டில் ஊடுருவிக் கலந்து கார்பன்–கார்பன் π-பிணைப்பு ஒன்றை உருவாக்கு

கின்றன (படம் 10-12). இதனால் கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு இரட்டைப் பிணைப்பாக உள்ளது.



படம் 10-11
எத்திலீன் மூலக்கூறில் σ பிணைப்புகள் உருவாதல்



படம் 10·12
எத்திலீன் மூலக்கூறில் π பிணைப்பு உருவாதல்

10–5. sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள்

s, p ஆர்பிட்டால்கள் கலந்து வேறு வகையான (sp^3) கலப்பின ஆர்பிட்டால்களும் உருவாகின்றன. இவ்வகைக் கலப்பு, எடுத்துக் காட்டாக மீத்தேன் மூலக்கூறில் ஏற்படுகிறது. இம் மூலக்கூறி லுள்ள கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$. ஆனல், கார்பன் தனது $2s^2$ எலெக்ட்ரான்களில் ஒன்றை ஒரு $2p$ ஆர்பிட்டாலுக்கு உயர்த்துகிறது. எனவே, இவ்வாறு கிளர்வுற்ற நிலையில் கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $1s^2$, $2s^1$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z$ ஆகும். இரட்டையாகாத எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட நான்கு ஆர்பிட்டால்களும் கலந்து நான்கு, ஒன்றுக்கொன்று சமமான ஒழுங்கான நான்முகியின் மூலைகளைநோக்கி அமைந்த sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்குகின்றன. இந்த நான்கு கலப்பின ஆர்பிட்டால்களின் அலைச் சார்பலன்கள் கீழ்க் காண்பன வாகும்.

$$\psi_1 = a_1\,\psi(s) + b_1\,\psi(p_x) + c_1\,\psi(p_y) + d_1\,\psi(p_z)$$
$$\psi_2 = a_2\,\psi(s) + b_2\,\psi(p_x) + c_2\,\psi(p_y) + d_2\,\psi(p_z)$$
$$\psi_3 = a_3\,\psi(s) + b_3\,\psi(p_x) + c_3\,\psi(p_y) + d_3\,\psi(p_z)$$
$$\psi_4 = a_4\,\psi(s) + b_4\,\psi(p_x) + c_4\,\psi(p_y) + d_4\,\psi(p_z) \quad (10\text{–}16)$$

இவற்றில் உள்ள a, b, c, d முதலியன குணகங்கள் ஆகும். இவற்றின் தீர்மானிக்கப்பட்ட மதிப்புகள் கீழ்க்காண்பனவாகும்.

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \tfrac{1}{2}$$
$$b_1 = 0$$
$$b_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}$$
$$b_3 = b_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$
$$c_1 = c_2 = 0$$
$$c_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$
$$d_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}$$
$$d_2 = d_3 = d_4 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$$

இம் மதிப்புகளை 10–16 சமன்பாடுகளில் பிரதியிட்டால் கிடைப்பன,

$$\psi_1 = \tfrac{1}{2}\psi(s) + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi(p_z) \qquad (10\text{–}17)$$

$$\psi_2 = \tfrac{1}{2}\psi(s) + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi(p_x) - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi(p_z) \qquad (10\text{–}18)$$

$$\psi_3 = \tfrac{1}{2}\psi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi(p_x) + \tfrac{1}{2}\psi(p_y) - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi(p_z) \qquad (10\text{–}19)$$

$$\psi_4 = \tfrac{1}{2}\psi(s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi(p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi(p_y) - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi(p_z) \qquad (10\text{–}20)$$

சமன்பாடு 10–17-ல் $\psi(s)$, $\psi(z)$ ஆகியவற்றிற்கான சமன்பாடுகளை அட்டவணை 5–5-ல் இருந்து எடுத்துப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\psi_1 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} + \frac{3}{4\sqrt{\pi}}\cos\theta$$

நம்முடைய கற்பிதப்படி ψ_1-ன் அச்சு y அச்சில் அமைகிறது. இதனால் $\theta = 0$. எனவே,

$$\psi_1 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}}$$

எனவே ψ_1, y திசையில் அமைகிறது.

சமன்பாடு 10–18-ல் $\psi(s)$, $\psi(p_x)$, $\psi(p_z)$ ஆகியவற்றிற்கான சமன்பாடுகளை அட்டவணை 5-5-லிருந்து எடுத்துப் பிரதியிட்டால் கிடைப்பது,

$$\psi_2 = \left(\frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin\theta\cos\phi - \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta$$

ψ_2-ன் அச்சு $x\,y$ தளத்தில் அமைவதாகக் கொள்கிறோம். எனவே, திசைவில் கோணம் $\phi = 0$. இதனால் மேற்கண்ட சமன்பாடு பின்வருவதாகிறது.

$$\psi_2 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin\theta - \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \cos\theta \qquad (10\text{–}21)$$

எந்த θ மதிப்பில் ψ_2-ன் மதிப்பு மீப்பெரும அளவினதாக உள்ளதோ θ-ன் அந்த மதிப்பைக் காண சமன்பாடு 10–21ஐ θ-வைப் பொறுத்து வகையீடிட்டு, சுன்னத்திற்குச் சமமாக்க வேண்டும். இதனால் கிடைப்பது,

$$\frac{d\psi^2}{d\theta} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cos\theta + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \sin\theta = 0 \qquad (10\text{–}22)$$

இச் சமன்பாட்டின் தீர்வு

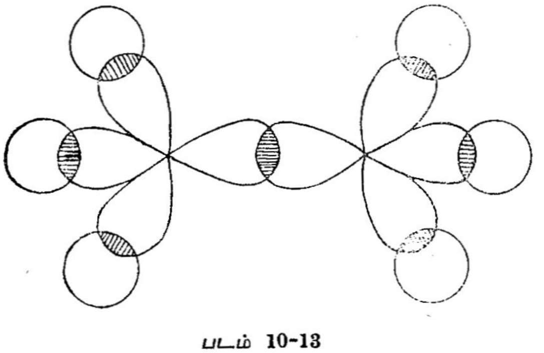
$$\theta = 109°28'$$

இக்கோணம் ஒழுங்கான நான்முகியின் நாம் கண்ட கோண மாகும். இதுபோல் ψ_3, ψ_4 போன்ற கலப்பின ஆர்பிட்டால் களின் திசைப் பண்புகளையும் காணலாம். இங்கும் ஏதேனும் இரண்டு sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையேயான கோணம் $109°28'$ என்ற முடிவு கிடைக்கிறது.

sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால் ஒவ்வொன்றும் s ஆர்பிட்டாலையும் p ஆர்பிட்டாலையும்விட வலிவு மிக்கது. s ஆர்பிட்டாலின் வலிவு 1 எனக்கொண்டால், sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டாலின் வலிவு 2 ஆகும். எனவே s, p ஆகிய ஆர்பிட்டால்கள் வெவ்வேறு எண்ணிக்கையில் கலந்து உருவாகும் sp, sp^2, sp^3 என்ற மூன்றுவகைக் கலப்பின ஆர் பிட்டால்களில் sp^3 ஆர்பிட்டால்களே வலிவு மிக்கன.

மீத்தேன் மூலக்கூறில் உள்ள நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக் களின் நான்கு s ஆர்பிட்டால்களும் கார்பன் அணுவின் நான்கு sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களுடன் ஊடுருவிக் கலக்கின்றன. இதனால் நான்கு C—H σ பிணைப்புகள் உருவாகின்றன. sp^3 கலப்பின ஆர் பிட்டால் ஒவ்வொன்றும் பிணைப்பின் திசையில் மிகுதியாக ஊடுருவிக் கலப்பதால் உருவாகும் பிணைப்புகள் வலிவு மிக்கனவாக உள்ளன.

ஈத்தேன் (Ethane) மூலக்கூறில் நிலவும் பிணைப்புகளையும் இவ்வாறே விளக்கலாம். ஈத்தேன் மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்கு கின்றன. ஒரு கார்பன் அணுவின் ஒரு sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால் மற்றொரு கார்பன் அணுவின் sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டாலுடன் ஊடுருவிக் கலப்பதால் கார்பன்-கார்பன் பிணைப்பு உருவாகிறது. ஒரு கார்பனின் மற்ற மூன்று sp^3 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களும் மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் $1s$ ஆர்பிட்டால்களுடனும் மற்றொரு கார்பன் அணுவின் மற்ற மூன்று sp^3 கலப்பின ஆர்பிட் டால்களும் வேறு 3 ஹைட்ரஜனின் $1s$ ஆர்பிட்டால்களுடன் ஊடுருவிக் கலப்பதால் ஈத்தேன் மூலக்கூறிலுள்ள கார்பன் ஹைட் ரஜன் பிணைப்புகள் உருவாகின்றன.



படம் 10-13

ஈத்தேன் மூலக்கூறின் பிணைப்புகள் உருவாதல்

10–6. மற்றக் கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள்

இணையும் அணுக்களில் d ஆர்பிட்டால்கள் இருப்பின் வேறு இனக் கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள் உருவாகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, பின்வரும் கலப்பின ஆர்பிட்டால்களையும் அவற்றின் அமைப்புகளையும் குறிப்பிடலாம்.

கலப்பினம்	அமைப்பு
dsp^3	ஒரு தளசதுரம் (Square planar)
sp^3d	முக்கோண இரட்டைப் பிரமிடு (Trigonal bi-pyramidal)
d^2sp^3	எண்முகி (Octahedral)
d^3s	நான்முகி (Tetrahedral)

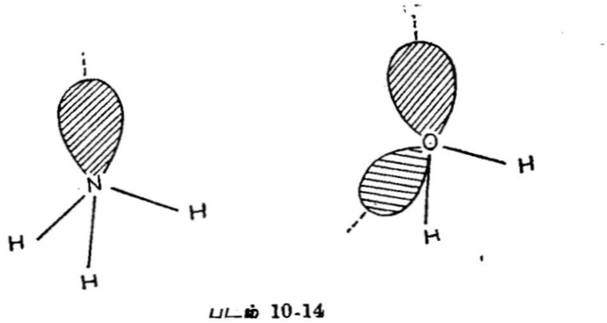
10–7. சிட்விக்-பௌவல் கொள்கை

மூலக்கூறுகள், அயனிகள் ஆகியவற்றின் வடிவங்கள் பற்றிய கொள்கை ஒன்றை 1940ஆம் ஆண்டு சிட்விக் (Sidgwick), பௌவல் (Powell) என்ற இருவர் வெளியிட்டனர். அக் கொள்கைப்படி ஒரு மூலக்கூறு அல்லது அயனியின் வடிவம் அதில் உள்ள மைய அணுவிலிருக்கும் தனித்த எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் (Lone pairs of electrons), பிணைப்புற்ற எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் (Bonding pair of electrons) ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது. இந்த எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் அவற்றிற்கு இடையே இயன்றவரை குறைவான முரணுதலே ஏற்படும் வகையில் அமைகின்றன. இதனால் பல்சகப்பிணைப்பு அணுவைக் கொண்ட மூலக்கூறின் வடிவம் அந்த அணுவிலுள்ள இணைதிறக் கூட்டின் (valence shell) அளவிற்குத் தொடர்புடையதாக உள்ளது. இதன்படி இரண்டு எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் நீள்வடிவில் அமைகின்றன. மூன்று இரட்டைகள் முக்கோண தளத்திலும், நான்கு இரட்டைகள் நான்முகி வடிவிலும், ஐந்து இரட்டைகள் முக்கோண இரட்டைப் பிரமிடு வடிவிலும், ஆறு இரட்டைகள் எண்முகி வடிவிலும் அமைகின்றன.

ஒரு மைய அணுவின் அனைத்து எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளும் ஒத்த அணுக்களுடன் ஏற்படுத்தப்பட்டுள்ள பிணைப்புகளில் பங்கு பெற்றிருந்தால் உருவாகும் மூலக்கூறு ஒழுங்கான வடிவம் உடையதாக இருக்கும். மாறாக, பிணைப்புற்றுள்ள அணுக்களில் சில வேறு வகையினதாக இருப்பின், மூலக்கூறின் வடிவம் ஒழுங்கானதாக இராது. மைய அணுவில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட தனித்த எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் இருப்பின் அவற்றிற்கு இடையேயான முரணல் பின்வரும் வரிசையில் இருப்பதாகக் கொண்டு மூலக்கூறு அல்லது அயனியின் வடிவை விளக்கலாம்.

தனித்த இரட்டை-தனித்த இரட்டை > தனித்த இரட்டை-பிணைப்புற்ற இரட்டை > பிணைப்புற்ற இரட்டை-பிணைப்புற்ற இரட்டை

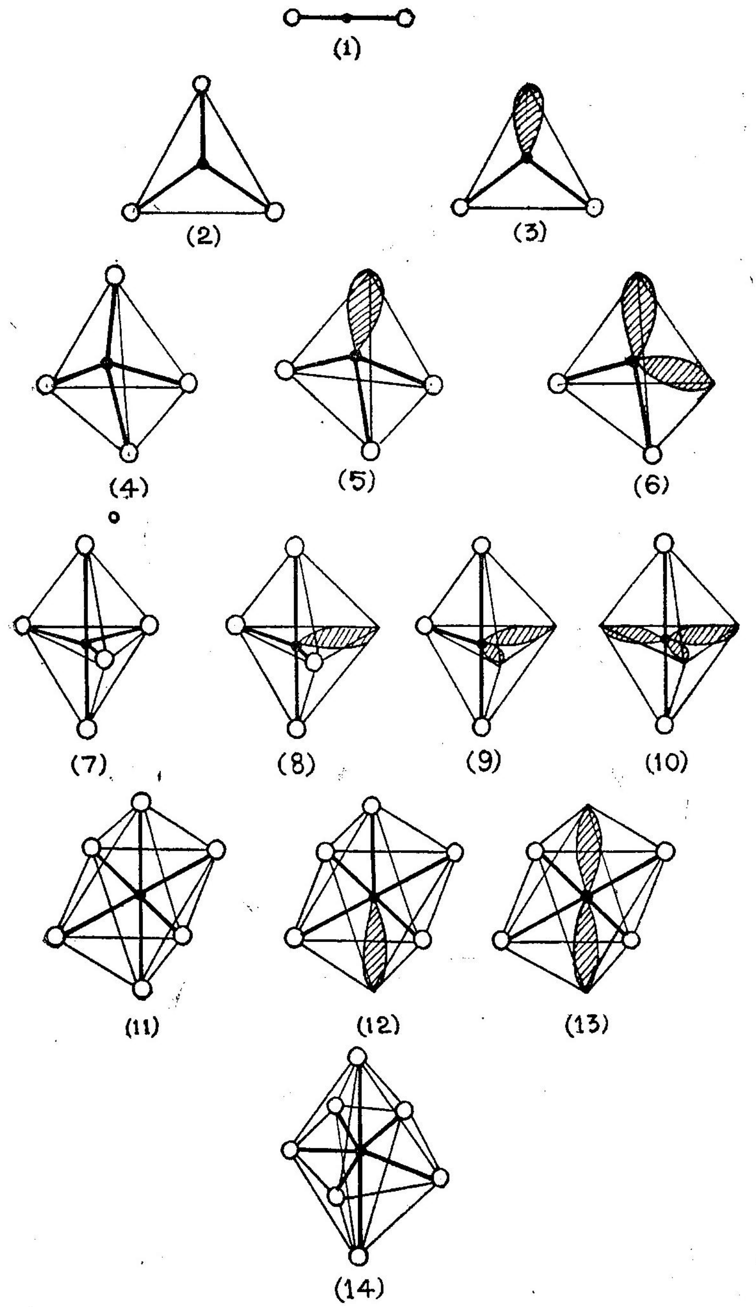
இந்த வரிசை, மூலக்கூறுகளில் காணப்படும் பிணைப்புக்கோணங்களை (bond angles) விளக்கப் பெரிதும் பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக CH_4, NH_3, H_2O மூலக்கூறுகளைக் கருதுக. இவற்றில் முன்னதில் (CH_4) நான்கு பிணைப்புகளும் மையக் கார்பனுக்கும் நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கும் இடையில் நிலவுகின்றன. இதில் பிணைப்புக் கோணம் $109°28'$. ஆனால், அமோனியா மூலக்கூறிலுள்ள 4 பிணையுற்ற இரட்டைகளில் ஒன்றுக்குப் பதில் ஒரு தனித்த இரட்டை உள்ளது. இது மற்ற மூன்று பிணைப்புற்ற இரட்டைகளுடன் முரணுகிறது. இதனால் பிணைப்புக்கோணம் $106°45'$ ஆகக் குறைகிறது. நீர் மூலக்கூறில் இரண்டு பிணைப்புற்ற எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளும் இரண்டு தனித்த எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளும் உள்ளன. இதனால் இவற்றிற்கு இடையே நிலவும் முரணுதல் அம்மோனியாவில் இருப்பதைவிட அதிகமாக உள்ளது. எனவே, இணைப்புக் கோணம் $104°30'$ ஆகக் குறைகிறது (படம் 10–14).



படம் 10-14
அமோனியா, நீர் மூலக்கூறுகளில் தனித்த இரட்டை ஆர்பிட்டால்கள்

இடைநிலைத் தனிமங்களல்லாத பிற தனிமங்களின் சில மூலக்கூறுகள், அயனிகள் ஆகியவற்றின் வடிவங்களும் அவற்றிலுள்ள தனித்த எலெக்ட்ரான் இரட்டைகளின் எண்ணிக்கைகளும் அட்டவணை 10–1-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன. மேலும், அவை படம் 10–15-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளன.

