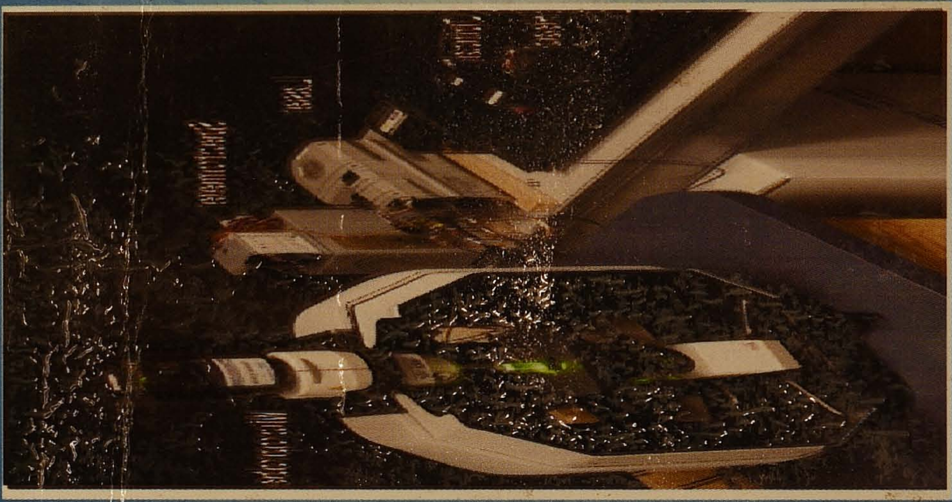
மூலக்கூறு நிரலியல்



முனைவர் வேணு. கண்ணப்பன்

தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம்
சென்னை - 600 005.

மூலக்கூறு நிரலியல்

முனைவர் வேணு. கண்ணப்பன்

TAMILNADU STATE COUNCIL FOR HIGHER EDUCATION
RELEVANCE AND EXCELLENCE

தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம்
சென்னை - 600 005.

முதற்பதிப்பு : 2011

பதிப்புரிமை : தமிழ்நாடு மாநில உயர்கல்வி மன்றம்
சென்னை – 600 005.

நூலின் பெயர் : மூலக்கூறு நிரலியல்

நூலாசிரியர் : முனைவர் வேணு. கண்ணப்பன்,
வேதியியல் பேராசிரியர் (ஓய்வு),
மாநிலக்கல்லூரி, (தன்னாட்சி)
சென்னை – 600 005.

மறு ஆய்வு செய்தவர் : முனைவர் சி.என். கிருஷ்ணன்,
வேதியியல் பேராசிரியர் (ஓய்வு),
அண்ணாமலைப் பல்கலைக்கழகம்,
அண்ணாமலை நகர் – 608 002.

தமிழ் திருத்தம் செய்தவர் : பேரா. க. பத்மினி,
விரிவுரையாளர்,
தமிழ்த்துறை,
தன்ராஜ் பெய்த் ஜெயின் கல்லூரி,
துரைப்பாக்கம்,
சென்னை – 600 097.

299147
DR. T.P.M. LIBRARY MADURAI KAMARAJ UNIVERSITY

விலை : ரூ. 42.00

அச்சிட்டோர் : பவர்மேன் பிரிண்டர்ஸ்,
எண்.6/15, டாக்டர் ராதர்கிருஷ்ணன் நகர்,
3வது தெரு, கொருக்குப்பேட்டை
சென்னை – 600 021.
செல் : 98846 99888

மூலக்கூறு நிரலியல்

பொருளடக்கம்

பாடம் எண்	பாடம்	பக்கம் எண்
1.	நிரலியல் – ஓர் அறிமுகம்	1
2.	சுழற்சி நிரலியல்	16
3.	அதிர்வு நிரலியல்	30
4.	இராமன் நிரலியல்	48
5.	எலெக்ட்ரானிக் நிரலியல்	61
6.	கருக்காந்த உடனிசைவு நிரலியல்	88
7.	எலெக்ட்ரான் தற்சுழற்சி உடனிசைவு நிரலியல்	125
8.	ஒளி எலெக்ட்ரான் நிரலியல்	139
9.	அணுக்கரு நான்குமுனை திருப்புத்திறன் உடனிசைவு நிரலியல்	148

பாடம் – 1

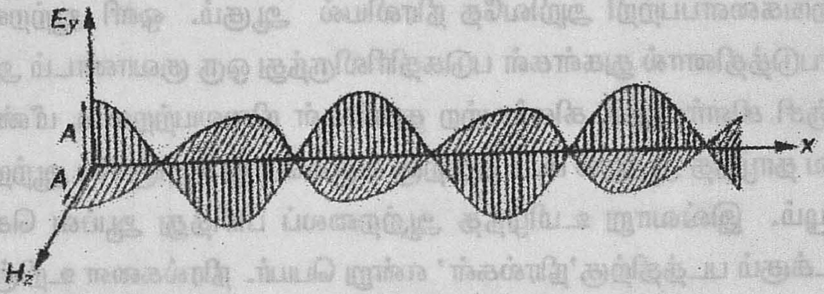
நிரலியல் – ஓர் அறிமுகம்

ஒரு பொருளின் வழியாகவோ, குறைந்த அழுத்தத்தில் உள்ள வாயுக்கள் வழியாகவோ ஒளி ஆற்றல் அல்லது மின்னாற்றலைச் செலுத்தினால் அவை பொருளில் உள்ள துகள்களுடன் (அணுக்கள், மூலக்கூறுகள், அயனிகள்) செயல்பட்டு ஆற்றல் மாற்றங்கள் ஏற்படும். துகள்களில் உள்ள வெவ்வேறு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே ஏற்படும் மாற்றங்களைப்பற்றி அறிவதே நிரலியல் ஆகும். ஒளி ஆற்றலைப் பயன்படுத்தினால் துகள்கள் படுகதிரிலிருந்து ஒரு குவாண்டம் அளவு உறிஞ்சி கிளர்வுறும், கிளர்வுற்ற துகள்கள் நிலையற்றவை, மீண்டும் அவை தாழ்ந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்கு வரும்போது உறிஞ்சிய ஆற்றலை உமிழும். இவ்வாறு உமிழ்ந்த ஆற்றலைப் பிரித்து ஆய்வு செய்து கிடைக்கும் படத்திற்கு'நிரல்கள்' என்று பெயர். நிரல்களை உறிஞ்சிய ஆற்றலை அளவிட்டும் பெறலாம். முதல்வகை நிரல்களுக்கு 'உமிழ் நிரல்கள்' என்றும் இரண்டாம் வகை நிரல்களுக்கு 'உறிஞ்சு நிரல்கள்' என்றும் பெயர்.

நிரல்களைப் பெற தனித்த அணுக்கள் கொண்ட தனிமங்களைப் பயன்படுத்தினால் நிரல்களில் தெளிவான தனித்த கோடுகள் கிடைக்கின்றன. அணுக்களிலிருந்து இவை பெறப்படுவதால் இவற்றிற்கு அணு நிரல்கள் என்று பெயர். சேர்மங்களிலிருந்தோ அல்லது பல்லணு தனிமங்களிலிருந்தோ பெறப்படும் நிரல்கள் தொடர் பட்டைகளாகக் கிடைக்கப் பெறுவதால் அவற்றிற்குப் 'பட்டை நிரல்கள்' என்று பெயர். இவை மூலக்கூறுகளிலிருந்து பெறப்படுவதால் இவற்றிற்கு 'மூலக்கூறு நிரல்கள்' என்று பெயர். மூலக்கூறு நிரல்கள், மூலக்கூறுகள் ஒளியுடன் செயல்பட்டு கிடைப்பதால் ஒளியைப் பற்றியும் அவற்றின் பரவுபகுதிகள், பண்புகள் ஆகியவற்றைப்பற்றியும் அறிவது அவசியம்.

மின்காந்த கதிர்வீச்சு

மின்காந்த கதிர்வீச்சு என்பது ஒளியைக் குறிக்கும் பொதுவான சொற்றொடராகும். பெயருக்கு ஏற்றவாறு இதில் இரண்டு பிரிவுகள் உள்ளன. ஒன்று காந்தப் புலம் மற்றொன்று மின்புலம். இதனைக் கீழ்க்கண்ட தள முனைவுற்ற கதிர்வீச்சுக்கான படத்தின்(படம் 1.1) மூலம் தெளிவாக்கலாம்.



படம் 1.1 தள முனைவுற்ற மின்காந்த கதிர்வீச்சு

x – ஒளி அச்சில் செல்கிறது. E – என்பது மின்புலத்தின் திசை,

H – என்பது காந்தப் புலனின் திசை

ஒளி என்பது ஒரு ஆற்றலின் வடிவமாகும். அதற்குத் துகள் மற்றும் மின்சார்ந்த அலை பண்புகள் உள்ளன. அதில் போட்டான்கள் (Photons) எனும் துகள்கள் ஆற்றலைக் கொண்டு செல்கின்றன. அதேசமயம் அதனை ஒரு அலையாகக் கருதினால் அதற்கு ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளம் (λ) உள்ளது. இந்த அலைநீளம் தான் அதன் ஆற்றலை நிர்ணயிக்கிறது. பிளாங்கின் குவாண்டம் கொள்கைப்படி ஒளி அலையின் ஆற்றல் (E) அதன் அதிர்வெண்ணிற்கு(ν) நேர்விகிதத்தில் உள்ளது. இதனைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்.

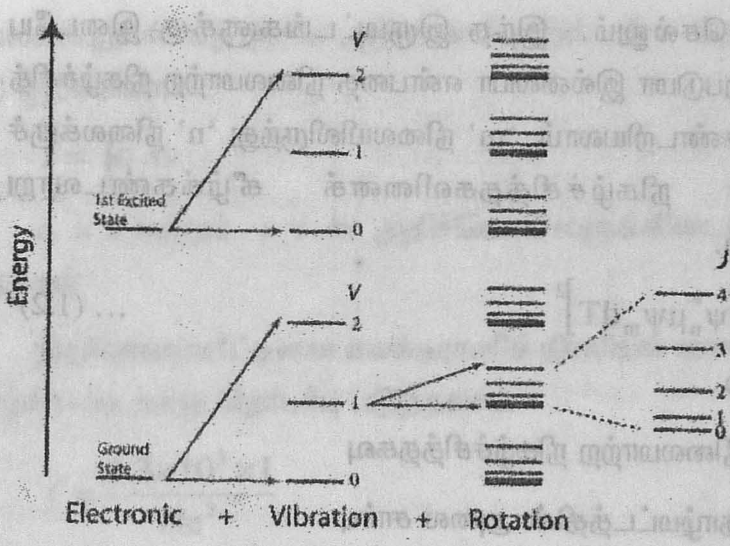
$$E = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad \ldots (1.1)$$

அட்டவணை 1.1 மின்காந்த கதிர்வீச்சின் பகுதிகள்

பகுதி	அலை நீளம் (A)	அலை நீளம் செ மீ	அதிர்வெண் (Hz)	ஆற்றல் (eV)	பயன்படும் நிரலியல்
ரேடியோ அலை	$>10^9$	>10	$< 3\times10^9$	$<10^{-5}$	கடுக்காந்த உடனிசைவு நிரலியல்
நுண்ணலை	10^9-10^6	$10-0.01$	$3\times10^9 - 3\times10^{12}$	$10^{-5}-0.01$	சுழற்சி நிரலியல், எலெக்ட்ரான் தற்சுழற்சி உடனிசைவு நிரலியல்
அகச்சிவப்பு	$10^6-7\times10^3$	$0.01-7\times10^{-5}$	$3\times10^{12}-4\times10^{14}$	$0.01-2$	அதிர்வு சுழற்சி நிரலியல்
கட்புலனாகும்	$7\times10^3-4\times10^3$	$7\times10^{-5}-4\times10^{-5}$	$4.3\times10^{14}-7.5\times10^{14}$	$2-3$	எலெக்டானிக், நிரலியல், இராமன் நிரலியல்
புற ஊதா	4×10^3 - 10	$4\times10^{-5}-10^{-7}$	$7.5\times10^{14}-3\times10^{17}$	3 - 10^3	எலெக்டானிக் நிரலியல்
X – கதிர்	$10-0.1$	$10^{-7}-10^{-9}$	$3\times10^{17}-3\times10^{19}$	10^3-10^5	X–கதிர் ஒளி எலெக்ட்ரான் நிரலியல்
γ – கதிர்	<0.1	$<10^{-9}$	$>3\times10^{19}$	$>10^5$	மாஸ்பாயர் நிரலியல்

இச்சமன்பாட்டில், h = பிளாங்க் மாறிலி, $\bar{\nu}$ = அலை எண், c = ஒளியின் திசைவேகம், λ = அலைநீளம். ஒளியின் ஆற்றல், அலைநீளம், அதிர்வெண் ஆகியவற்றைப் பொருத்து அதனை வெவ்வேறு பகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். ஒவ்வொரு பகுதிக்கும் ஒரு பரப்பு எல்லை உண்டு. இங்கு குறிப்பிடப்பட வேண்டியது யாதெனில் அனைத்து பகுதி கதிர்வீச்சும் மூலக்கூறு நிரலியலில் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. இவ்விவரங்கள் அட்டவணை 1.1–ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

மூலக்கூறுகளின் பட்டை நிரல்களைக் கொண்டு அவற்றில் உள்ள மூன்றுவகை ஆற்றல் மட்டங்களைத் தெளிவாக விளக்கலாம். இவை எலெக்டிரானிக், அதிர்வு மற்றும் சுழற்சி ஆற்றல் நிலைகளாகும். இவை குறிப்பிட்ட மதிப்பினையே பெற்றிருக்கும். அணுவில் இருப்பது போன்றே மூலக்கூறிலும் எலக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்டங்கள் உள்ளன. மூலக்கூறு ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு ஆற்றலை உறிஞ்சும்போது தாழ்ந்த ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து உயர் ஆற்றல் நிலைக்குச் சென்று கிளர்வுறும். எனவே அதன் நிரலில் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் கோடு கிடைக்க வேண்டும். ஆனால் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்கள் பல நிகழ்வதால் பல அதிர்வெண்களில் பல கோடுகள் கிடைக்கின்றன. இந்த கோடுகளுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி மிகக் குறைவாக இருப்பதால் அவை பட்டை நிரல்களாகத் தோன்றுகின்றன. மூலக்கூறுகளில் மூன்றுவகை ஆற்றல் உள்ளன. அவை சுழற்சி, அதிர்வு மற்றும் எலக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்டங்களாகும். மூலக்கூறில் உள்ள ஆற்றல் நிலைகளைச் சுழற்சி குவாண்டம் எண் ‘J’ என்றும் அதிர்வு குவாண்டம் எண் ‘V’ ஆகியவற்றால் குறிப்பிடப்படுகின்றன. மூலக்கூறில் உள்ள ஆற்றல் நிலைகள் படம் 1.2ல் காட்டப்படுகின்றன.



படம் 1.2 மூலக்கூறில் உள்ள ஆற்றல் நிலைகள்

V – அதிர்வு குவாண்டம் எண், J – சுழற்சி குவாண்டம் எண்

ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே எத்தகைய நிலைமாற்றம் ஏற்படும் என்பது பயன்படுத்தும் ஒளிஆற்றலின் அளவைப் பொருத்ததாகும். மிகக்குறைந்த ஆற்றலைக்கொண்ட நுண்ணலையை மூலக்கூறுகள் கிளர்வுற பயன்படுத்தினால் சுழற்சி ஆற்றல் நிலைகளுக்கிடையே மட்டுமே மாற்றம் ஏற்படும். ஆனால், உயர் ஆற்றலைக்கொண்ட புற ஊதா கதிரைப் பயன்படுத்தினால் மூலக்கூறில் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே நிலைமாற்றத்தை ஏற்படுத்தும். எலக்டிரானிக் ஆற்றல் நிலைமாற்றம் மூலக்கூறில் நிகழும்போது சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கு இடையிலும் நிலைமாற்றம் ஏற்படும்.

நிலைமாற்ற நிகழ்ச்சித் தகவு

குவாண்டம் இயக்கவியலின்படி ஒவ்வொரு ஆற்றல் நிலைக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட அலை சார்பு (ψ) உண்டு. எனவே ஆற்றல் நிலைமாற்றம் ஏற்படும்போது அலை சார்பும் மாறும். மூலக்கூறு கிளர்வுறும் போது ஒரு ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து உயர் ஆற்றல்

மட்டத்திற்குச் செல்லும். இந்த இருமட்டங்களுக்கு இடையே நிலைமாற்றம் ஏற்படுமா இல்லையா என்பதை நிலைமாற்ற நிகழ்ச்சித் தகவால் $(R^{mn})^2$ கண்டறியலாம். 'm' நிலையிலிருந்து 'n' நிலைக்குச் செல்வதற்கான நிகழ்ச்சித்தகவினைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

$$\left[R^{mn}\right]^2 = \left[\int \psi_n^* \mu \psi_m dT\right]^2 \quad \ldots (1.2)$$

இச்சமன்பாட்டில்

$[R^{mn}]^2$ = நிலைமாற்ற நிகழ்ச்சித்தகவு

ψ_m = தாழ்மட்டத்தின் அலை சார்பு

ψ_n^* = உயர்மட்டத்தின் அலை சார்பு

μ = நிலைமாற்றத்திற்குக் காரணமாக அமையும் இயல்பியல் பண்பிற்கான கணக்கியல் குறியீடு

$[R^{mn}]^2$ மதிப்பு சூன்யமாக இருந்தால் 'm' நிலையிலிருந்து 'n' மட்டத்திற்குச் செல்லும் நிலைமாற்றம் மூலக்கூறில் நிகழாது. அது சூன்யமல்லாது இருப்பின் $m \rightarrow n$ மாற்றம் நிகழும். இரு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே ஏற்படும் நிலைமாற்றமே நிரலைத் தருகிறது. நிலைமாற்றம் நிகழத் தேவையான அம்சத்தைத் தேர்வு விதிகள் மூலம் குறிப்பிடப்படுகிறது. எனவே நிலைமாற்ற நிகழ்ச்சித்தகவு நிரல்கள் தேர்வு விதிகளை அறிய உதவுகிறது. தேர்வு விதிகளுக்குக் கட்டுப்பட்டு ஏற்படும் ஆற்றல் நிலைமாற்றத்திற்கு இசைவு பெற்ற (allowed) மாற்றம் என்றும் அவற்றிற்கு எதிரான மாற்றத்திற்கு தடுக்கப்பட்ட(forbidden) மாற்றம் என்றும் பெயர்.

ஊசல் திறன் (Obscillator Strength)

ஒவ்வொரு வகை நிரலியலிலும் மூலக்கூறுகள் உறிஞ்சிய ஆற்றலை மோலார் உறிஞ்சு திறன் (A) என்ற அலகால் குறிக்கலாம். அத்துடன் 'ஊசல் திறன்' (f) என்ற அலகாலும் குறிப்பிடலாம். ஒரு குறிப்பிட்டட அதிர்வெண் பகுதியில் ($d\nu$) அமைப்பில் உள்ள

மூலக்கூறுகள் உறிஞ்சிய ஆற்றலைக் கீழ்க்கண்ட தொகையீட்டால் (I) குறிக்கலாம்.

$$I = \int \in dv \qquad \ldots (1.3)$$

$\in = v$ மற்றும் $v + dv$ அதிர்வெண்களுக்கிடையே உறிஞ்சிய ஆற்றல்

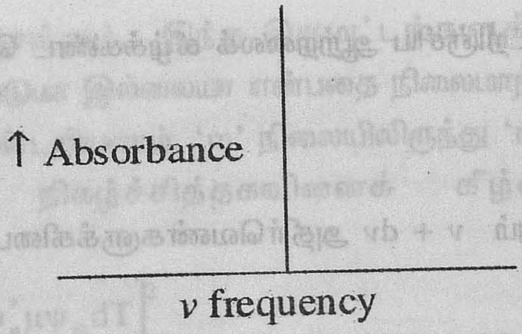
இத்தொகையீட்டினை எலக்டிரானிக் நிரலியல் ஊசல் திறனுக்குக் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்பு படுத்தலாம்.

$$f = \frac{2.3 \times 10^3 \times I}{Ne^2} \qquad \ldots (1.4)$$

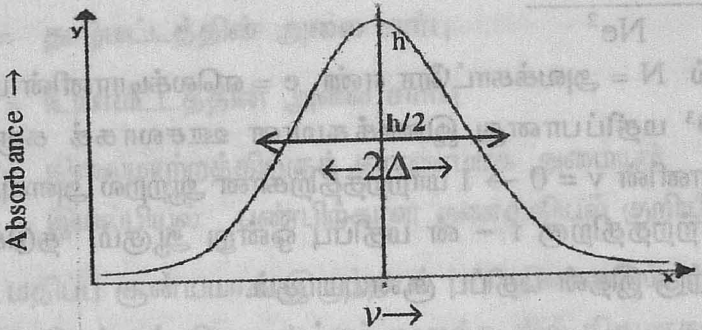
இதில் N = அவக்காட்ரோ எண், e = எலெக்டிரானின் மின்சுமை. 2.3×10^3 மதிப்பானது இணக்கமான ஊசலாகக் கருதப்படும் எலெக்டிரானின் $v = 0 \rightarrow 1$ மாற்றத்திற்கான ஆற்றல் அளவு. இசைவு பெற்ற மாற்றத்திற்கு f – ன் மதிப்பு ஒன்று ஆகும். தடுக்கப்பட்ட மாற்றத்திற்கு இதன் மதிப்பு சூன்யமாகும்.

வரி வடிவங்களும் அவற்றின் அகலமும்

சோடியம் தனலிலிருந்து கிடைத்த நிரல்கள் குறிப்பிட்ட அலை நீளங்களில் தனித்தனியான வரிகளைக் கொண்டிருப்பதால் அனைத்து ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்களினால் கிடைக்கும் நிரல்களையும் 'குறிப்பிட்ட வரிகள்' என்று சொல்லலாம். இந்த நிரல்கள் உறிஞ்சிய அல்லது உமிழ்ந்த ஆற்றலின் அளவுகளை அதிர்வெண்ணுக்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்து பெறப்படுகின்றன. ஆனால் மூலக்கூறுகளிலிருந்து கிடைக்கும் நிரல்கள் பெரும்பாலும், முகடுகளாகப் பெறப்படுகின்றன. (படம் 1.3). இம்முகடுகளையும் 'வரிகள்' என்றே கூறுகிறோம். ஒரு நிரலில் உமிழ்தல் அல்லது உறிஞ்சுதல் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் நிகழ்வதில்லை. எனவே அதற்கு ஒரு குறிப்பிட்ட வரி அகலம் (Line width) உள்ளது. (வரி அகலத்தினைக் கொண்டு நாம் முகடுகளின் அமைப்பை அறியலாம்).



1.3 (a) வரி அகலம் பூஜ்சியம், கூர்முகடு,



1.3(b) குறிப்பிட்ட வரி அகலம், அகன்ற முகடு

படம் 1.3 நிரலில் வரி அகலத்தினைக் கணக்கிடுதல்

வரி அகலத்தினைக் குறிப்பிட கீழ்க்கண்ட முறை பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒரு நிரலின் எந்த அதிர்வெண்ணில் முகட்டின் உச்சம் இருக்கிறதென்று கண்டறிய வேண்டும். அங்குள்ள உச்ச உயரத்தின் பாதியளவில் அதிர்வெண் அளவு $(2\Delta\bar{\nu})$ கண்டறிய வேண்டும். இதில் பாதி வரி அகலமாகும் $(\Delta\bar{\nu})$. வரி அகலம் மிகக் குறைவாக இருப்பின் கூர்முனை முகடும், அதிகமாக இருப்பின் அகன்ற முகடும் நிரலில் காணப்படும்.

வரி அகலமாவதற்கான காரணங்கள்

நிரல்களில் முகடுகள் அகலமாவதற்கு மூன்று முக்கிய காரணங்கள் உள்ளன. இக்காரணங்களைப் பொருத்து வரி அகலமாவதை மூன்று வகைப்படுத்தலாம்.

1. இயற்கையான வரி அகலமாதல்

உயர் ஆற்றல் நிலையிலிருந்து தாழ்மட்டத்திற்கு மூலக்கூறு தாவும்போது ஆற்றல் உமிழ்வதால் நிரல் கிடைக்கிறது. எனவே நிலைமாற்றத்தின் போது மூலக்கூறு ஒரு குறிப்பிட்ட கால அளவிற்கு உயர் ஆற்றல் நிலையில் இருக்கும். அதாவது அதற்கு ஒரு குறிப்பிட்ட வாழ்நேரம் உண்டு (t). இந்த வாழ்நேரத்தில் திண்ணமின்மை 'Δt' என்று சொன்னால் ஹைசன்பர்கின் திண்ணமின்மை கொள்கைபடி

$$\Delta E \; \Delta t = \frac{h}{4\pi} \qquad \ldots (1.5)$$

இச்சமன்பாட்டில் h = பிளாங்க் மாறிலி ΔE = உயர் மட்டத்தில் ஆற்றல் மதிப்பில் திண்ணமின்மை, Δt = வாழ்நேரத்தில் திண்ணமின்மை. Δt குறையும்போது ஆற்றல் மதிப்பில் திண்ணமின்மை அதிகரிக்கும். அப்போது முகட்டின் வரி அகலமும் அதிகரிக்கும். எனவே முகட்டின் அகலம் அதிகரிக்கிறது. திண்ணமின்மை கொள்கை இயற்கையின் நியதி. ஆகையால் இத்தகைய முகடு அகலமாதலை 'இயற்கையான வரி அகலமாதல்' என்கிறோம்.

2. டாப்ளர் (Doppler) வரி அகலமாதல்

ஒளி மூலமும் நோக்கும் கருவியும் ஓர் இடத்தில் அசையாமல் இருந்தால், ஒளியின் அதிர்வெண் மாறிலியாக இருக்கும். ஆனால் இரண்டும் இயக்கத்தில் இருக்கும்போது அவற்றிற்கிடையே உள்ள திசை வேகத்தில் வித்தியாசம் இருக்கும். அப்போது ஒளிமூலத்திலிருந்து வரும் ஒளியின் அதிர்வெண் மாறுபடும். இவ்விளைவிற்கு 'டாப்ளர் விளைவு' என்று பெயர். நிரல்மானியில் நிரல்களைப் பெறும்போது நிரல்களைத் தரும் சேர்மத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகள் இயங்கிக்கொண்டே உள்ளன. மேலும் மூலக்கூறுகள் வெவ்வேறு திசைவேகத்தில் நகர்கின்றன. அப்பொழுது நிரலைத்தர காரணமான மூலக்கூறுகளுக்கும் விடுகதிரை நோக்கும் கருவிக்கும் இடையே திசைவேகத்தில் வேறுபாடு இருக்கிறது. எனவே மாதிரியிலிருந்து வெளிவரும் விடுகதிரின் அதிர்வெண்ணில் மாற்றம்

ஏற்படும். இந்த அதிர்வெண் மாற்றத்தால் முகடுகளின் அகலம் அதிகரிக்கும். இதற்கு 'டாப்ளர் வரி அகலமாதல்' என்று பெயர். நோக்கும் கருவி அசையாமல் இருக்கும்போது இந்த விளைவால் ஏற்படும் வரி அகலத்திற காண சமன்பாடு

$$\Delta\nu = \pm\nu\frac{V}{c} \qquad \ldots (1.6)$$

இதில்

$\Delta\nu$ = வரி அகலம் ν = முகட்டின் உச்சஅதிர்வெண்

V = மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம். இது மூலக்கூறு கருவியை நோக்கி நகரும்போது நேர்மதிப்பையும், கருவியிலிருந்து விலகிச் செல்லும்போது எதிர்மதிப்பையும் பெற்றிருக்கும்.

c = ஒளியின் திசைவேகம்

இச்சமன்பாட்டின்படி மூலக்கூறு நோக்கும்கருவியை நோக்கி நகரும் போது $\Delta\nu$ நேர்மதிப்பையும், விலகிச் செல்லும்போது $\Delta\nu$ எதிர்மதிப்பையும் பெற்றிருக்கும். மேலும், மூலக்கூறுகளின் திசைவேகம் அதிகரிக்கும்போது வரி அகலமும் அதிகரிக்கும்.

அழுத்தத்தால் (மூலக்கூறுகள் மோதலால்) வரி அகலமாதல்

அணுக்களோ, மூலக்கூறுகளோ வேகமாக இயங்கிக் கொண்டிருக்கும் போது அவற்றிற்கிடையே மோதல்கள் ஏற்படும். இதன் காரணமாக துகள்களுக்கிடையே ஆற்றல் பரிமாற்றம் ஏற்படும். மூலக்கூறுகளின் இருமோதல்களுக்கிடையே உள்ள சராசரி நேரம் 'T' என்று இருந்தால், வரி அகலம் ($\Delta\nu$) மதிப்பைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

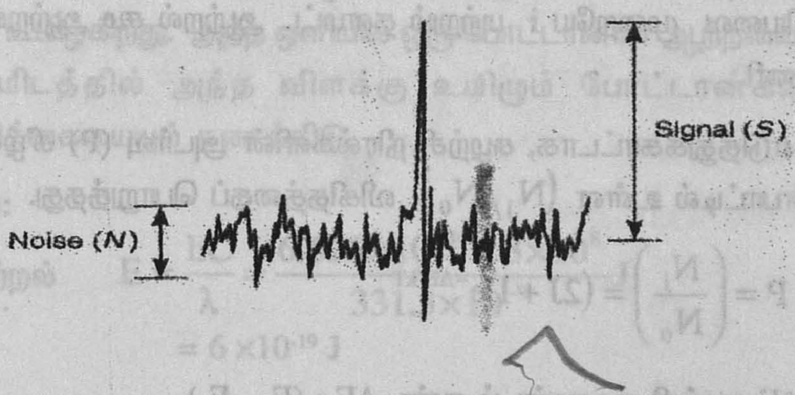
$$\Delta\nu = \frac{1}{(2\pi T)} \qquad \ldots (1.7)$$

இச்சமன்பாட்டின்படி மோதல்களுக்கிடையே உள்ள கால அவகாசம் குறையும் போது வரி அகலம் அதிகமாகும். வாயுவின் அழுத்தத்தை அதிகரித்தால் மோதல் நேரம் குறையும். எனவே வரி அகலம் அதிகரிக்கும். இவ்வகை வரி அகலத்தை உயர் அழுத்தத்தில்

வாயுக்களிலிருந்து கிடைக்கும் நிரல்களில் எளிதில் காணலாம். எனவே இதனை மூலக்கூறுகள் மோதலால் அல்லது அழுத்தத்தால் வரி அகலமாதல் என்கிறோம்.