ஒரு மூலக்கூறு அல்லது அயனியிலுள்ள இரட்டை, மும்மைப் பிணைப்புகள் ஒரே இடத்தில் அமைகின்றன எனக்கொண்டு இத்தகைய பிணைப்புகளைக் கொண்ட மூலக்கூறுகள், அயனிகள் ஆகியவற்றின் வடிவங்களை விளக்கலாம். பல்வேறு மூலக்கூறுகள், அயனிகள் ஆகியவற்றிலுள்ள எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் தனித்த இரட்டைகளும் அவற்றின் வடிவங்களும் அட்டவணை 10–2-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் **10-15**
சில மூலக்கூறுகளின் வடிவங்கள்

அட்டவணை 10-1

சில மூலக்கூறுகள் அயனிகள் ஆகியவற்றின் வடிவங்கள்

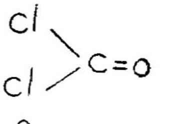
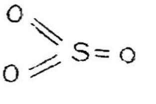
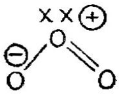
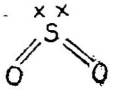
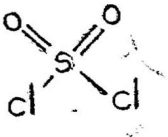
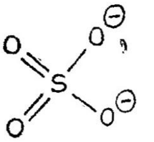
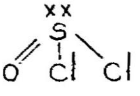
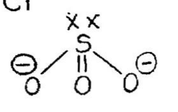
மூலக்கூறு அல்லது அயனி	எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள்	தனித்த இரட்டைகள்	வடிவம்	படத்தின் எண்
$HgCl_2$	2	0	நீள்வடிவம்	(1)
BCl_3	3	0	ஒருதள முக்கோணம்	(2)
$SnCl_2$ (வாயு)	3	1	V-வடிவம்	(3)
CH_4	4	0	நான்முகி	(4)
NH_3	4	1	முக்கோணப் பிரமிடு	(5)
H_2O	4	2	V-வடிவம்	(6)
PCl_5 (வாயு)	5	0	முக்கோண இரு பிரமிடு	(7)
$TeCl_4$	5	1	ஒழுங்கற்ற நான்முகி	(8)
ClF_3	5	2	T-வடிவம்	(9)
ICl_2^-	5	3	நீள்வடிவம்	(10)
SF_6	6	0	எண்முகி	(11)
IF_5	6	1	சதுரப்பட்டகம்	(12)
ICl_4^-	6	2	ஒருதளச் சதுரம்	(13)
IF_7	7	0	ஐம்முக இரு பிரமிடு	(14)

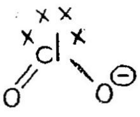
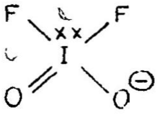
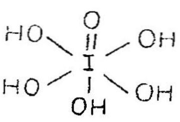
10-8. உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால்கள்

ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களைப் பிணைக்கும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் ஹைட்ரஜன் அணுக்களின் அணு ஆர்பிட்டால்கள் இரண்டு இணைந்து உருவாகிறது. இதன் வடிவம் இம் மூலக்கூறிலுள்ள இரண்டு பிணைப்பு எலெக்ட்ரான்களை இரண்டு அணுக்களில் ஏதேனும் ஒன்றிற்கு அருகில் அல்லது இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட பகுதியில் காணும் தகவு மிகுதி என்பதைக் காட்டுகிறது. இவ்வாறு இரண்டு அணுக்களை மட்டும் இணைத்து நிலவும் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் உள்ளடங்கிய ஆர்பிட்டால்கள் (localised orbitals) எனப்படும். நாம் இதுவரை கண்ட மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் அனைத்தும் உள்ளடங்கிய ஆர்பிட்டால்கள் ஆகும்.

அட்டவணை 10–2

பல் பிணைப்புடைய மூலக்கூறுகள், அயனிகள் ஆகியவற்றின் வடிவங்கள்

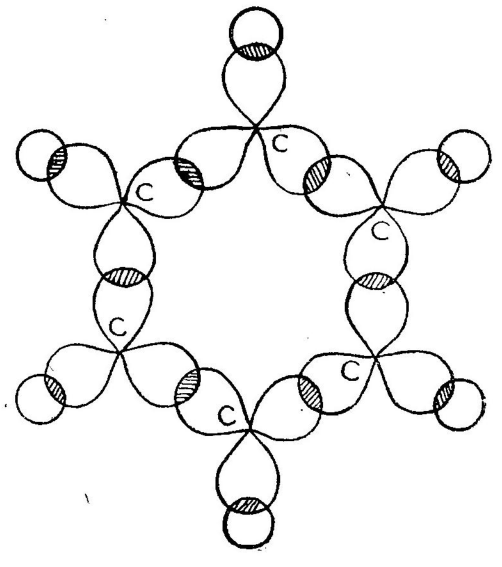
மொத்தப் பிணைப்புகளும் தனித்த இரட்டைகளும்	அமைப்பு	பிணைப்புகள்	தனித்த இரட்டைகள்	வடிவம்	எடுத்துக்காட்டுகள்
2	நீள்வடிவம்	2	0	நீள்வடிவம்	$O=C=O$, $H-C\equiv N$
3	முக்கோணம்	3	0	ஒருதள முக்கோணம்	 
	ஒருதளம்	2	1	V-வடிவம்	 
4	நான்முகி	4	0	நான்முகி	 
		3	1	முக்கோணப் பிரமிடு	 

மொத்தப் பிணைப்புகளும் தனித்த இரட்டைகளும்	அமைப்பு	பிணைப்புகள்	தனித்த இரட்டைகள்	வடிவம்	எடுத்துக்காட்டுகள்
		2	2	V-வடிவம்	
5	முக்கோணப் பிரமிடு	5	0	முக்கோணப் பிரமிடு	—
		4	1	ஒழுங்கற்ற நான்முகி	
6	எண்முகி	6	0	எண்முகி	

சில மூலக்கூறுகளில் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் மூன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அணுக்களை இணைத்து நிலவுகின்றன. இத்தகைய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால்கள் (delocalised orbitals) எனப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, பென்சீன் மூலக்கூறைக் கருதுக. இது ஒரு ஒருதள மூலக்கூறு (planar molecule). இதில் உள்ள ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணு, இரண்டு கார்பன் அணு ஆகியவற்றுடன் σ பிணைப்பால் பிணைந்துள்ளது. இதனை விளக்க sp^2 கலப்பினமாக்கல் கைக்கொள்ளப்படுகிறது.

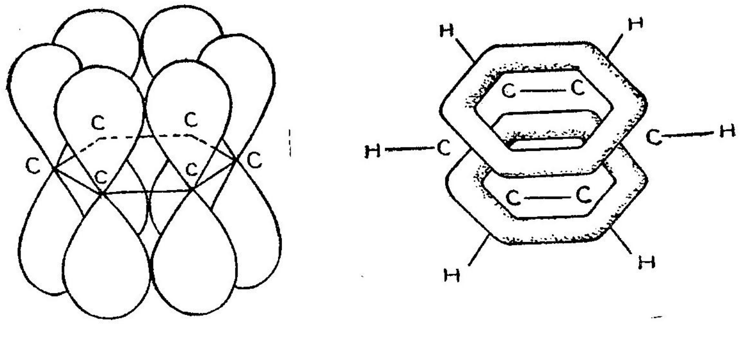
ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலும் உள்ள s, p_x, p_y ஆர்பிட்டால்கள் கலந்து மூன்று sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்குகின்றன. p_z ஆர்பிட்டால் அப்படியே தங்குகிறது. ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவிலுமுள்ள sp^2 ஆர்பிட்டால்கள் படம் 10-16-ல்

காண்பது போன்று ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுடனும் பிற இரண்டு கார்பன் அணுக்களுடன் σ பிணைப்புகளை உருவாக்குகின்றன.



படம் 10-16
பென்சீனில் sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள்

கலப்பினமாக்கலில் பங்குறாத p_z ஆர்பிட்டால்கள் xy தளத்திற்குச் செங்குத்தாக அமைகின்றன. இவை படம் 10–17-ல்



படம் 10-17
பென்சீனில் உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால் உருவாதல்

காணுமாறு ஒன்றுடன் ஒன்று பக்கவாட்டில் ஊடுருவிக் கலக்கின்றன. இதனால் உருவாகும் பெரிய மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்

ஆறு கார்பன் அணுக்களையும் தழுவி நிலவுகிறது. எனவே, இது உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால் ஆகும்.

பென்சீன் மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்கள் தனித்த நிலையில் இருக்கும்போது அவற்றின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் பின்வருவனவாகும்.

$$C : 1s^2\ 2s^2\ 2p^2$$

$$H : 1s^1$$

எனவே, இந்த அணுக்களின் ஈற்றுச் சுற்றிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களைக் கருதின் அவை மொத்தம் $4 \times 6 + 1 \times 6 = 30$ ஆகும். இவற்றில் 24 எலெக்ட்ரான்கள் sp^2 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களால் உருவாக்கப்படும் 12 σ ஆர்பிட்டால்களில் இடங்கொள்கின்றன. எஞ்சிய ஆறு எலெக்ட்ரான்களும் உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்கின்றன. இவை எந்த ஒரு கார்பன் அணுவிற்கும் சொந்தமாக இருப்பதில்லை.

11. அயனிப் பிணைப்பு

11–1. அறிமுகம்

பிணைப்புகளின் வகைகள் என்ற அத்தியாயத்தில் (அத்தியாயம் 7) சோடியம் குளோரைடை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு அதில் சோடியம் அணு சோடியம் அயனியாகவும், குளோரின் அணு குளோரைடு அயனியாகவும் உள்ளன என்றும், இந்த அயனிகளுக்கு இடையே ஒருவித மின்னிலைக் கவர்ச்சி நிலவுகிறது என்றும், இதனால் இந்த அயனிகள் கட்டுண்டிருக்கின்றன என்றும், இவ்வகைப் பிணைப்பு அயனிப் பிணைப்பு என்றும் கண்டோம். இந்த அத்தியாயத்தில் அயனிப் பிணைப்புப்பற்றிச் சற்று விரிவாகக் காண்போம்

கோசல் (Kossel) என்பவர் முதன்முதல் அயனிப் பிணைப்புப் பற்றிய ஒரு கொள்கையை உருவாக்கினர். இந்தக் கொள்கையின் படி தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஒவ்வொரு மந்த வாயுவிற்கும் (Inert gas) சற்று முன்னும் சற்றுப் பின்னும் அமைந்துள்ள தனிமங்களின் அணுக்கள், மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை எய்தும் வகையில் எலெக்ட்ரான்களை முறையே ஏற்று அல்லது இழந்து தங்களது எலெக்ட்ரான் அமைப்பின் நிலைத்தன்மையை மிகுத்துக்கொள்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் குளோரைடு உருவாவதில் சோடியம் அணு ஓர் எலெக்ட்ரானை இழந்து நேர்மின்னேற்ற அயனியாகிறது. குளோரின் அணு அந்த எலெக்ட்ரானை ஏற்றுக் குளோரைடு அயனியாகிறது. இந்த அயனிகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் முறையே நியான், ஆர்கான் ஆகிய மந்த வாயுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை ஒத்துள்ளன. இதனைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்:

$$Na\ (2,\ 8,\ 1) \longrightarrow Na^{+}\ (2,\ 8) + e^{-}$$

$$Cl\ (2,\ 8,\ 7) + e^{-} \longrightarrow Cl^{-}\ (2,\ 8,\ 8)$$

11-2. நிலைத்த அயனி அமைபபுகள்

சோடியம் குளோரைடில் உள்ள சோடியம் அயனியும், குளோரைடு அயனியும் முறையே நியான், ஆர்கான் ஆகியவற்றின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன என்று கண்டோம் அல்லவா? இதுபோல் அனைத்து அயனிச் சேர்மங்களிலும் நிலவும் அயனிகள் ஒவ்வொன்றும் ஏதேனும் ஒரு மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டிருக்கும் என்று பொதுவாகக் கூற முடியாது.

அயனிகளில் எதிர் மின்னேற்ற அயனிகள் (anions) பொதுவாக ஒன்று அல்லது இரண்டு அலகு மின்னேற்றம் உடையன. இவற்றைப் பொறுத்தவரை ஒரே நிலைத்த அமைப்பு (stable arrangement) மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு (Configuration of inert gas) ஆகும். ஆனால், மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புத் தவிர, பிற அமைப்புடைய நேர் மின்னேற்ற அயனிகளும் நிலைத்தன்மை உடையனவாக உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, பல *B* உட்குழுத் தனிமங்களால் எலெக்ட்ரானை இழந்து மந்தவாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை எய்த முடிவதில்லை. இருந்தும் அவை நிலைத்த அயனிகளை உருவாக்குகின்றன. சான்றாக, துத்தநாக அணு இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை இழந்து நிலைத்த தன்மையுள்ள 2, 8, 18 எலெக்ட்ரான் அமைப்புடைய, இரு நேர்மின்னேற்றமுடைய அயனியாக மாறுகிறது.

தாமிரம், வெள்ளி, தங்கம் போன்ற தனிமங்கள் பின்காணுமாறு வேறுபடும் இணைதிறன் (Variable valency) உடையன :

Cu	2, 8, 18, 1
Cu^{+}	2, 8, 18
Cu^{+2}	2, 8, 17
Ag	2, 8, 18, 18, 1
Ag^{+}	2, 8, 18, 18
Ag^{+2}	2, 8, 18, 17
Au	2, 8, 18, 32, 18, 1
Au^{+}	2, 8, 18, 32, 18
Au^{+3}	2, 8, 18, 32, 16

இவற்றில் Ag^{+} அயனி Ag^{+2} அயனியைவிட அதிக நிலைத்தன்மை உடையது. ஆனால், Cu^{+2} அயனி Cu^{+1} அயனியைவிட அதிக நிலைத்தன்மை உடையது. இதுபோல் Au^{+3} அயனி Au^{+}

அயனியைவிட மிகுந்த நிலைத்தன்மை உடையது. இதனால் ஈற்றுச் சுற்றில் பதினெட்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருப்பதால் நிலைத்தன்மை அயனிக்கு ஏற்படுகிறது என்று கூறமுடியாது.

சில உட்குழுத் தனிமங்கள் ஈற்றுச் சுற்றில் பதினெட்டு எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கும் அமைப்புள்ள அயனிகளாக மாறுவ தோடன்றி, ஈற்றுச் சுற்றில் $18+2$ எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கும் அமைப்புடைய அயனிகளாகவும் மாறுகின்றன. இந்த அயனிகள் உருவாகும்போது இரண்டு இணைதிற எலெக்ட்ரான்களை (valence electrons) இழக்காமல் வைத்துக்கொள்கின்றன. இந்த எலெக்ட் ரான்கள் மந்த இரட்டை (inert pair) எனப்படுகின்றன. இந்த இரட்டை அயனியின் ஈற்றுச் சுற்றிற்கு மேல் சுற்றில் உள்ள இரண்டு *s* எலெக்ட்ரான்கள் ஆகும். சுழற்சி பின்னப்பட்டு இரட்டையாக்கப்பட்டுள்ள இவற்றைப் பிரிப்பதற்குத் தேவையான ஆற்றல் அயனி உருவாகும்போது கிட்டாமையால் இந்த இரட்டை அயனியிலேயே தங்குகிறது.

பொதுவாக, மந்த இரட்டை விளைவு (inert pair effect) கனம் மிகுந்த *B* உட்குழுத் தனிமங்களில் காணப்படுகிறது. எடுத்துக் காட்டாக, கீழுள்ள அட்டவணையில் உள்ள I*B* முதல் V*B* வரை யுள்ள தனிமங்களில் புள்ளிக்கோட்டிற்குக் கீழுள்ள தனிமங்களில் மந்த இரட்டை விளைவு காணப்படுகிறது.

II *B*	III *B*	IV *B*	V*B*
Be	B	C	N
(Mg)	Al	Si	P
Zn	Ga	Ge	As
Cd	In	Sn	Sb
Hg	Tl	Pb	Bi

இடைநிலைத் தனிமங்கள் (transitional elements) வேறுபடும் இணைதிறன் உடையன. இவை ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட அயனிகளை உருவாக்குகின்றன. இந்த அயனிகள் ஒன்றிலிருந்து ஒன்று ஆற்ற லால் சிறிதளவே வேறுபாடு உடையன. எடுத்துக்காட்டாக இரும்பு, கோபால்ட், நிக்கல் ஆகிய இடைநிலைத் தனிமங்களைக்

கருதுக. இவற்றின் நிலைத்த அயனிகளும் அவற்றின் அமைப்புகளும் கீழ்க்காண்பனவாகும் :

Fe	2, 8, 14, 2
Fe^{+2}	2, 8, 14
Fe^{+3}	2, 8, 13
Co	2, 8, 15, 2
Co^{+2}	2, 8, 15
Co^{+3}	2, 8, 14
Ni	2, 8, 16, 2
Ni^{+2}	2, 8, 16
Ni^{+3}	2, 8, 15

இவற்றில் Ni^{+3} உருவாதல் என்பது ஐயத்திற்குரியது. இந்த வரிசையில் இரு மின்னேற்ற அயனியின் நிலைத்தன்மை கீழ்க்காணும் வரிசையில் அதிகரிக்கிறது.

$$Fe^{+2} < Co^{+2} < Ni^{+2}$$

உட்கருவின் மின்னேற்றம் இந்த வரிசையில் மிகுகிறது. எனவே, உட்கருவால் ஈற்றுச் சுற்றிலுள்ள *d* எலெக்ட்ரான்கள் மீது ஏற்படும் கவர்ச்சியும் இதே வரிசையில் மிகுகிறது. எனவே, அந்த *d* எலெக்ட்ரான்கள் கெட்டியாகப் பிணைந்துள்ளன.

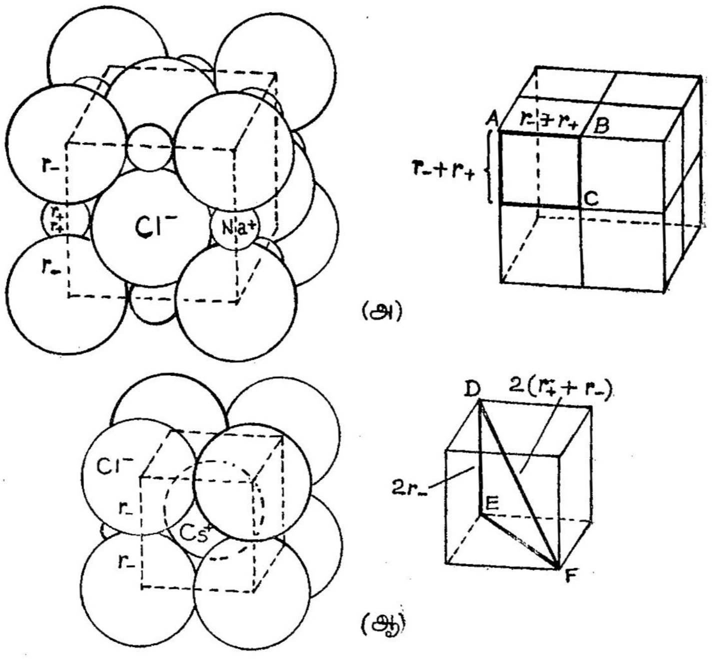
11-3. அயனிப் படிகங்கள்

எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள், நேர்மின்னேற்ற அயனிகள் ஆகியன ஒழுங்காக அமைந்ததால் உண்டான படிகப்பின்னல்களின் தொகுப்பால் உருவான அயனிப் படிகங்கள் (ionic crystals) ஆகும். இவற்றில் உள்ள எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் (anions) பொதுவாக நேர்மின்னேற்ற அயனிகளைவிடப் (cations) பெரியன. இவற்றில் ஒவ்வொர் அயனியையும் சூழ்ந்து கூடிய அளவு மீப்பெரும எண்ணிக்கையுள்ள, முரண்பட்ட மின்னேற்றம் கொண்ட அயனிகள் அமையும் வகையில் அயனிகள் இயன்றவரை நெருங்கி அமைகின்றன. இவற்றிலுள்ள நேர்மின்னேற்ற அயனிகளின் மொத்த மின்சுமையும் எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளின் மொத்த மின்சுமையும் ஒன்றுக்கொன்று அளவால் சமம்.

ஓர் அயனிப் படிகத்திலுள்ள ஏதேனும் ஓர் அயனியைச் சூழ்ந்து அமைந்துள்ள அதற்கு முரண்பட்ட மின்னேற்றமுள்ள, அதிலிருந்து

சமதூரத்தில் இருக்கும் அயனிகளின் எண்ணிக்கை அந்த அயனியின் படிக அணைவு எண் (Crystal coordination number) எனப்படுகிறது.

ஒவ்வோர் அயனியையும் சூழ்ந்து அமையும் அயனிகளின் எண்ணிக்கையை நேர்மின்னேற்ற அயனிகள், எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் ஆகியவற்றின் ஒப்புப் பருமன்கள் (sizes) பாதிக்கின்றன. மேலும், இவை படிகப் பின்னலின் அமைப்பையும் தீர்மானிக்கின்றன. நேர்மின்னேற்ற அயனியின் ஆரம், எதிர் மின்னேற்ற அயனியின் ஆரம் ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையேயான விகிதம் ஆரைவிகிதம் (radius ratio) எனப்படுகிறது. ஒவ்வொருவகைப் படிகமும் ஒவ்வோர் ஆரைவிகிதம் உடையது. எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் குளோரைடு, சீஸியம் குளோரைடு (caesium chloride) ஆகியவற்றின் அமைப்புகளைக் கருதலாம். இவற்றின் வடிவங்கள் படம் 11-1-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 11-1

(அ) சோடியம் குளோரைடு, (ஆ) சீஸியம் குளோரைடு படிகங்களின் அமைப்புகள்

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தில்

$$\text{ஆரைவிகிதம்} = \frac{AB}{AC}$$

$$= \frac{r_+ + r_-}{2r_-}$$

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

$$\text{ஆகையால்} \quad \frac{r_+}{r_-} + 1 = \frac{2}{\sqrt{2}}$$

$$= \sqrt{2}$$

$$= 1{\cdot}41$$

$$\text{எனவே,} \quad \frac{r_+}{r_-} = 1{\cdot}41 - 1 = 0{\cdot}41$$

சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் வடிவிற்கு உரிய ஆரை விகிதம் இதுவாகும். எனவே, எப் படிகத்தில் இவ் விகிதம் காணப்படினும் அப்படிகம் சோடியம் குளோரைடு படிகத்தின் வடிவுடையது எனலாம்.

சோடியம் குளோரைடு படிகத்திலுள்ள ஒவ்வொரு சோடியம் அயனியைச் சூழ்ந்தும் ஆறு குளோரைடு அயனிகள் அமைந்துள்ளன. இதனால் சோடியத்தின் படிக அணைவு எண் 6. இதுபோல் ஒவ்வொரு குளோரைடு அயனியையும் சூழ்ந்து ஆறு சோடியம் அயனிகள் அமைந்துள்ளன. எனவே, குளோரைடு அயனியின் படிக அணைவு எண் 6. மேலும் NaCl என்ற வாய்பாடும் சோடியம் அயனிகளுக்கும் குளோரைடு அயனிகளுக்கும் இடையேயான விகிதம் 1:1 என்பதைக் காட்டுகிறது.

சீஸியம் குளோரைடு படிகத்தில்

$$\text{ஆரைவிகிதம்} = \frac{DF}{DE}$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{1}$$

$$= \frac{2(r_+ + r_-)}{2r_-}$$

$$= \frac{r_+}{r_-} + 1$$

ஆகையால் $\frac{r_+}{r_-} = 1 \cdot 73 - 1$

$= 0 \cdot 73$

இது சீஸியம் குளோரைடு படிக வடிவிற்கு உரிய ஆரைவிகிதம் ஆகும். இந்த அமைப்பில் ஒவ்வொரு சீஸியம் அயனியையும் சூழ்ந்து எட்டுக் குளோரைடு அயனிகளும், ஒவ்வொரு குளோரைடு அயனியையும் சூழ்ந்து எட்டுச் சீஸியம் அயனிகளும் அமைந்துள்ளன. மேலும் CsCl என்ற வாய்பாடும் சீஸியம் அயனிகளும் குளோரைடு அயனிகளும் 1:1 என்ற விகிதத்தில் உள்ளதைக் குறிக்கிறது.

சோடியம் குளோரைடு, சோடியம் அயோடைடு, பொட்டாசியம் குளோரைடு, மக்னீஷியம் ஆக்சைடு, கால்சியம் ஆக்சைடு ஆகியன சோடியம் குளோரைடின் படிக வடிவுடைய பொருள்கள் ஆகும். சீஸியம் புரோமைடு, சீஸியம் அயோடைடு ஆகிய இரண்டும் சீஸியம் குளோரைடின் படிக வடிவுடையன.

ஆரைவிகிதம் 0·41ஐவிடக் குறைவாக இருப்பின் படிக அணைவு எண் 4ஐவிடக் குறைவாக இருக்கிறது. இதன் விளைவாக நான்முகிகளின் தொகுப்பு (packing) உருவாகிறது. இது துத்தநாகக் கந்தகை அமைப்பு (zinc blende structure) எனப்படுகிறது. தாமிரம் (I) குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு, வெள்ளி அயோடைடு, துத்தநாகச் சல்ஃபைடு ஆகியன இத்தகைய படிக அமைப்புடையன. வேறு சில படிக அமைப்புகளும், அவற்றின் அணைவு எண்களும், ஆரைவிகிதங்களும் அட்டவணை 11–1-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 11–1

படிக அமைப்புகளின் ஆரைவிகிதங்கள்

அணைவு எண்	வடிவம்	ஆரைவிகிதம்
8	கனசதுரம்	0·732
6	எண்முகி	0·414
4	ஒருதள சதுரம்	0·414
4	நான்முகி	0·225
3	ஒருதள முக்கோணம்	0·155

ஓர் அயனிச் சேர்மத்தின் ஆரைவிகிதத்தின் மதிப்பு 0.732ஐ விட அதிகமாயின் அது கனசதுர வடிவுடையதாக இருக்கும். 0·732ஐவிடக் குறைவாக இருப்பின் அது கனசதுரமாக இராது. மாறாக, அதன் ஆரைவிகிதம் 0·414ஐவிட அதிகமாக இருப்பின், அது எண்முக வடிவுடையதாக இருக்கும். இவ்வாறு ஆரை விகிதம் ஓர் அயனிச் சேர்மத்தின் வடிவத்தைத் தீர்மானிக்கத் துணைசெய்கிறது.

எனினும் இதனையே முழுமையாகக் கருத்தில்கொண்டு வடிவத்தைத் தீர்மானித்தல் தவறு. ஏனெனின், அட்டவணை 11–1-ல் குறிக்கப்பட்டுள்ள ஆரைவிகிதங்கள் அனைத்தும் மீவரை மதிப்புகள் (maximum limiting values) ஆகும். இம் மதிப்புகளுக்கு நெருக்கமான ஆரைவிகிதங்களைப் பொறுத்தவரை ஒத்த மின்னேற்றமுடைய அயனிகளுக்கு இடையேயான முரணுதல் போன்ற பிறவும் செயல்படுகின்றன. எனவே, அக் காரணிகளையும் கருத்தில் கொண்டே படிக அமைப்பைத் தீர்மானிக்க வேண்டும்.

அட்டவணை 11–2

அயனி அமைப்புகள்

அமைப்பின் வகை	எடுத்துக்காட்டுகள்	ஆரை விகிதம்	நேர் மின்னேற்ற அயனியின் அணைவு எண்	எதிர் மின்னேற்ற அயனியின் அணைவு எண்
சீஸியம் குளோரைடு	CsCl, CsBr, CsI	> 0.732	8 (கன சதுரம்)	8 (கன சதுரம்)
பாறை உப்பு	NaCl, NaBr, NaI	< 0·732	6 (எண்முகி)	6 (எண்முகி)
	MgO, CaO, MnO	> 0·414		
ஃப்ளூரைட்	CaF_2 SnF_2 ThO_2	> 0·732	8 (கன சதுரம்)	4 (நான்முகி)
ரூட்டைல்	TiO_2, SnO_2, PbO_2	> 0·414	6 (எண்முகி)	3 (முக்கோணம்)

நேர்மின்னேற்ற அயனியின் அணைவு எண், எதிர்மின்னேற்ற அயனியின் அணைவு எண் ஆகியன ஒன்றுக்கொன்று சமமாக இருப்பதைச் சோடியம் குளோரைடு, சீஸியம் குளோரைடு ஆகியவற்றில் கண்டோம். அனைத்து அயனிச் சேர்மங்களிலும் இவ்வாறு இருக்கவேண்டும் என்ற நியதி இல்லை. AB என்ற பொது வாய்பாட்டால் குறிக்கப்படும் அயனிச் சேர்மங்களில் மட்டுமே நேர்மின்னேற்ற அயனிகளும் எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளும் சம எண்ணிக்கையில் உள்ளன. ஆனால், AB_2 என்ற பொதுச் சமன்பாட்டால் குறிக்கப்படும் அயனிச் சேர்மங்களில் நேர்மின்னேற்ற அயனிகளைவிட (H^{++}) இரு மடங்கு எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் (B^{+}) உள்ளன. எனவே, நேர்மின்னேற்ற அயனியின் அணைவு எண் எதிர்மின்னேற்ற அயனியின் அணைவு எண்ணைவிட இரு மடங்கு ஆகும். சில முக்கியமான கனிமச் சேர்மங்களின் அமைப்புக் கூறுகள் அட்டவணை 11–2-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

11–4. அணு, அயனி ஆகியவற்றின் குறுக்களவுகள்

ஓர் அணு அல்லது அயனியின் குறுக்களவு அதன் வெளிவட்டத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள்மீது உட்கருவின் நேர்மின் சுமையால் ஏற்படும் கவர்ச்சி விசையால் தீர்மானிக்கப்படுகிறது. எனவே, தனிம வரிசை அட்டவணையிலுள்ள ஏதேனும் ஒரு குழுவில் மேலிருந்து கீழாகச் சென்றால் புதுப்புது ஆற்றல் மட்டங்கள் தோன்றுவதால், அணுக்களின் குறுக்களவு அதிகரிக்கவேண்டும். இது உண்மையாகவும் காணப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டுகள் :

Li	1·23 Å
Na	1·57 Å
K	2·03 Å

தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஏதேனும் ஒரு தொகுதியில் இடமிருந்து வலமாகச் சென்றால் உட்கருவின் மின்னேற்றம் மிகுவதால், புதிய ஆற்றல் மட்டங்கள் தோன்றாததால் அணுக்களின் குறுக்களவு குறையவேண்டும். இது உண்மையாகவும் காணப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டுகள் :

Li	1·23 Å
Be	0·89 Å
B	0·80 Å
C	0·77 Å

N	0·75 Å
O	0·74 Å
F	0·72 Å

லித்தியம் அணுவின் வெளிவட்டத்திலுள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானை உள்வட்டத்திலுள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள் உட்கருவின் கவர்ச்சியினின்றும் மறைக்கின்றன. இதனால் செயல்படு உட்கரு மின்னேற்றம் $3-2=1$. பெரிலியம் அணுவின் வெளிவட்டத்திலுள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்களையும் உள்வட்டத்திலுள்ள இரண்டு எலெக்ட்ரான்கள்தாம் உட்கருவின் கவர்ச்சியினின்றும் திரையிடுகின்றன. ஆனால், இதில் செயல்படு உட்கரு மின்னேற்றம் $4-2=2$. எனவே, வெளிவட்டத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான்மீது உட்கருவால் ஏற்படும் கவர்ச்சி லித்தியத்திலிருப்பதைவிடப் பெரிலியத்தில் மிகுதி. எனவே, பெரிலியத்தின் குறுக்களவு குறைவாக உள்ளது. இதே அடிப்படையில் ஒரு தொடரிலுள்ள அணுக்களின் குறுக்களவுகள் குறைதலை விளக்கலாம்.

அட்டவணை 11-3

அயனியிடைத் தூரங்கள்

அயனிச் சேர்மம்	அயனியிடைத் தூரம் Å
KF	2·66
NaF	2·31
KCl	3·14
NaCl	2·81
KBr	3·21
NaBr	2·98
KI	3·53
NaI	3·23

மேலும், ஒரு நடுநிலை அணு நேர்மின்னேற்ற அயனியாக மாறும்போது நிகர (net) செயல்படு உட்கரு மின்சுமையின் அளவு

அதிகரிப்பதால் அயனியின் குறுக்களவு குறையவேண்டும். மறுதலையாக ஒரு நடுநிலை அணு எதிர்மின்னேற்ற அயனியாக மாறும் போது குறுக்களவு அதிகரிக்கவேண்டும். ஒரு படிகத்திலுள்ள நேர்மின்னேற்ற, எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளுக்கு இடையேயான தூரத்தை X-கதிர் விளிம்பு விளைவு முறையினைப் பயன்படுத்தி அளக்கலாம். இவ்வாறு அளக்கப்பட்ட சில அயனியிடைத் தூரங்கள் (inter ionic distances) அட்டவணை 11–3-ல் தொகுக்கப் பட்டுள்ளன.

11–5. அயனியாகும் ஆற்றல்

ஓர் அணு எந்த அளவிற்கு அயனியாகும் என்பது எலெக்ட்ரானை இழப்பதற்கான அல்லது எலெக்ட்ரானை ஏற்பதற்கான அதன் திறனைப் பொறுத்தது. இந்தத் திறன்கள் முறையே அயனியாக்கும் ஆற்றல் (ionisation potential), எலெக்ட்ரான் நாட்டம் (electron affinity) எனப்படுகின்றன. இவற்றில் அயனியாக்கும் ஆற்றல்பற்றி இந்தப் பகுதியிலும், எலெக்ட்ரான் நாட்டம் பற்றிப் பகுதி 11–4-லும் காண்போம்.

ஹைட்ரஜன் அணுப் பற்றிய போர் கொள்கையில் ஓர் எலெக்ட்ரானை அதன் ஒழுக்கிலிருந்து முற்றிலும் நீக்கி ஈறிலாத் தூரத்திற்கு (infinite distance) அனுப்ப ஒரு குறிப்பிட்ட அளவுள்ள ஆற்றல் தேவை என்று கண்டோம். இந்த ஆற்றல் ஹைட்ரஜன் அணுவின் அயனியாகும் ஆற்றல் ஆகும். இதுபோல் ஓர் அணுவின் ஈற்றுச் சுற்றிலுள்ள ஓர் எலெக்ட்ரானை நீக்கத் தேவையான ஆற்றலின் அளவு அந்த அணுவின் அயனியாக்கும் ஆற்றல் ஆகும்.

ஓர் அணுவிலிருந்து முதலில் ஓர் எலெக்ட்ரானை நீக்கத் தேவையான ஆற்றல் முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல் (First ionisation potential) எனப்படும். இதுபோல் அடுத்து ஓர் எலெக்ட்ரானை நீக்கத் தேவையான ஆற்றல் இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் (Second ionisation potential) எனப்படும். மூன்றாவது எலெக்ட்ரானை நீக்கத் தேவையான ஆற்றல் மூன்றாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் எனப்படும். இவற்றின் அளவு பல்வேறு காரணிகளைப் பொறுத்தது.

(i) உட்கருவிலிருந்து எலெக்ட்ரான் உள்ள தூரம்

(ii) செயல்படு உட்கரு மின்னேற்றம் (Effective nuclear charge)

(iii) நீக்கப்படும் எலெக்ட்ரானின் வகை, அதாவது நீக்கப்படும் எலெக்ட்ரான் *s*, *p*, *d*, *f* ஆகியவற்றில் எவ்வகையைச் சேர்ந்தது என்பது.

பொதுவாக, உட்கருவிற்கும் எலெக்ட்ரானிற்கும் இடையே யான தூரம் மிகமிக எலெக்ட்ரான் குறைந்த வலிவுடன் கட்டுண் டிருக்கும். இதனால் அணுவிலிருந்து இந்த எலெக்ட்ரானை எளிதில் நீக்கலாம். அதாவது, ஓர் அணுவின் உட்கருவிலிருந்து எலெக்ட் ரானின் தூரம் மிகமிக அந்த அணுவின் அயனியாக்கும் ஆற்றல் குறையும். இயல்புநிலையில் வேறுபட்ட தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு ஒத்திருப்பதில்லை. எனவே, இரண்டு அணுக்களில் உட்கரு விற்கும் எலெக்ட்ரானிற்கும் இடையேயான தூரம் வேறுபடுதலால் அயனியாக்கும் ஆற்றல் வேறுபடுதலை முழுமையாக ஒப்பிட்டுக் காட்ட இயல்வதில்லை. இருப்பினும், உட்கரு—எலெக்ட்ரான் தூரத்தைப் பொறுத்து அயனியாக்கும் ஆற்றல் அமைவதைப் பின்வரும் I*A* உட்குழுத் தனிமங்களின் முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல்களை ஒப்பிட்டு அறியலாம்.

தனிமம்	முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல்
Li	*124·3* கிலோ கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$
Na	*118·4* ,,
K	*100·0* ,,
Rl	*96·3* ,,
Cs	*89·3* ,,

இந்தத் தனிமங்களைப் பொறுத்தவரை ஒவ்வொன்றின் செயல் படு உட்கரு மின்னேற்றம் ஏறத்தாழ ஒரே அளவினதாகும். இவை ஒவ்வொன்றிலிருந்தும் நீக்கப்படுவது ஒற்றையாக உள்ள *s*-எலெக்ட் ரான் ஆகும். இந்த அணுக்கள் அணு ஆரத்தின் (atomic radius) அளவில் மட்டுமே வேறுபட்டுள்ளன. எனவே, இவற்றின் அயனி யாக்கும் ஆற்றலில் ஏற்படும் வேறுபாடு உட்கரு—எலெக்ட்ரான் இடைத்தூரத்தில் ஏற்படும் வேறுபாட்டால் விளைவதாகும். அதாவது உட்கரு—எலெக்ட்ரான் இடைத்தூரம் மிகமிக அயனி யாகும் ஆற்றலின் அளவு குறைகிறது.