சமிக்ஞை – இரைச்சல் வீதம் (Signal to Noise Ratio)

நிரல்களைப் பதிவு செய்யும்போது துகள்கள் தரும் தெளிவான நிரல்களுடன் தேவையற்ற விளக்க இயலாத புதிரான சில முகடுகள் தோன்றும். இவற்றை 'இரைச்சல்' என்றும் தேவையானவற்றை 'சமிக்ஞை' அல்லது 'சுட்டுக்குறி' என்றும் அழைக்கிறோம். எடுத்துக்காட்டாக நாம் ஒரு கூட்டத்தில் ஒருவருடைய உரையைக் கேட்கும்போது அருகில் உள்ள பிறர் போடும் சத்தம் இரைச்சல் அல்லவா? அதே போன்றுதான் நிரலியலிலும் தேவையான சமிக்ஞைகள் முகடுகளுடன் தேவையற்ற இரைச்சல்களும் பெறப்படுகின்றன. இந்த இரைச்சலின் அளவைக் குறிப்பிட சமிக்ஞை இரைச்சல் விகிதம் (S/N) பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் அடித்தள கோட்டிலிருந்து முகட்டின் உயரத்திற்கும் அதன் அருகில் தோன்றும் இரைச்சலின் உயரத்திற்கும் இடையே உள்ள விகிதம் தான் S/N விகிதம் ஆகும். இதனைக் கீழ்க்கண்ட நிரல் (படம் 1.4)மூலம் விளக்கலாம்.



படம் 1.4 இரைச்சல், சமிக்ஞை விகிதத்தை விளக்கும் படம்

S = சமிக்ஞை N = இரைச்சல்

இரைச்சலானது சீரற்ற மின்னழுத்தத்தால் நிரல்மானியில் தோன்றும் தேவையற்ற மின்அணு சமிக்ஞையால் ஏற்படுகிறது. S/N விகிதம் அதிகமாக இருப்பின் இரைச்சல் குறைவான தெளிவான நிரலாகும். இவ்விகிதத்தை நிரலைப் பலமுறை குறித்தெடுப்பதன் மூலம் அதிகப்படுத்தலாம். எனவே இம்முறையில் இரைச்சலைத் தவிர்க்கலாம்.

நிரல் கோடுகளின் அடர்வு (Intensity)

மூலக்கூறு நிரல்களில் கிடைக்கும் கோடுகள் அல்லது பட்டைகள் சில தெளிவாகக் கிடைக்கின்றன. சில தெளிவில்லாமல் குறைந்த அடர்வுடன் கிடைக்கும். நிரல் கோடுகளின் அடர்வு தாழ்மட்டத்தில் மற்றும் கிளர்வுற்ற ஆற்றல் மட்டத்தில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைப் பொருத்ததாகும். தாழ் மட்டத்தில் N_o மூலக்கூறுகளும் உயர்மட்டத்தில் N_i மூலக்கூறுகளும் இருப்பின் மாக்சுவல் – போல்ட்ஸ்மான் சமன்பாட்டின்படி

$$\left(\frac{N_i}{N_0}\right) = \frac{g_i}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad \ldots (1.8)$$

ΔE = இரு மட்டங்களுக்கிடைய உள்ள ஆற்றல் வித்தியாசம்.

k = போல்ட்ஸ்மான் மாறிலி, T = வெப்பநிலை K அலகில் g_i, g_0 ஆகியவை முறையே i மற்றும் தளமட்ட ஆற்றல் சம ஆற்றல் பிளவு காரணி

எடுத்துக்காட்டாக, சுழற்சி நிரல்களின் அடர்வு (P) கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டில் உள்ள $\left(N_j/N_0\right)$ விகிதத்தைப் பொறுத்தது.

$$P = \left(\frac{N_i}{N_0}\right) = (2J+1)e^{-\Delta E/kT} \quad \ldots (1.9)$$

'J' சுழற்சி குவாண்டம் எண் $\Delta E : (E_r - E_0)$,

E_j = 'J' குவாண்டம் எண் கொண்ட சுழற்சி ஆற்றல்

E_0 = தரைமட்ட சுழற்சி ஆற்றல்

பெரும்பாலும், தரைமட்ட சுழற்சி ஆற்றல் (E_0) சூன்யமாகும். அதன் சம ஆற்றல் பிளவு காரணி ($g_0=1$) ஒன்றாகும். 'J' குவாண்டம் எண் கொண்ட ஆற்றல் மட்டத்தின் சம ஆற்றல் பிளவு காரணி (2J+1) ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில், அதிக எண்ணிக்கையுள்ள மூலக்கூறுகள் ஒரு குறிப்பிட்ட சுழற்சி குவாண்டம் எண் ஆற்றல் மட்டத்தில் இருக்கும். இதனை J_{max} என்று குறிப்பிட்டால் அந்த குவாண்டம் எண் ஆற்றலில் $\left(\frac{dP_{max}}{dJ}=0\right)$ ஆக இருத்தல் வேண்டும். எனவே,

$$J_{max}=\left(\frac{kT}{2Bhc}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{1}{2} \quad \text{...(1.10)}$$

இதில், B என்பது சுழற்சி மாறிலி (அதிர்வெண் அலகில்) ஆகும். இந்த தொடர்பினைப் பயன்படுத்தி ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்பநிலையில் ஈரணு மூலக்கூறில் சுழற்சி ஆற்றல் மாற்றம் எந்த குவாண்டம் எண்ணிலிருந்து நிகழும் என்பதைக் கணிக்கலாம். இதே போன்று பிறவகை நிரல்களிலும் கோடுகளின் அடர்வினைக் கண்டறிய அந்தந்த வகை ஆற்றலுக்கான சமன்பாடுகளைப் பயன்படுத்தி அறியலாம்.

மாதிரி கணக்குகள்:

கணக்கு 1:

ஒரு 600W மெர்க்குறி ஆவி விளக்கு 331.3 nm அலைநீள ஒளியை உமிழ்கிறது. அந்த ஒளியில் ஒரு போட்டானின் ஆற்றலையும், ஒரு நிமிடத்தில் அந்த விளக்கு உமிழும் போட்டான்களின் எண்ணிக்கையையும் கணக்கிடு.

தீர்வை:

ஆற்றல் $$E=\frac{hC}{\lambda}=\frac{6.626\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{331.3\times10^{-9}}J$$

$$=6\times10^{-19}\ J$$

ஒரு செகண்டில் விளக்கு உமிழும் ஆற்றல்

$600W=600\ Js^{-1}$

எனவே, ஒரு செகண்டில் விளக்கு உமிழும் போட்டான்களின் எண்ணிக்கை

$$= \frac{600}{6\times10^{-10}} = 1\times10^{21} s^{-1}$$

அப்படியானால் ஒரு நிமிடத்தில் விளக்கு உமிழும் போட்டான்களின் எண்ணிக்கை

$1 \times 10^{21} \times 60 = 6 \times 10^{22}$

கணக்கு 2:

ஒரு புற ஊதா கதிரின் அலைநீளம் 200 nm அதன் அலைஎண் $(\bar{v})$ மற்றும் ஒரு போட்டானின் ஆற்றலைக் கணக்கிடு. அந்த கதிரில் ஒரு மோல் போட்டான்களின் ஆற்றலையும் கண்டுபிடி.

அலை எண் $\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{200\times10^{-9}} m^{-1} = 5\times10^{6} m^{-1}$

$= 5\times10^{4} cm^{-1}$ அல்லது $\bar{v} = 50{,}000 cm^{-1}$

ஒரு போட்டானின் ஆற்றல் (E)

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{200\times10^{-9}}$$

$= 9.939 \times 10^{-19}$ J

எனவே, ஒரு மோல் போட்டான்களின் ஆற்றல்

$= N\epsilon = 6.023 \times 10^{23} \times 9.939 \times 10^{-19}$ J

$= 598.6$ kJ mol^{-1}

பயிற்சி கணக்குகள்:

1. ஒரு ஒளிக்கற்றையில் உள்ள ஒரு மோல் போட்டான்களின் ஆற்றல் 500 kJ mol^{-1}. அந்த ஒளியின் அலைநீளம், அதிர்வெண் மற்றும் அலைஎண் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடு.

2. ஒரு டங்ஸ்டன் ஒளி விளக்கு 450 nm அலைநீளம் கொண்ட ஒற்றை அலைநீள கதிரை உமிழ்கிறது. அந்த கதிரில் உள்ள ஒரு போட்டானின் ஆற்றல் எவ்வளவு?

3. 100W நியான் விளக்கிலிருந்து ஒரு விநாடிக்கு 3×10^{20} போட்டான்கள் வருகின்றன. அந்த போட்டான்களின் அலைநீளம் எவ்வளவு?

4. ஒரு மின்காந்த அலையின் அதிர்வெண் 2×10^{20} H_z அதன் அலைநீளத்தையும், அது எந்தப் பகுதியைச் சார்ந்தது என்றும் கூறு.

5. அகச் சிவப்பு ஒளிகற்றையின் அதிர்வெண் 1600 செமீ$^{-1}$. அதன் அலை நீளம், அதில் உள்ள ஒரு போட்டானின் ஆற்றல் ஆகியவற்றைக் கணிக்கவும்.

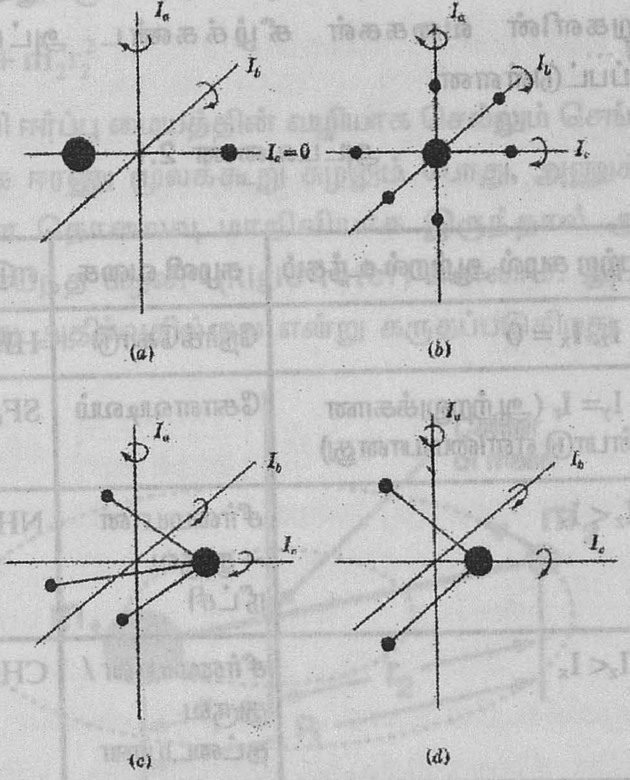
6. புறா ஊதா பகுதியில் உள்ள 100nm மற்றும் 300nm அலைநீளத்திற்கும் இடையே உள்ள ஆற்றல் எவ்வளவு?

பாடம் – 2

சுழற்சி நிரலியல்

மூலக்கூறில் உள்ள சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே மட்டும் மாற்றங்கள் நிகழ்வதால் கிடைக்கும் நிரல்களுக்குச் 'சுழற்சி நிரல்கள்' என்று பெயர். இந்த மாற்றம் நிதழ்த்த நுண்ணலை (அலை நீளம் 0.01-10 செ. மீ) பயன்படுத்தப்படுவதால் இதனை 'நுண்ணலை நிரல்கள்' என்றும் கூறலாம். குறைந்த ஆற்றல் உடைய நுண்ணலையை ஒளி மூலமாகப் பயன்படுத்தும் போது மூலக்கூறு உறிஞ்சிய ஆற்றலின் அளவு போதுமானதாக இல்லாததால் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே மாற்றம் நிகழ வாய்ப்பில்லை. எனவே, அப்போது சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே மட்டுமே மாற்றங்கள் ஏற்பட்டு 'தூய சுழற்சி நிரல்கள்' கிடைக்கின்றன.

சுழலும் மூலக்கூறுக்கு ஒரு குறிப்பிட கிளர்ச்சியற்ற சுழல் ஆற்றல் உந்தம் (Moment of Inertia) உள்ளது. இது சுழலும் அச்சைப் பொருத்தது. இந்த உந்தத்தைப் பொருத்து சுழலிகளை நான்கு வகையாகப் பிரிக்கலாம். நேர்க்கோட்டு அமைப்புடைய மூலக்கூறுகளாயிருந்தால் அவற்றிற்கு இரண்டுவகை சுழற்சி கட்டின்மை எண்களே உள்ளன. ஏனென்றால், அத்தகைய மூலக்கூறு தன் அச்சின் வழியே சுழலும்போது எலெக்ரான்கள் மட்டுமே உந்தத்திற்குக் காரணமாக உள்ளன. இத்தகைய உந்தம் மிகக் குறைவு. எனவே இதனைக் கணக்கில் எடுக்க வேண்டியதில்லை. கிளர்ச்சியற்ற சுழல் ஆற்றல் உந்தத்தைப் பொருத்து மூலக்கூறுகள் வகைப் படுத்துவதைப் படம் 2.1 விளக்குகிறது.



படம் : 2.1 மூலகூறுகளின் சுழலி வகைகள்

(a) நேர்க்கோட்டு அமைப்பு

(b) கோள வடிவம்

(c) சீர்மையான துருவ மாற்றம்

(d) சீர்மையற்ற கோளவடிவம்

மூன்று அச்சுக்கள் வழியான கிளர்ச்சியற்ற சுழல் ஆற்றல் உந்தங்கள் (I) சமமாக இருந்தால் அதற்குக் கோளவடிவமைப்பு சுழலி என்று பெயர். ஏதேனும் ஒரு அச்சு வழி உந்தம் மாறுபட்டிருந்தால் அதற்குச் சீர்மையான சுழலி என்று பெயர். சில சுழலிகளில் மூன்று உந்தங்களும் சமமாக இருந்தும் அவற்றின் சுழற்சி ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு சிக்கலாக இருக்கும். இதற்குச் சீர்மையற்ற சுழலி என்று

பெயர். அச்சு வழி கிளர்ச்சியற்ற சுழல் உந்தங்களின் அடிப்படையில் மூலக்கூறுகளின் வகைகள் கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 2.1

கிளர்ச்சியற்ற சுழல் ஆற்றல் உந்தம்	சுழலி வகை	எடுத்துக்காட்டு
1. $I_y = I_z, I_x = 0$	நேர்க்கோடு	HF, OCS
2. $I_x = I_y = I_z$ (ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு எளிமையானது)	கோளவடிவம்	SF_6, UF_6, CH_4
3. $I_y : I_z < I_x$	சீர்மையான – துருவ நீட்சி	NH_3
4. $I_y = I_z < I_x$	சீர்மையான / துருவ தட்டையான	CH_3F
5. $I_x = I_y = I_z$, (ஆற்றலுக்கான சமன்பாடு சிக்கலானது)	சீர்மையற்ற	H_2O

கிளர்ச்சியற்ற சுழல் ஆற்றல் உந்தத்திற்கும் குறைக்கப்பட்ட எடைக்கும் உள்ள தொடர்பு:

மூலக்கூறுகளை அணுக்களின் எண்ணிக்கையைப் பொருத்து ஈரணு மூலக்கூறுகள் என்றும் பலஅணு மூலக்கூறுகள் என்றும் வகைப்படுத்தலாம். இவை ஒரு குறிப்பிட்ட அச்சுவழி சுழலும் போது அவற்றின் சுழல் உந்தத்தைக் (I) கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad \ldots (2.1)$$

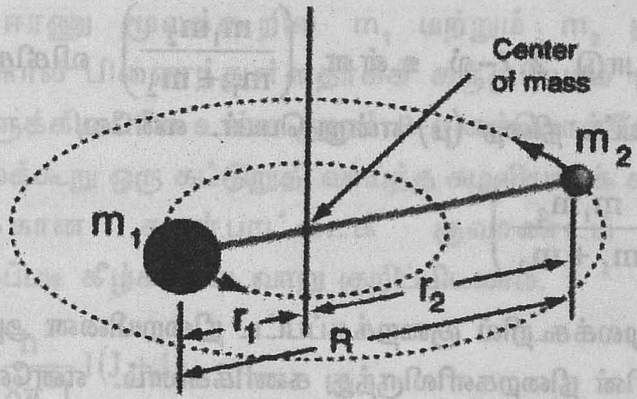
m_i = i – அணுவின் எடை

r_i = புவி ஈர்ப்பு மையத்திற்கும் 'i' அணுவிற்கும் இடையே உள்ள தூரம்.

ஈரணு மூலக்கூறுக்கு

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad \ldots (2.2)$$

அதன் புவி ஈர்ப்பு மையத்தின் வழியாக செல்லும் செங்குத்தான அச்சு வழியாக ஈரணு மூலக்கூறு சுழலும் போது, அணுக்களுக்கு இடைய உள்ள தொலைவு மாறிலியாக இருந்தால் அதனைக் 'கட்டுறுதி வாய்ந்த சுழலி' (Rigid rotor) எனலாம். அப்பொழுது மூலக்கூறானது அதிர்வதில்லை என்று கருதப்படுகிறது.



படம் 2.2 ஈரணு மூலக்கூறு (கட்டுறுதி வாய்ந்த சுழலி)

m_1, m_2 நிறையுள்ள இரண்டு அணுக்கள் 'R' நீளமுள்ள பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. m_1 – அணு புவி ஈர்ப்பு மையத்திலிருந்து 'r_1' தூரத்திலும் m_2 அணு r_2 தொலைவிலும் இருப்பதாகச் கொள்வோம். மூலக்கூறு 'Z' அச்சு வழி சுழல்கிறது. அதன் சுழல் உந்தத்தைச் சமன்பாடு (2.2) மூலம் குறிப்பிடலாம். மேலும் இது கட்டுறுதி வாய்ந்த சுழலி என்றால்

$$r = r_1 + r_2 \quad \ldots (2.3)$$

உந்து விசை விதியின் படி

$$r_1 = \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} R \quad \ldots (2.4)$$

$$r_2 = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} R \quad \ldots (2.5)$$

என்று குறிப்பிடலாம்.

r_1, r_2 மதிப்புகளைச் சமன்பாடு (2.2)–ல் புகுத்தினால்

$$I = m_1\left[\frac{m_2}{m_1+m_2}R\right]^2 + m_2\left[\frac{m_1}{m_1+m_2}R\right]^2 \quad \text{... (2.6)}$$

அல்லது

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right)R^2 \quad \text{... (2.7)}$$

சமன்பாடு 2.7–ல் உள்ள $\left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right)$ விகிதத்திற்குக் குறைக்கப்பட்ட நிறை (μ) என்று பெயர். எனவே,

$$\mu = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right) \quad \text{... (2.8)}$$

ஒரு மூலக்கூறில் குறைக்கப்பட்ட நிறையினை அதில் உள்ள அணுக்களின் நிறைகளிலிருந்து கணிக்கலாம். எனவே,

$$I = \mu R^2 \quad \text{... (2.9)}$$

இச்சமன்பாடு ஒரு ஈரணு மூலக்கூறின் கிளர்ச்சியற்ற சுழல் உந்தம், குறைக்கப்பட்ட நிறை மற்றும் அதன் பிணைப்பு நீளம் (R) ஆகியவற்றுக்கிடையே உள்ள தொடர்பினைக் காட்டுகிறது.

ஈரணு மூலக்கூறின் நுண்ணலை நிரலியல் கொள்கை:

ஈரணு மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி நிரல்கள் எளிமையானது. எனவே, அவற்றிற்கான கொள்கையைப்பற்றி காண்போம். நுண்ணலை ஒரு மின் காந்த அலையாகும். அதில் மின்புலம் மற்றும் காந்த புலம் ஆகியவை செங்குத்தான தளங்களில் உள்ளன என்று பார்த்தோம். எனவே, நுண்ணலை இருவேறு திசைப் பண்பு கொண்ட அலையாகும். இது மூலக்கூறுகளுடன் செயல்பட வேண்டுமேயாயின் அதற்கும் இருமுனை பண்பு இருக்க வேண்டும். அதாவது மூலக்கூறு ஒரு குறிப்பிட்ட இருமுனை திருப்புத்திறன்

பெற்றிருக்க வேண்டும். இருமுனை திருப்புத்திறன் பூஜ்ஜியமாக உள்ள மூலக்கூறுகளான H_2, Cl_2, N_2 போன்ற மூலக்கூறுகள் நுண்ணலையுடன் செயல்படாது. எனவே, அவை சுழற்சி நிரல்களைத் தர இயலாது. வெவ்வேறு வகை அணுக்களால் பிணைந்துள்ள ஈரணு மூலக்கூறுகள் (Heteronuclear diatomic moloculer) மட்டுமே தூய சுழற்சி நிரல்களைத் தரவல்லவை. இதனைச் சுழற்சி நிரலியலில் ஒரு தேர்வு விதியாகவும் கொள்ளலாம்.

ஒரு ஈரணு மூலக்கூறில் m_1 மற்றும் m_2 நிறையுள்ள அணுக்களால் பிணைந்துள்ளதாகக் கருதுவோம் (படம். 2.2). அணுக்களுக்கிடையே உள்ள தூரம் R எனக்கொள்வோம். இந்த ஈரணு மூலக்கூறு ஒரு கட்டுறுதி வாய்ந்த சுழலியாகக் கருதி அதன் ஆற்றலுக்கான சமன்பாட்டைக் குவாண்டம் இயக்கக் கொள்கைப்படி கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \qquad .. (2.10)$$

இச்சமன்பாட்டில் E_J= 'J' சுழற்சி குவாண்டம் எண் கொண்ட நிலையின் சுழற்சி ஆற்றல் h = பிளாங்க் மாறிலி I = கிளர்ச்சியற்ற சுழற்சி உந்தம். ஒரு குறிப்பிட்ட சுழலிக்கு $\left(\frac{h}{8\pi^2 Ic}\right)$ மாறிலியாகும். இதற்குச் சுழற்சி மாறிலி (B) என்று பெயர்.

எனவே

$$E_J = Bhc\, J(J+1) \qquad ... (2.11)$$

சுழலியானது நிலையான ஆற்றல் மட்டத்தில் (E_1) J' சுழற்சி குவாண்டம் எண்ணையும் அது நுண்ணலையுடன் செயல்படும் போது ஒரு குவாண்டம் ஆற்றல் உறிஞ்சி J" குவாண்டம் எண்ணுள்ள ஆற்றல் மட்டத்திற்குக் (E_2) கிளர்ச்சியுற்றதாகவும் கருதுவோம். எனவே, உறி"சிய ஆற்றல்

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$= [Bhc\,J''(J''+1) - Bhc\,J'(J'+1)] \quad \ldots (2.12)$$

சுழற்சி நிரலில் மற்றொரு தேர்வு விதியின் படி

$$\Delta J = J'' - J' = \pm 1 \quad \ldots (2.13)$$

+1 என்பது கிளர்ச்சியுறுவதையும் −1 என்பது கிளர்வுற்ற மூலக்கூறு நிலை மட்டத்திற்கு வருவதையும் குறிக்கின்றது.

எனவே,

... (2.14)

$$J' = (J'' - 1) \quad \ldots (2.15)$$

இந்த மதிப்புகளைச் சமன்பாடு(2.12) −ல் புகுத்தினால்

$$\Delta E = Bhc[J''(J''+1) - (J''-1)J''] \quad \ldots (2.16)$$

$$\Delta E = 2BhcJ'' \quad \ldots (2.17)$$

பிளாங்க் கொள்கைப்படி

$$\Delta E = hc\bar{\nu} \quad \ldots (2.18)$$

$\bar{\nu}$ = சுழற்சி நிரலில் தோன்றும் அதிர்வெண்

எனவே,

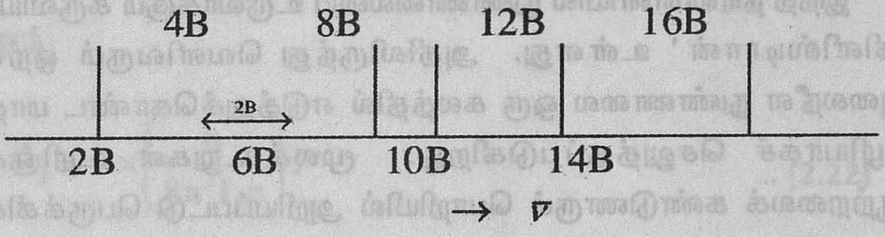
$$hc\bar{\nu} = 2BhcJ'' \quad \ldots (2.19)$$

அல்லது

$$\bar{\nu} = 2BJ'' \quad \ldots (2.20)$$

இச்சமன்பாட்டின்படி ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரலில் பல கோடுகள் கிடைக்கும். அவற்றின் அதிர்வெண்ணைக் கிளர்வுற்ற சுழற்சி ஆற்றல் நிலையின் குவாண்டம் எண் (J”) மற்றும் சுழற்சி மாறிலிக்குத் தொடர்பு படுத்தலாம். சுழற்சி குவாண்டம் எண் J” = 1, 2, 3, . . . என்ற முழு எண்ணாகத்தான் இருக்க வேண்டும். எனவே

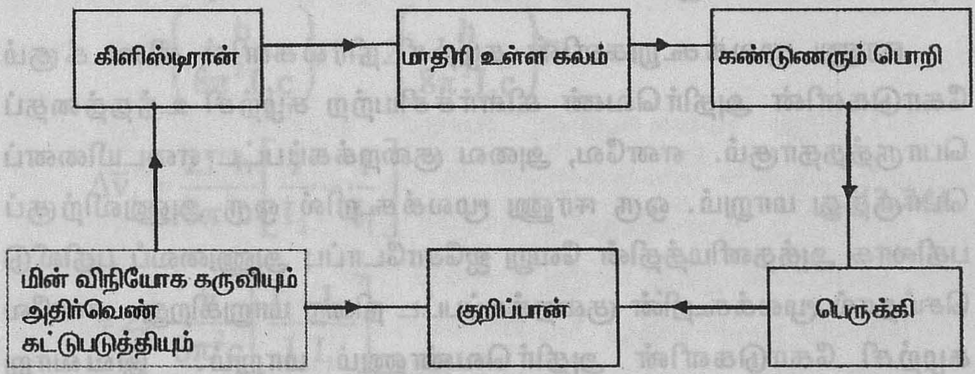
சமன்பாடு 2.20–ன் படி ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரல்கள் 2B, 4B, 6B, 8B,... என்ற அதிர்வெண்களில் கோடுகளைப் பெற்றிருக்கும். மேலும், அடுத்தடுத்து உள்ள இரண்டு அதிர்வெண்களுக்கு இடையே உள்ள வேறுபாடு 2B ஆக இருக்கவேண்டும். இது படம் 2.3–ல் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது.



படம்: 2.3 ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரல் அமைப்பு

நுண்ணலை நிரல்மானி – கருவி அமைப்பும் கையாளுதலும்

சுழற்சி நிரல்மானியில் ஐந்து பாகங்கள் உள்ளன. இக்கருவியின் அமைப்பு படம் 2.4–ல் தரப்பட்டுள்ளது.



படம்: 2.4 நுண்ணலை நிரல்மானி

மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி நிரல் பெரும்பாலும் வாயு நிலையிலேயே குறிக்கப்படுகின்றது. ஏனெனில், நீர்மங்களில் மூலக்கூறுக்களுக்கிடையே ஏற்படும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை நொடிக்கு 10^{12} - 10^{13} ஆகும். இது மூலக்கூறுகள் ஒரு சுழற்சிக்கு எடுத்துக் கொள்ளும் நேரத்தின் (10^{-10} செகண்டு) தலைகீழ்

மதிப்பைக் காட்டிலும் பன்மடங்கு அதிகம். இதன் காரணமாக நீர்மங்களில் மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி ஆற்றல் குவாண்டம் விதிக்குக் கட்டுப்படாது. இதே போன்று இந்த நிரலியல் முறை திண்மங்களுக்கும் பொருந்தாது. ஏனெனில், திண்மங்களில் மூலக்கூறுகள் தன்னியல்பாக சுழல்வதில்லை.

இந்த நிரல்மானியில் நுண்ணலையை உருவாக்கும் கருவியான 'கிளிஸ்டிரான்' உள்ளது. அதிலிருந்து வெளிவரும் ஒற்றை அலைநீள நுண்ணலை ஒரு கலத்தில் எடுத்துக்கொண்ட மாதிரி வழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. மூலக்கூறுகள் உறிஞ்சிய ஆற்றலைக் கண்டுணரும் பொறியில் அறியப்பட்டு பெருக்கிக்கு மின்காந்த அலைகளாக அனுப்பப்படுகின்றன. இக்கருவியிலிருந்து குறிப்பானுக்கு மின்காந்த அலைகள் கொண்டு செல்லப்பட்டு நிரல்கள் குறிக்கப்படுகின்றன. மின்பகிர்மான அமைப்பும், அதிர்வெண் கட்டுப்படுத்தும் கருவியும் இந்த அமைப்பில் உள்ளடக்கப்பட்டுள்ளன.

சுழற்சி நிரலில் ஐசோடோப்புக்களின் விளைவு

ஈரணு மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி நிரல்களில் கிடைக்கும் கோடுகளின் அதிர்வெண் கிளர்ச்சியற்ற சுழற்சி உந்தத்தைப் பொருத்ததாகும். எனவே, அவை குறைக்கப்பட்ட எடையினைப் பொருத்து மாறும். ஒரு ஈரணு மூலக்கூறில் ஒரு அணுவிற்குப் பதிலாக அத்தனிமத்தின் வேறு ஐசோடோப்பு அணுவைப் பதிலீடு செய்தால் மூலக்கூறின் குறைக்கப்பட்ட நிறை மாறுகிறது. எனவே சுழற்சி கோடுகளின் அதிர்வெண்ணும் மாறும். இவ்வாறு ஐசோடோப்பு பதிலீட்டால் நிரல்களில் கிடைக்கும் கோடுகளின் அதிர்வெண் மாற்றத்திற்கு 'நிரல்களில் ஐசோடோப்பு விளைவு' என்று பெயர். இந்த விளைவு சுழற்சி நிரல்களில் மட்டுமல்லாது பிற நிரல்களிலும் அறியப்படுகிறது. இரண்டு வித்தியாசமான ஐசோடோப்புக்கள் கொண்ட ஈரணு மூலக்கூறுகளின் குறைக்கப்பட்ட நிறை μ_1 மற்றும் μ_2 எனக்கொள்வோம். இந்த நிறை

வேறுபாட்டால் நிரல்களில் தோன்றும் அதிர்வெண்களுக்கிடையே உள்ள வித்தியாசத்திற்கு 'ஐசோடடோப்பால் நகர்வு' என்று பெயர். கிளர்வுற்ற சுழற்சி மட்டத்தின் குவாண்டம் எண் (J") சமமாக இருக்கும் அதிர்வெண்கள் முறையே என்றும் என்றும் கொள்வோம். அப்போது,

$$\bar{\nu}_1 = 2\times\left(\frac{h}{8\pi^2 I_1 c}\right)J" \quad \text{... (2.21)}$$

மற்றும்

$$\bar{\nu}_2 = 2\times\left(\frac{h}{8\pi^2 I_2 c}\right)J" \quad \text{... (2.22)}$$

ஆகும்.