ஓர் அணு அதன் எலெக்ட்ரானை இழந்து அயனியாவதற்கான ஆற்றல் அந்த அணுவின் செயல்படு உட்கரு மின்னேற்றத்தையும் (Effective nuclear charge) பொறுத்தது. பொதுவாக, அயனி யாக்கும் ஆற்றலைத் தீர்மானிக்கும் மற்றக் காரணிகள் சமம் என்று கொண்டால், அணுவில் காணப்படும் மறைப்பு விளைவு (shielding effect) மிகமிக அணுவின் அயனியாக்கும் ஆற்றல் குறைகிறது. இதனை ஏதேனும் ஒரு குறிப்பிட்ட அணுவின் அடுத்தடுத்த அயனி யாக்கும் ஆற்றல்களை ஒப்பிட்டு அறியலாம். ஓர் அணுவிலிருந்து

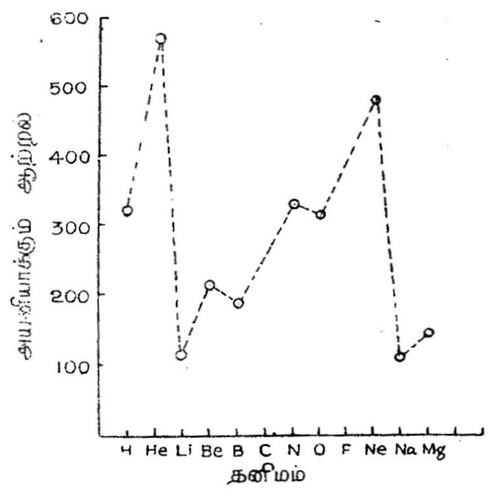
முதல் எலெக்ட்ரானை நீக்குவதால் அணுவின் உட்கருவில் எந்த விளைவும் ஏற்படுவதில்லை. ஆனால், அடுத்த எலெக்ட்ரானைப் பொறுத்தவரை மறைப்பு விளைவின் அளவு குறைகிறது. இதன் விளைவாக இரண்டாவது எலெக்ட்ரானை நீக்குதல் முதல் எலெக்ட்ரானை நீக்குதலைவிடக் கடினமானதாகும். இதுபோல் மூன்றாவது எலெக்ட்ரானை நீக்குதல் முதல், இரண்டாம் எலெக்ட்ரானை நீக்குதலைவிடக் கடினமானதாகும். எடுத்துக்காட்டாக, கார்பன் அணுவின் அடுத்தடுத்த அயனியாக்கும் ஆற்றல்கள் பின்வருவன ஆகும். முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 259 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$. இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 562·2 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$. மூன்றாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 1104 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$.

ஓர் அணுவில் ஏதேனும் ஒரு குவான்டம் மட்டத்தில் உள்ள *s* எலெக்ட்ரான்கள் அதே மட்டத்திலுள்ள *p*, *d*, *f* எலெக்ட்ரான்களை விட உட்கருவிற்கு அதிக நெருக்கத்தில் செல்கின்றன. இதனால் *s* எலெக்ட்ரான்கள் மற்றவற்றைவிடக் கெட்டியாகப் பிணைந்துள்ளன. மாறாக *f* எலெக்ட்ரான்கள் மிகக் குறைந்த வலிவுடன் பிணைந்துள்ளன. இதன் விளைவாக ஆக்சிஜன் போன்ற ஓர் அணுவின் அடுத்தடுத்த அயனியாக்கும் ஆற்றலைக் கருதின் முதல் நான்கு எலெக்ட்ரான்களை நீக்கத் தேவையான ஆற்றல்கள், அதாவது முதல் நான்கு அயனியாக்கும் ஆற்றல்கள் சீராக அதிகரிக்கின்றன. முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 318·8 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$. இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 810·6 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$. மூன்றாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 1266·8 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$. நான்காம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 1784·6 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$. ஆனால், ஐந்தாவது எலெக்ட்ரான் *s* எலெக்ட்ரான். எனவே, ஐந்தாவது அயனியாக்கும் ஆற்றல் நான்காவதைவிட மிகுதியாக உள்ளது.

நான்காம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 1784·6 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$. ஐந்தாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல் = 2626 கி. „ „

கரைகார உலோகங்கள் (alkali metals) மிகக் குறைந்த அயனியாக்கும் ஆற்றல் உடையன. ஆனால், தனிம வரிசை அட்டவணையின் ஏதேனும் ஒரு தொடரில் இடமிருந்து வலமாகச் சென்றால் கரைகார உலோகத்திலிருந்து மந்தவாயு வரை அயனியாக்கும் ஆற்றல் சீராக அதிகரிக்கிறது. ஆனால், இந்த அதிகரிப்புத் தொடர்ச்சியானது அன்று. பெரிலியம் (Beryllium), நைட்ரஜன் ஆகிய இரண்டும் அந்தத் தொடரிலுள்ள மற்றத் தனிமங்களின்

அயனியாக்கும் ஆற்றல்களுடன் ஒப்பிட்டு எதிர்பார்க்கும் அளவை விட அதிக அயனியாக்கும் ஆற்றல் உடையன. இதனைப் படம் 11-2 தெளிவாக்குகிறது. இந்த அதிக அளவுகளுக்குக் காரணம் நிறைவுற்ற *s* (filled *s*), பாதி நிறைவுற்ற (half filled) *s* ஆர்பிட்டால்களின் மிகுந்த நிலைத்தன்மை ஆகும்.



படம் 11-2
முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல்கள்

இடைநிலைத் தனிம வரிசையில் (transition series) அல்லது அக இடைநிலைத் தனிம வரிசையில் (inner transition] series) முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல் மதிப்புகள் வேறுபடுதல் அவ்வளவு அதிகமாக இல்லை. இதற்குக் காரணம் இவற்றில் உள்ளுள்ள ஆற்றல் மட்டங்களில் இடப்படும் எலெக்ட்ரான்கள் மறைப்பு விளைவை அதிகப்படுத்துவது ஆகும். மறைப்பு விளைவில் ஏற்படும் இந்த அதிகரிப்பு உட்கருவின் மின்னேற்றம் மிகுவதால் ஈற்றுச் சுற்றிலுள்ள எலெக்ட்ரான்மீது ஏற்படக்கூடிய கவர்ச்சி மிகுவதைத் தடுக்கிறது ; அயனியாக்கும் ஆற்றல் மிகுவதைக் குறைக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, முதல் இடைநிலைத் தனிம வரிசையிலுள்ள தனிமங்களின் முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல்களைக் கருதின் இது தெளிவாகும்.

தனிமம்	அயனியாக்கும் ஆற்றல் (கிலோ கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$)
Se	*151.3*
Ti	*157.5*
V	*155.4*
G	*156.0*
Mn	*171.0*
Fe	*182.2*
Co	*181.3*
Ni	*176.0*
Cu	*178.1*
Zn	*216.6*

11-4. எலெக்ட்ரான் நாட்டம்

ஒரு வாயு அணுவிலிருந்து (gaseous atom) ஓர் எதிர்மின்னேற்ற அயனி உருவாகும்போது ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம் அந்த அணுவின் எலெக்ட்ரான் நாட்டம் (electron affinity) எனப்படும். அதாவது வாயுநிலையிலுள்ள ஒரு நடுநிலை அணுவுடன் ஓர் எலெக்ட்ரானைச் சேர்த்து அதனை எதிர் மின்னேற்றமுடைய அயனியாக மாற்றுகையில் ஏற்கப்படும் அல்லது வெளியிடப்படும் ஆற்றலின் அளவு அந்த அணுவின் எலெக்ட்ரான் நாட்டம் ஆகும்.

ஹாலோஜென் அணுக்களைப் (halogen atoms) பொறுத்தவரை எதிர்மின்னேற்ற அயனி X^- உருவாகும்போது ஆற்றல் வெளியிடப்படுகிறது. ஆனால், V, VI குழுக்களிலுள்ள தனிமங்களைப் பொறுத்தவரை எலெக்ட்ரான்கள் சேர்ந்து எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் உருவாகும்போது ஆற்றல் ஏற்கப்படுகிறது (அட்டவணை *11-4*.)

சில தனிமங்களைப் பொறுத்தவரை ஓர் எலெக்ட்ரான் சேர்ந்து அயனியாகும் செயல்முறையில் ஆற்றல் வெளியாவதும், இரண்டாவது எலெக்ட்ரான் சேர்ந்து இரு எதிர்மின்னேற்ற அயனியாகையில் ஆற்றல் ஏற்கப்படுவதும் உண்டு. எடுத்துக்காட்டாக, ஆக்ஸிஜன் அணு O^- அயனியாகையில் *34* கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$ ஆற்றல் வெளியாகிறது. ஆனால், இரண்டாவது எலெக்ட்ரான் சேர்ந்து O^{2-} அயனியாகையில் *187* கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$ ஆற்றல் ஏற்கப்படுகிறது. இதனால் ஏற்படும்

மொத்த நிகர எலெக்ட்ரான் நாட்டம் ஏறத்தாழ 153 கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$ ஆகும்.

அட்டவணை 11–4

சில தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் கவராற்றல்கள்

தனிமம்	எலெக்ட்ரான் நாட்டம் (கி. கலோரி கிராம் அணு$^{-1}$)
ஃபுளூரின்	− 80·2
குளோரின்	− 85·1
புரோமின்	− 79·5
அயோடின்	− 72·6
ஆக்ஸிஜன்	+ 152·9*
கந்தகம்	+ 94·5*
செலினியம்	+ 101·0*

* இரண்டு எலெக்ட்ரான்களைச் சேர்ப்பதற்கானது.

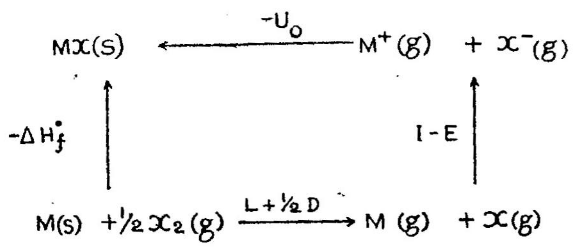
எலெக்ட்ரான் நாட்டத்தின் மதிப்புப் பல்வேறு காரணிகளை, குறிப்பாக அணுவின் குறுக்களவு (atomic size), செயல்படு உட்கரு மின்னேற்றம் (effective nuclear charge) ஆகியவற்றைப் பொறுத்தது. பொதுவாக, அணுவின் ஆரம் (atomic radius) அதிகரிக்க அதிகரிக்க எலெக்ட்ரான் நாட்டம் குறைகிறது. மேலும், உள்ளுள்ள எலெக்ட்ரான்களால் ஏற்படும் மறைப்புக் குறையக் குறைய எலெக்ட்ரான் நாட்டம் அதிகரிக்கிறது. எனவே, குறைவான அணு ஆரமும், மிகுந்த உட்கரு மின்னேற்றமும் உடைய அணு எளிதில் எதிர்மின்னேற்ற அயனியாகும்; அயனிப் பிணைப்பு உருவாகச் சாதகமாக இருக்கும்.

அணுவுடன் சேரும் எலெக்ட்ரான் எந்த ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்கிறது என்பதைப் பொறுத்தும் எலெக்ட்ரான் நாட்டத்தின் அளவு அமைகிறது. மற்றக் காரணிகள் மாறாதிருக்கையில் *s* ஆர்பிட்டாலில் இடங்கொள்ளப்போகும் ஓர் எலெக்ட்ரான்மீது ஏற்படும் நாட்டம் மிகுதியாகும். ஆனால், இந் நாட்டம் ***p***, ***d***, ***f*** ஆர்பிட்டால்கள் என்ற வரிசையில் குறைகிறது.

11–5. பார்ன்-ஹேபர் சுற்று

எலெக்ட்ரான் நாட்டத்தை நேரடியாக அளத்தல் மிகவும் கடினம். ஆனால், இருதனிமச் சேர்மங்களின் (binary compounds) வெப்பஇயக்க அளவுகளையும், பார்ன்-ஹேபர் சுற்றினையும் (Born-Haber cycle) பயன்படுத்தி மறைமுக முறைகளிலும் கணக்கிடலாம்.

MX என்ற சேர்மத்திற்கான இந்தச் சுற்று, படம் 11–3-ல் சித்திரிக்கப்பட்டுள்ளது. இதில் M என்பது சோடியம் போன்ற ஓர் ஒற்றை இணைதிற உலோக (monovalent metal) அணு, X என்பது ஒரு ஹாலோஜென் அணு ஆகும்.



படம் 11-3
பார்ன் - ஹேபர் சுற்று

ஒரு மோல் அளவுள்ள MX என்ற சேர்மம் இயல்புநிலையிலும் 25°C வெப்பநிலையிலும் உள்ள அதன் தனிமங்களிலிருந்து உருவாகும்போது வெளியாகும் அல்லது ஏற்கப்படும் வெப்பத்தின் அளவு அச் சேர்மத்தின் (MX) உருவாகும் வெப்பம் (heat of formation) எனப்படும். இது $\triangle H^{\circ}_f$ என்று குறிக்கப்படும். பார்ன்-ஹேபர் சுற்று ஒரு சேர்மத்தின் உருவாதல் வெப்பத்தையும், அந்தச் சேர்மம் உருவாகும் வினையின் பல்படிகளில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றங்களையும் தொடர்புபடுத்துகிறது.

திண்ம நிலையிலுள்ள M என்ற உலோகம் வாயுநிலையிலுள்ள X_2 என்ற தனிமத்துடன் வினைபுரிந்து MX என்ற சேர்மத்தை உருவாக்கும் வினையைக் கீழ்க்காணும் படிகளில் நிகழ்வதாகக் கொள்ளலாம் :

(i) உலோகம் ஆவியாகித் தனித்துப் பிரிந்த உலோக அணுக்கள் உருவாதல். இதில் ஏற்கப்படும் ஆற்றல் (*L*) என்பது ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம் (Latent heat of vaporisation) ஆகும்.

(ii) X_2 மூலக்கூறுகள் தனித்த ஹாலோஜென் அணுக்களாகப் பிரிதல். இப்படி X_2 மூலக்கூறு பிரிதலின் ஆற்றல் D எனின், ஒரு கிராம் அணு உருவாவதற்கான ஆற்றல் $\frac{1}{2}D$ ஆகும்.

(iii) M என்ற அணு M^+ அயனியாக மாறுதல். இதற்குத் தேவைப்படும் ஆற்றல் உலோகத்தின் அயனியாக்கும் ஆற்றல் (I) ஆகும்.

(iv) X-என்ற அணு X^- அயனியாக மாறுதல். இதில் வெளியாகும் ஆற்றல் X-ன் எலெக்ட்ரான் நாட்டம் ($-E$) ஆகும்.

(v) தனித்தனியேயுள்ள ஒரு கிராம் M^+ அயனியும் ஒரு கிராம் X^- அயனியும் அருகருகே நெருங்கி இணைந்து ஒரு கிராம் MX மூலக்கூறு உருவாதல். இதில் வெளியாகும் ஆற்றல் ($-U_0$) MX-ன் அணிக்கோவை ஆற்றல் (lattice energy) ஆகும்.

உலோக அணு (M), ஹாலோஜென் அணு (X) ஆகிய இரண்டிலிருந்தும் MX என்ற அயனிச் சேர்மம் உருவாகும். வினையின் பல படிகளைப் படம் 11–2-ல் கண்டபடி பார்ன்-ஹேபர் சுற்றுக் குறிக்கிறது. இப்போது சுற்று முற்றுப்பெற்றுள்ளது. எனவே,

$$-\triangle H^\circ_f = -U_0 + I - E + L + \tfrac{1}{2}D$$

இதிலுள்ள அணிக்கோவை ஆற்றலைக் (U_0) கணக்கிட்டுப் பெறலாம் (பகுதி 11–6). $\triangle H^\circ_f$, I, L, D ஆகியவற்றை ஆய்வால் அளந்து தீர்மானிக்கலாம். எனவே, எஞ்சிய, தெரியாத E-ன் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

11–6. அணிக்கோவை ஆற்றல்

பார்ன்-ஹேபர் சுற்றின் அணிக்கோவை ஆற்றல் (lattice energy) என்று U_0 என்ற அளவினை அறிமுகப்படுத்தினோம். இது ஒரு படிகத்திலுள்ள அயனிகளை வாயுநிலையில் ஈறிலா இடைவெளிகளில் இருக்கும்படி பிரிக்கத் தேவையான ஆற்றல் ஆகும்.

பார்ன் (Born), லாண்டே (Lande) என்ற இருவர் வாயு, திண்மம் ஆகிய நிலைமைகளில் அயனி இரட்டைகளுக்கு இடையேயான இடையீட்டை (interaction) கருத்தில்கொண்டு படிகத் திண்மங்களின் அமைப்புப்பற்றிய ஒரு கொள்கையை உருவாக்கினர். அந்தக் கொள்கையைப் பயன்படுத்தி அணிக்கோவை ஆற்றல்களைக் கணக்கிட முடிகிறது.

வாயுநிலையில் நிலவும் முரண்பட்ட மின்னேற்றமுடைய இரண்டு அயனிகளைக் (i, j) கருதுக. இவற்றிற்கு இடையே கவர்ச்சி

யும் முரணுதலும் நிலவுகிறது. இவற்றிற்கு இடையே நிலவும் கவர்ச்சி ஆற்றல் (attractive potential),

$$U \text{ கவர்ச்சி } = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} \qquad (1)$$

இதில் Z_i, Z_j என்பன முறையே அயனிகளின் மீதான மின்னேற்ற எண்கள் (charge numbers) ஆகும்; r என்பது அயனிகளுக்கு இடையேயான தூரம் ஆகும். இந்த அயனிகளுக்கு இடையேயான முரணுதல் ஆற்றல் (repulsive potential),

$$U \text{ முரண் } = \frac{b_{ij} e^2}{r^n} \qquad (2)$$

இதில் b_{ij} என்பது மாறிலி. இது நாம் கருத்தில்கொள்ளும் சேர்மத்திற்கே உரித்தானது. எனவே, இதன் மதிப்பு வெவ்வேறு சேர்மத்திற்கு வெவ்வேறாகும். மேலும், சமன்பாட்டில் உள்ள n என்பது ஐந்து, பதினான்கு ஆகிய இரண்டிற்கும் இடைப்பட்ட எண் மதிப்புடையது. இதன் மதிப்பு அயனிகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளைப் பொறுத்தது. எடுத்துக்காட்டாக, சில அயனிகளின் n மதிப்புகள் அட்டவணை 11-5-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 11-5

வெவ்வேறு எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளுக்கான n மதிப்புகள்

எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	மதிப்பு
He	5
Ne	7
Cu^+, Ar	9
Hg^+, Kr	11
Au^+, Xe	12
Rn	14

எனவே, வாயுநிலைமையில் இரண்டு அயனிகளுக்கும் இடையேயான இடையீட்டால் ஏற்படும் இடையீட்டு ஆற்றல் (energy of

interaction) கவர்ச்சி, முரணுதல் ஆகிய இரண்டு ஆற்றல்களின் கூடுதல் ஆகும்.

$$U = U \text{ கவர்ச்சி} + U \text{ முரணுதல்}$$

$$= \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + \frac{b_{ij} e^2}{r^n} \quad (3)$$

இதில் Z_i அல்லது Z_j எதிர்க்குறி உடையது. எனவே, சமன்பாடு 3-ல் உள்ள முதல் கணியம் (first term) எப்போதும் குறை மதிப்பு (negative value) உடையதாகும்.

தனித்துப் பிரிந்துள்ள அயனி இரட்டைகள் (isolated ion pairs) அனைத்தின் பரியீட்டு ஆற்றல்களைக் கூட்டின் படிகத்திலுள்ள ஓர் அயனி இரட்டையின் ஆற்றல் கிடைக்கிறது. இதன்படி படிக நிலையிலுள்ள ஓர் இருதனிமச் சேர்மத்தில் (binary compound) இருக்கும் ஓர் எலெக்ட்ரான் இரட்டையின் ஆற்றல்,

$$U = \frac{AZ^2 e^2}{r} + \frac{Be^2}{r^n} \quad (4)$$

இதில் A என்பது மேடுலங் மாறிலி (Madelung constant) ஆகும். இதன் மதிப்புப் படிக அணிக்கோவையின் வகையைப் பொறுத்தது. மேலும், சமன்பாடு 4-ல் உள்ள B என்பது முரணுதல் குணகம் (repulsion co-efficient) ஆகும். பல்வேறு படிக அமைப்பு

அட்டவணை 11–6

வெவ்வேறு படிக அமைப்புகளின் மேடுலங் மாறிலிகள்

படிக அமைப்பு	மேடுலங் மாறிலி
சோடியம் குளோரைடு	1·744
சீஸியம் குளோரைடு	1·763
துத்தநாகக் கந்தகை	1·639
உர்ட்ஸைட் (wurtzite)	1·641
ஃபுளூரைட் (fluorite)	5·039
ட்டைல் (rutile)	4·816

களுக்கான மேடுலங் மாறிலிகளின் மதிப்புகள் அட்டவணை 11–6-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

படிகத்தில் அயனிகளுக்கு இடையேயான சமநிலைத் தூரத்தை (equilibrium distance), r_e, அளந்து $\frac{dU}{dr}$ மதிப்பைச் சுன்னத்திற்குச் (zero) சமனுக்கி B-ன் மதிப்பைத் தீர்மானிக்கலாம். இதனுல் கிடைப்பது,

$$B = -\frac{r_e^{n-1}\, AZ^2}{n} \tag{5}$$

ஆகையால்,

$$U = \frac{AZ^2\, e^2}{r_e}\left[1 - \frac{1}{n}\right] \tag{6}$$

அட்டவணை 11–7

கரைகார ஹாலைடுகளின் அணிக்கோவை ஆற்றல்கள்

படிகம்	ஆய்வில் கண்ட U (கி. கலோரி/மோல்)	கணக்கிடப்பட்ட U (கி. கலோரி/மோல்)	Δ
NaF	217	217	0
NaCl	184	182	+2
NaBr	176	173	+3
NaI	165	162	+3
KF	192	192	0
KCl	168	166	+2
KBr	161	159	+2
KI	152	150	+2
RbF	184	183	+1
RbCl	161	160	+1
RbBr	156	154	+2
RbI	147	145	+2
CsF	172	174	−2
CsCl	154	150	+4
CsBr	149	145	+4
CsI	141	137	+4

இந்தச் சமன்பாட்டினை அவோகேட்ரா எண்ணால் (N) பெருக்கினால் ஒரு மோலுக்கான அணிக்கோவை ஆற்றல் கிடைக்கிறது. ஆகையால்,

$$U_0 = \frac{NAZ^2e^2}{r_e}\left[\frac{n-1}{n}\right] \quad (7)$$

11-7. ஃபஜான்ஸ் விதி

முழுமையான அயனித் தன்மையை கருத்தில்கொண்டு கணக்கிடப்பட்ட பல்வேறு சேர்மங்களின் அணிக்கோவை ஆற்றல்களை ஆய்வுகளினால் பெற்ற வெப்ப இயக்க அளவுகளிலிருந்து (thermo dynamic data) கணக்கிடப்பட்ட அவற்றின் அணிக்கோவை ஆற்றல்களுடன் ஒப்பிடின், பல இடங்களில் குறிப்பிடத்தக்க வேறுபாடு இருப்பது தெளிவாகிறது. [அட்டவணை 11-7, 11-8]. இந்த வேறுபாடுகள் அல்லது விலக்கங்கள் பிணைப்புத் தூய அயனித்தன்மையிலிருந்து விலக்கமுற்றிருப்பதைக் குறிக்கின்றன.

அட்டவணை 11-8

சில உலோக ஹாலைடுகளின் அணிக்கோவை ஆற்றல்கள்

படிகம்	ஆய்வில் கண்ட U (கி. கலோரி/மோல்)	கணக்கிடப்பட்ட U (கி. கலோரி/மோல்)	△
CaF_2	624	622	+ 2
PbF_2	595	584	+ 11
HgF_2	655	626	+ 29
MgF_2	695	684	+ 11
$MgBr_2$	575	513	+ 62
CuF_2	727	627	+ 100
$FeBr_2$	607	530	+ 77
FeI_2	589	493	+ 96
HgF	231	219	+ 12
AgCl	219	203	+ 16
AgBr	217	197	+ 20
AgI	214	190	+ 24

ஃபஜான்ஸ் (Fajans) என்பவர் M^+X^- என்ற சேர்மத்தின் நேர் மின்னேற்ற, எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளுக்கு இடையில் நிலவும் கவர்ச்சியின் இயல்பைக் கருத்தில்கொண்டு அயனிப் பிணைப் பிலிருந்து சகப்பிணைப்பு நோக்கி ஏற்படும் விலக்கம்பற்றிப் பண் பியல் முறையில் ஆராய்ந்தார். இதன் விளைவாகச் சில விதிகளை வெளியிட்டார். இவ் விதிகள் ஃபஜான்ஸ் விதிகள் (Fajan's Rules) எனப்படுகின்றன.

M^+X^- போன்ற ஒரு சேர்மத்தின் எதிர்மின்னேற்ற அயனியின் ஈற்றுச் சுற்றிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள்மீது நேர்மின்னேற்ற அயனி யால் கவர்ச்சி ஏற்படுகிறது. இப்படி ஏற்படும் கவர்ச்சி எதிர்மின் னேற்ற அயனிகள் மின்மேகத்தை இழுக்கும் அளவிற்குப் போதிய வலிவுடையதாயின், எதிர்மின்னேற்ற அயனி மின் முனைப்புறுகிறது (polarised) அல்லது திரிபுறுகிறது (distorted). எனவே, M, X ஆகிய இரண்டிற்கும் இடையில் சிறிதளவு எலெக்ட்ரான் பங்கிடப்படு கிறது; சகப்பிணைப்புத் தன்மை ஏற்படுகிறது. இந்தச் சகப் பிணைப்புத் தன்மையின் அளவு எப்போது மிகுதியாக இருக்கும், எப்போது குறைவாக இருக்கும் என்பதுபற்றி உருவாக்கப்பட்ட சில பொது விதிகள்தாம் ஃபஜான்ஸ் விதிகள் ஆகும். இவை பின் வருவனவாகும்:

(1) நேர்மின்னேற்ற அயனி, எதிர்மின்னேற்ற அயனி ஆகிய வற்றின் மின்னேற்றங்கள் மிகுதியாக இருப்பின் முனைப்பாக்கும் விளைவு மிகுதியாக இருக்கும்.

(2) நேர்மின்னேற்ற அயனியின் ஆரம் குறையக்குறைய எதிர் மின்னேற்ற அயனியின் ஆரம் மிகமிக முனைப்பாக்கும் விளைவு மிகும்.

(3) நிலைத்த நேர் மின்னேற்ற அயனி மந்தவாயுவின் எலெக்ட் ரான் அமைப்பில்லாத பிற அமைப்புடையதாக இருப்பின் முனைப் பாக்கும் விளைவு மிகுதியாக ஏற்படும்.

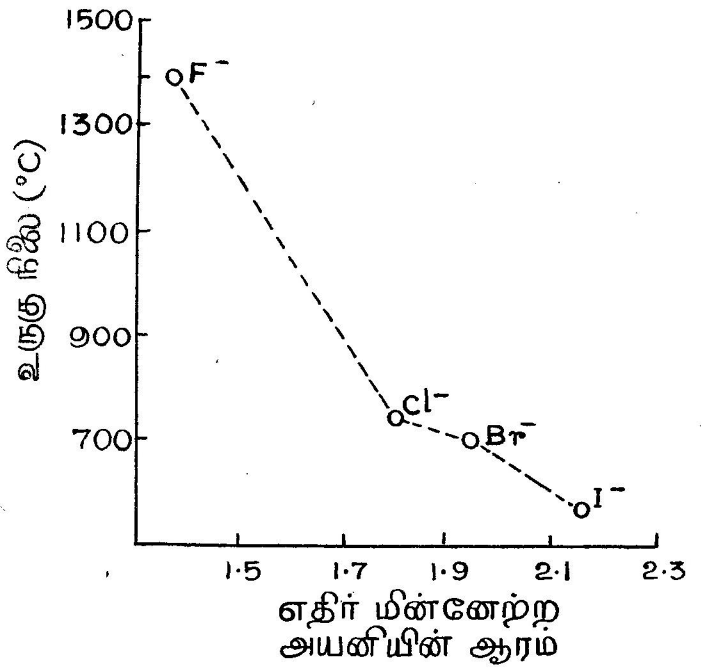
இந்த விதிகளை ஆய்வுச் சான்றுகளின் துணையுடன் கீழ்க்காணு மாறு விளக்கலாம்.

(1) ஓரலகு மின்னேற்றமுள்ள எதிர் அயனியைவிட அதிக மின்னேற்றமுள்ள எதிர் அயனி, அதன் எலெக்ட்ரான்களை முரணித் தள்ளுகிறது. ஆனால், ஓர் அலகைவிட அதிக அளவு மின்னேற்ற முள்ள நேர் அயனி எலெக்ட்ரான்களை அதிக வலிவுடன் கவர்கிறது. எனவே, மிகுந்த மின்னேற்றமுள்ள நேர்மின்னேற்ற அயனிக்கும் திர்மின்னேற்ற அயனிக்கும் இடையில் அதிக சகத்தன்மை

(covalent nature) நிலவுகிறது. எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் பொதுவாக–1 அல்லது–2 அலகு மின்னேற்றமே உடையன. எனவே, எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளின் மின்னேற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவுகளைச் சிறிதளவே ஒப்பிட்டு உரைக்க முடியும். ஆனால், நேர்மின்னேற்ற அயனியின் மின்னேற்றத்தால் ஏற்படும் விளைவுகளைச் சில நீரற்ற குளோரைடுகளின் (anhydrous chlorides) உருகுநிலைகளிலிருந்து அறியலாம்.

நேர்மின்னேற்ற அயனி	ஆரம் (Å)	உருகுநிலை (C°)
Na^+	0.95	800
Mg^{2+}	0.65	712
Al^{3+}	0.50	180

குறையும் உருகுநிலை, குளோரைடு அயனி மிகுதியாக முனைப்புறுதலையும், சகப்பிணைப்புத் தன்மை மிகுதலையும் குறிக்கிறது.

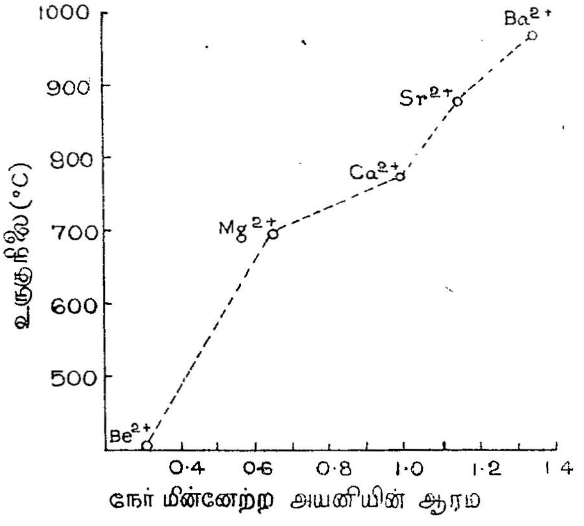


படம் 11-4

நீரற்ற கால்சியம் ஹாலைடுகளின் உருகுநிலைகள்

(2) நேர்மின்னேற்ற அயனிகளில் சிறியன, பெரியனவற்றை விட அதிக அளவு எதிர் மின்னேற்ற அயனியை அணுகுகின்றன.

இதனால் சிறிய நேர்மின்னேற்ற அயனிகள் மிகுந்த முனைப்புறு விளைவை உருவாக்கும் திறனுடையன. சிறிய எதிர் மின்னேற்ற அயனிகளில் இருப்பதைவிடப் பெரிய எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளில் எலெக்ட்ரான்கள் உட்கருவிலிருந்து அதிகத் தூரத்தில் உள்ளன. இதனால் நேர்மின்னேற்றமுடைய உட்கருவால் ஈற்றுச் சுற்றிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள்மீது ஏற்படும் கவர்ச்சி குறைவான தாகும். எனவே, பெரிய எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளில் ஈற்றுச் சுற்றிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் மிக எளிதாக முனைப்புறுகின்றன. இவ்வாறு அயனிகளின் பருமனால் முனைப்புறுதலில் ஏற்படும் விளைவுகளை II-*A* குழு உலோக ஹாலைடுகளைப் பயன்படுத்தி விளக்கலாம் (படம் *11–3*, படம் *11–4*).



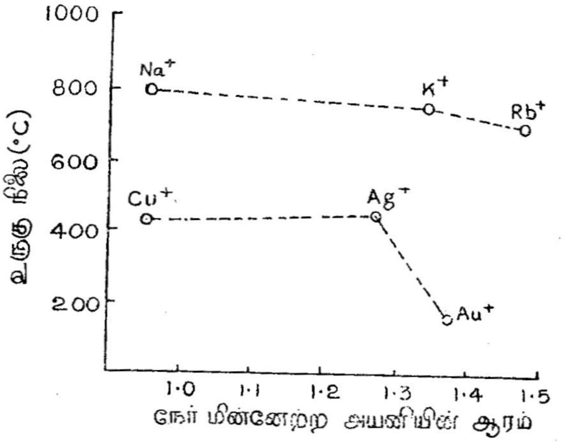
படம் 11-5

II*A* உலோகக் குளோரைடுகளின் உருகுநிலைகள்

(3) தாமிரம், வெள்ளி, தங்கம் ஆகியவற்றின் ஹாலைடுகள் நீரில் கரைவதில்லை. இவை சோடியம், பொட்டாசியம், ருபீடியம் ஆகியவற்றின் ஹாலைடுகளைவிடக் (நீரில் கரைவன) குறைந்த உருகு நிலை உடையன (படம் *11–5*). இதற்குக் காரணம் என்ன ?

கரைகார உலோகங்களின் ஒரு மின்னேற்ற அயனி (M^+) மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு உடையது. ஆனால் I *B* குழு உலோகங்களின் ஒரு மின்னேற்ற அயனி (M^+) ஈற்றுச் சுற்றில் பதினெட்டு எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டது. மேலும், ஈற்றுச் சுற்றி

லுள்ள எலெக்ட்ரான்களுக்கும் உட்கருவிற்கும் இடையேயான கவர்ச்சியை I *A* உலோக அயனிகளிலுள்ள *s*, *p* எலெக்ட்ரான்கள் மறைக்கும் அளவிற்கு I *B* உலோக அயனிகளிலுள்ள *d* எலெக்ட்-



படம் 11-6

I*A*, I*B* உலோகக் குளோரைடுகளின் உருகுநிலைகள்

ரான்கள் மறைப்பதில்லை. எனவே, முன்னவற்றைவிடப் பின்னவற்றில் மறைப்பு விளைவு குறைவாக உள்ளது. இதனால் I*B* உலோக அயனிகள் (M^+) எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள்மீது மிகுந்த முனைப்புறும் விளைவை (polarising effect) ஏற்படுத்துகின்றன. எனவே, அயனிகளுக்கு இடையே நிலவும் பிணைப்பில் சகப் பிணைப்புத் தன்மையின் அளவு மிகுகிறது. இதுவே I*B* உலோக ஹாலைடுகளின் உருகுநிலைகள் குறைவாக இருப்பதற்குக் காரணம் ஆகும்.

12. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

12-1. அறிமுகம்

சகப்பிணைப்பு, அயனிப் பிணைப்பு ஆகியனபற்றி முன்பு கண்டோம். இவை வலிமை மிக்க பிணைப்புகள். இவற்றின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் ஏறத்தாழ 30–130 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$ என்ற அளவில் இருக்கின்றன. ஆனால், நாம் இந்த அத்தியாயத்தில் விவரிக்கப் போகும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு மிகக் குறைவான வலிமை உடையது. இதன் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் 2—10 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$ அளவில் இருக்கின்றன.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு என்றால் என்ன? சில சூழ்நிலைகளில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை ஒன்றிற்குப் பதிலாக இரண்டு அணுக்கள் ஒரேபோது கவர்கின்றன. இதனால் அந்த ஹைட்ரஜன் அணு அதனைக் கவரும் இரண்டு அணுக்களுக்கும் இடையில் ஒரு பாலமாக அல்லது இணைப்பாகச் செயல்படுகின்றது. இப்படி ஹைட்ரஜன் அணுவால் ஏற்படும் பிணைப்பு **ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு** (Hydrogen bond) எனப்படுகிறது.