ஐசோடோப்பால் நகர்வு

$$\Delta\bar{\nu}_1 = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 \quad \text{... (2.23)}$$

$$= 2\left(\frac{h}{8\pi^2 I_2 c}\right)J" - 2\left(\frac{h}{8\pi^2 I_1 c}\right)J"$$

$$\Delta\bar{\nu}_i = \frac{2J"h}{8\pi^2 c}\left[\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1}\right] \quad \text{... (2.24)}$$

$$= 2J"\frac{h}{8\pi^2 c}\left[\frac{I_1 - I_2}{I_2 I_1}\right]$$

$$\Delta\bar{\nu}_i = 2J"\frac{h}{8\pi^2 I_2 c}\left[1 - \frac{I_2}{I_1}\right] \quad \text{... (2.25)}$$

சமன்பாடு 2.22 – பயன்படுத்தினால்

$$\Delta\bar{v}_1 = \bar{v}_2\left[1-\frac{I_2}{I_1}\right] \quad \text{... (2.26)}$$

மூலக்கூறுகள் அணுக்கருவிடை தூரம் ஐசோடோப்பு பதிலீட்டால் மாறுவதில்லை என்று கருதினால்,

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad \text{... (2.27)}$$

எனவே,

$$\Delta\bar{v}_1 = \bar{v}_2\left[1-\frac{\mu_2}{\mu_1}\right] \quad \text{... (2.28)}$$

சமன்பாடு 2.28–ன் மூலம் கீழ்க்கண்ட செய்தி தெளிவாகும். ஒரு மூலக்கூறில் குறைந்த நிறைவுடைய ஐசோடோப்புக்குப் பதிலாக நிறை அதிகமான ஐசோடோப்பால் பதிலீடு செய்தால் $\mu_2 > \mu_1$ ஆகும். அப்பொழுது அவ்வாறான ஐசோடோப்பு பதிலீட்டால் அதிர்வெண் குறைந்த மதிப்பை நோக்கி இடம் பெயரும்.

சுழற்சி நிரல்களின் பயன்பாடுகள்:

(1) ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரல்களில் இரண்டு அடுத்தடுத்துள்ள கோடுகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி (2B) ஒரு குறிப்பிட்ட மூலக்கூறுக்கு மாறிலி ஆகும். இந்த அதிர்வெண் இடைவெளியிலிருந்து ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலியைக் கணக்கிட்டு அதிலிருந்து அதன் கிளர்ச்சியற்ற சுழற்சி உந்தத்தை (I) அறியலாம். அந்த மூலக்கூறில் உள்ள தனிமங்களின் அணுநிறைகளிலிருந்து அந்த மூலக்கூறின் குறைக்கப்பட்ட நிறையைக் (μ) கணக்கிடலாம். இவற்றிலிருந்து கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி ஈரணு மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளத்தைக் (R) கண்டறியலாம்.

$$R = \sqrt{I/\mu} \quad \text{... (2.29)}$$

மூன்று அணுக்கள் கொண்ட நேர்க்கோட்டு மூலக்கூறுகளின் (எடுத்துக்காட்டு: OCS) பிணைப்பு நீளங்களையும் அறிய இந்த நிரல்கள் பயன்படுகின்றன.

(2) ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரலில் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் கிடைக்கும் கோடானது மாதிரியை மின்புலத்தில் வைக்கும்போது இரண்டு கோடுகளாகப் பிரியும். இந்த விளைவிற்கு 'ஸ்டார்க் விளைவு' என்று பெயர். பிளவுற்ற இரண்டு கோடுகளுக்கிடையே உள்ள அதிர்வெண் வேறுபாடு மூலக்கூறின் இருமுனை திருப்புத்திறன் மற்றும் பயன்படுத்திய மின்புலத்தின் வலிமை ஆகியவற்றைப் பொருத்ததாகும். சுழற்சி நிரல்களில் ஸ்டார்க் விளைவைப் பயன்படுத்தி ஈரணு மூலக்கூறுகளின் இருமுனை திருப்புத்திறனைக் கண்டறியலாம். இந்நிரல்களைக் குறிக்க வாயு நிலையில் உள்ள மாதிரி பயன்படுத்தப்படுவதால் இவ்வாறு கண்டறிந்த சரியான இருமுனை திருப்புத் திறன் தனித்த மூலக்கூறுகளின் இருமுனை திருப்புத் திறன் ஆகும்.

(3) பல அணு மூலக்கூறுகளின் ஒவ்வொரு அச்சின் கிளர்ச்சியற்ற சுழற்சி உந்தங்களைத் தனித்தனியே கண்டறிவதன் மூலம் அந்த மூலக்கூறு எந்த வகை சுழலி என்று வகைப்படுத்தலாம். இதனால் அந்த மூலக்கூறின் வடிவமைப்பை நிர்ணயிக்கலாம். சான்றாக, $XeOF_4$ மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரல்கள் $I_a = I_b = I_c$ என்று மூன்று அச்சு வழி உந்தங்களும் சமமாக உள்ளன என்று காட்டுகின்றன. எனவே இந்த மூலக்கூறு சீர்மையான சுழலி வகையைச் சார்ந்தது.

மாதிரி கணக்கு

கணக்கு 1:

HCl^{35} மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரலில் அடுத்தடுத்து உள்ள அதிர்வெண்களுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி 20.68 செ.மீ$^{-1}$. அந்த மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிடு.

சுழற்சி நிரல் இடைவெளி = 2B

எனவே, சுழற்சி மாறிலி $B = \frac{20.68}{2} = 10.34$ செ.மீ$^{-1}$

மேலும் $$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

$$I = \frac{h}{8\pi^2 BC} = \frac{6.626\times10^{-27}}{8\times(3.142)^2\times3\times10^{10}\times10.34}$$

$= 2.705\times10^{-40}$ கி. செ.மீ^{2}

HCl^{35}–ன் குறைக்கப்படநிறை

$$\mu_{Hcl} = \frac{1\times35}{36\times6.023\times10^{23}}$$

$= 1.614\times10^{-24}$ கிராம்.

பிணைப்பு நீளம் $R = \sqrt{I/\mu}$

$$= \sqrt{\frac{2.705\times10^{-40}}{1.614\times10^{-24}}}$$

$= 1.295\times10^{-8}$ செ.மீ

= 1.295A

பயிற்சி கணக்குகள்:

(1) $N^{14}O^{16}$ மூலக்கூறின் தொலைவை விட அகச்சிவப்பு நிரலில் தோன்றும் கோடுகளின் இரண்டாவது மற்றும் நான்காவது அதிர்வெண்கள் முறையே 7.83 மற்றும் 13.65 செ.மீ$^{-1}$. $N^{14}O^{16}$ மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிடு.

(2) HF^{19} மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளம் 0.92 A* அந்த மூலக்கூறின் முதல் இரண்டு சுழற்சி ஆற்றல் மட்டங்களின் மதிப்பைக் கணக்கிடு.

(3) $C^{12}O^{16}$ மூலக்கூறின் நுண்ணலை நிரலில் உள்ள அதிர்வெண் இடைவெளி எவ்வளவு? அந்த மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளம் 1.38A*.

பாடம் – 3

அதிர்வு நிரலியல்

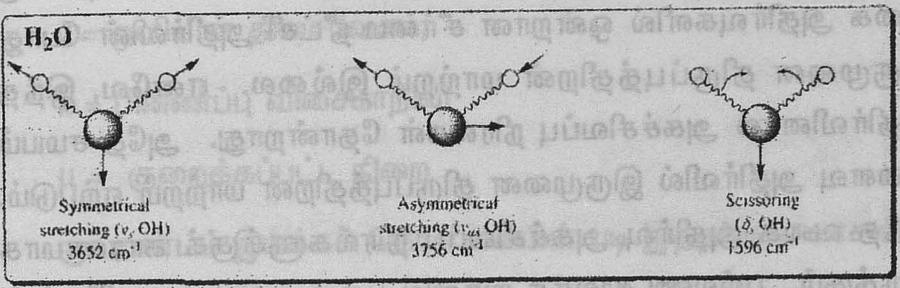
அலை எண் 100 – 5000 செ.மீ$^{-1}$ கொண்ட அகச்சிவப்பு ஒளியை மூலக்கூறுகள் கிளர்வுற பயன்படுத்தினால் அப்பொழுது அவற்றில் அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே மாற்றம் ஏற்பட்டு நிரல்களைத் தரும். அத்தகைய நிரல்களுக்கு 'அதிர்வு நிரல்கள்' அல்லது 'அகச்சிவப்பு நிரல்கள்' என்று பெயர். அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றத்தை ஏற்படுத்த தேவையான ஆற்றல் சுழற்சி ஆற்றல் மாற்றத்தை ஏற்படுத்த தேவையான ஆற்றலைக் காட்டிலும் அதிகம். ஆகையால் தூய அதிர்வு நிரல்களைப் பெறுவது கடினம். நமக்குக் கிடைப்பது அதிர்வு – சுழற்சி நிரல்களே ஆகும். ஆயினும் இவ்விரு மட்டங்களிடையே ஆற்றல் மதிப்பு அதிக அளவு வேறுபட்டிருப்பதால் அவற்றைத் தனித்தனியே நிகழ்வதாகக் கருதலாம்.

ஒரு மூலக்கூறில் பலவகை அதிர்வுகள் இருக்கக்கூடும். அதிர்வுகளின் எண்ணிக்கை, அதன் அமைப்பையும், அதில் உள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கையையும் பொருத்தது. மூலக்கூறுகளின் அமைப்பைப் பொருத்து நேர்க்கோட்டு அமைப்பு அல்லது நேர்க்கோடு அல்லாத அமைப்பு என்று மூலக்கூறுகளை இருவகைப்படுத்தலாம். பொதுவாக 'N' அணுக்கள் கொண்ட மூலக்கூறில் உள்ள அதிர்வு எண்ணிக்கையைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.

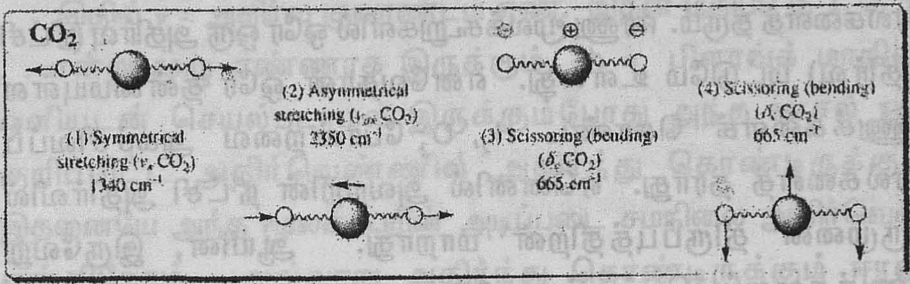
நேர்க்கோடு அமைப்பு (3 N – 5)

நேர்க்கோடு அல்லாத அமைப்பு (3 N – 6)

இதனை நீர் மற்றும் கார்பன்–டை–ஆக்சைடு ஆகிய மூவணு மூலக்கூறுகளைக் கொண்டு விளக்கலாம்.



படம் 3.1: H_2O மூலக்கூறில் உள்ள அதிர்வு வகைகள்



படம் 3.2: CO_2 மூலக்கூறில் உள்ள அதிர்வு வகைகள்

நீர் மூலக்கூறு வளைந்த அமைப்புடைய மூலக்கூறு. ஆதலால் அதில் 3 அதிர்வு வகைகள் உள்ளன. அவை படம் 3.1–ல் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன. இவற்றின் அடிப்படை அதிர்வு எண்களும் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன. ஆனால் CO_2 மூலக்கூறு நேர்க்கோட்டு அமைப்புடைய மூலக்கூறு ஆகும். எனவே, அதில் நான்கு அதிர்வு வகைகள் உள்ளன. அவை படம் 3.2–ல் காட்டப்பட்டுள்ளன.

தேர்வு விதி

ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள எல்லா அதிர்வுகளும் அகச்சிவப்பு ஒளியுடன் செயல்படுவதில்லை. எந்த அதிர்வில் இருமுனை திருப்புத்திறன் மாற்றம் ஏற்படுகிறதோ அந்த அதிர்வுவகை மட்டுமே அகச்சிவப்பு ஒளியை உறிஞ்சி நிரல்களைத் தரும். எனவே ஒரு மூலக்கூறு அதிர்வு நிரல்களைத் தர வேண்டுமாயின் அந்த மூலக்கூறில் உள்ள அதிர்வின்போது இருமுனை திருப்புத்திறன்

மாற வேண்டும். எடுத்துக்காட்டாக CO_2 மூலக்கூறில் உள்ள நான்கு வகை அதிர்வுகளில் ஒன்றான சீர்மை நீட்சி அதிர்வின் போது இருமுனை திருப்புத்திறன் மாற்றம் இல்லை. எனவே, இந்த அதிர்வினால் அகச்சிவப்பு நிரல்கள் தோன்றாது. அதே சமயம் வளைவு அதிர்வில் இருமுனை திருப்புத்திறன் மாற்றம் ஏற்படும். இந்த வகை அதிர்வு அகச்சிவப்பு நிரல்களுக்குக் காரணமாக இருக்கும். பல்லணு மூலக்கூறுகளில் பல வகையான அதிர்வுகள் இருக்கும்போது ஏதேனும் ஒன்றிலாவது இருமுனை திருப்புத்திறன் மாற்றம் ஏற்பட்டால் மட்டுமே அந்த மூலக்கூறு அகச்சிவப்பு நிரல்களைத் தரும். ஈரணு மூலக்கூறுகளில் ஒரே ஒரு அதிர்வு (நீட்சி அதிர்வு) மட்டுமே உள்ளது. எனவேதான் ஒரே தன்மையுள்ள அணுக்களைக் கொண்ட H_2, O_2 போன்றவை அகச்சிவப்பு நிரல்களைத் தராது. ஏனெனில் அவற்றின் நீட்சி அதிர்வில் இருமுனை திருப்புத்திறன் மாறாது. ஆயின், இருவேறு அணுக்களைப் பெற்றுள்ள CO, $HC\ell$, HBr போன்ற ஈரணு மூலக்கூறுகளின் நீட்சி அதிர்வில் இருமுனை திருப்புத்திறன் மாறுவதால் அவை அதிர்வு நிரல்களைத் தரும்.

ஈரணு மூலக்கூறின் அதிர்வு நிரல் கொள்கை

ஓர் ஈரணு மூலக்கூறில் ஒரே ஒரு அதிர்வு மட்டும் உள்ளதால் அதன் அகச்சிவப்பு நிரல்கள் மிகவும் எளிய நிரல்களாகக் காணப்படும். எனவே, அதற்கான கொள்கையைக் காண்போம். ஈரணு மூலக்கூறு ஒரு எளிய இணக்கமான ஊசலாகக் கருதலாம். அத்தகைய ஊசல் ஹூக்கின் விதிக்குக் கட்டுப்பட்டிருக்கும். அத்தகைய அதிர்வின் சமநிலை அலைஎண்ணை $(\overline{\omega}_e)$க் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

$$\overline{\omega}_e = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \ldots (3.1)$$

c = ஒளியின் திசைவேகம்,

k = பிணைப்பு விசைமாறிலி

μ = குறைக்கப்பட்ட நிறை

குவாண்டம் இயக்கக் கொள்கையின் படி இத்தகைய ஊசலின் ஆற்றல் அளவு

$$E_v = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)hc\overline{\omega}_e \qquad \text{... (3.2)}$$

இதில் v = அதிர்வு குவாண்டம் எண். இதன் மதிப்பு 0, 1, 2, 3 . . . என்று முழு எண்ணாக இருக்கும். h = பிளாங்க் மாறிலி. ஒளியுடன் செயல்படாமல் இருக்கும்போது அந்த ஊசல் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் அதிர்ந்து கொண்டிருக்கும். இதனையே அந்த மூலக்கூறின் அடிப்படை சமநிலை அதிர்வெண் என்கிறோம். அவ்வாறு அதிர்ந்து கொண்டிருக்கும் ஈரணு மூலக்கூறு அகச்சிவப்பு பகுதியில் உள்ள ஒளியுடன் செயல்படும்போது ஒரு குவாண்டம் ஆற்றலை உறிஞ்சி E_1 அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து E_2 மட்டத்திற்குக் கிளர்வுறுவதாகக் கொள்வோம். அப்போது,

$$E_1 = \left(v_1 + \tfrac{1}{2}\right)hc\overline{\omega}_e \qquad \text{... (3.3)}$$

$$E_2 = \left(v_2 + \tfrac{1}{2}\right)hc\overline{\omega}_e \qquad \text{... (3.4)}$$

v_1 என்பது தாழ்மட்டத்தின் அதிர்வு குவாண்டம் எண் மற்றும் v_2 என்பது உயர்மட்டத்தில் அதிர்வு குவாண்டம் எண். இவ்வாறு கிளர்வுறும் போது மூலக்கூறு அளவு ஆற்றலை உறிஞ்சியதாகக் கொண்டால்

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hc\overline{v}_{vib} \qquad \text{... (3.5)}$$

$\overline{v}_{vib}$ என்பது அதிர்வு நிரலில் தோன்றும் பட்டையின் அதிர்வெண்ணாகும். எனவே

$$\Delta E = hc\bar{v}_{vib} = \left(v_2 + \tfrac{1}{2}\right)hc\bar{\omega}_e - \left(v_1 + \tfrac{1}{2}\right)hc\bar{\omega}_e \quad \text{... (3.6)}$$

அல்லது

$$\bar{v}_{vib} = \left(v_2 - v_1\right)\bar{\omega}_e \quad \text{... (3.7)}$$

அதிர்வு நிரலின் மற்றொரு தேர்வு விதியின்படி

$$\Delta V = \left(v_2 - v_1\right) = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \cdots, \quad \text{... (3.8)}$$

ஆகும். இவற்றில் நேர்மதிப்பு எண்கள் உறிஞ்சலைக் குறிக்கின்றன. எதிர்மதிப்பு எண்கள் உமிழ்தலைக் குறிக்கின்றன. இந்த மாற்றங்களில் $\Delta v = \pm 1$ என்ற மாற்றத்தின் தகவு மிக அதிகமாகும். எனவே, இதற்குரிய பட்டை நிரலின் அடர்வு மிக அதிகமாக இருக்கும். இதனை அடிப்படை பட்டை என்கிறோம். அந்த பட்டையின் அதிர்வெண் () எனவே

$$\bar{v}_1 = \bar{\omega}_e \quad \text{... (3.9)}$$

ஆகும். $\Delta\bar{v} = \pm 2, \pm 3, \ldots$ ஆகிய மாற்றங்களுக்குரிய பட்டைகளுக்கு மேல் பட்டைகள் அல்லது மேற்பூச்சு பட்டைகள் (Overtone bands) என்று பெயர். முதலாம் $(\hat{v}_2)$ மற்றும் இரண்டாம் $(\hat{v}_3)$ மேற்பூச்சு பட்டைகளின் அதிர்வெண்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கலாம்.

முதலாம் மேற்பூச்சு பட்டைக்கு $\Delta v = \pm 2$

$$\bar{v}_2 = 2\bar{\omega}_e \quad \text{... (3.10)}$$

இரண்டாம் மேற்பூச்சு பட்டைக்கு $\Delta v = \pm 3$;

$$\bar{v}_3 = 3\bar{\omega}_e \quad \text{... (3.11)}$$

அதிர்வு நிரலில் ஐசோடோப் விளைவு

ஈரணு மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வு எண் அதன் குறைக்கப்பட்ட நிறையைப் பொருத்ததாகும். எனவே, அந்த மூலக்கூறில் ஒரு அணுவிற்குப் பதிலாக அதன் ஐசோடோப்பைப் பதிலீடு செய்தால் அடிப்படை அதிர்வெண் மாறும். இந்த

அதிர்வெண் இடப்பெயர்ச்சிக்கான சமன்பாட்டை அந்த ஈரணுவின் பிணைப்பு விசைமாறிலி ஐசோடோப் பதிலீட்டால் மாறுவதில்லை என்று கருதி தருவிக்கலாம். ஈரணு மூலக்கூறில் ஓர் அணுவில் முதல் ஐசோடோப் இருக்கும்போது அதன் அடிப்படை அதிர்வெண் எனக்கொள்வோம். அந்த அணுவின் இரண்டாவது ஐசோடோப் உள்ளபோது அதன் அதிர்வெண் என மாறியதாகக் கருதுவோம்.

$$\overline{\omega}_1 = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu_1}} \qquad \dots (3.12)$$

மற்றும்

$$\overline{\omega}_2 = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu_2}} \qquad \dots (3.13)$$

μ_1, μ_2 ஆகியவை முறையே முதல் மற்றும் இரண்டாம் ஐசோடோப் இருக்கும் போது ஈரணு மூலக்கூறுகளின் குறைக்கப்பட்ட நிறை மேற்காட்டியுள்ள சமன்பாடுகளை வர்க்கப்படுத்தி மாற்றியமைத்தால் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடுகள் கிடைக்கின்றன.

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu_1 (\overline{\omega}_1)^2 \qquad \dots (3.14)$$

மற்றும்

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu_2 (\overline{\omega}_2)^2 \qquad \dots (3.15)$$

எனவே

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu_1 (\overline{\omega}_1)^2 = k = 4\pi^2 c^2 \mu_2 (\overline{\omega}_2)^2 \qquad \dots (3.16)$$

அல்லது

$$\frac{\overline{\omega}_1}{\overline{\omega}_2} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} \qquad \dots (3.17)$$

கிடைக்கிறது. எனவே, ஐசோடோப் பதிலீட்டால் ஏற்படும் விளைவு அம்மூலக்கூறுகளின் குறைக்கப்பட்ட நிறைகளுக்கு

எதிர்விகிதத்தில் இருக்கும். சுழற்சி நிரல்களில் ஏற்படும் ஐசோடோப் விளைவை விட அதிர்வு நிரலில் ஏற்படும் ஐசோடோப் விளைவு அதிகம். ஆகையால் இந்த விளைவை இந்நிரல்களில் எளிதில் கண்டறியலாம்.

இணக்கமற்ற தன்மை வாய்ந்த ஊசல்

ஈரணு மூலக்கூறின் அதிர்வு ஹூக்கின் விதிக்குக் கட்டுப்பட்டிருந்தால் அது எளிய இணக்கமான தன்மை வாய்ந்த ஊசலாகக் கருதலாம். ஆனால், பெரும்பாலும் அவை இணக்கமற்ற தன்மையுள்ள ஊசல்களாகவே திகழ்கின்றன. அத்தகைய ஊசல்களின் ஆற்றலுக்கான சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$E_{vil}\left[hc\overline{\omega}_e\left(V+\tfrac{1}{2}\right)-hc\overline{\omega}_e X_e\left(V+\tfrac{1}{2}\right)^2+hc\overline{\omega}_e X_e^2\left(V+\tfrac{1}{2}\right)^3-\ldots\ldots\right] \quad \ldots (3.18)$$

இதில் X_e = இணக்கமற்ற தன்மை மாறிலி.

பொதுவாக X_e மதிப்பு சிறிய பின்னமாக இருப்பதால் சமன்பாடு (3.18)–ல் உள்ள வரிசையில் உயர் அடுக்கு X_e தொடர்களை நீக்கிவிடலாம். எனவே, தாழ் அதிர்வு மட்டம் (E_1) மற்றும் அகச்சிவப்பு ஒளியை உறிஞ்சிய பின் உள்ள அதிர்வு ஆற்றல் (E_2) மட்டங்களைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.

$$E_1=\left[hc\overline{\omega}_e\left(V_1+\tfrac{1}{2}\right)-hc\overline{\omega}_e X_e\left(V+\tfrac{1}{2}\right)^2\right] \quad \ldots (3.19)$$

$$E_2=\left[hc\overline{\omega}_e\left(V_2+\tfrac{1}{2}\right)-hc\overline{\omega}_e X_e\left(V_2+\tfrac{1}{2}\right)^2\right] \quad \ldots (3.20)$$

எனவே,

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$=hc\overline{\omega}_e\left[\left(V_2+\tfrac{1}{2}\right)-\left(V_1+\tfrac{1}{2}\right)-X_e\left\{\left(V_2+\tfrac{1}{2}\right)^2-\left(V_1+\tfrac{1}{2}\right)^2\right\}\right] \quad \ldots (3.21)$$

$$=hc\overline{\omega}_e\left[\left(V_2-V_1\right)-X_e\left\{\left(V_2^2-V_1^2\right)+\left(V_2-V_1\right)\right\}\right] \quad \ldots (3.22)$$

பிளாங்க் கொள்கைப்படி

$$\Delta E = hc\bar{\nu}_{vib} \quad \text{... (3.23)}$$

$\bar{\nu}_{vib}$ = அதிர்வு நிரல்களில் பட்டையின் அதிர்வுஎண்

அடிப்படை பட்டைக்கான மாற்றம்

$V_1 = 0 \rightarrow V_2 = 1$ ஆகும்

எனவே,

$$\bar{\nu}_1 = \bar{\omega}(1-2X_e) \quad \text{.... (3.24)}$$

மேலும் முதல் மற்றும் இரண்டாம் மேற்பூச்சு பட்டைகளுக்கு

$V_1 = 0 \rightarrow V_2 = 2;$ $V_1 = 0 \rightarrow V_2 = 3$

$$\bar{\nu}_2 = 3\bar{\omega}_e(1-3X_e) \quad \text{... (3.25)}$$

$$\bar{\nu}_3 = 3\bar{\omega}_e(1-4X_e) \quad \text{... (3.26)}$$

மேற்காட்டியுள்ள சமன்பாடுகளை (3.9), (3.10) மற்றும் (3.11) சமன்பாடுகளுடன் ஒப்பிட்டு பார்த்தால், இணக்கமற்ற தன்மையால் ஈரணு மூலக்கூறுகளின் அதிர்வு நிரல்களில் தோன்றும் பட்டைகளின் அதிர்வு எண்கள் மாறுவதை அறியலாம். மேலும், இச்சமன்பாடுகளிலிருந்து

$$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} = \frac{(1-2X_e)}{2(1-3X_e)} \quad \text{... (3.27)}$$

மற்றும்

$$\frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_3} = \frac{(1-2X_e)}{3(1-4X_e)} \quad \text{... (3.28)}$$

ஆகிய சமன்பாடுகளைப் பெறலாம். இச்சமன்பாடுகளின் தீர்வையிலிருந்து இணக்கமற்ற தன்மை மாறிலியைக் (X_e) கணக்கிடலாம். அதனைப் பயன்படுத்தி சரியான சமநிலை அதிர்வெண்ணைக் ($\bar{\omega}_e$) கண்டறியலாம்.

சுழற்சி – அதிர்வு நிரல்கள்

அகச்சிவப்பு ஒளியின் ஆற்றல், அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களில் மாற்றத்தை ஏற்படுத்தும். இந்த ஆற்றலின் அளவு சுழற்சி மட்ட மாற்றங்களுக்குப் போதுமானதாக இருப்பதால் இந்த மாற்றமும் உடன் நிகழும். இவ்விரு வகை ஆற்றல் மட்டங்களின் மதிப்பு கணிசமாக வேறுபட்டிருப்பதால் அவை தனித்தனியே நிகழ்வதாகக் கருதலாம். அப்போது நிரல்களின் அமைப்பு எவ்வாறு இருக்கும் என்பதைக் காண்போம். சுழற்சி – அதிர்வு ஆற்றலுக்கான (E_{Jv}) சமன்பாட்டைக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

$$E_{JV} = \left(v + \tfrac{1}{2}\right) hc\overline{\omega}_e + \frac{h^2}{8\pi^2 l} J(J+1) \quad \dots (3.29)$$

மூலக்கூறு அகச்சிவப்பு கற்றையிலிருந்து ஒரு குவாண்டம் ஆற்றலை உறிஞ்சி E_1 சுழற்சி – அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து E_2 மட்டத்திற்குக் கிளர்வுறுவதாகக் கொள்வோம். அப்போது,

$$\Delta E = E_2 = E_1$$

$$= \left\{\left(v_2 + \tfrac{1}{2}\right) hc\overline{\omega}_e + \frac{h^2}{8\pi^2 I} J_2(J_2+1)\right\}$$

$$= \left(v_1 + \tfrac{1}{2}\right) hc\overline{\omega}_e + \frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)\right] \quad \dots (3.30)$$

$$= \left(v_2 - v_1\right) hc\overline{\omega}_e + \frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)\right] \quad \dots (3.31)$$

அடிப்படை பட்டைக்கு $\Delta v = +1$ என்றும் சுழற்சி ஆற்றல் மட்ட மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி $\Delta J = \pm 1$ என்றும் கொண்டால்

$$\overline{v}_{JV} = \overline{\omega}_e \pm \frac{h}{8\pi^2 Ic} 2J_2 \quad \dots (3.32)$$

அல்லது

$$\overline{v}_{JV} = \overline{\omega}_e \pm 2BJ_2 \quad \dots (3.33)$$

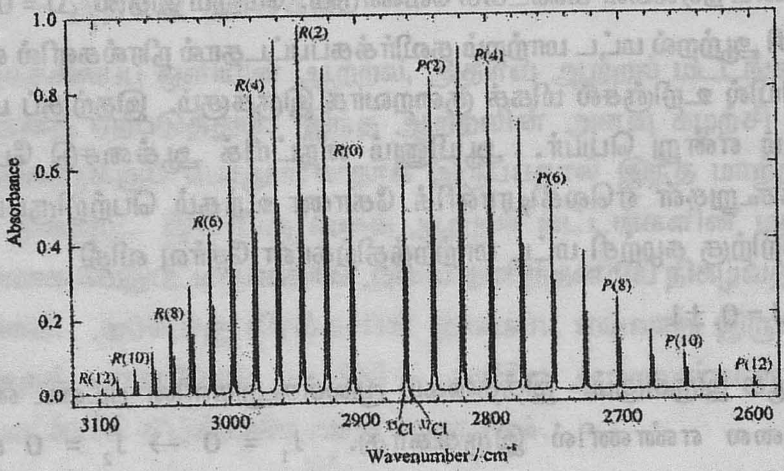
இச்சமன்பாட்டின்படி அடிப்படை சமநிலை அதிர்வுக்கு அதிகமான மற்றும் குறைவான அலை எண்களில் பல கோடுகளைக்

கொண்ட நிரல்கள் கிடைக்க வேண்டும். மேலும் இதில் $\Delta J = 0$ என்ற சுழற்சி ஆற்றல் மட்ட மாற்றம் தவிர்க்கப்பட்டதால் நிரல்களில் மையப் பகுதியில் உறிஞ்சல் மிகக் குறைவாக இருக்கும். இதற்குப் பட்டை மையம் என்று பெயர். ஆயினும் நைட்ரிக் ஆக்சைடு போன்ற மூலக்கூறுகள் எலெக்டிரானிக் கோண உந்தம் பெற்றிருப்பதால் அவற்றிற்கு சுழற்சி மட்ட மாற்றத்திற்கான தேர்வு விதி

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

ஆக இருக்கும். இத்தகைய மூலக்கூறுகளின் பட்டை மையம் $\bar{\omega}_e$ அலை எண்ணில் இருக்காது. $J_1 = 0 \rightarrow J_2 = 0$ என்ற மாற்றத்திற்குரிய அலை எண் பட்டை மையமாக இருக்கும்.

சமன்பாடு (3.33)–ன் படி ஈரணு மூலக்கூறின் சுழற்சி நிரல்களை மூன்று பகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். மையப்பகுதிக்கு Q–பிரிவு என்று பெயர். அதற்குக் குறைந்த அதிர்வெண்கள் உள்ள கோடுகளின் தொகுதிக்கு P–பிரிவு என்றும் அதிகமான அதிர்வெண்கள் உள்ள கோடுகளுக்கு R–பிரிவு என்றும் பெயர். P–பிரிவு ΔJ: +1 என்ற மாற்றங்களுக்காகவும் R–பிரிவு ΔJ: –1 என்ற மாற்றங்களுக்காகவும் தோன்றுகின்றன. $HC\ell^{35}$ மற்றும் $HC\ell^{37}$மூலக்கூறுகளின் நிரல் படம் (3.3)ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. P அல்லது R பிரிவில் உள்ள அடுத்தடுத்துள்ள கோடுகளுக்கிடையே உள்ள அலை எண் வேறுபாடு 2B ஆக இருக்கும்.