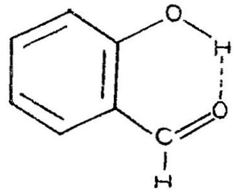
A, *B* என்ற இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையேயான ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு *A*—H......*B* என்று குறிக்கப்படுகிறது. இது *A*, *B* என்பன அவற்றிற்கு இடையே பிணைப்பு ஏற்படும் அளவிற்கு நெருக்கத்தில் உள்ளன என்பதையும், இந்தப் பிணைப்பில் ஈடுபடும் ஹைட்ரஜன் அணு *A* என்ற அணுவுடன் சகப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளது என்பதையும் காட்டுகிறது.

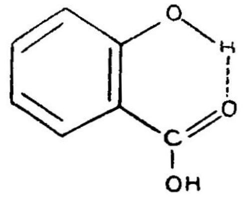
12-2. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் வகைகள்

ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் பொதுவாக அவை அமைந்துள்ள இடங்களைப் பொறுத்துப் பல வகைகளாக வகைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. அவை பின்வருவனவாகும் :

(1) மூலக்கூறினுள் அமைந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள ஏதேனும் இரண்டு அணுக்களைப் பிணைத்து நிற்பதுண்டு. இத்தகைய ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு மூலக்கூறினுள் அமைந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு (Intra molecular hydrogen bond) எனப்படுகிறது. இதற்கு எடுத்துக் காட்டாக, சாலிசிலிக் அமிலம் (salicylic acid), சாலிசிலால்டிஹைடு (salicylaldehyde) ஆகியவற்றில் நிலவும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு களைக் குறிப்பிடலாம்.





(2) மூலக்கூறுகளிடையே அமைந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

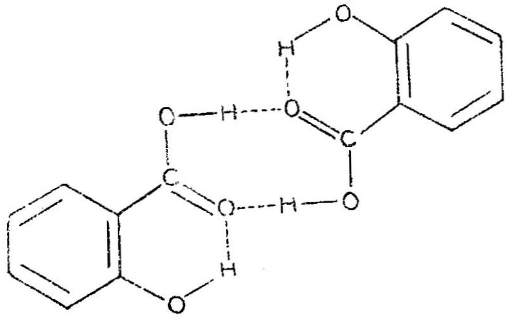
ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு இரண்டு அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நிலவி அவற்றைப் பிணைத்து நிற்பதுண்டு. இத்தகைய ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் மூலக்கூறு களிடையே அமைந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் (Inter molecular hydrogen bonds) எனப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டுகள் ஹைட் ரஜன் டைஃபுளூரைடு (HF_2^-), ஹைட்ரஜன் டை-குளோரைடு (HCl_2^-) ஆகியவற்றில் நிலவும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள்.

F – H...........F^-

Cl – H...........Cl^-

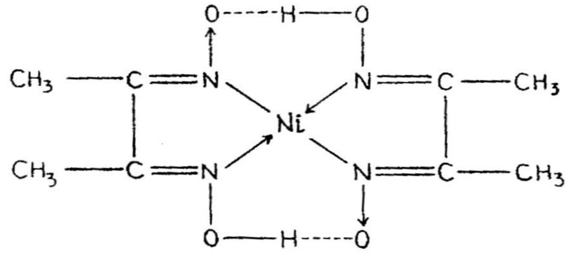
(3) அக ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

சாலிசிலிக் அமிலம் நீரல்லாத கரைப்பான்களில் இரட்டை மூலக்கூறுகளாக நிலவுவதாகக் கருதப்படுகிறது. இவற்றின்



நிறமாலை அளவிடுகளைப் பகுத்துக் கண்டதில் இந்த இரட்டை மூலக்கூறுகளில் ஹைட்ராக்சில் குழு (hydroxyl group) இல்லாமையும், அவை ஹைட்ரஜன் பிணைப்பிற்கு உள்ளாகி இருப்பதும் தெளிவாகிறது. இத்தகைய ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு **அக ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு** (Internal hydrogen bonding) எனப்படுகிறது.

இதுபோல் நிக்கல் டை மீத்தைல் கிளையாக்சைம் அணைமத்தில் (Nickel dimethyl glyoxime complex) நிலவும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பும் அக ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஆகும்.



12-3. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பும் படிக அமைப்பும்

பல படிகப் பொருள்களின் அமைப்புகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் தீர்மானிக்கப்படுகின்றன. எனவே, படிக அமைப்புகளைத் தனித்த அயனி அமைப்புகள், தொடர் அமைப்புகள், முடிவிலாப் பாள அமைப்புகள், பெரு முப்பரிமாண மூலக்கூறு அமைப்புகள் என்று பல வகைகளாகப் பகுத்துக்கொண்டு விவரிக்கலாம்.

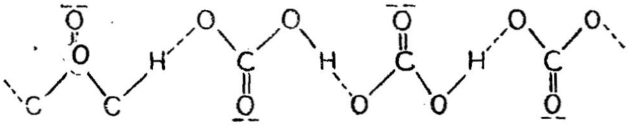
(1) தனித்த அயனி அமைப்புகள்

நியூட்ரான் விளிம்பு வளைவு முறையில் KHF_2 படிகத்தைப் பகுத்துக் கண்டபோது அது K^+ அயனிகளும், KF_2^- அயனிகளும் உள்ள அயனிப் படிகம் (ionic crystal) என்பது தெளிவாயிற்று. இவற்றில் எதிர்மின்னேற்ற அயனி (HF_2^-) நீள்வடிவுடையது. இதில் உள்ள இரண்டு ஃபுளூரின் அணுக்களையும் ஹைட்ரஜன் அணு பிணைத்து நிற்கிறது.

$$F — H.........F$$

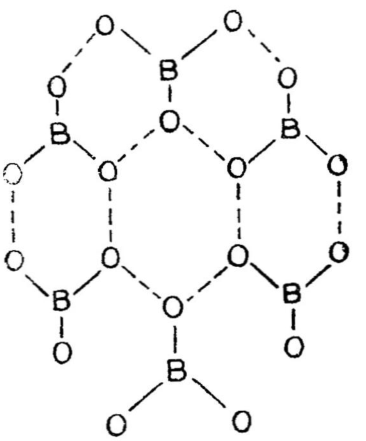
(2) தொடர் அமைப்புகள்

பொட்டாசியம் பை-கார்பனேட் மூலக்கூறிலுள்ள ஒருதள (planar) கார்பனேட் அயனிகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைப்புண்டு முடிவிலாத் தொடர்களாக (infinite chains) உள்ளன.



(3) முடிவிலாப் பாள அமைப்புகள்

போரிக் அமிலத்தைக் கருதுக. இதில் ஒருதள அயனிகள் $(BO_3)^{3-}$, ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைப்புண்டு முடிவிலாப் பாளங்களாக (infinite layers) உள்ளன. இதனைக் கீழ்க்காணும்படி குறிக்கலாம்.



(4) பெரிய முப்பரிமாண மூலக்கூறு அமைப்புகள்

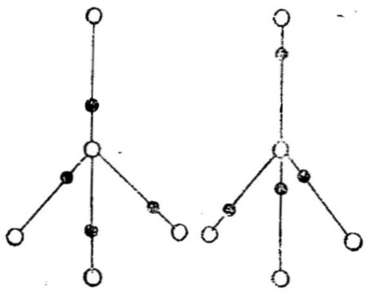
பனிக்கட்டி பலவகைப் படிக அமைப்புகளில் நிலவக் கூடியது. இது 0°C வெப்ப நிலையில் அறுகோண அமைப்பு (hexagonal) உடையது. −80°C வெப்பநிலையில் கன சதுர அமைப்பு உடையது. கனசதுர அமைப்பில் ஒவ்வோர் ஆக்சிஜன் அணுவும் அதிலிருந்து 2·76 Å தூரத்திலுள்ள மற்ற நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்களால் சூழப்பட்டுள்ளது. இவற்றை ஒட்டுமொத்தமாக நோக்கின் ஓர் ஆக்சிஜன் அணுவை மையமாகக் கொண்ட ஒரு நான்முகியின் நான்கு மூலைகளில் நான்கு ஆக்சிஜன் அணுக்கள் அமைந்துள்ளனபோன்று உள்ளன.

ஒருபோது ஒவ்வோர் ஆக்சிஜன் அணுவும் அதிலிருந்து 0·99Å தூரத்தில் (O−H பிணைப்பு நீளம்) அமைந்துள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் 1·77 Å-யைவிட அதிகத் தூரத்தில் அமைந்து ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைப்புற்ற இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் கொண்டிருக்கும் வகையில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஆக்சிஜன் அணுக்களுக்கு இடையில் இடங்கொண்டிருக்கும் (படம் 12-1). ஆனால், மறுபோது ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் படம் 12−1 குறிப்பதுபோன்று அமைந்திருக்கும். இதனால் பனிக்கட்டிப் படிகத்தில் ஆக்சிஜன் அணுக்களுக்கு இடையில் ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட இடத்தில் இருப்பதில்லை.

மாறாக, அது படம் 12–1-ல் காணும் இரண்டு இறுதிநிலைகளுக்கு இடையில் மாறி மாறி அமைகின்றன.

12–4. ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் பண்புகள்

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு என்பது ஹைட்ரஜனால் இரண்டு அணுக்களுக்கு இடையில் ஏற்படும் பிணைப்பாகும். இதன் அணைவு எண் (co-ordination number) இரண்டிற்குமேல் இருக்க முடியாது. நேர்மின்னேற்றமுடைய ஹைட்ரஜன் அயனி (H^+) என்பது ஒரு புரோட்டான் ஆகும். இது ஓர் எதிர் மின்னேற்ற அயனியைக் கவர்கிறது. இதுபோல் மற்றோர் அயனியையும் கவர்ந்து ஒரு நிலையான அணைமத்தை (complex) உருவாக்குகிறது. ஆனால், இப்படித் தொடர்பிலுள்ள எதிர்-எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் மூன்றாவது எதிர்மின்னேற்ற அயனி ஒன்று புரோட்டானை அணுகுவதைத் தடுக்கின்றன (படம் 12–2). எனவே, ஹைட்ரஜன் அணுவின் அணைவு எண் இரண்டிற்குமேல் இருப்பதில்லை.



(அ) (ஆ)

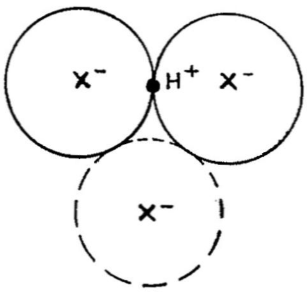
• ஹைட்ரஜன் அணு

O ஆக்சிஜன் அணு

படம் 12-1

பனிக்கட்டிப் படிகத்தின் அமைப்பு

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு அயனித்தன்மை உடையது. எனவே, மிகுந்த எலெக்ட்ரான் கவராற்றல் (electron negativity) உடைய அணுக்கள் மட்டுமே ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளை உருவாக்குகின்றன. இதனால் பிணைப்புண்டுள்ள அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் கவராற்றல் அதிகரிக்க அதிகரிக்க ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றல் அதிகரிக்கிறது.



படம் 12-2

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு

ஃபுளூரின், ஆக்சிஜன், ஹைட்ரஜன், குளோரின் ஆகியன அதிக எலெக்ட்ரான் கவராற்றல் உடையன. இவற்றின் எலெக்ட்ரான் கவராற்றல்கள் பின்காண்பவையாகும்.

தனிமம்	எலெக்ட்ரான் கவராற்றல்
ஃப்புளூரின்	4·0
ஆக்சிஜன்	3·5
ஹைட்ரஜன்	3·0
குளோரின்	3·0

எனவே, ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை உருவாக்கும் திறன் இந்த வரிசையில் குறையவேண்டும். உண்மையிலும் இவ்வாறே குறைகிறது. இருந்தும் எலெக்ட்ரான் கவராற்றலை மட்டுமே வைத்து முடிவிடல் தவறாகும். ஏனெனில், ஹைட்ரஜன், குளோரின் ஆகியவற்றின் எலெக்ட்ரான் கவராற்றல் சமம். ஆனால், ஹைட்ரஜன் குளோரினைவிட அதிக அளவு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை ஏற்படுத்தும் திறனுடையது.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளில் அனைத்திலும் ஹைட்ரஜன் அணுப்பிணைப்புற்றுள்ள இரண்டு அணுக்களில் ஏதேனும் ஒன்றிற்கு அண்மையில் இருக்கும். பொதுவாக A—H......B வகை ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் நீள்வடிவுடையன. எடுத்துக்காட்டாக, டையஸ்போர் (Diaspore) மூலக்கூறில் A – H பிணைப்பிற்கும் H......B பிணைப்பிற்கும் இடையேயான கோணம் 12·1° என்று கண்டறியப்பட்டுள்ளது.

ஆக்சிஜன், ஹைட்ரஜன் ஆகிய இரண்டின் எலெக்ட்ரான் கவராற்றல் வேறுபாட்டிலிருந்து O—H பிணைப்பின் பகுதி அயனித்தன்மை (partial ionic character) 39% என்று கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. இதன் பொருள் என்ன? ஹைட்ரஜன் அணு அதனுடன் சகப்பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஆக்சிஜன் அணுவிலிருந்து 39% விடுபட்டு மற்றொரு மூலக்கூறிலுள்ள ஆக்சிஜன் அணுவுடன் பகுதியளவு சகப்பிணைப்பை ஏற்படுத்தும் திறனுடையது என்பதாகும். இவ்வாறு ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைப்புற்றுள்ள இரண்டு அணுக்களில் ஒன்றிற்கு அருகில் ஹைட்ரஜன் அமைகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பனிக்கட்டியில் ஆக்சிஜன் – ஹைட்ரஜன் தூரங்கள் 1·00Å, 1·76Å ஆக உள்ளன.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் F, O, N, Cl போன்ற மிகுந்த எலெக்ட்ரான் கவராற்றலுடைய அணுக்களுக்கு இடையில் ஏற்படுவதைக் கண்டோம். இருந்தும் எதிர்மின்னேற்றக் குழுக்களைக்கொண்ட கார்பன் அணுக்களும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பிற்கு உள்ளாகின்றன. எடுத்துக்காட்டுகள் $CHCl_3$, HCN முதலியனவாகும்.

ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் வலிவுக் குறைவானவை. இவற்றின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் பெரிதும் 2 முதல் 10 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$ வரை உள்ளன. சில ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளின் ஆற்றல்கள் அட்டவணை 12–1-ல் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 12–1

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஆற்றல்கள்

பிணைப்பு	பிரிகை ஆற்றல் கி. கலோரி மோல்$^{-1}$
C–H.........N	3
O–H.........N	4·7
O–H.........O	3 – 6
N–H.........N	3 – 5
N–H.........O	4
N–H.........F	5
F–N.........F	7

ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளின் பிணைப்பு ஆற்றல்கள் குறைவானவை அல்லவா? இதன் விளைவாக ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் உருவாதலும், சிதைதலும் மிக எளிதாக நிகழ்கின்றன.

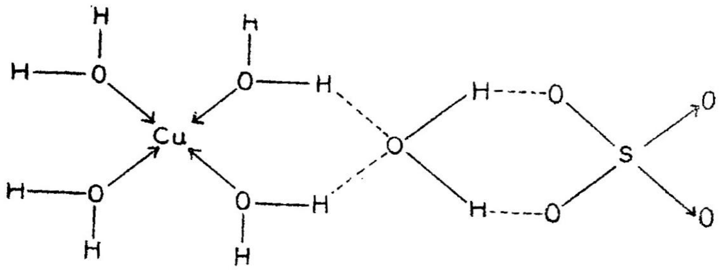
12–5. எடுத்துக்காட்டுகள்

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பிற்கான எடுத்துக்காட்டுகள் கனிமச் சேர்மங்களில் ஏராளமாகக் காணப்படுகின்றன. ஆனால், இந்தப் பகுதி ஹைட்ரஜன் பிணைப்புடைய சில கனிம, கரிமச் சேர்மங்களில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் ஏற்படும் விளைவுகளைக் குறிக்கிறது.

(1) எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் கரைப்பானேற்றமுறல்

ஆக்சிஜனுள்ள பல எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள் கரைசலிலும், படிக அணிக்கோவைகளிலும் ஹைட்ரேட்டுகளாக நிலவுகின்றன. இந்த எதிர்மின்னேற்ற அயனிகளில் நீர் மூலக்கூறுகள் O–H......O பிணைப்பால் பிணைந்துள்ளன.

எடுத்துக்காட்டாக, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ மூலக்கூறிலுள்ள ஐந்து நீர் மூலக்கூறுகளில் நான்கு மைய அணுவுடன் (Cu) ஈதல் பிணைப்பாலும் (co-ordinate bond), எஞ்சிய ஒன்று சல்ஃபேட் அயனி, அணைவுற்ற இரண்டு நீர் மூலக்கூறுகள் ஆகியவற்றிற்கு இடையில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலும் பிணைந்துள்ளன. இதன் விளைவாக $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ மூலக்கூறின் அமைப்புப் பின்வருவதாகும்.



(2) இயல்பு மீறிய கரைதிறன்கள்

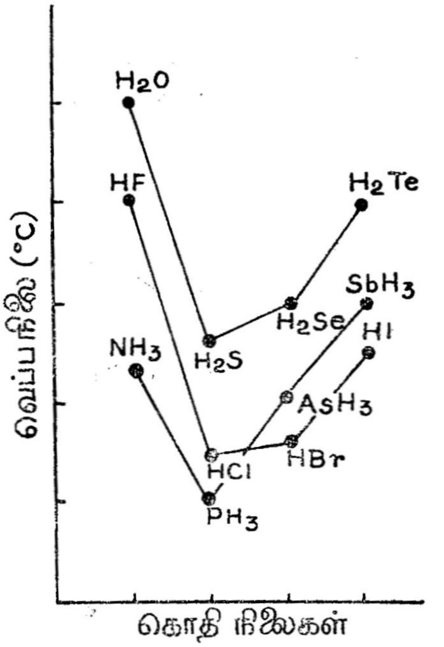
செயல்படு (functional) ஆக்சிஜன் அல்லது ஹைட்ரஜன் குழுக்களைக்கொண்ட சேர்மங்கள் பொதுவாக CCl_4, CCl_3F போன்ற கரைப்பான்களில் கரைவதைவிட இக்கரைப்பான்களுடன் தொடர்புடைய $CHCl_3$, $CHCl_2F$ ஆகிய கரைப்பான்களில் மிகுதியாகக் கரைகின்றன. இதற்குக் காரணம் என்ன? $CHCl_3$, $CHCl_2F$ போன்ற கரைப்பான்கள் கரைபொருள் மூலக்கூறுகளுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை ஏற்படுத்தும் திறனுடையன. எனவே, இவற்றில் மேற்கண்ட கரைபொருள்கள் மிகுதியாகக் கரைகின்றன.

(3) ஹைட்ரைடுகளுக்கிடையே பிணைகை

HF, NH_3, H_2O போன்ற ஹைட்ரைடுகளின் கொதிநிலைகள், உருகுநிலைகள், ஆவியாதல் வெப்பங்கள் ஆகியன, அவற்றை ஒத்த அவற்றுடன் தொடர்புடைய பிற ஹைட்ரைடுகளின் கொதிநிலைகள், உருகுநிலைகள், ஆவியாதல் வெப்பங்கள் ஆகியவற்றைவிட மிக அதிகமாக உள்ளன (படம் 12–3, 12–4, 12–5).

ஃபுளூரின், நைட்ரஜன், ஆக்சிஜன் ஆகியவற்றின் ஹைட்ரைடு மூலக்கூறுகள் ஒன்றுடன் ஒன்று ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைந்து பெரும்பெரும் தொகுப்புகளாக நிலவுகின்றன. ஆனால், மற்ற ஹைட்ரைடுகளில் அவ்வாறு நிகழ்வதில்லை. எனவே HF, NH_3, H_2O ஆகியவற்றின் கொதிநிலைகள், உருகுநிலைகள், ஆவியாதல்

வெப்பங்கள் ஆகியன மற்ற ஹைட்ரைடுகளிலுள்ளவற்றைவிட அதிகமாக உள்ளன.



படம் 12.3
சில ஹைட்ரைடுகளின் கொதிநிலை ஒப்பீடு

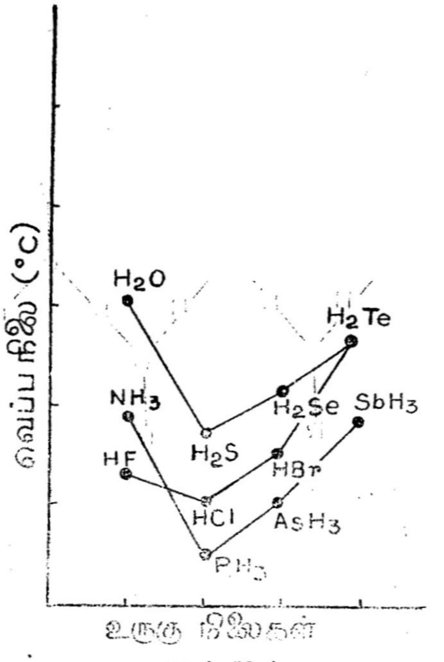
(4) ஹைட்ரஜன் சேர்மங்களுக்கிடையே பிணைப்பு

மேலே கண்ட பிணைப்பு நீர்ம ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு, சில ஆல்கஹால்கள், கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் ஆகியவற்றிலும் காணப்படுகிறது. நீர்ம ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடு மூலக்கூறுகள் நீர் மூலக்கூறுகளைவிட அதிக அளவில் பிணைகின்றன. இதனால் நீர்ம ஹைட்ரஜன் பெராக்சைடின் கொதிநிலை குறிப்பிடத்தக்க அளவிற்கு அதிகமாக உள்ளது (151·4°C).

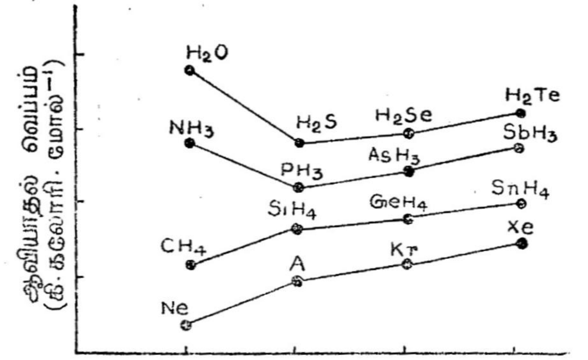
ஹைட்ரஜன் சயனைடும் அசிட்டிலினும் ஏறத்தாழ ஒத்த மூலக்கூறு எடையுடையன. இருந்தும் முன்னதன் உருகுநிலை (−12°C), கொதிநிலை (25°C) ஆகியவை. பின்னதன் உருகுநிலை (−18°C), கொதிநிலை (−84°C) ஆகியவற்றைவிட அதிகமாக உள்ளன.

இதற்குக் காரணம் யாது? $H-C\equiv N, H-C^+: \ :\dot{N}:^-$ ஆகிய இரண்டும் ஹைட்ரஜன் சயனைடின் ரெசோனென்ஸ் அமைப்புகள்

(resonance structures) ஆகும். இவற்றில் இரண்டாவது அமைப்பில் கார்பன் அணுமீது நிலைகொள்ளும் நேர்மின்னேற்றம் அதன்



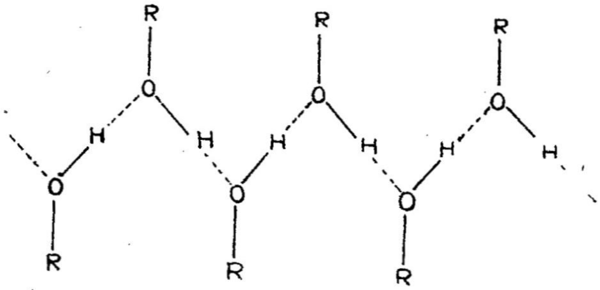
படம் 12-4
சில ஹைட்ரைடுகளின் உருகுநிலை ஒப்பீடு



படம் 12-5
சில ஹைட்ரைடுகளின் ஆவியாதல் வெப்பநிலை ஒப்பீடு

எலெக்ட்ரான் கவராற்றலின் அளவை அதிகமாக்குகிறது. இது C–H.........N ஹைட்ரஜன் பிணைப்புத் தோன்ற வழிசெய்கிறது. இந்தப் பிணைப்பால் உருகுநிலை, கொதிநிலை ஆகியன அதிகரிக்கின்றன.

படிக நிலையிலுள்ள ஆல்கஹால்களில் மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைப்புண்டு பல்படிகளாக (polymers) உள்ளன.



நீர்ம நிலையிலுள்ள ஆல்கஹால்களிலும் மூலக்கூறுகள் பிணைப்புற்று நீண்ட தொடர் அல்லது வளையப் பல்படிகளாக உள்ளன. எனவே, படிக நிலையிலுள்ள ஆல்கஹால் உருகும்போது அனைத்து ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளும் சிதைவதில்லை; மாறாகச் சிலவே சிதைகின்றன. ஆனால், நீர்ம நிலையிலுள்ள ஆல்கஹால் ஆவியாகும் போது ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நில்வும் அனைத்து ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளும் சிதைகின்றன. இதனை எத்தில் ஆல்கஹால், டைமெத்தில் ஈதர் ஆகிய இரண்டின் உருகுநிலை, கொதிநிலைகள் தெளிவாக்குகின்றன.

இயல் மாறிலிகள்	எத்தில் ஆல்கஹால்	டைமெத்தில் ஈதர்	வேறுபாடு
உருகுநிலை	−115°C	−141°C	26°C
கொதிநிலை	78°C	− 25°C	103°C

எத்தில் ஆல்கஹால் பதங்கமாதலின் மோலால் வெப்பம் 11·3 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$. ஆனால், டைமெத்தில் ஈதர் பதங்கமாதலின் மோலால் வெப்பம் 6·3 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$. எனவே,

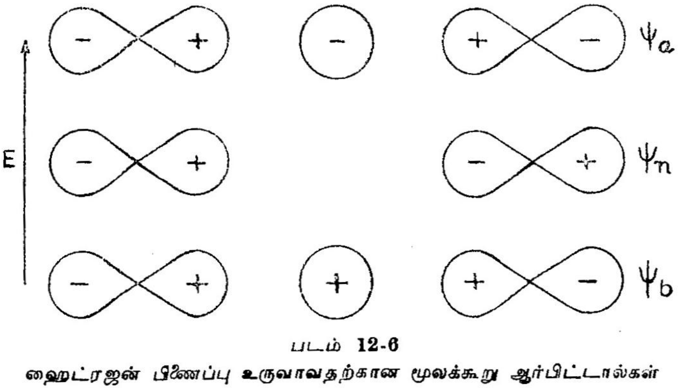
இவற்றிற்கு இடையேயான வேறுபாடு, அதாவது 5·0 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$ ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் ஏற்படுகிறது. இதனால் எத்தில் ஆல்கஹாலில் நிலவும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பின் ஆற்றல் 5·0 கி. கலோரி மோல்$^{-1}$ ஆகும்.

12-6. ஹைட்ரஜன் பிணைப்புப்பற்றிய கொள்கைகள்

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினை விளக்கப் பல கொள்கைகள் முகிழ்ந்துள்ளன. அவைபற்றிச் சுருக்கமாக ஈண்டுக் காணலாம்.

(1) பிமெண்டல் கொள்கை (Pimental Theory)

பிமெண்டல் (Pimental) என்பவர் 1951ஆம் ஆண்டு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புப்பற்றிய ஒரு கொள்கையை வெளியிட்டார். இந்தக் கொள்கையின்படி ஏறத்தாழ ஒத்த எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலுடைய இரண்டு அணுக்களைக் (*A*, *B*) கருதின், இவற்றின் இரண்டு *p* ஆர்பிட்டால்கள், ஹைட்ரஜன் ஆர்பிட்டால் ஆகிய மூன்றும் கூடி மூன்று மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை உருவாக்குகின்றன. அவற்றில் ஒன்று பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் (ψ_b); மற்றொன்று பிணைப்புறு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் (ψ_n); பிறிதொன்று முரண்பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் (ψ_a) ஆகும். அடுத்து நான்கு எலெக்ட்ரான்களும் முறையே பிணைப்பு, பிணைப்புறு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் இடங்கொள்கின்றன (படம் 12-6).



படம் 12-6
ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு உருவாவதற்கான மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள்

(2) கூல்சன் கொள்கை (Coulson Theory)

கூல்சன் இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கையின் அடிப்படையில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புப் பற்றி ஒரு கொள்கையை வெளியிட்டார்.

அதன்படி ஹைட்ரஜன் பிணைப்பில் சகப்பிணைப்பின் பங்கும் உள்ளது. இப் பங்கினை அவர் பின்வருவன போன்ற அமைப்புகளைக் கருதித் தீர்மானிக்க முயன்றார்.

(i) $A-H \quad B$

இதில் $A-H$ என்பது சகப்பிணைப்பு

(ii) $A^{-}\ H^{+}.........B$

இதில் $A-H$ என்பது அயனிப் பிணைப்பு

(iii) $A^{-}\ H-B^{+}$

இதில் $H-B$ என்பது சகப்பிணைப்பு. பின்னர், சுப்போமுரா (Tsubomura) என்பவர் பின்வரும் அமைப்பினையும் கருதினார்.

(iv) $A^{+}\ H^{-}.........B$

ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் சகப்பிணைப்பின் பங்கினைக் கணக்கிடும் முறை தோராயமானது. இதில் பல கற்பிதங்கள் கையாளப்படுகின்றன. இருந்தும் இக் கணக்கீடுகள் ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளில் குறிப்பாகக் குறுகிய ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகளில் சகப்பிணைப்புக் குறிப்பிடும் அளவிற்கு இருக்கலாம் என்பதைக் குறிக்கின்றன.

(3) மெக்கிளிலன் கொள்கை (Mcclellan Theory)

*1960*ஆம் ஆண்டு பிமென்டல் (Pimental), மெக்கிளிலன் (Mcclellan) ஆகிய இருவரும் கூட்டாக ஹைட்ரஜன் பிணைப்புப் பற்றிய ஒரு கொள்கையை வெளியிட்டனர். அதன்படி AHB என்ற ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு ஒரு ரெசோனென்ஸ் கலவை (resonance hybrid) ஆகும். இதற்கான அமைப்புகள் பின்வருவன வாகும்.

A——HB (1) A——$H^{+}......B$ (2)

A——H——B^{+} (3) $A^{+}H$——B (4)

$A \quad H^{-} \quad B^{+}$ (A மற்றும் B^{+} இணைக்கப்பட்டுள்ளது) (5)

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்
(Bibliography)

1. *Atomic Physics*, J. B. Rajam.
2. *An Introduction to Quantum Mechanics*, R. H. Dicke.
3. *Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry*, E. S. Gilreath.
4. *The Nature of the Chemical Bond*, Linus Pauling.
5. *Theoretical Inorganic Chemistry*, M. C. Day and J. Selbin.
6. *Introduction to Physical Inorganic chemistry*, Kenneth B. Harvey.
7. *Advanced Inorganic Chemistry*, F. H. Cotton and G. Wilkinson.
8. *Valency*, C. H. Coulson.
9. *Chemical Bonding*, Companian.
10. *The Chemical Bond*, Linus Pauling.
11. *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Russell S. Drago.
12. *Introduction to Atomic Spectra*, H. E. White.
13. *Atomic Spectra and Atomic Structure*, G. Herzberg.
14. *A Simple Guide to Modern Valency Theory*, G. I. Brown.
15. *Elementary Wave Mechanics*, W. Heitler.
16. *Wave Mechanics and Valency*, J. W. Linnett.

17. *Wave Mechanics for Chemistry*, C.W.N. Cumper.

18. *Introduction to Quantum Mechanics*, L. Pauling and E. B. Wilson.

19. *Quantum Chemistry*, H. S. Eying, J. Walter and G. E. Kimball.

20. *Valency and Molecular Structure*, E. Cartmell and G. W. A. Fowles.

21. *The Theory of Valency and Structure of Chemical Bonds*, P. Ray.

22. *The Hydrogen Bond*, G. C. Pimental and A. I. Meglellan.

23. *Molecular Orbital Theory*, G. J. Ballbausen and H. B. Gray.

24. *The Structure of Matter*, F. O. Rice and E. Teller.

25. *The Theory of Valency*, J. Newton Friend.

26. *Electrons and Chemical Bonding*, Harry B. Gray.

கலைச்சொற்கள்

A

Absolute temperature — சார்பிலா வெப்பநிலை
Absolute zero — சார்பிலாச் சுன்னம்
Absorption spectrum — உறிஞ்சல் நிறமாலை
Acceleration — அதிக முடுக்கம்
Acceptable — ஏற்புடைய
Acceptable solution — ஏற்கத்தக்க தீர்வு
Accuracy — துல்லியம்
Actinium — ஆக்டீனியம்
Alkali metals — கரைகார உலோகங்கள்
Angstrom unit — ஆங்க்ஸ்ட்ராம் அலகு
Angular momentum — சுழல் உந்தம்
Angular motion — திசைக்கோண இயக்கம்
Angular portion — கோணப் பகுதி
Angular quantum number — கோணக் குவான்டம் எண்
Angular wave function — கோண அலை சார்பலன்கள்
Anhydrous chloride — நீரற்ற குளோரைடு
Anions — எதிர்மின்னேற்ற அயனிகள்
Antibonding — முரண் பிணைப்பு
Aperature — துளை
Approximate method — தோராய முறை
Approximate wave function — தோராய அலை சார்பலன்
Arbitrary constant — ஏதேனுமொரு மாறிலி
Associated Laguerre polynomial — தொடர்புற்ற லாக்ரே பல்லுறுப்புக் கோவை
Associated Legendre polynomial — தொடர்புற்ற லெஜண்டர் பல்லுறுப்புக் கோவை
Assumptions — கற்பிதங்கள்
Atomic character — அணுத் தன்மை
Atomic heat — அணு வெப்பம்
Atomic magnets — அணுக் காந்தங்கள்
Atomic model — அணு மாதிரி
Atomic orbitals — அணு ஆர்பிட்டால்கள்
Atomic planes — அணுத் தளங்கள்

Atomic radius — அணு ஆரம்
Atomic spectra — அணு நிறமாலை
Attractive potential — கவர்ச்சி ஆற்றல்
Aufbau principle — ஆஃபா தத்துவம்
Azimuthal angle — திசைவில் கோணம்
Azimuthal quantum number — திசைக்கோணக் குவான்டம் எண்

B

Balmer series — பாமர் தொடர்
Best solution — நல்ல தீர்வு
Best value — நல்ல மதிப்பு
Binary compounds — இருதனிமச் சேர்மங்கள்
Black body — கரும்பொருள்
Black body behaviour — கரும்பொருள் தன்மை
Black body radiation — கரும்பொருள் கதிர்வீச்சு
Black lines — கரும் வரிகள்
Bohr orbit — போர் ஒழுக்கு
Boltzmann constant — போல்ட்ஸ்மென் மாறிலி
Bond angle — பிணைப்புக் கோணம்
Bond energy — பிணைப்பு ஆற்றல்
Bond molecular orbital — பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்
Bonding pair of electrons — பிணைப்புற்ற எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள்
Bond length — பிணைப்பு நீளம்
Bond strength — பிணைப்பு வலிவு
Born-Haber cycle — பார்ன்-ஹேபர் சுற்று
Boron — போரான்
Boundary conditions — எல்லைப் படிநிலைகள்
Building up principle — கட்டுமானத் தத்துவம்

C

Cathode rays — எதிர்மின்வாய்க் கதிர்கள்
Cations — நேர்மின்னேற்ற அயனிகள்
Cavity — குழி
Centrifugal force — மையவிலக்கு விசை
Centripetal acceleration — மைய நாட்ட முடுக்கம்
Cesium chloride — சீஸியம் குளோரைடு

Characteristic value — உரித்தான மதிப்பு
Charge numbers — மின்னேற்ற எண்கள்
Chemical bonding — வேதிப் பிணைப்பு
Chemical composition — வேதி இயைபு
Classical theory — பழங்கொள்கை
Circular orbit — வட்ட ஒழுக்கு
Collector — சேர்ப்பி
Combination — சேர்மானம்
Completely filled — முழுதும் நிறைந்த
Complex — அணைமம்
Complex quantity — சிக்கற் கணியம்
Configuration of inert gas — மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
Conservative system — காப்புநிலைத் தொகுதி
Constant — மாறிலி
Continuous radiation — தொடர் கதிர்வீச்சு
Contours — உருவரைகள்
Co-ordinate bond — ஈதல் பிணைப்பு
Co-ordinates — குறிப்பிட்ட இரண்டு ஆயங்கள்
Copper — தாமிரம்
Cofe — உள்ளகம்
Coulombic force — கூலம்பிக் விசை
Coulomb integrals — கூலம்ப் தொகுப்புகள்
Coulson Theory — கூல்சன் கொள்கை
Covalent bond — சகபிணைப்பு
Covalent character — சகபிணைப்புப் பண்பு
Covalent forces — சகபிணைப்பு விசை
Crooke's dark space — குரூக்ஸ் இருளிடம்
Crystal co-ordination number — படிக அணைவு எண்
Cylindrical symmetry — உருளைக்குரிய சீர்மை
Current team — நடப்பு உறுப்பு
Current — மின்னோட்டம்