படம் 3.3 $HC\ell^{35}$–ன் சுழற்சி – அதிர்வு நிரல் V = 0 →1 மாற்றத்திற்கான அதிர்வு நிரல்கள் சுழற்சி நிரல்களுக்கான அமைப்பில் P மற்றும் R–பகுதிகளும் தரப்பட்டுள்ளன.

ஃபெர்மி (Fermi) உடனிசைவு :

அகச்சிவப்பு நிரலில் அடிப்படை அதிர்வுக்கான உறிஞ்சல் தகவு அதிகமாக இருப்பதால் அதற்குரிய அலை எண்ணில் தோன்றும் உறிஞ்சல் அடர்வுள்ளதாக இருக்கும். அதே சமயம் ஒரு அதிர்வின் மடங்குகள் உள்ள அலை எண்களிலும் கோடுகள் தோன்றும். இவற்றிற்கு மேற்பூச்சு பட்டைகள் என்று பெயர். அதே போன்று ஒரு அதிர்வின் அடிப்படை அலை எண்ணும் மற்றொரு அதிர்வின் அடிப்படை அலை எண்ணும் சேர்ந்து கூட்டு பட்டைகளைத் தரும். இவற்றுடன் வேறொரு வகையான பட்டைகளும் தோன்றும். இவை ஒரு அதிர்வின் அடிப்படை அலை எண்ணும் மற்றொரு அதிர்வின் கூட்டுபட்டை அலை எண்ணும் இணைவதால் தோன்றுகின்றன. இந்த வகையில் ஆற்றல் மட்டங்கள் இணையும் முறைக்கு ஃபெர்மி உடனிசைவு என்று பெயர். இதனால் மேலும் சில பட்டைகள் மூலக்கூறுகளின் அகச்சிவப்பு நிரலிகளில் தோன்றும்.

எடுத்துக்காட்டாக, CO_2 – மூலக்கூறில் ஒரு அதிர்வின் அடிப்படை அதிர்வெண் ($\bar{\omega}_1$) 1300 செமீ$^{-1}$ ஆகும். அதன்

மற்றொரு அதிர்வின் கூட்டு பட்டையின் அலை எண் $(2\bar{\nu}_2)$ 1334 செமீ$^{-1}$ ஆகும். ஆனால், இம் மூலக்கூறின் அதிர்வு நிரல்கள் இராமன் நிரல்களாகப் பெறும்போது 1285 மற்றும் 1388 செமீ$^{-1}$ அலை எண்களில் உறிஞ்சல்கள் கிடைக்கின்றன. குறைந்த அலை எண்ணில் கிடைக்க வேண்டிய அடிப்படை அதிர்வு 1300 செமீ$^{-1}$ உறிஞ்சலுக்குப் பதிலாக 1285 செமீ$^{-1}$–ல் தோன்றும் உறிஞ்சலுக்குக் குறைகிறது. அதே சமயம் 1334 செமீ$^{-1}$ அதிர்வெண்ணில் கிடைக்கவேண்டிய உறிஞ்சல் 1388 செமீ$^{-1}$ உறிஞ்சலாக அதிகரிக்கின்றன. இவ்வாறு அதிர்வெண்கள் நகர்வதற்கு ஃபெர்மி உடனிசைவு என்று பெயர். இவ்வுடனிசைவு நிகழ்வில் இரண்டு முக்கிய அம்சங்கள் உள்ளன.

அடிப்படை அதிர்வும் மேல்பூச்சு அதிர்வுகளும் இணைய வேண்டுமாயின் இந்த இரண்டு வகை அதிர்வுகளும் ஒரே குழுமத்தைச் சார்ந்ததாக இருக்க வேண்டும். உயர் அலை எண் கொண்ட அதிர்வு அலை எண் கூடுதலாகவும், குறைந்த அலை எண் கொண்ட அதிர்வு குறைந்ததாகவும் இருக்கும் வகையில் அலை எண்கள் நகரும்.

ஃபூரியர் தோற்ற மாற்ற (Fourier Transformation) அகச்சிவப்பு நிரலியல்

நிரலியலில் பொதுவாக உறிஞ்சிய அல்லது விடுகதிரின் ஒளி அடர்வைப் பல அதிர்வெண்களில் அளவிடப்பட்டு ஒளி அடர்வுக்கு எதிராக அதிர்வெண் அல்லது அலைநீளத்தை வரைபடமாக வரைவதன் மூலம் நிரல்கள் பெறப்படுகின்றன. இம்முறையில் பல சிரமங்கள் உள்ளன. இரண்டு உறிஞ்சல்களின் அதிர்வெண்கள் அருகாமையில் இருந்தால் நிரல் சிக்கல் உள்ளதாகத் தோன்றும். இதைத் தவிர்க்க ஃபூரியர் தோற்ற மாற்ற முறை நிரலியலில் பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இம்முறையில் கால பரப்பு எல்லையும் அதிர்வெண் பரப்பு எல்லையும் தனித்தனியே பெறப்படுகின்றன. கால பரப்பு எல்லையில் கண்டறியும்

கருவியிலிருந்து வரும் சமிக்ஞ"கள் [f(t)] வெவ்வேறு காலத்தில் கண்டறியப்படுகிறது. [f(t)] மதிப்பினைக் காலத்திற்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் காலபரப்பு எல்லை கிடைக்கும். இதே போன்று [f(v)] வெவ்வேறு அலை எண்களில் சமிக்ஞ"களைக் கண்டறிவதன் மூலம் அதிர்வெண் பரப்பு எல்லை கிடைக்கும். பின்னர் கணினியைப் பயன்படுத்தி நமக்கு தேவையான ஒளி அடர்வுக்கு எதிராக அலை எண் வரைபடமாக மாற்றப்படுகிறது. இதற்கு ஃபூரியர் தோற்ற மாற்ற முறை என்று பெயர்.

இம்முறையில் பல நன்மைகள் உள்ளன. நிரல்கள் தெளிவாகக் கிடைக்கும். மேலும் வெவ்வேறு கால அளவில் சமிக்ஞ"களைக் கண்டறிவதால் அனைத்து உறிஞ்சல்களையும் அறிய முடிகிறது. அதுமட்டுமல்லாது இதில் மைக்கல்சன் இடையீட்டு தடுப்பு ஒளிஅலை அளவீட்டுமானி பயன்படுத்துவதால் குறுகிய காலத்தில் பல அலை எண்களை மாதிரி மூலம் செலுத்தி அனைத்து அலைஎண்களிலும் உறிஞ்சிய ஒளியின் அளவைக் கண்டறியலாம்.

சுழற்சி அதிர்வு நிரல்களின் பயன்பாடுகள்:

ஈரணு மூலக்கூறுகளில் ஒரே ஒரு வகை அதிர்வு மட்டும் இருப்பதால் அவற்றின் அதிர்வு நிரல்கள் எளிதாக இருக்கும். இந்த அதிர்வினை இணக்கமான எளிய அதிர்வாகக் கருதினால் அதன் அகச்சிவப்பு நிரலில் தோன்றும் அடிப்படை பட்டையின் மையம் அந்த அதிர்வின் சமநிலை அதிர்வு அலைஎண்ணிற்குச் சமம். இதிலிருந்து அந்த மூலக்கூறின் பிணைப்பு விசைமாறிலியைக் கணக்கிடலாம். இதற்குக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$K = 4\pi^2 c^2 (\overline{\omega}_e)\mu \qquad \text{... (3.34)}$$

மூலக்கூறின் குறைக்கப்பட்ட நிறை(μ) அதில் உள்ள அணுக்களின் அணுநிறைகளிலிருந்து கணிக்கப்படுகிறது. சில ஈரணு மூலக்கூறுகளின் சமநிலை அதிர்வு அலைஎண்களும் அவற்றின் பிணைப்பு விசை மாறிலிகளும் கீழ்க்கண்ட

அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. பிணைப்பு விசை மாறிலி பிணைப்பின் வலிமையைக் குறிக்கிறது. பிணைப்பு விசை மாறிலி அதிகமாக இருப்பின் அந்த பிணைப்பு வலிமை மிக்கது.

அட்டவணை 3.1

பிணைப்பு	அடிப்படை அதிர்வு அலைஎண், ($\bar{\nu}$) செமீ$^{-1}$	பிணைப்பு விசை மாறிலி (k) நியூட்டன் மீ$^{-1}$
C - C	800 - 860	460
C = C	1600 - 1650	950
C ≡ C	2100 - 2250	1580
C - 0	820 - 880	490
C = 0	1710 - 1750	1230
C ≡ N	2150	1750

கரிம மூலக்கூறுகளில் உள்ள ஒவ்வொரு பிணைப்பும் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் அகச்சிவப்பு ஒளியை உறிஞ்சி நிரல்களைத் தரும். இந்த அதிர்வெண் அருகில் உள்ள மற்ற பிணைப்புகளையோ தொகுதிகளையோ பொருத்து அவ்வளவாக மாறுவதில்லை. இந்த அதிர்வெண்களுக்குத் தொகுதி அதிர்வெண் (Group Frequency) என்று பெயர். சில குறிப்பிட்ட வினைத் தொகுதிகளும் அவற்றின் தொகுதி அதிர்வெண்களும் அட்டவணை 3.2–ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

ஈரணு மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி அதிர்வு நிரல்களில் P, Q, R என்ற மூன்று பிரிவுகள் கொண்ட வரி நிரல்கள் கிடைக்கின்றன. இவற்றில் P மற்றும் R பிரிவுகளில் சமஇடைவெளியில் உள்ள கோடுகள் தோன்றுகின்றன. இந்த அதிர்வெண் இடைவெளியிலிருந்து சுழற்சி மாறிலி (B) கணக்கிடலாம். ஈரணு

மூலக்கூறின் குறைக்கப்பட்ட நிறை தெரிந்தால் அதன் பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிடலாம்.

அட்டவணை 3.2

வினைத்தொகுதி	அலைஎண் செமீ$^{-1}$	வினைத்தொகுதி	அலைஎண் செ.மீ$^{-1}$
- OH	3200-3600	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$ (ஆல்டிஹைடு)	1730-1740
N - H	3350-3500	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$ (கீட்டோன்)	1705-1725
C - H	3310-3120	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-X$ (அமிலஹாலைடுகள்)	1770-1815
C - H	2850-2950	C - 0 (எஸ்டர்)	1180-1300
$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H$ (ஆல்டிஹைடு)	2700-2900	C-X(ஹேலே ஆல்கேன்)	500 - 750

ஈரணு மூலக்கூறுகளில் உள்ள அதிர்வுகள் இணக்கமற்ற தன்மை பெற்றிருப்பதால் அவை பிரிகை அடைந்து அணுக்களைத் தோற்றுவிக்கின்றன. ஒரு மோல் எண்ணிக்கையுடைய ஒரே வகையான பிணைப்புகளை உடைத்து அணுக்களைப் பெறத் தேவையான ஆற்றலுக்குப் பிணைப்பு பிரிகை ஆற்றல் என்று பெயர். இதனை அதிர்வு – சுழற்சி நிரல்களிலிருந்து கண்டறியலாம். அடிப்படை அதிர்வு பட்டையின் மையம், மேல்பூச்சுக்களின் அதிர்வுகள் ஆகியவற்றிலிருந்து ஈரணு மூலக்கூறில் உள்ள ஒரு அதிர்வுக்கான இணக்கமற்ற தன்மை மாறிலி (x_e) கணக்கிடப்படுகிறது. இதன் மதிப்பிலிருந்து பிணைப்பு பிரிகை ஆற்றல் கீழே தரப்பட்டுள்ள சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி கணக்கிடலாம்

$$\underset{(\text{செ.மீ}^{-1})}{D_c} = \frac{(\overline{\omega}_e)^2}{4(\overline{\omega}_e X_e)} \qquad \ldots(3.35)$$

$\overline{\omega}_e$: அடிப்படை அதிர்வு அலை எண்

x_e : இணக்கமற்ற தன்மை மாறிலி

D_e மதிப்பு செ.மீ$^{-1}$ அலகில் கிடைக்கும். இதிலிருந்து பிணைப்பு பிரிகை மாறிலி கீழ்க்கண்டவாறு கணக்கிடப்படுகிறது.

$$E = N\,h\,c\,D_e \qquad \text{... (3.36)}$$

இதில்

N = அவாகாட்ரோ எண் h = பிளாங்க் மாறிலி c = ஒளியின் திசை வேகம்

இங்கு கவனிக்க வேண்டியது யாதெனில் இச்சமன்பாட்டில் h, c, D_e ஆகியவற்றின் மதிப்புகள் ஒரே அலகில் இருத்தல் வேண்டும். CGS அலகில் இருந்தால் E மதிப்பு எர்க் மோல்$^{-1}$ அலகிலும் SI அலகில் பயன்படுத்தினால் E மதிப்பு ஜூல் மோல்$^{-1}$ அலகிலும் கிடைக்கும்

மாதிரி கணக்குகள்:

கணக்கு 1:

கார்பன் மோனாக்சைடு மூலக்கூறின் அடிப்படை சமநிலை அதிர்வுக்கான அதிர்வெண் 2170.2 செமீ$^{-1}$. அதன் பிணைப்பு விசை மாறிலியைக் கணக்கிடு.

CO – மூலக்கூறின் குறைக்கப்பட்ட நிறை

$$\mu_{Co} = \frac{m_C m_O}{m_C + m_O} = \frac{12 \times 16}{(12+16)} \cdot \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} \text{ கி}$$

$$= 1.138 \times 10^{-23} \text{ கி}$$

பிணைப்பு விசைமாறிலி (R)

$$K = 4\pi^2 C^2 (\overline{\omega}_e)^2 . \mu$$

$$= (2170.2)^2 \times 4 \times (3.142)^2 \times (3 \times 10^{10}) \times 1.138 \times 10^{-23}$$

$= 1.929 \times 10^5$ டைன் செமீ$^{-1}$

$K = 1.929 \times 10^3\ Nm^{-1}$

கணக்கு 2:

HF^{19} மூலக்கூறின் விசைமாறிலி $9.7 \times 10^2\ Nm^{-1}$ அந்த மூலக்கூறினை V = 0 மட்டத்திலிருந்து V = 1 மட்டத்திற்கு கிளர்வுற தேவையான அதிர்வெண் எவ்வளவு?

HF மூலக்கூறின் குறைக்கப்பட்ட நிறை

$$\mu_{HF} = \frac{1 \times 19}{(1+19)} \cdot \frac{1}{6.023 \times 10^{23}}$$

$= 1.577 \times 10^{-24}$ கி

$k = 9.7 \times 10^5$ டைன் செமீ$^{-1}$ ஆகையால்

$$\overline{\omega}_e = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{k/\mu} = \frac{1}{2 \times 3.142 \times 3 \times 10^{10}}\sqrt{\frac{9.7 \times 10^5}{1.577 \times 10^{-24}}}$$

$= 4159$ செமீ$^{-1}$

இந்த அதிர்வெண்ணைப் பயன்படுத்தினால் அந்த மூலக்கூறு V = 0 மட்டத்திலிருந்து V = 1 மட்டத்திற்குக் கிளர்வுறும்.

கணக்கு 3:

HF^{19} மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வெண் 4159 செமீ$^{-1}$ என்றால் DF^{19} மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வெண் எவ்வளவு? இரு மூலக்கூறுகளின் பிணைப்பு விசை மாறிலி சமம் என்று கருதவும்.

இரு மூலக்கூறுகளின் குறைக்கப்பட்ட நிறை

$\mu_{HF} = 1.577 \times 10^{-24}$ கி

$$\mu_{DF} = \frac{2 \times 19}{2+19} \times \frac{1}{6.023 \times 10^{23}}$$

$= 3.004 \times 10^{-24}$ கி

$$\frac{\bar{\omega}_{HF}}{\bar{\omega}_{DF}} = \sqrt{\frac{\mu_{DF}}{\mu_{HF}}}$$

எனவே,

$$\overline{W}_{DF} = \overline{W}_{HF} \sqrt{\frac{\mu_{DF}}{\mu_{HF}}}$$

$$= 4159 \times \sqrt{\frac{1.577 \times 10^{-24}}{3.004 \times 10^{-24}}} \text{ செமீ}^{-1}$$

$= 3014$ செமீ$^{-1}$

பயிற்சி கணக்குகள்:

1. N–N, N = N, N ≡ N பிணைப்புகளின் விசை மாறிலி முறையே 4.5×10^2, 11.25×10^2 மற்றும் 22.5×10^2, Nm^{-1} என்றால் அவற்றின் அடிப்படை அதிர்வுக்கான அதிர்வெண்களைக் கணக்கிடு.

2. H_2, HD மற்றும் D_2 ஆகியவற்றின் அடிப்படை அதிர்வுகளின் அலை எண்கள் முறையே 4395, 3817 மற்றும் 3118 cm^{-1}. அவற்றின் விசை மாறிலிகளைக் கணக்கிடு. இத்தரவுகள் ஐசோடோப் பதிலீட்டால் ஈரணு மூலக்கூறுகளின் விசை மாறிலி மாறுகின்றனவா என்று கண்டறியவும்.

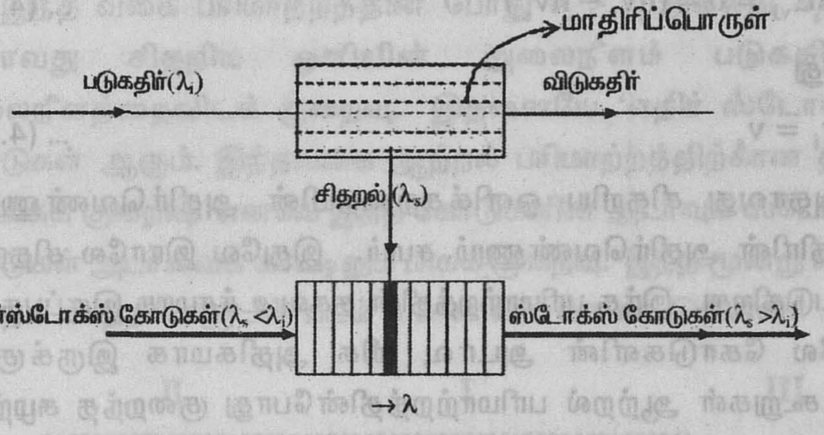
3. HBr^{80} மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வின் அலை எண் 2559 செமீ$^{-1}$. அம்மூலக்கூறினை எளிய இணக்கமான ஊசலாகக் கருதி அதன் விசை மாறிலியைக் கணக்கிடு. DBr^{90} மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வின் அலை எண்ணை, பிணைப்பு மாறிலி B_r^{80} ஐசோடோப் பதிலீட்டால் மாறுவதில்லை எனக் கருதி கணக்கிடு.

4. ஓர் ஈரணு மூலக்கூறின் அகச்சிவப்பு நிரலில் 2250 செமீ$^{-1}$ அலை எண்ணில் அடிப்படை பட்டை மையம் கொண்டிருக்கிறது. அதன் குறைக்கப்பட்ட நிறை 1.24×10^{-23} கி. அந்த மூலக்கூறினை ஒரு எளிய இணக்கமான ஊசலாகக் கருதி அதன் பிணைப்பு விசைமாறிலியைக் கணக்கிடு.

பாடம் – 4

இராமன் நிரலியல்

அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட மாதிரிப் பொருள் ஊடே ஒரு மின்காந்த கதிர்வீச்சைச் செலுத்தினால் மூலக்கூறில் உள்ள ஆற்றல் மட்டங்களுக்கிடையே உள்ள ஆற்றல் வேறுபாட்டுக்குச் சமமான ஆற்றலைக் கதிர்வீச்சு பெற்றிருக்குமேயானால் அது உறிஞ்சப்படும். இல்லையேயானால் அவற்றின் வழியாக ஊடுருவிச் செல்லும் அல்லது சிதறும். சிதறிய ஒளியின் அலைநீளமானது பெரும்பாலும் படுகதிரின் அலைநீளத்தைப் பெற்றிருக்கும். இத்தகைய சிதறலுக்கு இராலே சிதறல் என்று பெயர். மேலும், இராலே முறையில் சிதறிய ஒளியின் அடர்வு λ^4 தொடருக்குத் தலைகீழ்விகித்தில் இருக்கும். எனவேதான் சூரிய ஒளியில் உள்ள நீல வண்ண கதிர் அதிக அளவில் வளிமண்டலத்தில் உள்ள துகள்களால் சிதறப்படுகின்றது. இதன் காரணமாக நிறமற்ற வானம் நீல நிறத்தில் தோன்றுகிறது. 1923–ல் ஸ்மேகல் (Smekal) என்பவர் சிதறிய ஒளிக்கற்றையில் படுகதிர் அலைநீளத்துடன் சிறிய அளவு படுகதிரின் அலைநீளத்திலிருந்து மாறுபட்டிருக்கும் என்று கணித்தார். 1928–ஆம் ஆண்டில் இராமன் மற்றும் கிருட்டிணன் ஆகியோர் சோதனை மூலம் நிரூபித்தனர். அதாவது ஒரு ஒற்றை அலைநீள ஒளிக்கதிர் மூலக்கூறுகள் கொண்ட மாதிரிப் பொருள் வழியாகச் செல்லும்போது, அதற்குச் செங்குத்தான திசையில் ஆய்வு செய்தால் படுகதிர் அலைநீளத்திலிருந்து மாறுபட்ட அலைநீளங்களும் கிடைக்கின்றன. இதற்கு ‘இராமன் விளைவு‘ என்று பெயர். படுகதிரின் அலைநீளத்தைவிட அதிகமான அலைநீளம் கொண்ட சிதறலுக்கு ஸ்டோக்ஸ் சிதறல் என்றும் குறைந்த அலைநீளம் கொண்ட சிதறலுக்கு எதிர் ஸ்டோக்ஸ் சிதறல் என்றும் பெயர். இதனைக் கீழ்க்கண்ட படம் 4.1 மூலம் விளக்கலாம்.



படம். 4.1 இராமன் விளைவு

இராமன் நிரல்களின் கொள்கை

இராமன் விளைவால் மூலக்கூறு நிரல்கள் தோன்றுவதைக் குவாண்டம் கொள்கை மூலம் விளக்கலாம். மூலக்கூறில் ஆற்றல் மட்டங்கள் உள்ளதை அறிவோம். கட்புலனாகும் பகுதியில் உள்ள $h\nu_i$ ஆற்றல் கொண்ட ஒரு ஒற்றை அலைநீள ஒளியானது மூலக்கூறுடன் செயல்பட்டு அதில் ஒருபகுதியை மூலக்கூறுடன் பரிமாற்றம் செய்து மீதமுள்ள ஆற்றல் சிதறிய ஆற்றலாக ($h\nu_s$) வெளிவருகிறது. குவாண்டம் கொள்கையின்படி பரிமாற்றம் செய்யப்பெற்ற ($h\nu_i - h\nu_s$) அளவு ஆற்றல் மூலக்கூறுகளில் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றங்களை ஏற்படுத்துகிறது. எனவே ஆற்றல் பரிமாற்றத்தின் போது உறிஞ்சப்பட்ட ஆற்றல் சுழற்சி – அதிர்வு மாற்றங்களை ΔE_{vJ} ஏற்படுத்துகிறது. எனவே இராமன் நிரல்களும் சுழற்சி – அதிர்வு நிரல்களேயாகும். ஆனால் இங்கு கட்புலனாகும் ஒளி பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஆற்றல் பரிமாற்றத்தின் அளவைப் பொருத்து மூன்றுவகையான கோடுகள் கிடைக்கும். குவாண்டம் கொள்கைபடி பரிமாற்றம் செய்யப்பட்ட ஆற்றலின் அளவு

$$\Delta E_{vJ} = (h\nu_i - h\nu_s) \quad \ldots (4.1)$$

இந்த ஆற்றல் அளவு பூஜ்ஜியமாக இருப்பின்

$$\Delta E_{vJ} = 0 = (hv_i - hv_s) \quad \text{... (4.2)}$$

அல்லது

$$v_i = v_s \quad \text{... (4.3)}$$

அதாவது சிதறிய ஒளிக்கற்றையின் அதிர்வெண்ணும், படுகதிரின் அதிர்வெண்ணும் சமம். இதுவே இராலே சிதறல் எனப்படுகிறது. இந்த பரிமாற்றத்தின் தகவு உச்சமாக இருப்பதால் இராலே கோடுகளின் அடர்வு மிக அதிகமாக இருக்கும். மூலக்கூறுகள் ஆற்றல் பரிமாற்றத்தின்போது குறைந்த சுழற்சி அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து உயர் மட்டத்திற்குச் சென்றால் $\Delta E_{VJ} > 0$

எனவே

$$\Delta E_{VJ} = (hv_i - hv_s) > 0 \quad \text{... (4.4)}$$

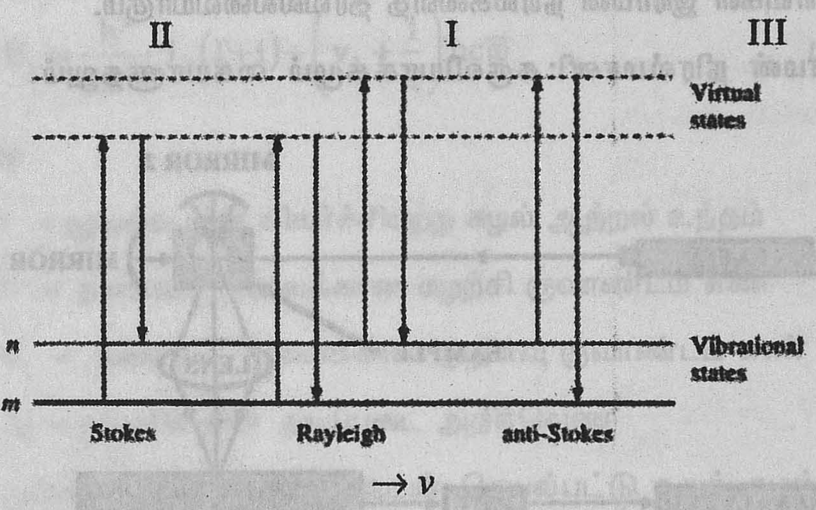
அப்பொழுது $v_s < v_i$ அல்லது $\lambda_s > \lambda_i$ அதாவது இத்தகைய பரிமாற்றத்தின்போது சிதறிய ஒளியின் அலைநீளம் படுகதிரின் அலைநீளத்தை விட அதிகமாக இருக்கும். இவ்வாறு தோன்றும் கோடுகள் 'ஸ்டோக்ஸ் கோடுகள்' ஆகும். முதலாவதான பரிமாற்றத்தைவிட இந்த ஆற்றல் பரிமாற்றத்தின் தகவு குறைவு. எனவே, 'ஸ்டோக்ஸ் கோடுகளின் அடர்வு, இராலே கோடுகளின் அடர்வை விடக்குறைவு.

மூன்றாவது வகை பரிமாற்றத்தில் குறைந்த எண்ணிக்கையுடைய சில மூலக்கூறுகள் அறை வெப்பநிலையில் உயர் ஆற்றல் சுழற்சி/அதிர்வு ஆற்றல் நிலைகளில் இருக்க வாய்ப்பு உண்டு. பரிமாற்றம் அடைந்த உடன் அலை தாழ்ந்த மட்டத்திற்கு வரும்போது படுகதிருக்கு ஆற்றலைத் தரும். அப்போது $\Delta E_{VJ} < 0$

எனவே

$$\Delta E_{vJ} = (hv_i - hv_s) < 0 \quad \text{... (4.5)}$$

இந்த வகை பரிமாற்றத்தின் போது $\nu_s > \nu_i$ அல்லது $\lambda_s < \lambda_i$ அதாவது சிதறிய ஒளியின் அலைநீளம் படுகதிரின் அலைநீளத்தைவிடக் குறைவு. இதனையே 'எதிர் ஸ்டோக்ஸ்' கோடுகள் ஆகும். இந்தவகை ஆற்றல் பரிமாற்றத்திற்கான தகவு மிகமிகக் குறைவு. எனவே இந்த கோடுகளின் அடர்வும் ஸ்டோக்ஸ் கோடுகள் அடர்வைக் காட்டிலும் மிகக் குறைவு. இந்த மூன்று வகை ஆற்றல் மாற்றங்களுடன் படம் 4.2–ல் விளக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 4.2 இராமன் நிரலியலில் ஏற்படும் ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்கள்

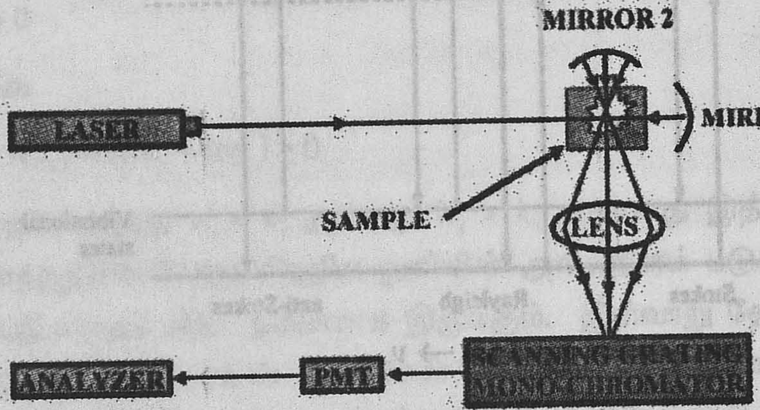
I	–	இராலே சிதறல் ($\nu_s = \nu_i$)	
II	–	ஸ்டோக்ஸ் கோடுகள் ($\nu_s < \nu_i$)	இராமன் சிதறல்
III	–	எதிர் ஸ்டோக்ஸ் கோடுகள் ($\nu_s > \nu_i$)	இராமன் சிதறல்

இராமன் நிரலியலில் தேர்வு விதி

அகச்சிவப்பு மற்றும் இராமன் நிரல்களில் மூலக்கூறுகளின் சுழற்சி – அதிர்வு ஆற்றல் மட்டங்களில் மாற்றங்கள் ஏற்படுகின்றன எனக் கண்டோம். இவ்விரு நிரலியலுக்கான தேர்வுவிதி

வெவ்வேறாகும். இராமன் நிரல்களைத் தர ஒரு மூலக்கூறில் நிகழும் அதிர்வுகளில் முனைவாக்கத்திறன் அந்த அதிர்வில் மாறவேண்டும். மூலக்கூறில் உள்ள எலெக்டிரான்கள் அணுக்கருவோடு இருகிப் பிணைந்திருந்தால் முனைவாக்கத் திறனில் மாறுபாடு இருக்காது. அத்தகைய அதிர்வுகள் இராமன் நிரல்களைத் தராது. கருவுடன் இறுகிப் பிணையாதிருந்தால் அவை எளிதில் முனைவாக்கத் திறனுக்குட்படும். எனவே அத்தகைய அதிர்வுகள் இராமன் நிரல்களைத் தரவல்லவையாகும்.

இராமன் நிரல்மானி: கருவியாக்கமும் கையாளுதலும்.



படம் 4.3 இராமன் நிரல்மானி

இராமன் நிரல்மானியில் ஒரு ஒளி மூலம், அடர்வுமிக்க இணையான ஒளிக்கற்றையை பெற இரண்டு லென்சுகள் அடங்கிய அமைப்பு மற்றும் சிதறிய ஒளியின் அடர்வினை அளவிடும் கருவி ஆகியவை உள்ளன. இராமன் நிரல்களைக் குறிக்கும்போது ஏற்படும் முக்கியமான பிரச்சனை சிதறிய ஒளியின் அடர்வு மிக்க குறைவாக இருப்பதால் அவற்றின் அடர்வினைத் துல்லியமாக அளவிட வேண்டும். எனவே தான் அடர்த்திமிக்க லேசர் ஒளிக்கற்றை மூலமாகப் பயன்படுத்தப்படுகின்றது.

இராமன் நிரலியலில் சுழற்சி அதிர்வு மாற்றங்களுக்கான கொள்கை

இராமன் சிதறலில் ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றங்கள் மூலக்கூறு சுழற்சி அதிர்வு மாற்றங்களேயாகும். ஒரு ஈரணு மூலக்கூறில் நிகழும் சுழற்சி – அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றங்களைப் பற்றி அறிவோம். ஒரு ஈரணு மூலக்கூறின் தரைமட்ட சுழற்சி – அதிர்வு ஆற்றல E_1 எனக்கருதினால்

$$E_1 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J'_P(J'+1) + \left(v_1 + \frac{1}{2}\right) hc\overline{\omega} \qquad \text{... (4.6)}$$

இதில்

I = மூலக்கூறின் கிளர்ச்சியற்ற சுழல் ஆற்றல் உந்தம்

J' = தரைமட்ட நிலைக்கான சுழற்சி குவாண்டம் எண்

V_1 = தரைமட்ட நிலைக்கான அதிர்வு குவாண்டம் எண்

$\overline{\omega}$ = மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வெண்

மூலக்கூறானது படுகதிருடன் செயல்பட்டு உயர் சுழற்சி – அதிர்வு ஆற்றல் மட்டத்திற்குச் செல்லும் போது அது உறிஞ்சிய ஆற்றல் ΔE_{VJ} எனக் கொள்வோம். உயர் ஆற்றல் மட்டத்தின் அளவு E_2 என்றால்

$$\Delta E_{VJ} = E_2 - E_1 \qquad \text{... (4.7)}$$

மேலும்

$$E_2 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J''(J''+1) + \left(v_2 + \frac{1}{2}\right) hc\overline{\omega} \qquad \text{... (4.8)}$$

சமன்பாடு 4.8–ல்

J" – உயர் ஆற்றல் மட்டத்தின் சுழற்சி குவாண்டம் எண்

V_2 – உயர் ஆற்றல் மட்டத்தின் அதிர்வு குவாண்டம் எண்

எனவே

$$\Delta E_{vJ} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[J''(J''+1) - J'(J'+1)\right] + (v_2 - v_1)hc\overline{\omega} \quad \text{... (4.9)}$$

மேலும் பிளாங்கின் குவாண்டம் கொள்கைப்படி

$$\Delta E_{vJ} = hc\overline{v}_{vJ} \quad \text{... (4.10)}$$

சமன்பாடுகள் 4.9, 4.10 ஆகியவற்றை ஒப்பிட்டால்

$$\overline{v}_{vJ} = \overline{\omega}(v_2 - v_1) + \frac{h}{8\pi^2 Ic}\left[J''(J''+1) - J'(J'+1)\right] \quad \text{... (4.11)}$$

இராமன் நிரலில் தோன்றும் அடிப்படை பட்டைக்கு $v_1 = 0$, $v_2 = 1$, எனவே அதற்கு

$$\overline{v}_{v,J} = \overline{\omega} + \frac{h}{8\pi^2 Ic}\left[J''C(J''+1) - J'(J'+1)\right] \quad \text{... (4.12)}$$

இராமன் நிரலுக்கான மற்றொரு தேர்வு விதியின் படி $\Delta J = \pm 2$ எனவே

$$\overline{v}_{v,J} = \overline{\omega} \pm \frac{h}{8\pi^2 Ic}\left[4J_2'' - 2\right] \quad \text{... (4.13)}$$

ஒரு ஈரணு மூலக்கூறுக்கு மேலும்

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

'B' என்பது சுழற்சி மாறிலியாகும்.

எனவே

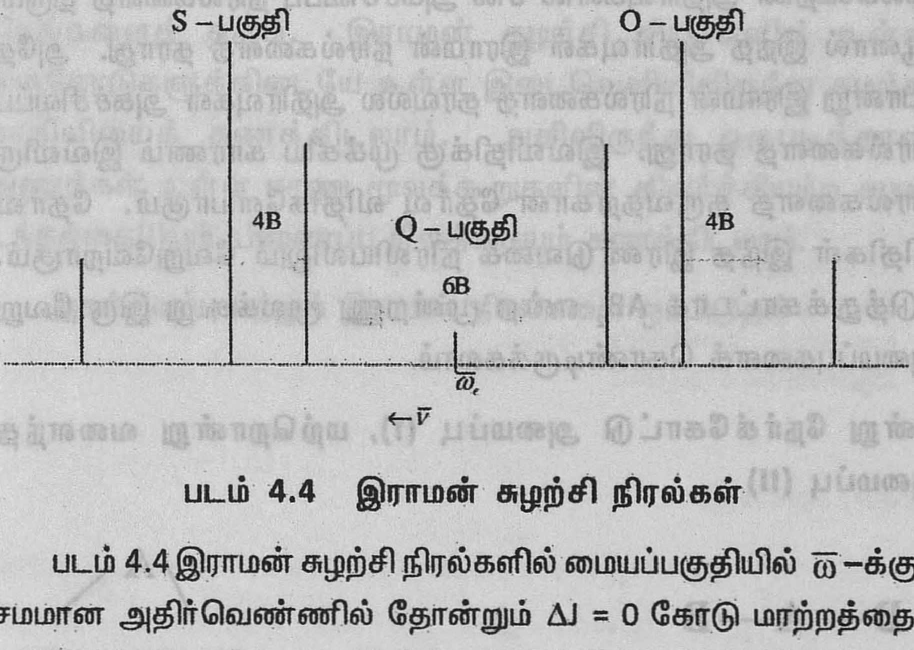
$$\overline{v}_{v,J} = \overline{\omega} \pm B\ \left[4J''\text{-}2\right] \quad \text{... (4.14)}$$

இச்சமன்பாட்டின்படி இராமன் சுழற்சி – அதிர்வு நிரல்களில் பல கோடுகள் கிடைக்க வேண்டும். இவற்றில் சில அதிக அதிர்வெண்களிலும் சில குறைந்த அதிர்வெண்களிலும் கிடைக்கும். J'–ன் மதிப்பு குறைந்தபட்சம் பூஜ்ஜியமாக இருப்பினும் J"–ன் மதிப்பு இரண்டாக (±2) இருக்க வேண்டும். ஏனெனில் ΔJ =

J" – J' = ±2 எனவே, இராமன் சுழற்சி நிரல்களில் தோன்றும் கோடுகளின் அதிர்வெண்கள் கீழ்க்கண்டவாறு இருத்தல் வேண்டும்.

$$\left.\begin{aligned} \bar{v}_1 &= \bar{\omega} \pm 6B \\ \bar{v}_2 &= \bar{\omega} \pm 10B \\ \bar{v}_3 &= \bar{\omega} \pm 14B \\ \bar{v}_4 &= \bar{\omega} \pm 18B \end{aligned}\right\} \quad \text{... (4.15)}$$

இந்த நிரல்களின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்டவாறு மூன்று பகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம்.(படம் 4.4)



படம் 4.4 இராமன் சுழற்சி நிரல்கள்

படம் 4.4 இராமன் சுழற்சி நிரல்களில் மையப்பகுதியில் $\bar{\omega}$–க்குச் சமமான அதிர்வெண்ணில் தோன்றும் ΔJ = 0 கோடு மாற்றத்தைக் குறிக்கும். இது நிகழ வாய்ப்பில்லாததால் இங்கு கோடு தோன்றாது. உயர் அதிர்வெண்ணில் முதல்கோடு $\bar{\omega} + 6B, \bar{\omega} + 10B, \cdots$ என்ற அதிர்வெண்களில் கோடுகள் கிடைக்கும். இவை ΔJ=+2 என்ற மாற்றத்திற்குரியனவாகும். இந்த கோடுகளின் தொகுதிக்கு S – பகுதி என்று பெயர். இதே போன்று ΔJ=–2 மாற்றத்திற்குரிய கோடுகள் ஆகிய $\bar{\omega} - 6B, \ \bar{\omega} - 10B, \cdots$ அதிர்வெண்களில் கிடைக்கும். இந்த கோடுகளின் தொகுதிக்கு O–பகுதி என்று பெயர். இரண்டு பகுதிகளிலும் அடுத்தடுத்துள்ள இரண்டு

கோடுகளுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி 4B ஆகும். அகச்சிவப்பு நிரலில் தோன்றும் P மற்றும் R பகுதிகளில் உள்ள கோடுகளில் இரண்டு அடுத்தடுத்துள்ள கோடுகளுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி 2B மட்டுமே ஆகும்.

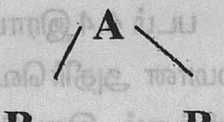
இராமன் நிரலியலின் பயன்பாடுகள்

இராமன் நிரலியலைப் பயன்படுத்தி எளிய கரிம மற்றும் கனிம மூலக்கூறுகளின் அமைப்பை உறுதிப்படுத்தலாம். இதற்கு ஒன்றை ஒன்று நீக்கும் விதி (Rule of Mutual Exclusion) பயன்படுகிறது. இவ்விதியின்படி 'ஒரு மூலக்கூறில் சீர்மைப் புள்ளி இருந்தால் அந்த மூலக்கூறின் அதிர்வுகளில் சில அகச்சிவப்பு நிரல்களைத் தரும். ஆனால் இந்த அதிர்வுகள் இராமன் நிரல்களைத் தராது. அதே போன்று இராமன் நிரல்களைத் தரவல்ல அதிர்வுகள் அகச்சிவப்பு நிரல்களைத் தராது. இவ்விதிக்கு முக்கிய காரணம் இவ்விரு நிரல்களைத் தருவதற்கான தேர்வு விதிகளேயாகும். தேர்வு விதிகள் இந்த இரண்டுவகை நிரலியலிலும் வேறுவேறாகும். எடுத்துக்காட்டாக AB_2 என்ற மூன்றணு மூலக்கூறு இரு வேறு அமைப்புகளைக் கொண்டிருக்கலாம்.

ஒன்று நேர்க்கோட்டு அமைப்பு (I), மற்றொன்று வளைந்த அமைப்பு (II)

B—A—B

I



II

இதில் நேர்க்கோட்டு அமைப்புடைய மூலக்கூறில் சீர்மை மையம் உள்ளதால் அது ஒன்றைஒன்று நீக்கும் விதிக்கு உட்பட்டது. எனவே, இந்த மூலக்கூறின் அகச்சிவப்பு இராமன் நிரல்களில் பொதுவான கோடுகள் கிடைக்காது. ஆனால் வளைந்த அமைப்பைக் கொண்ட மூலக்கூறுக்கு உள்ள மூன்று

அதிர்வுவகைகளும் இரண்டு நிரல்களையும் தரும். இவ்வாறாக CO_2 மூலக்கூறு நேர்க்கோட்டு அமைப்பையும், H_2O மூலக்கூறு வளைந்த அமைப்பையும் பெற்றிருக்கின்றன என்று அவற்றின் அகச்சிவப்பு மற்றும் இராமன் நிரல்களிலிருந்து உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

ஈரணு மூலக்கூறுகளில் ஒருபடித்தான அணுக்கள் கொண்ட H_2 – போன்ற மூலக்கூறுகள் அகச்சிவப்பு நிரல்களைத் தராது. ஏனெனில் அதன் ஒரே ஒரு அதிர்வு வகையில் இருமுனை திருப்புத்திறன் மாறாது. மேலும் அது சுழற்சி நிரல்களையும் தராது. எனவே இவ்விரு நிரல்களின் மூலம் அத்தகைய மூலக்கூறுகளின் பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிட இயலாது. ஆனால் அந்த அதிர்வில் முனைவுறுத்திறன் மாறுபடும். எனவே அது இராமன் நிரல்களைத் தரும். இராமன் சுழற்சி நிரல்களில் உள்ள இருகோடுகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளியிலிருந்து சுழற்சி மாறிலியைக் கணக்கிடலாம். அதிலிருந்து ஒருபடித்தான அணுக்கள் உள்ள ஈரணு மூலக்கூறுகளின் கிளர்ச்சியற்ற சுழல் உந்தத்தை(I)யும், பிணைப்பு நீளத்தையும் கணக்கிடலாம்.

அகச்சிவப்பு மற்றும் இராமன் நிரல்களை ஒப்பிடுதல்

அகச்சிவப்பு நிரல்கள்	இராமன் நிரல்கள்
1) அகச்சிவப்பு நிரல்கள் ஒளியை உறிஞ்சுவதால் கிடைக்கின்றன.	கட்புலனலாகும் ஒளியிலிருந்து ஒரு பகுதியை உறிஞ்சி மீதமுள்ள ஆற்றலைச் சிதறுகின்றன. சிதறல் ஒளியிலிருந்து இராமன் நிரல்கள் பெறப்படுகின்றன.
2) சுழற்சி – அதிர்வு மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன.	சுழற்சி – அதிர்வு மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன.
3) இருமுனை திருப்புத்திறனில் மாற்றம் ஏற்படும் அதிர்வுகள் மட்டுமே அகச்சிவப்பு நிரல்களைத் தரவல்லவை.	முனைவாக்கத் திறனில் மாற்றம் ஏற்படும் அதிர்வுகள் மட்டுமே இராமன் நிரல்களைத் தரவல்லவை.
4) படுகதிர் சுமாரான அடர்வினைப் பெற்றிருப்பினும் போதுமானது.	படுகதிரின் அடர்வு மிக அதிகமாக இருத்தல் வேண்டும். அப்போதுதான் கிடைக்கும் இராமன் நிரல்களில் கோடுகள் தெளிவாக இருக்கும்.
5) அகச்சிவப்பு நிரலைப் பெற நீர்க்கரைசல் பயன்படுத்த இயலாது. ஏனெனில், நீர் மூலக்கூறு அகச்சிவப்பு ஒளியை அதிகளவில் உறிஞ்சும்.	இராமன் நிரல்களைக் குறிக்கும் போது நீர்க்கரைசலைப் பயன்படுத்தலாம்.

மாதிரி கணக்கு:

240 nm அலைநீளம் உள்ள படுகதிரைப் பயன்படுத்திக் கிடைத்த $HC\ell^{35}$ மூலக்கூறின் இராமன் நிரலில் தோன்றும் ஸ்டோக்ஸ் மற்றும் எதிர் கோடுகளில் முதல் மூன்று கோடுகளின் அலைநீளத்தைக் கணக்கிடு.

$HC\ell^{35}$ மூலக்கூறின் கிளர்ச்சியற்ற சுழல் உந்தம் = 2.573×10^{-40} கி.செ.மீ^{2}

தீர்வை:

$HC\ell^{35}$ மூலக்கூறின் சுழற்சி மாறிலி

$$B=\frac{h}{8\pi^2 Ic}=\frac{6.626\times10^{-34}}{8\times3.142\times3.142\times2.573\times10^{-40}\times3\times10^{10}}$$

= 10.48 செ.மீ$^{-1}$

படுகதிரின் அதிர்வெண்

$$\overline{\nu}_i=\frac{1}{\lambda_i}=\frac{1}{240\times10^{-1}}=41660 \text{ செ.மீ}^{-1}$$

ஸ்டோக்ஸ் கோடுகளில் முதல் கோட்டின் அலை எண்

$$\overline{\nu}_1=\overline{\nu}_i-6B=41660-62.8=41597 \text{ செ.மீ}^{-1}$$

எனவே இக்கோட்டின் அலைநீளம்

$$\lambda_1=\frac{1}{\overline{\nu}_1}=\frac{1}{41597}\text{செ.மீ}=240.4\text{nm}$$

இரண்டாவது கோட்டின் அலை எண்

$$\overline{\nu}_2=\overline{\nu}_i-10B;\ \lambda_2=240.67\text{nm}$$

$$\overline{\nu}_3=\overline{\nu}_i-14B;\ \lambda_3=240.94\text{nm}$$

இதே போன்று எதிர் ஸ்டோக்ஸ் கோடுகளின் அலைநீளங்களையும் கணக்கிடலாம்.

$$\overline{\nu}_1=\overline{\nu}_i+6B;\ \lambda_1=239.60\text{nm}$$

$$\overline{\nu}_2=\overline{\nu}_i-10B;\ \lambda_2=239.33\text{nm}$$

$$\overline{\nu}_3=\overline{\nu}_i-14B;\ \lambda_3=239.06\text{nm}$$

DR. T.P.M. LIBRARY ★ MADURAI KAMARAJ UNIVERSITY ★ 299147

பயிற்சி கணக்குகள்

1) $HC\ell^{35}$ மூலக்கூறு 435.8 nm அலைநீளம் கொண்ட மெர்க்குரி ஒளியுடன் செயல்படும்போது கிடைக்கும் ஸ்டோக்ஸ் இராமன் அதிர்வு கோட்டின் அதிர்வெண், அலைநீளம் ஆகியவற்றைக் கணக்கிடு. மூலக்கூறின் அடிப்படை அதிர்வெண் $8.867 \times 10^{13} s^{-1}$

2) மூலக்கூறு 404.7nm அலைநீளம் கொண்ட மெர்க்குரி ஒளியுடன் செயல்பட்டு இராமன் சுழற்சி நிரல்களைத் தருகின்றன. முதல் இரண்டு ஸ்டோக்ஸ் மற்றும் எதிர் ஸ்டோக்ஸ் கோடுகளின் அலைநீளம் எவ்வளவு?

$HC\ell^{35}$ மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளம் 0.126 nm

பாடம் 5

எலெக்டிரானிக் நிரலியல்

புறஊதா அல்லது கட்புலனாகும் ஒளியை மூலமாகப் பயன்படுத்தி அணுக்கள் மற்றும் மூலக்கூறுகளைக் கிளர்வுறச் செய்தால் கிடைக்கும் நிரல்களுக்கு 'எலெக்டிரானிக் நிரல்கள்' என்று பெயர். ஏனெனில், கிளர்வுறும்போது எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மாற்றங்கள் நிகழ்கின்றன. இதனைப் 'புறஊதா கட்புலனாகும்' (uv – visible) நிரல்கள் என்றும் கூறுவர். அணுக்களிலிருந்து கிடைக்கும் நிரல்கள் தனித்தனியான கோடுகளாக கிடைக்கும். எனவே இவை வரி நிரல்களாகும். ஆனால் மூலக் கூறுகளிலிருந்து பெறப்படும் நிரல்கள் பட்டை நிரல்களாகத் தோன்றும். இதற்குக் காரணம் மூலக்கூறுகளில் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மாற்றங்கள் நிகழும்போது சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றங்களும் நிகழும்.

ஈரணு மூலக்கூறுகளின் எலெக்டிரானிக் நிரல்கள்

மூலக்கூறுகளில் எளிமையானவை ஈரணு மூலக்கூறுகள் ஆகும். இடப்பெயர்ச்சி மற்றும் சுழி புள்ளி ஆற்றல் நீங்கலாக ஒரு ஈரணு மூலககூறின் மொத்த ஆற்றலைச் சமன்பாடு(5.1) குறிக்கிறது.

$$E_{total} = E_{ele} + E_{rot} + E_{vib} \qquad \text{... (5.1)}$$

இதில் E_{ele}, E_{rot}, E_{vib} ஆகியவை முறையே எலெக்டிரானிக் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல்கள் ஆகும்.

இச்சமன்பாட்டில்

$$E_{rot} = Bhc\,J(J + 1) - D_e\,[J(J+1)]^2 \qquad \text{... (5.2)}$$

$$E_{vib} = (v + ½)\,h\,c\,\overline{w} - x(v + ½)^2\,hc\,\overline{w} \qquad \text{... (5.3)}$$

எனவே, ஈரணு மூலக்கூறினை ஒரு கட்டுறுதி சுழலி மற்றும் இணக்கமான ஊசலாகக் கருதினால் எலெக்டிரானிக் மாற்றத்தின் போது ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்றம்

$$\Delta E = \left(E''_{ele} - E'_{ele}\right) + \left(v''+\tfrac{1}{2}\right)hc\overline{w} - \left(v'+\tfrac{1}{2}\right)hc\overline{w}$$
$$+ \left[Bhc\,J''\left(J''+1\right) - Bhc\,J'\left(J'+1\right)\right] \quad \text{... (5.4)}$$

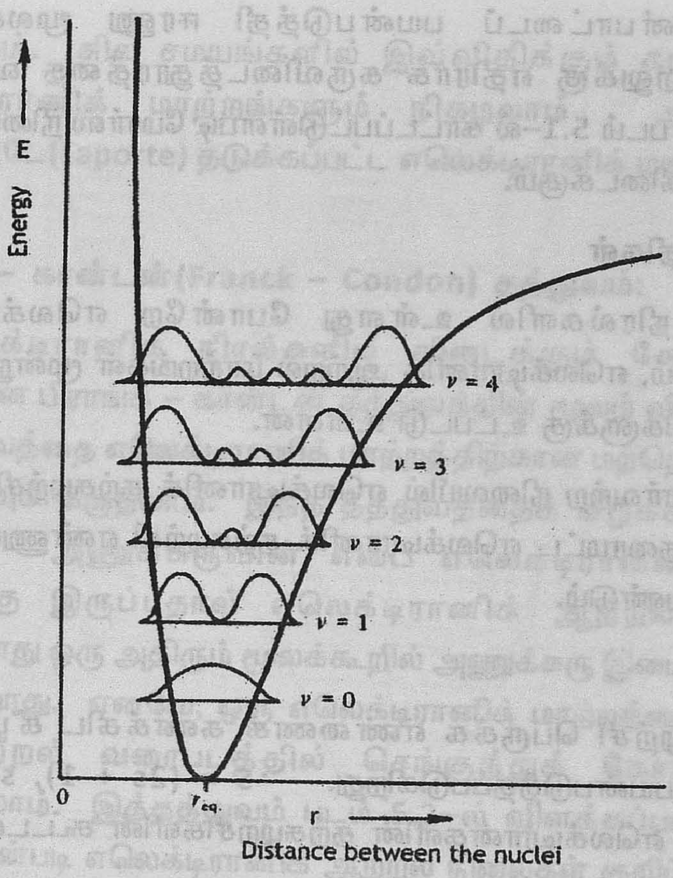
எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மாற்றத்தின்போது சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றங்களும் நிகழ்வதால் இந்நிரல்கள் மிகவும் சிக்கல் உள்ளதாகவும், எளிதில் விளக்க இயலாததாகவும் இருக்கும்.

ஒரு குறிப்பிட்ட எலெக்டிரானிக் மாற்றத்தில் ஏற்படும் அதிர்வு குவாண்டம் எண் மாற்றத்திற்கென தேர்வு விதி இல்லை. ஆயினும் ஒரு குறிப்பிட்ட மாற்றங்கள் ஏற்பட சாதகமான சூழ்நிலை இருக்கும். Δv மதிப்பு எதிர்மதிப்பாகவும் அல்லது நேர்மதிப்பாகவும் இருக்கலாம். ஈரணு மூலக்கூறுகளின் நிரல்களில் ஒரு குறிப்பிட்ட $v'' \rightarrow v'$ மாற்றத்தினைக் குறிக்கும் நிரலைப் பட்டை அமைப்பு என்றும் அதனைச் சார்ந்த எலெக்டிரானிக் மாற்றத்தினைக் குறிக்கும் நிரலுக்கு பொதுத் தோற்ற (Ensemble) அமைப்பு என்றும் கூறுவர். இரண்டு எலெக்டிரானிக் நிலைகளிலும் ஒரே v மதிப்பை பெற்றிருந்தால் அதற்கு 0 – 0 பட்டை என்று பெயர். சில எலெக்டிரானிக் மாற்றங்களில் மூலக்கூறானது தாழ் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் நிலையில் கிளர்வுற்ற அதிர்வு நிலையிலும், உயர் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் நிலையில் தாழ்ந்த அதிர்வு நிலையிலும் இருக்கும். ($v'' < v'$) இதற்கான நிரல்களுக்கு உயர் வெப்பப் பட்டைகள் (Hot Bands) என்று பெயர்.

ஈரணு மூலக்கூறுகளின் எலெக்டிரானிக் நிரல்கள்

ஈரணு மூலக்கூறுகளைச் சீரான ஊசலாகக் கருதினால் அதன் நிலையாற்றல் சீராக இருக்கும். ஆனால் இணக்கமற்ற ஊசலாக இருப்பதால் அதன் நிலையாற்றல் அணுக்கருக்களிடையே உள்ள தூரத்திற்கேற்ப நிலையாற்றல் ஈரணு மூலக்கூறுகளில் மாறுவதை மோர்ஸ் சமன்பாட்டின் மூலம் குறிப்பிடலாம். இச்சமன்பாட்டின்படி

$$U_{(r)} = D_0\left[1 - e^{-a(r-r_e)}\right]^2 \quad \text{... (5.5)}$$



படம் 5.1: எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்டத்திற்கான மோர்ஸ் வளை கோடு அதிர்வு மட்டங்களும் (v = 0 to 4) குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன.

இதில்

$U_{(r)}$ = மூலக்கூறின் நிலையாற்றல்

D_0 = பிரிகை ஆற்றல்

r = கருவிடைத்தூரம்

a = மாறிலி

r_e = நிலையாற்றல் நீசமாக இருக்கும்போது மூலக்கூறில் சமநிலை கருவிடைத் தூரம்

இச்சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி ஈரணு மூலக்கூறின் நிலையாற்றலுக்கு எதிராக கருவிடைத்தூரத்தை வரைபடம் வரைந்தால் படம் 5.1–ல் காட்டப்பட்டுள்ளபடி மோர்ஸ் நிலையாற்றல் வரைபடம் கிடைக்கும்.

தேர்வு விதிகள்

மற்ற நிரல்களில் உள்ளது போன்றே எலெக்டிரானிக் நிரல்களிலும், எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மாற்றங்கள் மூன்று முக்கிய தேர்வு விதிகளுக்கு உட்பட்டு உள்ளன.

1. கிளர்வுற்ற நிலையில் எலெக்டிரானிக் தற்சுழற்சி பெருக்க எண்ணும் தரைமட்ட எலெக்டிரானிக் தற்சுழற்சி எண்ணும் சமமாக இருக்க வேண்டும்.

$\Delta S = 0$

(தற்சுழற்சி பெருக்க எண்ணைக் கணக்கிட கீழ்க்கண்ட சமன்பாடு பயன்படுத்தப்படுகிறது. $S = (2s + 1)$, s என்பது அனைத்து எலெக்டிரான்களின் தற்சுழற்சிகளின் கூட்டல்).

2. அணுக்களின் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் நிலையைக் குறிப்பிட நிலை குறியீடு (Term Symbol) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இந்த குறியீடு கோண உந்தத்தின் மதிப்பிலிருந்து பெறப்படுகிறது. இவ்வாறே மூலக்கூறுகளிலும் அவற்றில் உள்ள எலெக்டிரான்களின் கோண உந்தத்தைப் பொருத்து நிலை குறியீடு அறியப்படுகிறது. அணுக்களின்

$L = 0,1,2, \ldots$ என்றால் குறியீடு S, P, D... என்று குறிப்பிடப்படுகிறது. இதே போன்று மூலக்கூறுகளில் $L = 0,1,2, \ldots$ என்று இருந்தால் Σ, π, Δ என்று குறிப்பிடப்படுகிறது.

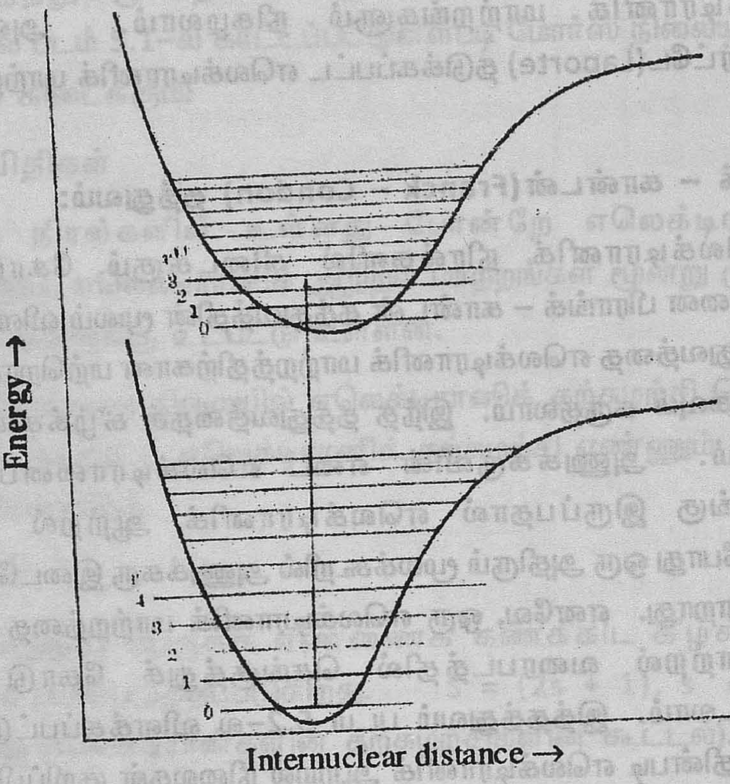
எலெக்டிரானிக் மாற்றம் ஏற்பட வேண்டுமாயின் முக்கிய தேர்வு விதி

$\Delta L = \pm 1, 0$

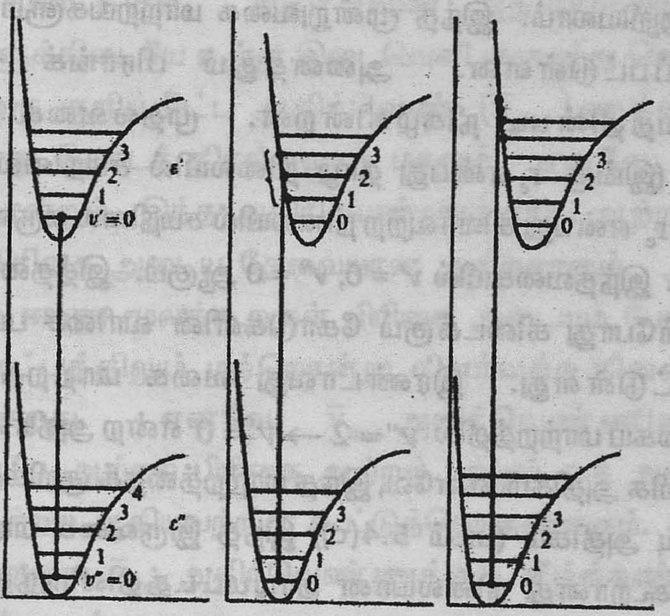
ஆகும். சில சமயங்களில் இவ்விதிக்கும் கட்டுப்படாத எலெக்டிரானிக் மாற்றங்களும் நிகழலாம். அவற்றிற்கு லாபோர்ட்டே(Laporte) தடுக்கப்பட்ட எலெக்டிரானிக் மாற்றம் என்று பெயர்.