D

Degenerate — சம ஆற்றலுடைய
Degrees of freedom — கட்டின்மைப் படிகள்
Delocalized orbital system — உள்ளடங்கா ஆர்பிட்டால் அமைப்பு

Diamond crystal — வைரப் படிகம்
Diatomic molecule — ஈரணு மூலக்கூறு
Differentiation — வகையீடிடல்
Diffraction — விளிம்பு வளைவு
Dimensions — பரிமாணங்கள்
Dipole — இருமுனை
Dipole forces — இருமுனை விசைகள்
Dipole moment — இருமுனை திருப்புதிறன்
Discharge tube — மின்னிறக்கக் குழாய்
Discrete — தனித்தனி
Discrete stationary states — தனித்த நிலையான நிலைகள்
Distortion — திரிபுறுதல்
Distribution Law — பங்கீட்டு விதி
Dotted lines — புள்ளிக் கோடுகள்
Dual nature — ஈரியல்பு தன்மை

E

Eccentricity — வேற்று மையத்துவம்
Effective nuclear charge — செயல்படு உட்கரு மின்னேற்றம்
Elasticity — மீள்தன்மை
Electric discharge — மின்னிறக்கம்
Electricity — மின்னூற்றல்
Electrical insulators — மின்காப்பான்கள்
Electrodes — மின் வாய்கள்
Electro dynamics — மின் இயக்கவியல்
Electromagnetic waves — மின்காந்த அலைகள்
Electron affinity — எலெக்ட்ரான் நாட்டம்
Electron collector — எலெக்ட்ரான் சேர்ப்பி
Electron core — எலெக்ட்ரான் உள்ளகம்
Electronic transitions — எலெக்ட்ரான் இடப்பெயர்ச்சி
Electron-pair bond — எலெக்ட்ரான் இரட்டைப் பிணைப்பு
Electrostatic attraction — மின்நிலையியல் கவர்ச்சி
Electrostatic forces — மின்நிலை விசைகள்
Element of volume — பருமன் கூறு
Ellipsoidal — கன நீள்வளையம்
Elliptical orbits — நீள்வளையப் பாதை

Emission spectrum — உமிழ் நிறமாலை
Empirical equation — அனுபவச் சமன்பாடு
Energy values — ஆற்றல் மட்டங்கள்
Energy of interaction — இடையீட்டு ஆற்றல்
Energy quantum — ஆற்றல் குவான்டம்
Environment — சூழல்
Equilibrium bond distance — சமநிலைப் பிணைப்புத் தூரம்
Equipartition of energy — ஆற்றலின் சமபங்கீடு
Exchange energy — பரிமாற்ற ஆற்றல்
Exchange integral — பரிமாற்றத் தொகுப்பு
Excitation — கிளர்ச்சியுறுதல்
Excited electron — கிளர்வுற்ற எலெக்ட்ரான்
Extreme bond — முனைக்கோடிப் பிணைப்பு
Extreme positions — முனைக்கோடிப் பகுதிகள்

F

Faraday dark space — ஃபாரடே இருளிடம்
Fermat's Principle — ஃபர்மெட்டின் தத்துவம்
Fine structure — நுண் அமைப்பு
Finite polynomial — முடிவுள்ள பல்லுறுப்புக் கோவை
First ionisation potential — முதல் அயனியாக்கும் ஆற்றல்
First order — முதல் வரிசை
First spark spectrum — முதல் பொறி நிறமாலை
First term — முதல் கணியம்
Fluorite prism — ஃபுளூரைட் படிகம்
Frequency — அதிர்வு எண்

G

Gas constant — வாயு மாறிலி
Gaseous atom — வாயு அணு
Graphite — கிராஃபைட்
Gravitational force — கவராற்றல்
Ground state — அடிநிலை
Half-filled — பாதி நிறைந்த
Halogen atoms — ஹாலோஜென் அணுக்கள்
Hamiltonian operator — ஹாமில்டோனியன் செயலி
Heat capacity — வெப்ப ஏற்புத்திறன்

Heat of formation — உருவாதல் வெப்பம்
Heisenberg's Uncertainity Principle — ஹைசன்பர்கின் தேருமைக் கொள்கை
Hetero nuclear diatomic molecules — பல்தனிம ஈரணு மூலக் கூறுகள்
Hexagonal — அறுகோண அமைப்பு
Homo nuclear diatomic molecules — ஓர் தனிம ஈரணு மூலக்கூறுகள்
Hybrid orbitals — கலப்பின ஆர்பிட்டால்கள்
Hybridization — கலப்பினமாக்கல்
Hydrogen bond — ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
Hydrogen molecule ion — ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறு அயனி
Hydroxyl group — ஹைட்ராக்சில் குழு
Hypothesis — கற்பிதக் கொள்கை

I

Inert gas — மந்த வாயு
Inert gas elements — மந்தவாயுத் தனிமங்கள்
Inert nature — மந்தத் தன்மை
Inert pair — மந்த இரட்டை
Inert pair effect — மந்த இரட்டை விளைவு
Infinite chains — முடிவிலாத் தொடர்கள்
Infinite distance — ஈறிலாத் தொலைவு
Infinite layers — முடிவிலாப் பாளங்கள்
Infinity — மாறிலி
Infra red region — அகச் சிவப்புப் பகுதி
Integer rules — முழு எண் விதிகள்
Intensity — செறிவு
Interaction — இடையீடல் ஊடுருவிக் கலத்தல்
Intra molecular hydrogen bond — மூலக்கூறினுள் அமைந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
Interference — குறுக்கீட்டு விளைவு
Interionic distances — அயனியிடைத் தூரங்கள்
Intermolecular hydrogen bond — மூலக்கூறுகளிடை அமைந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
Internal hydrogen bonding — அக ஹைட்ரஜன் பிணைப்பு
Inter nuclear distance — உட்கருவிடைத் தூரம்
Ionic bond — அயனிப் பிணைப்பு
Ionic crystals — அயனிப் படிகங்கள்

Ionisation energy — அயனியாக்கும் ஆற்றல்
Ionisation potential — அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
Isolated ion pairs — அயனி இரட்டைகள்

K

Kepler's Law — கெப்ளர் விதி
Kinetic energy — இயக்க ஆற்றல்

L

Latent heat of vaporisation — ஆவியாதலின் உள்ளுறை வெப்பம்
Lattice energy — அணிக்கோவை ஆற்றல்
Least action — மீச்சிறு வீசை
Least time — மீச்சிறு நேரம்
Limiting values — எல்லை மதிப்புகள்
Linear — நீள்வடிவு
Linear combinations — ஒருபடிச் சேர்மானங்கள்
Line integral — கோட்டுத் தொகுப்பு
Lobes — மடல்கள்
London forces — இலண்டன் விசைகள்
Lone-pair of electrons — தனித்த எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள்

M

Madelung constant — மேடுலங் மாறிலி
Magnetic axis — காந்த அச்சு
Magnetic quantum number — காந்தக் குவான்டம் எண்
Main maximum — முக்கிய மீப்பெருமம்
Major semi-axis — நெட்டச்சில் பாதி
Mass spectrographs — நிறமாலை வரைவிகள்
Matter — பொருள்
Matter waves — பருப்பொருள் அலைகள்
Maupertian Principle — மாபர்டியன் தத்துவம்
Maximum limiting values — மீவரை மதிப்புகள்
Maximum value — மீப்பெரும அளவு
Meridian plane — உச்சிவட்டத் தளம்
Metallic bonding — உலோகப் பிணைப்பு
Metal lattice — உலோகப் பின்னல்
Minimum — மீச்சிறு

Molecular Orbital Theory — மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை
Molecule ion — மூலக்கூறு அயனி
Momentum — உந்தம்
Momentum co-ordinate — உந்த ஆயம்
Monochromatic radiation — ஒற்றைநிறக் கதிர்வீச்சு
Monochromatic vibrations — ஒருதள அதிர்வுகள்
Monovalent metal — ஒற்றை இணைதிற உலோகம்
Motion — இயக்கம்
Multiple — மடங்கு
Multiplication vector — பெருக்கல் காரணி

N

Negative glow — மின் பொலிவு
Negative gradient — சரிவு விகிதம்
Negatively charged ion — எதிர்மின்னேற்ற அயனி
Negative value — குறை மதிப்பு
Nodal plane — கணுத்தளம்
Normalisation constant — இயல்நிலையாக்கும் மாறிலி
Normalised — இயல்நிலை எய்திய
Nucleus — அணுவின் உட்கரு

O

Octahedral — எண்முகி
Operator — செயலி
Opposite — முரண்படுதல்
Opposite sign — எதிர்க்குறி
Orbital angular momentum — ஒழுக்குச் சுழல் உந்தம்
Orbital velocity — ஆர்பிட்டால் திசைவேகம்
Orbitals — ஒழுக்குகள்
Oscillating dipole moment — அலைவு இருமுனை திருப்புதிறன்
Oscillator — அலைவியற்றி
Outer electronic configuration — வெளிமட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
Overlaps — ஊடுருவிக் கலத்தல்

P

Packing — தொகுப்பு
Parameter — துணையலகு

Partial differential equation — பகுதி வகைகெழுச் சமன்பாடு
Particle — துகள்
Path — தடம்
Periodic table — தனிமவரிசை அட்டவணை
Phenomena — நிகழ்வுகள்
Photo electric current — ஒளி மின்னோட்டம்
Photo electric effect — ஒளிமின் விளைவு
Photon — ஃபோட்டான்
Physics — இயற்பியல்
Physists — இயற்பியல் அறிஞர்கள்
Pimental Theory — பிமென்டல் கொள்கை
Planck's constant — பிளாங்க் மாறிலி
Plane — தளம்
Planets — கோள்கள்
Polar co-ordinates — துருவ ஆயத்தொலைகள்
Polarisation — தளவிளைவு
Polarising effect — முனைப்புறும் விளைவு
Polonium — பொலோனியம்
Polymers — பல்படிகள்
Positive column — நேர்மின் தொடர்
Positively charged ion — நேர்மின்னேற்ற அயனி
Positive rays — நேர்மின்னேற்றக் கதிர்கள்
Possible maximum — இயன்ற மீப்பெரும அளவு
Possible solution — இயன்ற தீர்வு
Possible structures — இயன்ற அமைப்பு
Postulates — புனைவுகள்
Potential — மின்னழுத்தம்
Potential discharge — மின் இறக்கம்
Potential energy — நிலையாற்றல்
Potential gradient — மின்னழுத்தச் சரிவு
Primary bonds — முதன்மைப் பிணைப்புகள்
Principal quantum number — முதன்மைக் குவான்டம் எண்
Probability — தகவு
Probability function — தகவுச் சார்பலன்கள்
Probability of finding — காணும் வாய்ப்பு

Q

Quadrupol moment — நான்முனைத் திருப்புதிறன்
Quantisation rule — குவான்டமாக்கல் விதி

Quantised shape — குவான்டமாக்கப்பட்ட வடிவம்
Quantity — கணியம்
Quantum — குவான்டம்
Quantum condition — குவான்டம் படிநிலை

R

Radial component of the momentum — உந்தத்தின் ஆரைப் பகுதி
Radial force — ஆரைவிசை
Radial parts — ஆரைப் பகுதிகள்
Radial portion — ஆரைப் பகுதி
Radial probability distribution — ஆரைப் பங்கீட்டுத் தகவு
Radial quantum number — ஆரைக் குவான்டம் எண்
Radiant energy — கதிர்வீச்சு ஆற்றல்
Radial equation — ஆரைச் சமன்பாடு
Radiation — கதிர்வீச்சு
Radius — ஆரம்
Radius ratio — ஆரை விகிதம்
Radius vector — ஆரத் திசையி
Rare earth elements — அருமண் தனிமங்கள்
Rayleigh equation — ராலே சமன்பாடு
Real solution — மெய்யான தீர்வுகள்
Recursion formula — தொடர்புபடுத்தும் வாய்பாடு
Reduced mass — குறைப்பிக்கப்பட்ட பொருண்மை
Regular tetrahedran — ஒழுங்கான நான்முகி
Relative orientation — ஒப்புத் திசைஅளவு
Relativity correction — சார்பு திருத்தம்
Repel — முரணித் ' தள்ளுதல்
Representative elements — சார்பு தனிமங்கள்
Repulsion — முரணுதல்
Repulsion co-efficient — முரணுதல் குணகம்
Repulsion force — முரண்விசை
Repulsive potential — முரணுதல் ஆற்றல்
Residual attractions — எச்சக் கவர்ச்சிகள்
Resonance hybrid — ரெசொனன்ஸ் கலவை

Resonance structure — ரெசொனன்ஸ் அமைப்புகள்
Rigid — கெட்டியான
Rydberg constant — ரைடுபர்க் மாறிலி

S

Salicylic acid — சாலிசிலிக் அமிலம்
Scalar equation — திசையிலாச் சமன்பாடு
Second ionisation potential — இரண்டாம் அயனியாக்கும் ஆற்றல்
Second spark spectrum — இரண்டாம் பொறி நிறமாலை
Self-consistent field method — தன்பொருத்தப் புலமுறை
Self-consistent field orbitals — தன்பொருத்தப் புல ஆர்பிட்டால்கள்
Series term — தொடருக்கான உறுப்பு
Shell — கோள ஓடு
Shielding — மறைப்பு
Sign — குறி
Simple harmonic motion — தனியிசை இயக்கம்
Sizes — பருமன்கள்
Solar system — பரிதிக் குடும்ப அமைப்பு
Solution — தீர்வு
Source — மூலம்
Space — வெளி
Spark spectra — பொறி நிறமாலை
Spectrograph — நிறமாலை வரையி
Sphere — கோளம்
Spherical equations — கோளச் சமன்பாடுகள்
Spherical polar co-ordinates — கோள ஆயக்கூறுகள்
Spin angular momentum — சுழற்சிச் சுழல் உந்தம்
Spin coupling — சுழற்சிப் பின்னல்
Square — இருமடி
Square planar — ஒருதளச் சதுரம்
Stable arrangements — நிலைத்த அமைப்பு
Standard differential equation — படித்தர வகைகெழுச் சமன்பாடு
Stationary state — நிலையான ஒழுக்கு
Steps — படிகள்
Strength — வலிவு
Structural units — அமைப்பு அலகுகள்

Sub-levels	—	துணை மட்டங்கள்
Sub-shell	—	உள் ஒழுக்கு
Sun	—	பரிதி
Symmetry	—	சீர்மைப் பண்பு

T

Tendency	—	இயற் சாய்வு
Terminal velocity	—	முற்றுத் திசைவேகம்
Tetrahedran	—	நான்முக வடிவம்
Theorem	—	பொதுத் தேற்றம்
Thermodynamic data	—	வெப்ப இயக்க அளவுகள்
Thickness	—	தடிமம்
Threshold frequency	—	பயன்தொடக்க அதிர்வெண்
Time	—	நேரம்
Total energy	—	மொத்த ஆற்றல்
Trial and error method	—	முயற்சி & பிழை முறை
Transition elements	—	இடைநிலைத் தனிமங்கள்
Transition metals	—	இடைநிலை உலோகங்கள்
Transition series	—	இடைநிலைத் தொடர்கள்
Trigonal bipyramidal	—	முக்கோண இரட்டைப் பிரமிடு
Trigonometric functions	—	திரிகோண விகிதச் சார்பலன் கள்
Triple bond	—	முப்பிணைப்பு

U

Ultra violet radiation	—	புற ஊதாக் கதிர்கள்
Uncertainity	—	ஐயப்பாடு
Unit	—	அலகு
Unpaired	—	இரட்டையாகாத

V

Vacant	—	வெற்றான
Valence bond Theory	—	இணைதிறப் பிணைப்புக் கொள்கை
Valence electron	—	இணைதிற எலெக்ட்ரான்
Valence shell	—	இணைதிறக் கூடு
Valency	—	இணைதிறன்
Vanadium	—	வனேடியம்

Vander Waal's forces — வாண்டர் வால் விசைகள்
Variable — மாறி
Variable valency — வேறுபடும் இணைதிறன்
Variation method — வேறுபடும் முறை
Vector — திசை
Vibrators — அதிர்விகள்
Viscous force — பாகியல் விசை
Visible region — புலனாகும் பகுதி
Volume element — பருமக் கூறு

W

Wave lengths — அலைநீளங்கள்
Wave number — அலை எண்
Wide-range — விரிந்த வீச்சு
Work-function — செயல் சார்பலன்

Z

Zeeman effect — சீமன் விளைவு
Zenith angle — உச்சிக்கோணம்
Zero — சுன்னம்
Zinc blende structure — துத்தநாகக் கந்தகை அமைப்பு
Zine sulphide — துத்தநாகச் சல்பைடு

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

சென்னை-600031

★

தமிழில் பயில்பவர்க்குக் கல்லூரிப் பாடநூல்கள்

(Tamil Medium Books for Colleges)

★

இதுவரை 606 நூல்கள் வெளியிடப்பட்டுள்ளன

★

மேலும், விரைவில் வெளிவருபவை

பொறியியல்	—	43	நூல்கள்
சட்டம்	—	19	,,
மருத்துவம்	—	9	,,
இயற்பியல்	—	27	,,
வேதியியல்	—	21	,,
தாவரவியல்	—	17	,,
விலங்கியல்	—	7	,,
கணிதம்	—	19	,,
வணிகவியல்	—	30	,,
பொருளாதாரம்	—	21	,,
புவியியல்	—	12	,,
வரலாறு	—	36	,,
மனையியல்	—	2	,,
தத்துவம்	—	5	,,
உளவியல்	—	4	,,
புள்ளியியல்	—	2	,,
கல்வி	—	3	,,
நிலப் பொதியியல்	—	3	,,
அரசியல்	—	25	,,

கிடைக்குமிடம் :

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனக் கிடங்கு

(கல்லூரிக் கல்வி இயக்குநர் அலுவலகச் சுற்றுக்குள்)

கல்லூரிச் சாலை, நுங்கம்பாக்கம், சென்னை-600006

கல்லூரிப் பாடநூல்களுக்கு 20% கழிவு வழங்கப்படும்