பிராங்க் – காண்டன்(Franck – Condon) தத்துவம்:

எலெக்டிரானிக் நிரல்களில் கிடைக்கும் கோடுகளின் அடர்வினை பிராங்க் – காண்டன் தத்துவத்தின் மூலம் விளக்கலாம். இத்தத்துவத்தை எலெக்டிரானிக் மாற்றத்திற்கான மற்றொரு தேர்வு விதியாகவும் கருதலாம். இந்த தத்துவத்தைக் கீழ்க்கண்டவாறு கூறலாம். அணுக்கருவின் எடை எலெக்டிரானைப் போல் பன்மடங்கு இருப்பதால் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மாற்றம் நிகழும்போது ஒரு அதிரும் மூலக்கூறில் அணுக்கரு இடையே உள்ள தூரம் மாறாது. எனவே, ஒரு எலெக்டிரானிக் மாற்றத்தை மோர்ஸ் நிலையாற்றல் வரைபடத்தில் செங்குத்துக் கோடு மூலம் குறிப்பிடலாம். இத்தத்துவம் படம் 5.2–ல் விளக்கப்பட்டுள்ளது. இப்படத்தின்படி எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் நிலைகள் குறிப்பிட்டுள்ள மூலக்கூறில் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மாற்றம் நிகழும்போது $v' = 0$ அதிர்வு நிலையிலிருந்து $v'' = 3$ அதிர்வு நிலைக்கு மாறும் மாற்றத்திற்கான தகவு மிக அதிகமாகும். எனவே, இதற்கான கோடுகளின் அடர்வு மிக அதிகமாக இருக்கும். இந்த எலெக்டிரானிக் மாற்றத்தில் ‘r’ மாறிலியாக உள்ளது.

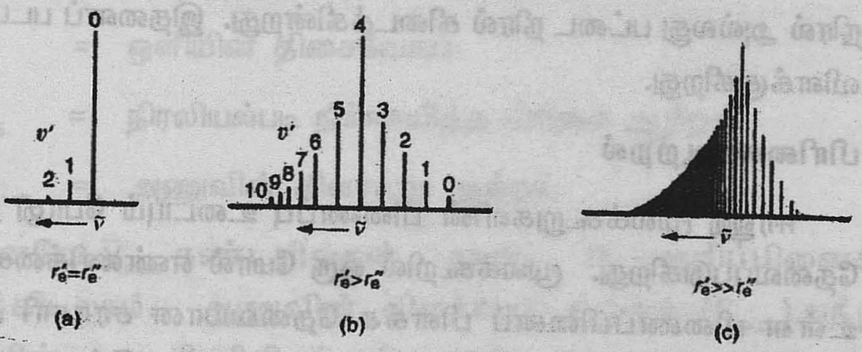


படம் 5.2 பிராங்க் – கான்டன் விதிப்படி ஈரணு மூலக்கூறில் நிகழும் தகவு அதிகமான ஆற்றல் மாற்றத்திற்கான நிலையாற்றல் வரைபடம



(a) $r_e'' = r_e'$ (b) $r_e'' > r_e'$ (c) $r_e'' >> r_e'$

படம் 5.3 எலெக்டிரானிக் மாற்றங்களில் பிராங்க் — கான்டன் தத்துவம்



படம்:5.4 எலெக்டிரானிக் மாற்றத்தின் போது அதிர்வு மாற்றங்களால் கிடைக்கும் நிரல்களின் அமைப்பு

உயர் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் நிலையின் சமநிலை கருவிடை தூரத்தின் (r_e) மதிப்பைப் பொருத்து மூன்றுவகை மாற்றங்களைப்

பற்றி அறியலாம். இந்த மூன்றுவகை மாற்றங்களும் படம் 5.3–ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. அனைத்தும் பிராங்க் – கான்டன் தத்துவத்தின்படி நிகழ்கின்றன. முதல்வகை மாற்றத்தில் $r_e'' = r_e'$ (இங்கு r_e' என்பது தாழ் நிலையில் சமநிலை கருவிடைத் தூரம், r_e'' என்பது கிளர்வுற்ற நிலையில் சமநிலை கருவிடைத் தூரம், ஆகும். இந்தவகையில் $v' = 0, v'' = 0$ ஆகும். இத்தகை மாற்றங்கள் நிகழும்போது கிடைக்கும் கோடுகளின் வரிசை படம் 5.4(a)–ல் தரப்பட்டுள்ளது. இரண்டாவது வகை மாற்றத்தில் $r_e'' > r_e'$ இத்தகைய மாற்றத்தில் $v''=2 \rightarrow v'=0$ என்ற அதிர்வு மாற்றத்தின் தகவு மிக அதிகம். எனவே, இந்த மாற்றத்தைக் குறிக்கும் கோட்டின் அடர்வு அதிகம் (படம் 5.4(c)) இந்த இருவகை மாற்றங்களிலும் மூலக்கூறானது நிலையான தாழ்மட்டத்திலிருந்து நிலையான எலெக்டிரானிக் மட்டத்திற்குக் கிளர்வுறுகிறது. மூன்றாவது வகை எலெக்டிரானிக் மாற்றத்தில் $r_e'' \rangle\rangle r_e'$ ஆக இருக்கும். இந்த வகை மாற்றம் படம் 5.3(c)-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இந்தவகை மாற்றம் பிராங்க் – கான்டன் தத்துவத்தின் படி நிகழும்போது கிளர்வுற்ற எலெக்டிரானிக் நிலையில் மூலக்கூறு எல்லா அதிர்வு நிலைகளையும் கடந்து இருப்பதால் அது பிளவுறும். எனவே, தொடர் நிரல் அல்லது பட்டை நிரல் கிடைக்கின்றது. இதனைப் படம் 5.4(c) விளக்குகிறது.

பிரிகை ஆற்றல்

ஈரணு மூலக்கூறுகளின் பிணைப்பு உடையும் போது ஆற்றல் தேவைப்படுகிறது. மூலக்கூறில் ஒரு மோல் எண்ணிக்கையுடைய உள்ள பிணைப்பினைப் பிளக்க தேவையான சராசரி ஆற்றல் அளவிற்குப் 'பிரிகை ஆற்றல்' என்று பெயர். இந்த ஆற்றலின் அளவினை எலெக்டிரானிக் நிரல்களைப் பயன்படுத்தி கண்டறியலாம்.

ஈரணு மூலக்கூறின் எலெக்டிரானிக் நிரல்களில் குறைந்த அதிர்வெண் பகுதியில் அதிர்வு மாற்றங்கள் ஏற்படுவதால் தனித்த

கோடுகள் கிடைக்கும். அதிர்வெண் அதிகரிக்கும்போது இருகோடுகளுக்கிடையே உள்ள இடைவெளி குறைந்து கொண்டே போகும். ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண் ($\bar{v}_{max}$)ணுக்கு மேல் நிரல்களானது தொடர் நிரல்களாக மாறும். எனவே, பட்டை நிரல்கள் தோன்றும் இந்த அதிர்வெண்ணுக்குரிய ஆற்றல்தான் மூலக்கூறு பிரிகை அடைய தேவையான ஆற்றலாகும். ஆனால் பெரும்பாலும் ஈரணு மூலக்கூறுகள் பிரிகை அடையும் போது ஒரு அணு தரைமட்டத்திலும் மற்றொன்று கிளர்வுற்ற நிலையிலும் தோன்றுகின்றது. எனவே, $\bar{v}_{max}$ அதிர்வெண்ணிலிருந்து கணக்கிடப்பட்ட ஆற்றல் பிரிகை ஆற்றல் மற்றும் ஒரு அணுவின் கிளர்வுறு ஆற்றல் ஆகியவற்றின் கூட்டுத்தொகையாகும். எனவே, பிரிகை ஆற்றலை $\bar{v}_{max}$ அதிர்வெண்ணுக்குக் கீழ்க்கண்டவாறு தொடர்புபடுத்தலாம்.

$$E_{total} = NhC\bar{v}_{max} = D_S + E_{excit} \quad \text{... (5.7)}$$

இதில்

N = ஆவாகாட்ரோ எண்

h = பிளாங்க் மாறிலி

C = ஒளியின் திசைவேகம்

D_s = நிரலியல்படி நிர்ணயித்த பிரிகை ஆற்றல்

E_{excit} = அணுவின் கிளர்வுறு ஆற்றல்

எனவே, $\bar{v}_{max}$ கண்டறிவதன் மூலம் D_s மதிப்பினைக் கணக்கிடலாம். அணுவின் கிளர்வுறு ஆற்றல் (E_{excit}) அந்த அணுவின் அணு நிரலிலிருந்து பெறலாம்.

$\bar{v}_{max}$ மதிப்பினை இரண்டு விதத்தில் கண்டறியலாம். எலெக்டிரானிக் நிரல்களில் குறைந்த அதிர்வெண்ணில் அதிர்வு மாற்றங்களில் தனித்த கோடுகள் கிடைக்கும் என்று கண்டோம். அதிர்வெண் அதிகரிக்கும்போது கோடுகளின் இடைவெளி

குறைந்து கொண்டே போய் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் தொடர் பட்டை நிரல் ஆரம்பமாகும். இந்த அதிர்வெண்தான் ஆகும். பிரிகை ஆற்றலை அதிர்வு நிரல்கள் கொண்ட தொகுதிகளிலிருந்தும் கணக்கிடலாம். ஈரணு மூலக்கூறானது இணக்கமற்ற ஊசலாகக் கருதினால் அதற்கு இணைக்கமற்ற தன்மை மாறிலி (X_e) உண்டு. இந்த மாறிலியை அந்த மூலக்கூறின் அடிப்படை பட்டையிலிருந்தும், முதல் மேல் பூச்சிலிருந்தும் கணக்கிடலாம் என்று ஏற்கனவே அறிந்தோம். இந்த இணக்கமற்ற தன்மை மாறிலியிலிருந்தும் பிரிகை ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம். இதற்குச் சமன்பாடு 5.8 பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$E_{total} = \left(V_{max} + \frac{1}{2}\right) hc\overline{\omega}_e - \left(V_{max} + \frac{1}{2}\right)^2 x_e\, hc\overline{\omega}_e \qquad \ldots (5.8)$$

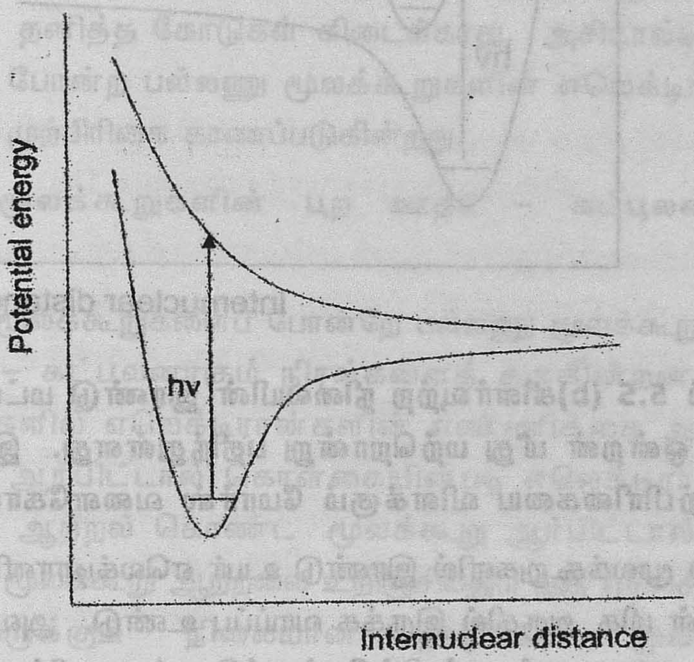
இங்கு V_{max} என்பது பிரிகைக்குக் காரணமான உச்ச அதிர்வு நிலையின் அதிர்வு குவாண்டம் எண். இதிலிருந்து E_{total} மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

D_S மதிப்பினை இந்த E_{total} மதிப்பிலிருந்தும் E_{excit} மதிப்பிலிருந்தும் கணிக்கலாம். எனவே, எலெக்டிரானிக் நிரல்கள் ஈரணு மூலக்கூறுகளின் சரியான பிரிகை ஆற்றலைக் கண்டறிய பெரிதும் பயன்படுகிறது.

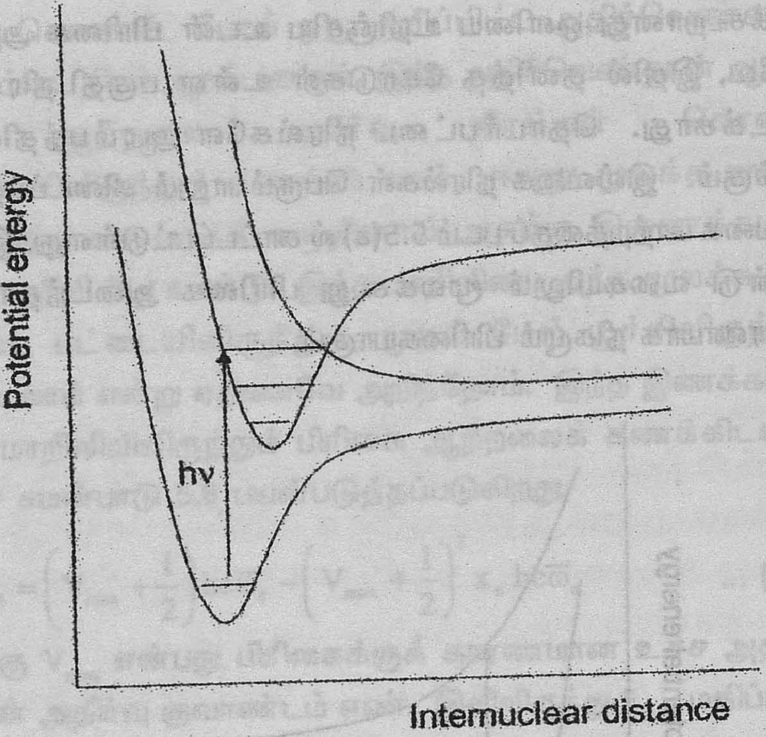
முற்பிரிகை

ஈரணு மூலக்கூறுகள் இரு வேறு விதங்களில் பிரிகை அடையலாம். முதல் வகையில் தாழ் எலெக்டிரானிக் மட்டத்தில் உள்ள மூலக்கூறு உயர்மட்டத்திற்குக் கிளர்வுறும்போது அந்த நிலையில் அனைத்து அதிர்வு நிலைகளையும் கடந்து விட்டால் மூலக்கூறு சிதைவுறும். இவ்வகை எலெக்டிரானிக் மாற்றம் படம் 5.3(c)ல் விளக்கப்பட்டுள்ளது. இரண்டாவது வகை பிரிகையில் உயர் எலெக்டிரானிக் மட்டத்தில் அதிர்வு நிலைகள் இல்லாமல் இருந்தால் அது நிலையற்ற எலெக்டிரானிக் மட்டமாகும். அந்தவகை நிலையற்ற கிளர்வுறு நிலைக்கு எலெக்டிரானிக் மாற்றம் ஏற்பட்டால்

மூலக்கூறானது ஒளியை உறிஞ்சிய உடன் பிரிகை அடையும். எனவே, இதில் தனித்த கோடுகள் உள்ள பகுதி நிரல்களில் கிடைக்காது. தொடர்பட்டை நிரல்களே ஆரம்பத்திலிருந்து இருக்கும். இவ்வகை நிரல்கள் பெரும்பாலும் கிடைப்பதில்லை. இவ்வகை மாற்றத்தைப் படம் 5.5(a) ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இவ்வாறு இரண்டு வகையிலும் மூலக்கூறு பிரிகை அடைந்தால் அது சாதாரணமாக நிகழும் பிரிகையாகும்.



படம் 5.5 (a) கிளர்வுற்ற நிலையின் மோர்ஸ் வளைகோட்டில் அதிர்வு ஆற்றல் நிலைகள் இல்லை. எனவே இது நிலையற்ற மட்டம். இத்தகைய ஆற்றல் மட்டம் உடைய மூலக்கூறு ஒளியினை உறிஞ்சியவுடன் பிரிகை அடையும்



படம் 5.5 (b)கிளர்வுற்ற நிலையின் இரண்டு மட்டங்கள் ஒன்றன் மீது மற்றொன்று பதிந்துள்ளது. இது முற்பிரிகையை விளக்கும் மோர்ஸ் வளைகோடுகள்

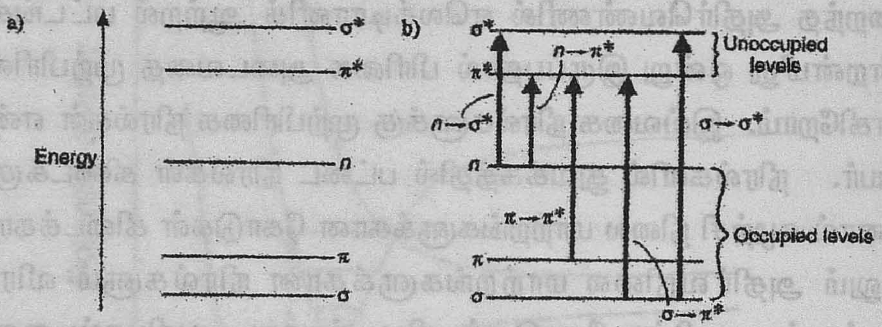
சில மூலக்கூறுகளில் இரண்டு உயர் எலெக்ட்ரானிக் ஆற்றல் நிலைகள் மிக அருகில் இருக்க வாய்ப்பு உண்டு. அவற்றிற்கான மோர்ஸ் வளைவுகள் ஒன்றின்மேல் மற்றொன்று பதிந்து இருக்கும் (படம் 5.5(b)) இந்த ஆற்றல் வரைபடம் படம் 5.4(b) மற்றும் 5.5(a) ஆகியவற்றின் ஒன்றின் மீது ஒன்று பதித்த படமாகும். அதாவது அதிர்வு நிலைகள் கொண்ட நிலையான எலெக்ட்ரானிக் ஆற்றல் மட்டமும் அதிர்வுநிலைகள் இல்லாத நிலையற்ற ஆற்றல் மட்டமும் கிளர்வுற்ற நிலையில் சந்திக்கின்றன. ஒரு குறிப்பிட்ட கருவிடை தூரத்தில் இவ்விரு மோர்ஸ் வளைவுகளும் குறுக்கு வெட்டுகின்றன. இவ்வாறு இருக்கும்போது மூலக்கூறானது ஒளியை உறிஞ்சிய உடன் நிலையான கிளர்வுற்ற மட்டத்திற்குச்

செல்லும். அந்த மட்டத்தில் உயர் அதிர்வு நிலையில் மூலக்கூறு அதிரும்போது நிலையற்ற எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்டத்திற்குத் தாவும். அப்போது மூலக்கூறானது பிரிகை அடையும். இவ்வாறு குறைந்த அதிர்வெண்ணில் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்டங்கள் ஒன்றன்மீது ஒன்று இருப்பதால் பிரிகை அடைவதை முற்பிரிகை என்கிறோம். இவ்வகை நிரல்களுக்கு முற்பிரிகை நிரல்கள் என்று பெயர். நிரல்களில் துவக்கத்தில் பட்டை நிரல்கள் கிடைக்கும். ஆனால் சுழற்சி நிலை மாற்றங்களுக்கான கோடுகள் கிடைக்காது. மேலும் அதிர்வுநிலை மாற்றங்களுக்கான நிரல்களும் விரவி இருக்கும். தனித்த கோடுகள் கிடைக்காது. அசிடால்டிகைடு, சல்பர் (S_8) போன்ற பல்லணு மூலக்கூறுகளின் எலெக்டிரானிக் நிரல்களில் முற்பிரிகை காணப்படுகின்றது.

பல்லணு மூலக்கூறுகளின் புற ஊதா – கட்புலனாகும் நிரலியல்

ஈரணு மூலக்கூறுகளைப் போன்றே பல்லணு மூலக்கூறுகளும் புற ஊதா – கட்புலனாகும் நிரல்களைத் தருகின்றன. இம் மூலக்கூறுகளில் எலெக்டிரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகம். மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கையின்படி எலெக்டிரான்கள் குறிப்பிட்ட ஆற்றல் கொண்ட மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் இருக்கும். மூலக்கூறு ஆற்றலை உறிஞ்சியதும் ஒரு எலெக்டிரான் தான் இருக்கும் நிலையான தாழ்மட்ட மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலிருந்து காலியாக உள்ள உயர் நிலையாற்றல் மட்ட மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலுகக் கிளர்வுறும். பொதுவாக உயர்ந்த எலெக்டிரான் நிலை கொண்டுள்ள மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலிருந்து (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) காலியாக உள்ள தாழ்ந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலுக்கு (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO) கிளர்வுதலின் தகவு உச்சமாக இருக்கும். மூலக்கூறுகளில் ஐந்து வகையான மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. அவை σ, π, n, π*, σ* என்று குறிப்பிடப்படுகின்றன. இவற்றின் ஆற்றல் நிலைகளும்

இவற்றிடையே நிகழும் எலெக்டிரானிக் மட்ட மாற்றங்களும் படம் 5.6—ல் காட்டப்பட்டுள்ளன.

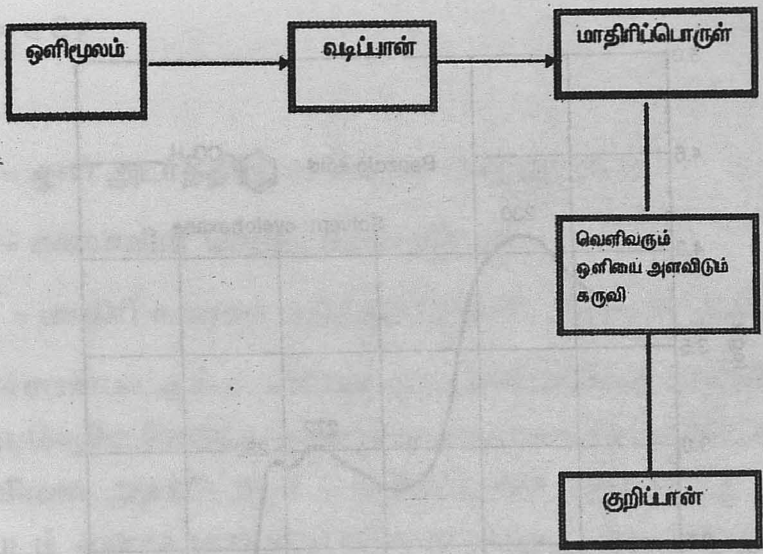


படம் 5.6 மூலக்கூறுகளில் உள்ள எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் நிலைகளும் (a) மாற்றங்களும் (b)

ஐந்து வகையான ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்கள் அனைத்தும் புற ஊதா – கட்புலனாகும் நிரல்களில் தோன்றுவதில்லை. ஏனெனில், இந்த மாற்றங்கள் தேர்வு விதிக்கு உட்பட்டிருக்க வேண்டும். எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மாற்றங்களைக் கட்டுப்படுத்தும் தேர்வு விதிகளை ஏற்கனவே பார்த்தோம். மேற்காட்டியுள்ள ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்களில் $n \rightarrow \pi^*$ மாற்றம் தடுக்கப்பட்ட மாற்றமாய் இருப்பினும் அதற்கான பட்டை நிரல்களில் கிடைக்கின்றது. ஆனால் இந்த ஆற்றல் மாற்றத்தின் தகவு குறைவு. எனவே இந்த பட்டையின் அடர்வு குறைவாக இருக்கும்.

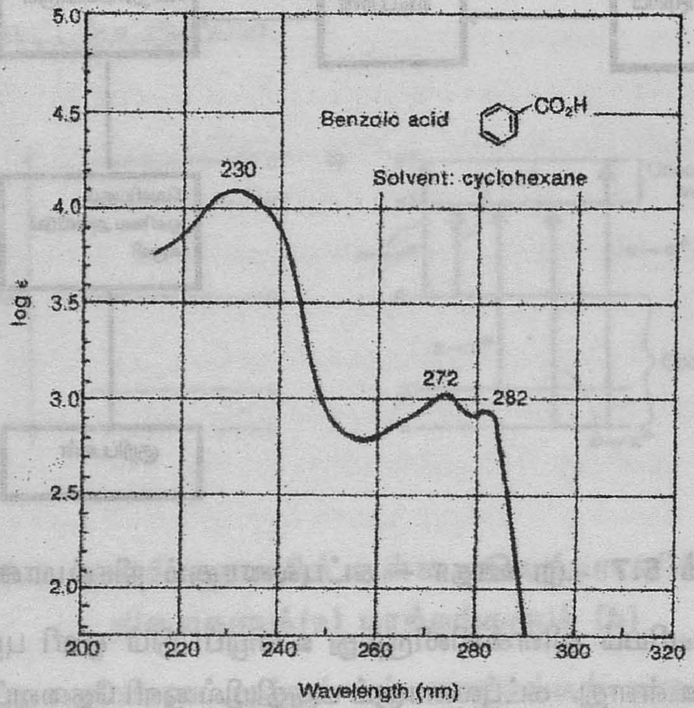
நிரல்மானியின் கருவியாக்கமும் கையாளுதலும்

ஒரு புற ஊதா – கட்புலனாகும் நிரல்மானியில் ஒளிமூலம், ஒற்றை அலை நீளமாக்கும் கருவி, அளவிடும் பகுதி, குறிப்பான் ஆகிய நான்கு பகுதிகள் உள்ளன. இதனைப் படம் 5.7 காட்டுகிறது.



படம் 5.7 புற ஊதா – கட்புலனாகும் நிரல்மானி

டியூட்டீரியம் விளக்கிலிருந்து உமிழப்படும் ஒளி புற ஊதா பகுதியில் உள்ளது. கட்புலனாகும் பகுதியில் ஒளி தேவைப்பட்டால் டங்ஸ்டன் விளக்கு பயன்படுத்தலாம். விளிம்பு வளைவு முறையைப் பயன்படுத்தி ஒளியானது பல அலை நீளங்களாகப் பிரிக்கப்பட்டு ஒரு அமைப்பு மூலம் குறிப்பிட்ட அலை நீள ஒளி தேர்ந்தெடுக்கப்பட்டு மாதிரி வழியே (கரைசல்) செலுத்தப்படுகிறது. வெளிவரும் விடுகதிரின் அடர்த்தி (I) அளவிடப்படுகிறது. இதே போன்று படுகதிரை மாதிரி வழியே செலுத்தாமல் கரைப்பான் ஊடே செலுத்தப்பட்டு வெளிவரும் கற்றையின் அடர்வு (I_0) அளவிடப்படுகிறது. பல அலை நீளங்களை மாதிரி கரைசல் ஊடே செலுத்தி விடுகதிரின் அடர்வு அந்தந்த அலை நீளங்களில் அளவிடப்பட்டு ஒளி அடர்த்தி கணக்கிடப்படுகிறது. ஒளி அடர்த்தி (Optical Density)யை அலை நீளத்திற்கு (λ) எதிராக வரைபடம் வரைந்து நிரல் குறிக்கப்படுகிறது. ஹெக்சேன் கரைசலில் எடுக்கப்பட்ட பென்சோயிக் அமிலத்தின் புற ஊதா நிரல் படம் 5.8–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 5.8 ஹெக்சேன் கரைசலில் எடுக்கப்பட்ட பென்சோயிக் அமிலத்தின் புறஊதா நிரல்

இந்த வரைபடத்தில் மூன்று அலைநீளங்களில் பென்சோயிக் அமிலம் அதிக அளவில் ஒளியை உறிஞ்சுகின்றது என்பது தெளிவாகின்றது. இந்த அலைநீளங்களை λ_{max} என்று குறிப்பிடுவர். இது கரைசலில் உள்ள கரைபொருள் சேர்மத்தின் அமைப்பைப் பொருத்தது ஆகும்.

லாம்பர்ட் – பீர் விதி

இந்த விதியானது அலைநீளத்தில் கரைபொருள் சேர்மம் உறிஞ்சும் ஒளி அடர்த்தி, மாதிரி கரைசல் எடுத்துள்ள கலனின் நீளம் ஆகியவற்றைத் தொடர்பு படுத்துகிறது. இதனைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின் மூலம் குறிப்பிடலாம்.

$$A = \in C \ell \qquad \ldots (5.8)$$

இதில்

A = ஒளி அடர்த்தி ∈ = மோலார் உறிஞ்சுதிறன்

C = கரைசலின் செறிவு (மோலாரிட்டி)

ℓ = மாதிரி கரைசல் எடுத்துக்கொண்ட கலனின் நீளம்.

இச்சமன்பாட்டில் ∈ என்பது ஒரு சேர்மத்திற்கு மாறிலியாகும். எனவே, செறிவு தெரிந்த வெவ்வேறு கரைகல்களின் உறிஞ்சிய ஒளி அடர்வினை அளவிட்டு A – மதிப்பினைச் செறிவிற்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் நேர்க்கோடு கிடைக்கும். அந்த கோடு நேர்மதிப்பு சரிவைப் பெற்றும், மையப்புள்ளி வழியாகச் செல்வதாகவும் இருத்தல் வேண்டும். நீர்த்த கரைசலில் இவ்விதி பல சேர்மங்களுக்குச் சரிபார்க்கப்பட்டுள்ளது. கோட்டின் சரிவு மதிப்பிலிருந்து நிரல்மானியில் பயன்படுத்தப்படும் கலனின் நீளம் தெரிந்தால் கரைபொருள் சேர்மத்தின் உறிஞ்சு திறனை(∈)க் கணக்கிடலாம்.

ஒரு சேர்மத்திற்கு ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் λ_{max} மற்றும் ∈ மதிப்புகள் மாறிலிகளாகும். ஆனால் இவை இரண்டும் கரைப்பானின் தன்மையைப் பொருத்து மாறும்.

நிறமூட்டிகளும் நிறமூக்கிகளும்

நிறத்தைப்பற்றிய விட் (Witt) கொள்கையின்படி ஒரு சேர்மத்தின் நிறத்திற்குக் காரணம் அதில் உள்ள சில வினைத் தொகுதிகளேயாகும். இவ்வாறு மூலக்கூறுகளின் நிறத்திற்குக் காரணமாக விளங்கும் தொகுதிகளுக்கு நிறமிகள் அல்லது நிறமூட்டிகள் (Chromophres) என்று பெயர். கரிமச் சேர்மங்களில் கீழ்க்கண்ட வினைத்தொகுதிகள் நிறமிகளாக விளங்குகின்றன.

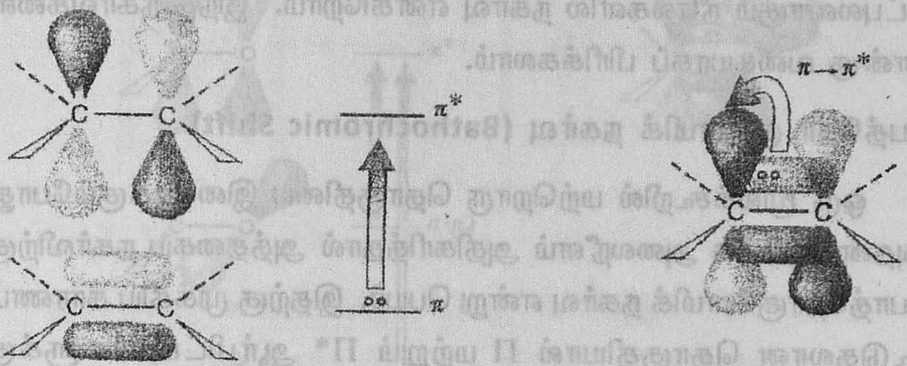
ஒன்றைவிட்டு ஒன்று உள்ள பல இரட்டை அல்லது முப்பிணைப்புகள், கார்பனைல் ($\rangle C=O$) அசோ, ($-N=N-$), அசாக்கி ($-N=\underset{O}{\underset{\downarrow}{N}}-$) நைட்ரோ ($-NO_2$) ஆகியவையாகும். இவற்றில் Π – எலெக்ட்ரான்களும், n – எலெக்ட்ரான்களும் உள்ளன என்பது குறிப்பிடத்தக்க ஒன்றாகும். இதனால்தான் இம்மூலக்கூறுகளில் Π→Π* மற்றும் n →Π* ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்கள் கட்புலனாகும் ஒளியினை உறிஞ்சி நிகழும். நிறத்திற்குக் காரணமாக சில வினைத் தொகுதிகள் விளங்குவது போன்றே சில தொகுதிகள் நிறமூட்டிகள் அல்ல. ஆனால் அவை மூலக்கூறில் இருப்பின் அடர்வு மிக்க நிறத்தைப் பெற்றிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக நைட்ரோபென்சீன் ஒரு வெளிர்மஞ்சள் திரவமாகும். இதில் நைட்ரோ தொகுதி நிறமூட்டியாக உள்ளது. அத்துடன் பீனாலிக் (-OH) தொகுதி சேர்ந்திருந்தால் அது அடர்வு மிகுந்த மஞ்சள் நிற சேர்மமாகும். எனவேதான் 0 – நைட்ரோ பீனால் ஓர் அடர் மஞ்சள் திண்மமாகும். இத்தகைய தொகுதிகளுக்கு நிறமூக்கிகள் (Auxochromes) என்று பெயர். இந்த தொகுதிகள் மட்டுமே மூலக்கூறில் இருந்தால் அதில் நிறமிருக்காது. நிறமூக்கிகளுக்கான உதாரணங்கள் –OH, –OR, $-NH_2$, –NHR, $-SO_3H$, –COOH.

கரிம மூலக்கூறுகளில் நிகழும் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்கள்

அல்கேன்களில் σ–வகை பிணைப்புகள் மட்டுமே உள்ளதால் அவற்றின் மூலக்கூறுகளில் σ→σ* ஆற்றல் மாற்றம் மட்டுமே நிகழ வாய்ப்பு உண்டு. இந்த மட்டங்களுக்கிடையே உள்ள ஆற்றல் இடைவெளி மிக அதிகம் எனவே, இச்சேர்மங்கள் மிகக் குறைந்த அலைநீளத்தில் ஒளியை உறிஞ்சும். அது தொலை புற ஊதா பகுதியில் இருக்கும்.

அல்கீன்கள், அகைன்கள் ஆகியவற்றில் Π– எலெக்டிரான்கள் உள்ளதால் σ→σ* மாற்றத்துடன் Π→Π* மாற்றமும் நிகழும். Π

மற்றும் Π* ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையே உள்ள ஆற்றல் இடைவெளி குறைவு. இந்த மாற்றம் நிகழ மூலக்கூறானது சுமார் 175nm அலைநீள ஒளியை உறிஞ்சும் (படம் 5.9).



படம் 5.9 Π→Π* எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்ட மாற்றம்

கார்பனைல் தொகுதியில் Π−மற்றும் n − எலெக்டிரான்கள் உள்ளன. எனவே, இத்தொகுதி உள்ள மூலக்கூறு புற ஊதா ஒளியை உறிஞ்சும் போது Π→Π* மாற்றம் n→Π* ஆகிய இரண்டு மாற்றங்களும் நிகழ்கின்றன. இவற்றைப் படம் 5.10 விளக்குகின்றது. இதிலிருந்து ஒரு உண்மை தெளிவாகும். மற்றும் Π* ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி அதிகம். ஆற்றல் இடைவெளி அதிகமாக உள்ளதால் இந்த மாற்றத்திற்கான அலைநீளம் குறைவு. ஆனால் n மற்றும் Π* ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையே உள்ள ஆற்றல் வித்தியாசம் குறைவு. எனவே n→Π* மாற்றமானது Π→Π* மாற்றத்தைவிட அதிகமான அலைநீளத்தில் அறியப்படுகிறது.

புறஊதா − கட்புலனாகும் நிரல்களில் ஏற்படும் நகர்வு வகைகள்

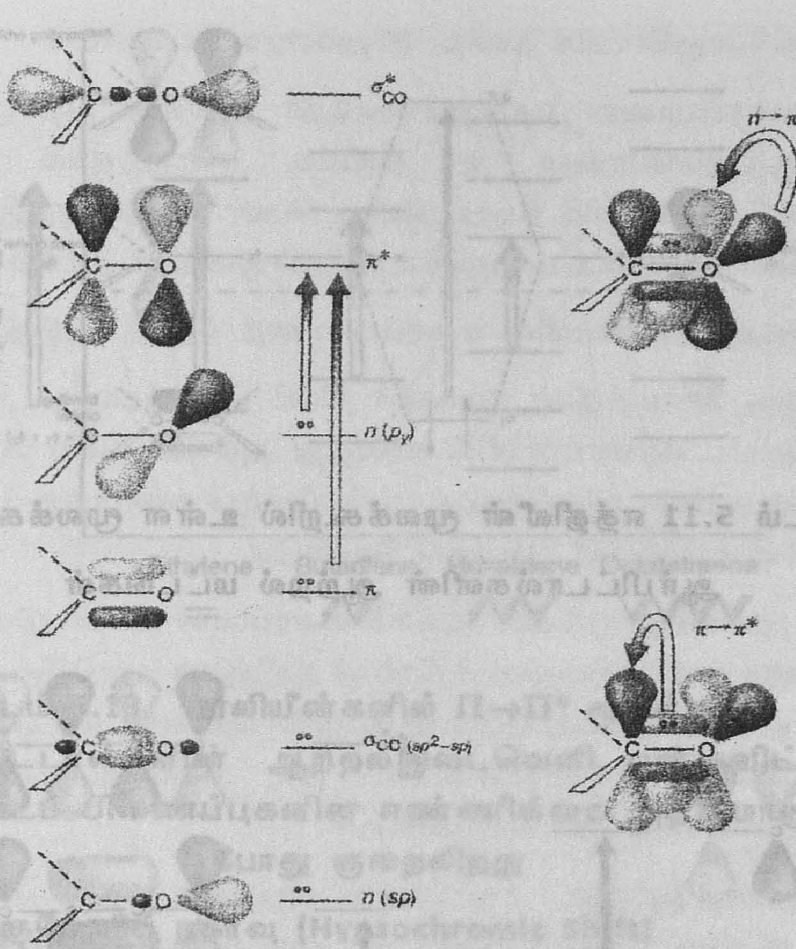
ஒரு குறிப்பிட்ட சேர்மம் ஒரு குறிப்பிட்ட கரைப்பானில் தரும் புற ஊதா − கட்புலனாகும் நிரல்களில் குறிப்பிட்ட λ_{max} மற்றும் ϵ மதிப்புகளைப் பெற்றிருக்கும். λ_{max} ஆனது உறிஞ்சும் ஒளியின்

அலைநீளத்தையும், ∈ ஆனது உறிஞ்சிய ஒளியின் அடர்வினையும் குறிக்கின்றன. கரைப்பானை மாற்றும் போதும், கரைபொருள் சேர்மத்தில் சில வினைத்தொகுதிகளைப் புகுத்தும் போதும் இவ்விரண்டின் மதிப்புகளும் மாறும். இதனையே புற ஊதா / கட்புலனாகும் நிரல்களில் நகர்வு என்கிறோம். இந்த நகர்வுகளை நான்கு வகையாகப் பிரிக்கலாம்.

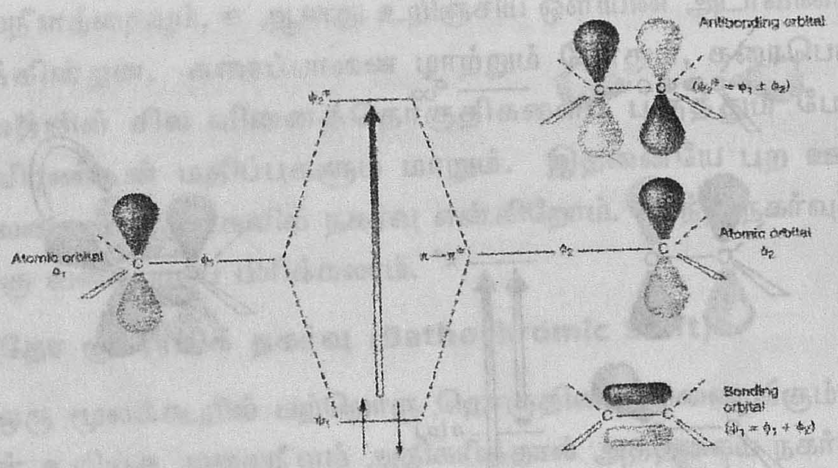
பேத்தோ குரோமிக் நகர்வு (Bathochromic Shift)

ஒரு மூலக்கூறில் மற்றொரு தொகுதியை இணைக்கும்போது அதன் உறிஞ்சு அலைநீளம் அதிகரித்தால் அத்தகைய நகர்விற்கு போத்தோகுரோமிக் நகர்வு என்று பெயர். இதற்கு முக்கிய காரணம் கூடுதலான தொகுதியால் Π மற்றும் Π^* ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையே உள்ள ஆற்றல் இடைவெளி குறைவதேயாகும். எடுத்துக்காட்டாக எத்திலீன் மூலக்கூறில் ஒரே ஒரு இரட்டைப்பிணைப்பு மட்டுமே உள்ளது. இதில் உள்ள மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் படம் 5.11–ல் உள்ளது.

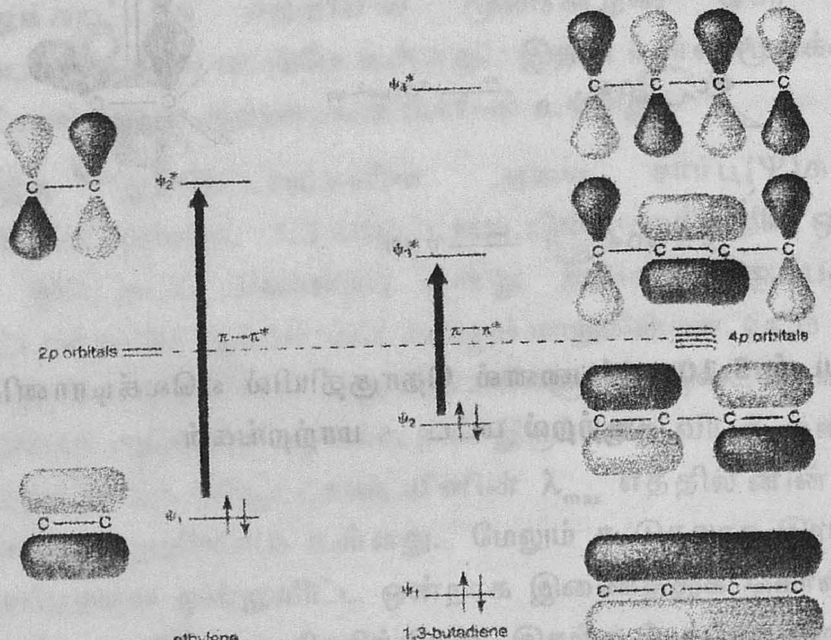
இந்த ஆர்பிட்டால்களின் அலை சார்பு(Ψ)களும் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன. 1,3–பியூட்டாடையீன் மூலக்கூறில் ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு ஒன்று அதிகம் இருப்பதால் ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் மட்டங்களும் மாறுகின்றன. (படம் 5.12) இந்த மூலக்கூறில் $\Pi \rightarrow \Pi^*$ ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி எத்திலீன் மூலக்கூறில் இருப்பதை விடக் குறைவு. எனவேதான் 1,3–பியூட்டாடையீனின் λ_{max} எத்திலீனின் λ_{max} மதிப்பைவிட அதிகமாக உள்ளது. மேலும் கூடுதலாக இரட்டை பிணைப்புகளை ஒன்றுவிட்ட ஒன்றாக இணைத்துக் கொண்டே போனால் $_{max}$ மதிப்பும் அதிகரிக்கிறது. இதற்கு பேத்தோகுரோமிக் நகர்வே காரணம். இதனைப் படம் 5.13 தெளிவாக்குகிறது.



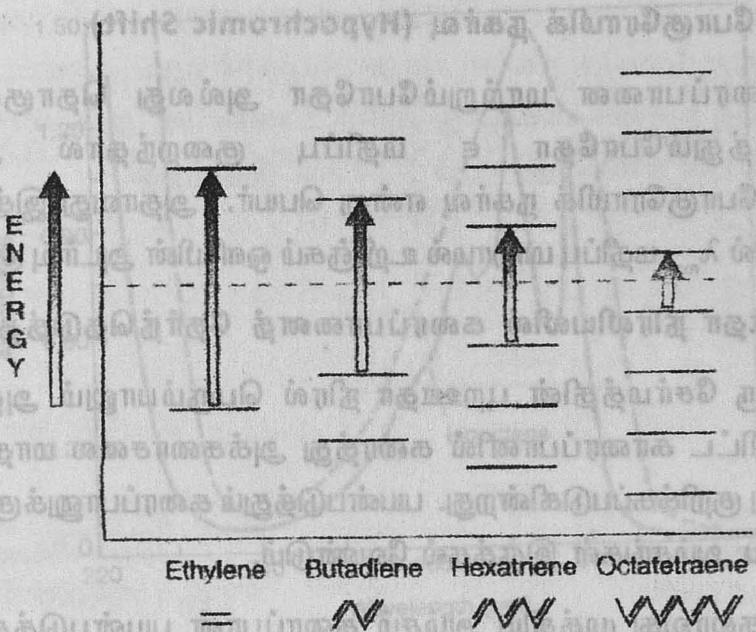
படம் 5.10 கார்பனைல் தொகுதியில் எலெக்டிரானிக் ஆற்றல் மட்ட மாற்றங்கள்



படம் 5.11 எத்திலீன் மூலக்கூறில் உள்ள மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் மட்டங்கள்



படம் 5.12 1,3 பியூட்டாடையீன் மூலக்கூறில் உள்ள ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் மட்டங்கள்



படம் 5.13 பாலியீன்களில் $\Pi \rightarrow \Pi^*$ மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் இடைவெளி, ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகளின எண்ணிக்கை அதிகமாகும் போது குறைகிறது

ஹிப்சோகுரோமிக் நகர்வு (Hypsochromic Shift)

சில மூலக்கூறுகளில் கரைப்பானை மாற்றும்போதோ, தொகுதிகள் சிலவற்றை இணைக்கும்போதோ உறிஞ்சும் அலைநீளம் குறையும். இத்தகைய அலைநீள நகர்விற்கு ஹிப்சோகுரோமிக் நகர்வு என்று பெயர்.

ஹைபர்குரோமிக் நகர்வு (Hyperchromic Shift)

சில சமயங்களில் கரைப்பான் அல்லது தொகுதி மாற்றத்தால் λ_{max} மதிப்பு மாறாமல் உறிஞ்சும் ஒளியின் அடர்வு அதிகரிக்கும். அதாவது ϵ மதிப்பு அதிகரிக்கும். இத்தகைய நகர்விற்கு ஹைபர்குரோமிக் நகர்வு என்று பெயர்.

ஹைப்போகுரோமிக் நகர்வு (Hypochromic Shift)

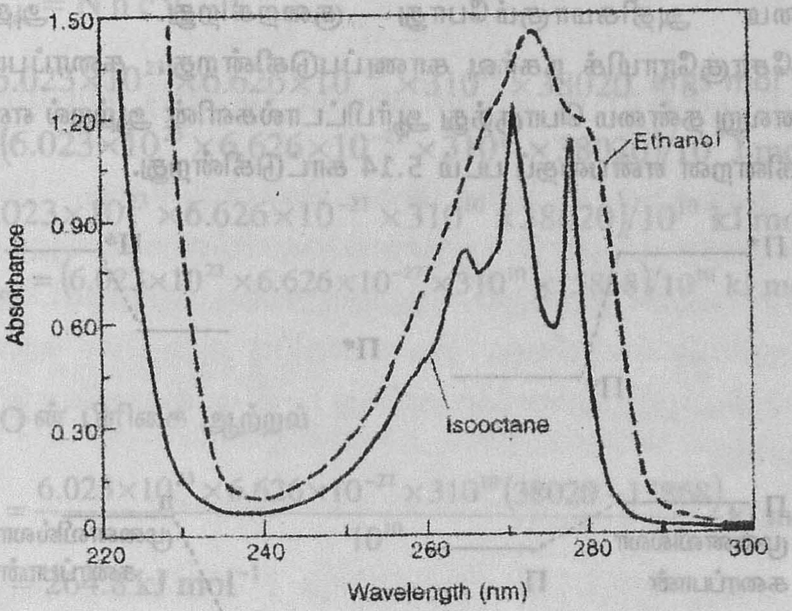
கரைப்பானை மாற்றும்போதோ அல்லது தொகுதியைப் பொருத்தும்போதோ ∈ மதிப்பு குறைந்தால் அதற்கு ஹைப்போகுரோமிக் நகர்வு என்று பெயர். அதாவது இத்தகைய நகர்வில் λ_{max} மதிப்பு மாறாமல் உறிஞ்சும் ஒளியின் அடர்வு குறையும்.

புற ஊதா நிரலியலில் கரைப்பானைத் தேர்ந்தெடுத்தல்

ஒரு சேர்மத்தின் புறஊதா நிரல் பெரும்பாலும் அதனைக் குறிப்பிட்ட காரைப்பானில் கரைத்து அக்கரைசலை மாதிரியாக எடுத்து குறிக்கப்படுகின்றது. பயன்படுத்தும் கரைப்பானுக்கு மூன்று முக்கிய அம்சங்கள் இருத்தல் வேண்டும்.

முதலாவது முக்கிய அம்சம் கரைப்பான் பயன்படுத்தப்படும் புறஊதா ஒளிக்கற்றையைச் சேர்மம் உறிஞ்சும் பகுதியில் உறிஞ்சக் கூடாது. ஒற்றை பிணைப்புகள் மட்டுமே கொண்ட n – ஹெக்சேன், எத்தனால், ஐசோஆக்டேன், நீர் போன்ற சேர்மங்கள் கரைப்பான்களாப் பயன்படுகின்றன.

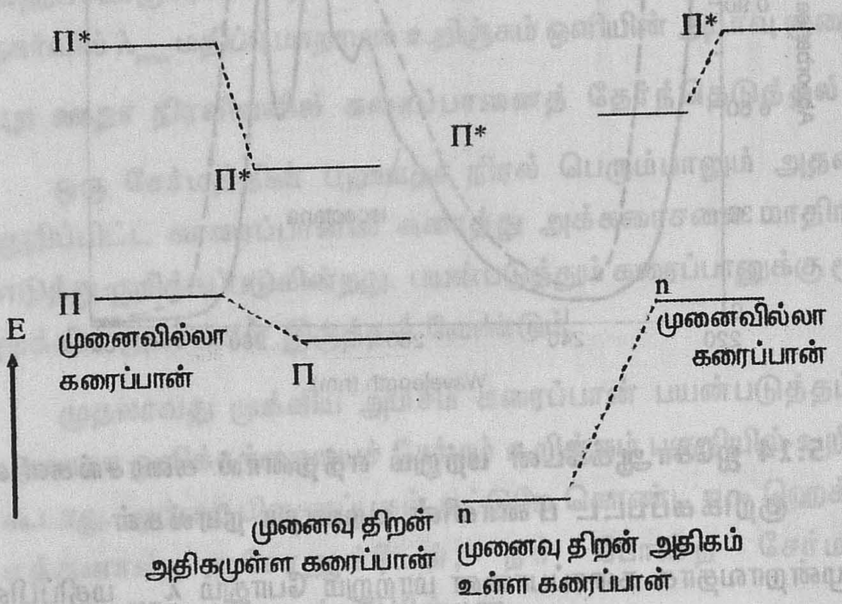
பயன்படுத்தும் கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் சோதனை சேர்மத்தின் மூலக்கூறுகளுடன் ஹைடிரஜன் பிணைப்பாலோ அல்லது வேறு ஈர்ப்பு விசையாலோ ஈர்த்தல் கூடாது. அவ்வாறு இருப்பின் சில முகடுகள் மறைய வாய்ப்புண்டு. பீனாலின் புறஊதா நிரல்கள் ஐசோஆக்டேன் மற்றும் எத்தனால் ஆகிய கரைப்பான்களில் எடுத்தவை படம் 5.14–ல் தரப்பட்டுள்ளன. எத்தனால் மூலக்கூறு பீனாலுடன் ஹைடிரஜன் பிணைப்பால் இணையும். எனவே இக்கரைப்பானில் மிக அகன்ற முகடு கிடைக்கிறது. ஆனால் ஐசோஆக்டேன் மூலக்கூறுக்கும் பீனால் மூலக்கூறுக்கும் இடையே ஹைடிரஜன் பிணைப்பு ஏற்படாது. எனவே அக்கரைப்பானில் குறித்த நிரலில் கூர்மையான முகடுகள் கிடைக்கின்றன.



படம் 5.14 ஐசோஆக்டேன் மற்றும் எத்தனால் கரைசல்களில் குறிக்கப்பட்ட பீனாலின் புறஊதா நிரல்கள்

மூன்றாவதாக கரைப்பானை மாற்றும் போதும் λ_{max} மதிப்பில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றம் இருத்தல் கூடாது. முனைவற்ற கரைப்பான்களாகப் பயன்படுத்தினால் λ_{max} மதிப்பில் அவ்வளவாக மாறுதல் தெரிவதில்லை. கரைப்பானின் முனைவுறு திறனைப் பொருத்து λ_{max} மதிப்பு குறையும் அல்லது அதிகரிக்கும். இது ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் நிலைகளின் நிலைத்தன்மை முனைவுறு திறனைப் பொருத்ததாகும். $\Pi \rightarrow \Pi^*$ மாற்றத்தை எடுத்துக் கொண்டால் Π–ஆர்பிட்டாலைவிட Π* ஆர்பிட்டால் முனைவாக்கம் அதிகம் உள்ள கரைப்பானில் நிலைத்தன்மை பெறுகின்றது. இதனால் அதிக முனைவுறும் தன்மை உள்ள கரைப்பானில் முனைவுறும் தன்மை அதிகமாகும் போது பேத்தோகுரோமிக் நகர்வு காணப்படுகின்றது. மாறாக $n \rightarrow \Pi^*$ மாற்றத்தில் n–ஆர்பிட்டாலும் முனைவுற்ற கரைப்பானில் அதிக நிலைத்தன்மை பெறுவதால் ஆர்பிட்டால்களுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி அதிகரிக்கின்றது. எனவே λ_{max} மதிப்பு கரைப்பானின் முனைவுறும்

தன்மை அதிகமாகும்போது குறைகிறது. அதாவது ஹிப்சோகுரோமிக் நகர்வு காணப்படுகின்றது. கரைப்பானின் முனைவுறு தன்மை பொருத்து ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் எவ்வாறு மாறுகின்றன என்பதைப் படம் 5.14 காட்டுகின்றது.



படம் 5.15 கரைப்பானின் முனைவுறு திறனைப் பொருத்து n, Π மற்றும் Π* ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் மாறுதல்

முனைவில்லா கரைப்பானிலிருந்து முனைவுதிறன் அதிகம் உள்ள கரைப்பானுக்கு மாற்றும் போது λ_{max} எவ்வாறு மாறுகின்றது என்பதை அறிந்து அது Π→Π* மாற்றமா அல்லது n→Π* மாற்றமா என்று நிர்ணயிக்கலாம்.

மாதிரி கணக்கு

$C\ell O$ தனிஉறுப்பின் எலெக்டிரானிக் நிரலில் தனிக் கோடுகளைக் கொண்ட நிரலானது 38020 cm^{-1} அலை எண்ணில் தொடர் பட்டை நிரலாக மாறுகின்றது. $C\ell O$ தனிஉறுப்பு பிரிகை அடையும்போது குளோரின் அணு தரைமட்ட நிலையிலும் ஆக்சிஜன் அணு கிளர்வுற்ற நிலையிலும் உள்ளன. ஆக்சிஜனின் கிளர்வுறு ஆற்றல் 15868 cm^{-1} என்றால் –ன் பிரிகை ஆற்றலைக் கணக்கிடு

$$E_{total} = N h c \bar{v}$$

$$= 6.023\times10^{23}\times6.626\times10^{-27}\times310^{10}\times38020 \text{ ergs mol}^{-1}$$

$$= \left(6.023\times10^{23}\times6.626\times10^{-27}\times310^{10}\times38020\right)/10^{7}\text{ J mol}^{-1}$$

$$= \left(6.023\times10^{23}\times6.626\times10^{-27}\times310^{10}\times38020\right)/10^{10}\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{excit} = \left(6.023\times10^{23}\times6.626\times10^{-27}\times310^{10}\times15868\right)/10^{10}\text{ kJ mol}^{-1}$$

எனவே

$C\ell O$ ன் பிரிகை ஆற்றல்

$$D_S = \frac{6.023\times10^{23}\times6.626\times10^{-27}\times310^{10}(38020-15868)}{10^{10}}\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D_S = 264.8\text{ kJ mol}^{-1}$$

பயிற்சி கணக்கு

வாயு நிலையில் Br_2 மூலக்கூறின் எலெக்ட்ரானிக் நிரல்கள் 19750 cm^{-1} அலை எண்ணில் கோட்டு நிரல்கள் தொடர்பட்டை நிரல்களாக மாறுகின்றன. Br_2 பிரிகை அடையும்போது ஒரு புரோமின் அணு தரைமட்ட நிலையிலும் இரண்டாவது கிளர்வுற்ற நிலையிலும் உள்ளன. கிளர்வுற்ற புரோமின் அணுவின் கிளர்வுறு ஆற்றல் 3685cm^{-1} என்றால் Br_2 மூலக்கூறு இரண்டு தரைமட்ட புரோமின் அணுக்களாகப் பிரிகை அடையும் பிரிகை ஆற்றலைக் கணக்கிடு.

பாடம் – 6

கருக்காந்த உடனிசைவு (NMR) நிரலியல்

அணுக்கரு நேர்மின் சுமை கொண்டுள்ளது. அதற்குத் தற்சுழற்சியும் உண்டு. இதனால் கருவிற்கு வரையறுக்கப்பட்ட கோண உந்தம் இருக்கும். இது அணுக்கரு தற்சுழற்சி எண்ணால் (I) குறிப்பிடப்படுகிறது. இதன் மதிப்பு அணுவின் கருவினைப் பொருத்து பூஜ்ஜியமாகவோ அல்லது ½–ன் மடங்காகவோ இருக்கும். அதாவது

$$I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$$

என்று இருக்கும். இவற்றில் I = 0 என்ற அணுக்கரு தற்சுழற்சியைப் பெற்றிருக்கும். கருக்கள் கருக்காந்த உடனிசைவு நிரலைத் தராது. பொதுவாக அணு எண், நிறை எண் ஆகிய இரண்டும் இரட்டைப்படை எண்ணாக இருந்தால் அத்தகைய அணுக்கருவின் I மதிப்பு பூஜ்ஜியமாகும். எ.கா: (எ.கா : $^{4}He_2$, $^{16}O_8$) மின் சுமை தாங்கிய அணுக்கரு தற்சுழற்சி பண்பால் காந்தப் புலனை உருவாக்கும். இந்த காந்தப் புலனின் திசையைக் காந்த தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்ணால் (M_I) குறிப்பிடப்படுகிறது. இவற்றின் மதிப்பு அணுக்கருவின் I மதிப்பைப் பொருத்ததாகும். தற்சுழற்சி எண் மதிப்பு I என்று இருந்தால் காந்த தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்கள் I, (I – 1), (I – 2), ..., –I என்ற (2I+1) எண்ணிக்கையுடைய மதிப்புகளைக் கொண்டிருக்கும். வெவ்வேறு திசையில் தற்சுழற்சியுடைய கருக்களின் ஆற்றலில் வேறுபாடு இல்லை. ஆயினும், திசைப்பண்பு காந்தப்புலனின் முனைப்பாக்கத்தைப் பாதிக்கும். கருவிற்கு வெளியே காந்த புலனைச் செலுத்தினால் அது தற்சுழற்சி உள்ள கருவின் காந்தப் புலனுக்கு இணையான திசையிலோ அல்லது எதிர்த்திசையிலோ இருக்கலாம். எனவே, வெளிக் காந்தப்புலனால் அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி நிலைகளில் ஆற்றல் வேறுபாடு உருவாகும் B_z வலிமை

உடைய காந்தப்புலனில் உள்ள ஒரு அணுக்கருவின் ஆற்றலின் அளவு கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிப்பிடப்படுகிறது.

$$E_{mag} = -g_N \mu_N B_z M_I \quad \text{... (6.1)}$$

இதில்

g_N = கைரோகைரோ காந்த விகிதம் இது ஒரு குறிப்பிட்ட கருவிற்கு மாறிலி ஆகும்.

μ_N = கருக்காந்த உந்தம்

B_z = Z - அச்சில் செலுத்தப்பட்ட காந்தப்புலனின் வலிமை

M_I = காந்த தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்

புரோட்டான் உடனிசைவு நிரலியலின் கொள்கை:

ஹைடிரஜன் அணுக்கருவில் ஒரு புரோட்டான் மட்டுமே உள்ளது. எனவே ஹைடிரஜன் அணுக்கருவினைப் புரோட்டான் என்கிறோம். இதன் தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண் $I = \frac{1}{2}$ ஆகும். எனவே, இதற்கு இரண்டு காந்த தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்கள் +½ மற்றும் −½ என்று இருக்கும். புரோட்டான் வெளிக் காந்தப் புலனில் இருக்கும் போது இரண்டு ஆற்றல் நிலைகளைப் பெற்றிருக்கும். தாழ் ஆற்றல் மட்டத்தை E_1 என்றும் உயர் ஆற்றல் மட்டத்தை E_2 என்றும் குறிப்பிட்டால் சமன்பாடு 6.1-ன் படி

$$E_1 = -\frac{1}{2} g_N \mu_N B_z \quad \text{... (6.2)}$$

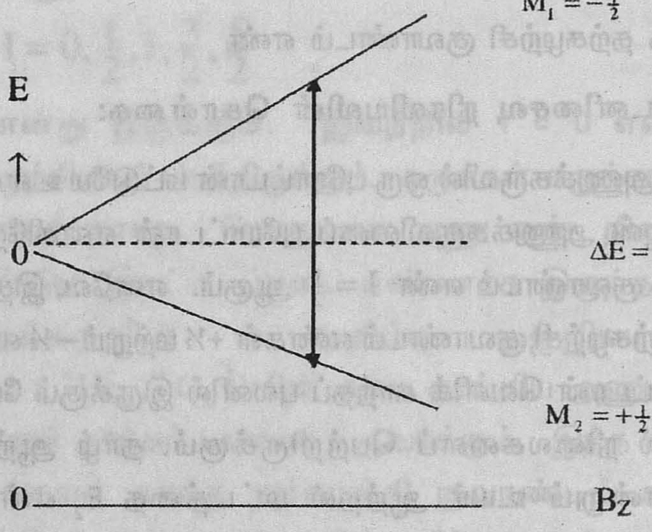
மற்றும்

$$E_2 = +\frac{1}{2} g_N \mu_N B_z \quad \text{... (6.3)}$$

E_1 ஆற்றல் மட்டமானது m_I = +½ காந்த தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்ணாலும் E_2 மட்டம் m_I = −½ மதிப்பாலும் உருவாகிறது. இருநிலைகளுக்கும் இடையே உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு சமன்பாடு 6.4−ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$
$$= \frac{1}{2} g_N \mu_N B_z - \left(-\frac{1}{2} g_N \mu_N B_z\right) \qquad \text{... (6.4)}$$
$$\therefore \quad \Delta E = g_N \mu_N B_z$$

இச்சமன்பாட்டின்படி ஆற்றல் வேறுபாடு வெளிக் காந்தப்புலனின் வலிமைக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். B_z மதிப்பு அதிகரிக்கும்போது ΔE மதிப்பும் அதிகரிக்கும். இதனைப் படம் 6.1–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 6.1 வெளிக் காந்தப்புலன் செலுத்துவதால் அணுக்கருதற்சுழற்சி ஆற்றல் நிலைகள் பிரிதல்

புரோட்டான் வெளிக் காந்தப் புலனில் உள்ளபோது இரு தற்சுழற்சி நிலைகள் உள்ளன. சாதாரண வெப்பநிலையில் பெரும்பாலான கருக்கள் தாழ்மட்டத்தில் $M_1 = +\frac{1}{2}$ இருக்கும். அப்போது ஒரு கதிர்வீச்சைச் செலுத்தினால் அவை ஒரு குவாண்டம் ஆற்றலைப் படுகதிரிலிருந்து உறிஞ்சி மேல்மட்டத்திற்கு ($M_1 = -\frac{1}{2}$ நிலைக்கு) கிளர்வுறும். இந்த கிளர்வுற்ற நிலையில் அவை நிலையற்றவை. எனவே, அவை மீண்டும் தாழ்மட்ட

நிலைக்குத் தளர்வுறும். இம்முறைக்குக் கருக்காந்த உடனிசைவு என்று பெயர். இதன் காரணமாக ஆற்றலை உறிஞ்சுவதால் கிடைக்கும் நிரலுக்குக் கருக்காந்த உடனிசைவு (NMR) நிரல் என்று பெயர்.

கருக்காந்த உடனிசைவு நிரல் கிடைக்க கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டின்படி ஒளிக்கற்றையின் அதிர்வெண் இருக்க வேண்டும்.

$$\Delta E = g_N \mu_N B_z = h\nu \qquad \dots (6.5)$$

(h = பிளாங்க் மாறிலி, ν = ஒளியின் அதிர்வெண், B_z = Z – அச்சில் செலுத்திய காந்தபுலனின் வலிமை)

இதன்படி புரோட்டான் கருக்காந்த உடனிசைவு நிரல் கிடைக்க வேண்டுமாயின் மிகக் குறைந்த ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும் ரேடியோ அலை போதுமானதாகும்.

மேலும் இந்நிரலுக்கான தேர்வு விதி

$$M_I = \pm 1 \qquad \dots (6.6)$$

ஆகும்.

கருவானது ஆற்றலை உறிஞ்சி உயர் மட்டத்திற்குச் சென்று மீண்டும் தாழ்மட்டத்திற்கு வருவதற்குத் 'தளவுறும் நிகழ்ச்சி' (Relaxation Phenomenon) என்று பெயர். இந்நிகழ்வு இருவகையில் நிகழக்கூடும். அவை.

1. தற்சுழற்சி – தற்சுழற்சி தளர்வுறு முறை (Spin – Spin Relaxation)

2. தற்சுழற்சி – படிக பொருண்மை தளர்வுறு முறை (Spin – Lattice Relaxation)

எனப்படுகின்றன.

வாயு, நீர்ம நிலைகளில் மாதிரி உள்ளபோது கிளர்வுற்ற அணுக் கருவானது அருகில் உள்ள தாழ்மட்ட தற்சுழற்சி உள்ள கருவுடன்

ஆற்றலைப் பகிர்ந்து தளர்வுறும். இம்முறைக்குத் தற்சுழற்சி – தற்சுழற்சி கிளர்வுறு முறை என்று பெயர். திண்மங்களில் பொதிந்துள்ள துகள்கள் சாதாரண வெப்பநிலையில் அதிர்ந்து கொண்டிருக்கின்றன. அந்த அதிர்வுகளுடன் உயர்மட்ட தற்சுழற்சி நிலையில் உள்ள கருவானது ஆற்றலைப் பகிர்ந்து தாழ் தற்சுழற்சி நிலைக்குத் தளர்வுறும். இம்முறைக்குத் தற்சுழற்சி – படிக பொருண்மை தளர்வுறு முறை என்று பெயர். இரண்டாம் வகை தளர்வுறு முறை மெதுவாக நிகழும். அதற்கான தளவுறும் காலம் அதிகம். எனவே, திண்மங்களிலிருந்து பெறப்படும் கருக்காந்த உடனிசைவு நிரலில் உறிஞ்சல் கூர்மையற்று தட்டையாக இருக்கும்.

கருக்காந்த உடனிசைவை நிகழ்த்துதல்

கருக்காந்த உடனிசைவை ஏற்படுத்த இரு வேறு முறைகளைக் கையாளலாம். அணுக்கருவானது ஒரு குறிப்பிட்ட காந்தப் புலனில் வைக்கப்படும் போது இரு தற்சுழற்சி நிலைகளுக்கும் இடையே ஒரு குறிப்பிட்ட ஆற்றல் வித்தியாசம் இருக்கும். முதல் முறையில் செலுத்தப்படும் ரேடியோ அலையின் அலைஎண்ணைச் சீராக அதிகப்படுத்தினால் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில்

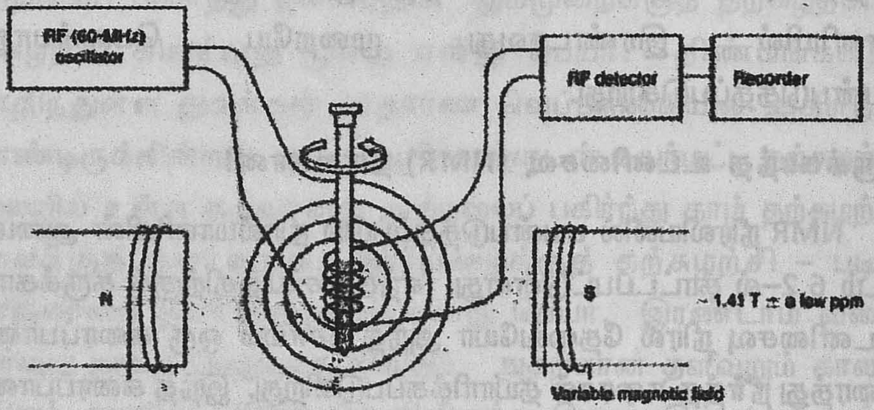
$$\Delta E = g_N \, \mu_N \, B_z = h\nu \qquad \text{... (6.7)}$$

என்று ஆகும். அப்போது உடனிசைவு நிகழும். இம்முறைக்கு அலைஎண் மாற்று முறை என்று பெயர். மற்றொரு முறையில், அணுக்கருக்களின் ஊடே ஒரு குறிப்பிட்ட அலைஎண் கொண்ட ரேடியோ அலை செலுத்தப்படுகிறது. எனவே, செலுத்தப்படும் ரேடியோ அலையின் ஆற்றல் ஒரு குறிப்பிட்ட அளவு இருக்கும். இப்பொழுது மெதுவாக செலுத்தப்படும் காந்தப் புலனின் வலிமை சீராக அதிகரிக்கப்படுகிறது. ஒரு குறிபிட்ட B_z மதிப்பில் காந்தப்புலனில் ஏற்படும் ஆற்றல் வித்தியாசம் ரேடியோ அலையின் ஆற்றலுக்குச் சமமாக இருக்கும். அந்த காந்தப்புலனில் உடனிசைவு நிகழும். இம்முறைக்குக் காந்தப்புலன் மாற்றுமுறை என்று பெயர். நிரல்மானி கருவியில் மின் காந்தப் புலன் பயன் படுத்தப்படுவதால்

காந்தப்புலன் வலிமையை மாற்றுவது எளிது. எனவே, நிரல் மானியில் இரண்டாவது முறையே பெரும்பாலும் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

கருக்காந்த உடனிசைவு (NMR) நிரல்மானி

NMR நிரலியலில் பயன்படுத்தப்படும் நிரல்மானியின் அமைப்பு படம் 6.2–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. எந்த சேர்மத்திற்குக் கருக்காந்த உடனிசைவு நிரல் தேவையோ அந்த சேர்மம் ஒரு கரைப்பானில் கரைத்து நீர்த்த கரைசல் தயாரிக்கப்படுகிறது. இந்த கரைப்பானில் புரோட்டான்கள் இல்லாத CCl_4, $CDCl_3$, போன்ற மூலக்கூறுகள் இருக்கும். அத்துடன் நியமச் சேர்மமாக டெட்ராமெத்தில் சிலேன் (TMS) சேர்க்கப்படுகிறது. இந்த மாதிரிக் கரைசல் ஒரு நீள் சிலிண்டர் வடிவ மெல்லிய குழாயில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அது மின்காந்த துருவங்களுக்கிடையே உள்ள இடைவெளியில் வைக்கப்பட்டு வேகமாக சுழற்றப்படுகிறது. அப்போதுதான் மாதிரியில் எல்லா பகுதிகளும் சமகாந்தப்புலனை உணரும். காந்தப்புலனின் வலிமை சீராக அதிகரிக்கப்படும்போது, புரோட்டான் தற்சுழற்சி அலை எண் அதிகரிக்கிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட புரோட்டானின் தற்சுழற்சி அலைஎண் ரேடியோ அலையின் அதிர்வெண்ணுக்குச் சமமாக இருக்கும்போது புரோட்டான்கள் ரேடியோ அலையை உறிஞ்சி உடனிசைவு நிகழும். ஒவ்வொரு வகை புரோட்டானுக்கும் ஒரு குறிப்பிட்ட காந்தப்புலனில் உடனிசைவு நிகழும். உடனிசைவு நிகழ்வைக் கண்டறிந்து பின்னர் குறிப்பானில் நிரலாகக் குறிக்கப்படுகிறது. வெவ்வேறு வகை புரோட்டான் வெவ்வேறு காந்தப்புலனில் உறிஞ்சுவதால் வெவ்வேறு காந்தப்புலன் வலிமையில் சமிக்ஞ”யைத் தரும்.



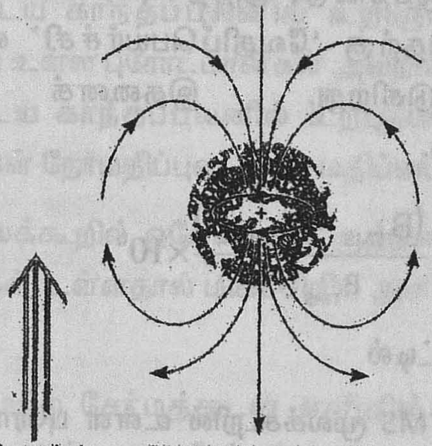
படம் 6.2 கருக்காந்த உடனிசைவு நிரல்மானி

RF – Detector – RF – கண்டறியம் கருவி
Recorder – குறிப்பான்
RF – Oscillator – ரேடியோ அலை உருவாக்கும் கருவி
Variable Margnetic field – மாற்றக்கூடிய காந்தப்புலன்
N, S – மின்காந்த துருவங்கள்

வேதிப்பெயர்ச்சி

ஒரு தனித்த புரோட்டான் ஊடே காந்தப்புலனைச் செலுத்தி தற்சுழற்சி அலைஎண் வேறுபாட்டை ஏற்படுத்தி ஒரு ஒற்றை அலைநீள ரேடியோ அலையைப் பாய்ச்சினால் ஒரு குறிப்பிட்ட காந்தப் புலனில் கருக்காந்த உடனிசைவு நிகழும். அவ்வாறாயின் NMR–ன் பயன் ஏதுமில்லை. ஆனால், ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள புரோட்டான்கள் அனைத்தும் ஒரு அலைஎண் ரேடியோ அலையைச் செலுத்தும்போது வெவ்வேறு காந்தப்புலன் வலிமையில் உடனிசைவை நிகழ்த்தும். ஏனெனில் மூலக்கூறில் உள்ள புரோட்டான்களைச்சுற்றி எலெக்டிரான்கள் உள்ளன. அவை வெவ்வேறு வேதிச்சூழ்நிலையில் (அணுக்களைச் சுற்றி) உள்ளன. வெளிக்கூடு எலெக்டிரான் அடர்வு ஒரு புரோட்டானிலிருந்து மற்றொன்றுக்கு வேறுபடும். புரோட்டானைச் சுற்றி அதிக அளவு எலெக்டிரான் அடர்வு இருப்பின் அது மறைக்கப்பட்ட புரோட்டான் என்றும் எலெக்டிரான் அடர்வு குறைவாக இருப்பின் அதனை

மறைக்கப்படாத புரோட்டான் என்றும் கூறுவர். வெளிக்காந்தப் புலனில் இவ்வாறு புரோட்டானைச் சுற்றி உள்ள எலெக்டிரான்கள் வலம் வரும். எலெக்டிரான் சுற்றுவதால் ஒரு உள் டயாக்காந்த மின்னோட்டம் உருவாகும். ஆதலால், புரோட்டானைச்சுற்றி உள்காந்த–புலன் ஏற்படும். இது வெளியில் செலுத்தும் காந்தப்புலனுடன் இடையுறும். இந்த விளைவு படம் 6.3–ல் விளக்கப்பட்டுள்ளது. இதற்கு டயாக்காந்த தடுப்பு முறை அல்லது டயாக்காந்த திசைசார் பண்பு (Diamagnetic Anisotropy) என்று பெயர்.



படம் 6.3 டயாக்காந்த திசைசார் பண்பு–அணுக்கருவைச் சுற்றியுள்ள எலெக்டிரான்களால் ஏற்படும் தடுப்பு முறை

இந்த விளைவால் ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள ஒவ்வொரு புரோட்டானும் வெளிகாந்தப்புலனிலிருந்து மறைக்கப்படுகின்றது. எந்த அளவு தடுக்கப்படுகின்றது என்பது அதனைச் சுற்றி உள்ள எலெக்டிரான் அடர்த்தியைப் பொருத்ததாகும். எலெக்டிரான் அடர்த்தி அதிகம் இருந்தால் தூண்டப்பட்ட உள்காந்தப்புலன் வலிமை அதிகரிக்கும். இது வெளிகாந்தப்புலனுக்கு எதிர்த்திசையில் உள்ளதால் புரோட்டான் உணரும் வெளியில் செலுத்தப்பட்ட காந்தப்புலன் வலிமை குறையும். எனவே, அதிக அளவு வலிமையுடைய வெளிக்காந்தப் புலனில் உடனிசைவு

நிகழும். அதாவது எலெக்டிரான்களால் மறைக்கப்பட்ட புரோட்டான்கள் உயர் காந்தப்புலனிலும், ஓரளவு மறைக்கப் படாத புரோட்டான்கள் குறைந்த வலிமையுடைய காந்தப்புலனிலும் உடனிசைவு நிகழ உறிஞ்சும். இதன் காரணமாக ஒரு சேர்மம் நியமப்பொருளாக எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. அந்த சேர்மத்தின் மூலக்கூறில் உள்ள புரோட்டான்கள் அதிக அளவு மறைக்கப்பட்டிருப்பதால் மிக அதிக காந்தப்புலன் வலிமையில் உறிஞ்சும். இந்த காந்தப்புலன் வலிமையுடன் வேறொரு வேதிச் சூழ்நிலையில் உள்ள புரோட்டான் உறிஞ்சும் காந்தப்புலன் வலிமையுடன் ஒப்பிட்டு, அந்த புரோட்டானின் தன்மையை அறியலாம். இதற்கு 'வேதிப்பெயர்ச்சி' என்ற ஒரு அளவு பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

$$\underset{(\text{PPM அலகில்})}{\delta} = \frac{\left(B_{TMS} - B_{Sample}\right)}{B_{TMS}} \times 10^{6} \qquad \ldots (6.8)$$

இச்சமன்பாட்டில்

B_{TMS} = TMS மூலக்கூறில் உள்ள புரோட்டான் உறிஞ்சும் வெளிக்காந்தப்புலனின் வலிமை

B_{Sample} = மாதிரி சேர்மத்தின் மூலக்கூறில் உள்ள புரோட்டான் உறிஞ்சும் வெளிக்காந்தப்புலனின் வலிமை

வெவ்வேறு வேதிச்சுழ்நிலையில் உள்ள புரோட்டான்கள் வேறுவேறான δ– மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். அதிக அளவு மறைக்கப்பட்ட புரோட்டான்கள் மிக உயர் காந்தப்புலனில் உறிஞ்சுவதால் δ–மதிப்பு குறைவாகவும், அவ்வளவாக மறைக்கப்படாத புரோட்டான் குறைந்த வலிமையுடைய காந்தப்புலனில் உறிஞ்சுவதால் அதன் δ–மதிப்பு அதிகமாகவும் இருக்கும்.

TMS நியமப் பொருளாக பயன்படுத்துவதற்கான காரணங்கள்:

கீழ்க்கண்ட காரணங்களுக்காக புரோட்டான் NMR நிரலில் TMS–நியமச் சேர்மமாகப் பயன் படுத்தப்படுகிறது.

1) இதில் உள்ள புரோட்டான்கள் குறைந்த எலெக்டிரான் கவர்தன்மையுடைய கார்பன் அணுக்களுடன் சக பிணைப்பால் இணைந்துள்ளதால் அவற்றைச்சுற்றி எலெக்டிரான் அடர்த்தி அதிகம். எனவே, அவை உயர்ந்த அளவு மறைக்கப்பட்ட புரோட்டான்கள். அவை மிக அதிக வலிமையுடைய காந்தப்புலனில் உறிஞ்சுகின்றன. பிற சேர்மங்களில் உள்ள புரோட்டான்கள் அவற்றைவிடக் குறைந்த வலிமையுடைய காந்தப்புலனில் உறிஞ்சும். எனவே, பிற புரோட்டான்கள் நேர்மதிப்புடைய δ–மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும்.

2) ஒரு TMS மூலக்கூறில் ஒரே வேதிச் சூழ்நிலையில் உள்ள 12 புரோட்டான்கள் உள்ளதால் மிகச்சிறிய அளவு நியமச் சேர்மம் போதும்.

3) இச்சேர்மம் மற்ற சேர்மத்துடன் எளிதில் வினைபுரியாது. ஏனெனில் இது மந்தமான சேர்மம்.

4) இதன் கொதிநிலை மிகக் குறைவு. எனவே, நிரலைக் குறித்தபின் எளிதில் ஆவியாக்கி நீக்கிவிடலாம். மாதிரி சேர்மத்தை மீண்டும் பெறலாம்.

வேதிப்பெயர்ச்சியைப் பாதிக்கும் காரணிகள்

பல சேர்மங்களின் புரோட்டான் (^1H) NMR நிரல்களை ஆய்வு செய்தால் பல காரணிகள் ^1H வேதிப்பெயர்ச்சியைப் பாதிக்கின்றன என்பது விளங்கும். அவற்றில் சிலவற்றைக் காண்போம்.

கரிம மூலக்கூறுகளில் புரோட்டான் காந்த உடனிசைவு நிரலில் வேதிப்பெயர்ச்சி, ஹைடிரஜன் அணுக்களின் வேதிச்சூழ்நிலையைப் பொருத்ததாகும். இவற்றை ஒப்பிட δ–மதிப்பு பயன்படுத்தலாம். சில புரோட்டான்களின் δ–மதிப்பு அட்டவணை 6.1–ல்

கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றைத் தொடர்பு படுத்தும் விளக்கப்படம் படம் 6.4–ல் தரப்பட்டுள்ளது.

ஆர்பிட்டால் இனக்கலப்பாக்கல் விளைவு

கரிம மூலக்கூறுகளில் ஹைடிரஜன் அணு இணைந்திருக்கும் கார்பன் அணுவின் ஆர்பிட்டால் இனக் கலப்பால் வகை வேதிப்பெயர்ச்சியைப் பெரிதும் பாதிக்கின்றது.

sp^3 ஹைடிரஜன்கள்

அட்டவணை 6.1–ல் காட்டியுள்ள பல்வகை ஹைடிரஜன்களின் வேதிப்பெயர்ச்சி மதிப்பினைக் கூர்ந்து நோக்கவும். ஹைடிரஜன் sp^3 வகை ஆப்பிட்டால் இனக்கலப்பால் உள்ள நிறைவுற்ற கார்பன் அணுவுடன் இணைந்து அருகில் Π–பிணைப்புள்ள தொகுதியோ அல்லது எலக்டிரான் கவர்தொகுதியோ இல்லாதிருந்தால் அவற்றின் δ–மதிப்பு 0 - 2 PPM ஆகஇருக்கும். மெத்தில் தொகுதியுள்ள ஹைடிரஜன் சுமார் 1 PPM δ–மதிப்பையையும், மெத்திலீன் $(-CH_2-)$ தொகுதி ஹைடிரஜன் 1.2–1.4 PPM மதிப்பையும் மீத்தைன் $\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}H\right)$ தொகுதி ஹைடிரஜன் அதைவிட அதிக –மதிப்பையும் பெற்றிருக்கும்.

sp^2 ஹைடிரஜன்கள்

மூலக்கூறில் ஹைடிரஜன் அணுவானது sp^2 ஆப்பிட்டால் இனக்கலப்பால் உள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு கார்பனுடன் இணைந்திருந்தால் அந்த புரோட்டானின் δ–மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும். ஏனெனில், இத்தகை கார்பனின் எலெக்டிரான் கவர்தன்மை அதிகம். ஆதலால் அவற்றுடன் இணைந்துள்ள ஹைடிரஜன் மறைக்கப்படாத புரோட்டான்கள். எனவேதான் வினைல் புரோட்டான்களின் δ–மதிப்பு 5-6 PPM ஆகும்.

அட்டவணை 6.1

குறிப்பிட்ட சில புரோட்டான்களின் வேதிபெயர்ச்சி

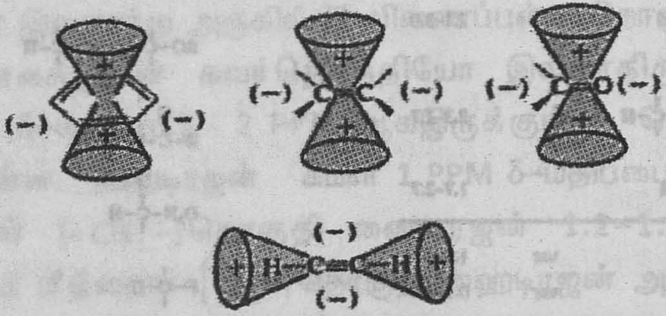
$R-CH_3$		0.7–1.3
$R-CH_2-R$		1.2–1.4
R_3CH		1.4–1.7
R–C=C–C–H		1.6–2.6
R–C(=O)–C–H, H–C(=O)–C–H		2.1–2.4
RO–C(=O)–C–H, HO–C(=O)–C–H		2.1–2.5
N≡C–C–H		2.1–3.0
C_6H_5–C–H		2.3–2.7
R–C≡C–H		1.7–2.7
R–S–H	var	1.0–4.0[a]
R–N–H	var	0.5–4.0[a]
R–O–H	var	0.5–5.0[a]
C_6H_5–O–H	var	4.0–7.0[a]
C_6H_5–N–H	var	3.0–5.0[a]
R–C(=O)–N–H	var	5.0–9.0[a]

R–N–C–H	2.2–2.9
R–S–C–H	2.0–3.0
I–C–H	2.0–4.0
Br–C–H	2.7–4.1
Cl–C–H	3.1–4.1
R–S(=O)(=O)–O–C–H	ca. 3.0
RO–C–H, HO–C–H	3.2–3.8
R–C(=O)–O–C–H	3.5–4.8
O_2N–C–H	4.1–4.3
F–C–H	4.2–4.8
R–C=C–H	4.5–6.5
C_6H_5–H	6.5–8.0
R–C(=O)–H	9.0–10.0
R–C(=O)–OH	11.0–12.0

sp ஹைடிரஜன்கள்

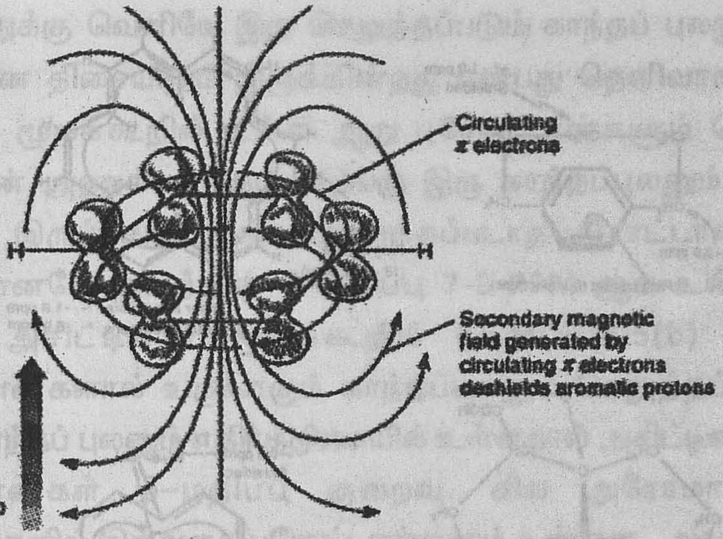
அசிட்டிலீன் மூலக்கூறில் உள்ள இரண்டு ஹைடிரஜன்களும் sp வகை இனக்கலப்பாக்கலில் பங்கேற்றுள்ள கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ளன. அவை sp^2–வகை கார்பன் அணுக்களைக் காட்டிலும் அதிக எலெக்டிரான் கவர்தன்மை

உடையவை. எனவே, அசிடிலீன் புரோட்டான்களின் வேதிப்பெயர்ச்சி (δ) எத்திலீன் புரோட்டானைக் காட்டிலும் அதிகம் பெற்றிருக்க வேண்டும். ஆனால் அவற்றின் δ–மதிப்பு 2-3 PPM ஆகும். அசிட்டிலீனிக் புரோட்டான்களின் அசாதாரணமான குறைந்த δ–மதிப்பினை எலெக்ட்ரானின் திசைசார் பண்பின் அடிப்படையில் விளக்கலாம். பல்பிணைப்புகளால் (இரட்டை, மும்மை) இணைந்துள்ள கார்பன் அணுக்கள் உள்ள மூலக்கூறுகளில் Π எலெக்ட்ரான்கள் சீரற்று பரவி உள்ளன. Π எலெக்ட்ரான் விரவியுள்ள தளமும் மூலக்கூறின் தளமும் வெவ்வேறாக இருக்கலாம். இது அசிட்டிலீன் மூலக்கூறில் எவ்வாறு உள்ளது என்பதைப் படம் 6.4–ல் விளக்கப்பட்டுள்ளது.

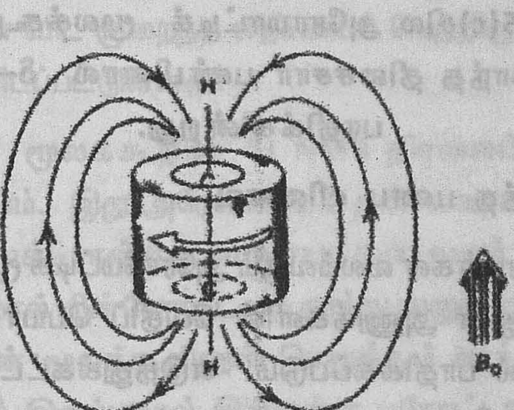


படம் 6.4 பல்பிணைப்பு உள்ள மூலக்கூறுகளில் Π எலெக்ட்ரான் விரவியுள்ள பகுதிகளில் மறைக்கப்பட்ட (+) மற்றும் மறைக்கப்படாத (–) பகுதிகள் காட்டப்பட்டுள்ளன.

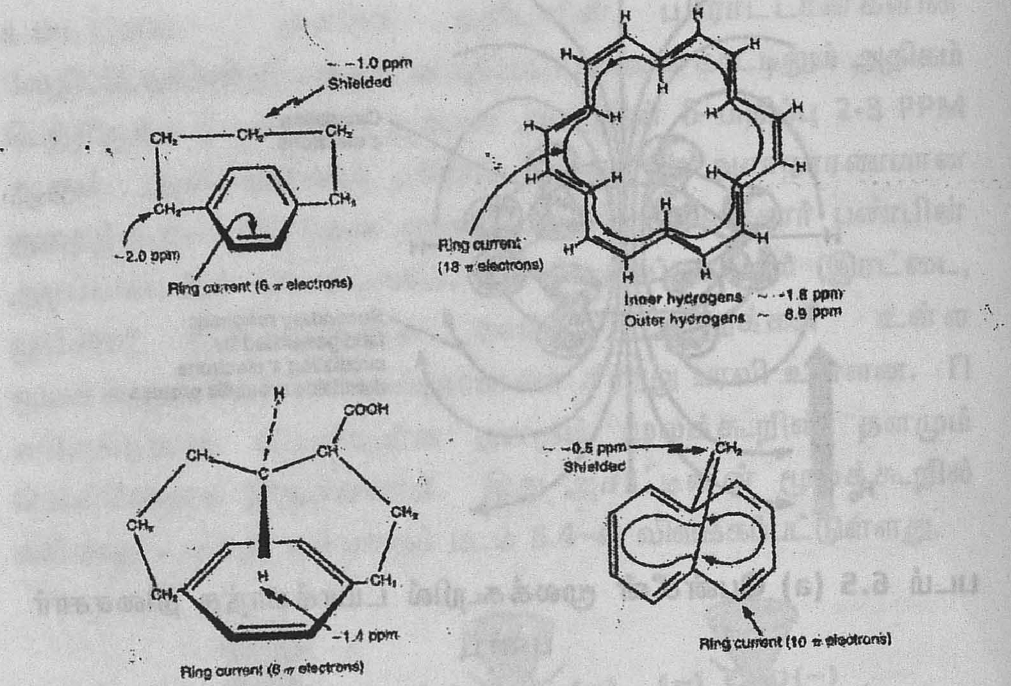
இவற்றில் எத்திலீன் மூலக்கூறில் உள்ள புரோட்டான்கள் Π எலெக்ட்ரான்களால் மறைக்கப்படாத தளத்தில் உள்ளன. எனவே அவை மறைக்கப்படாத புரோட்டான்கள். அவற்றின் δ–மதிப்பு அதிகம். மாறாக அசிட்டிலீனில் உள்ள புரோட்டான்கள் மூலக்கூறு அச்சில் உள்ளன. இதே அச்சுவழியில் Π எலெக்ட்ரான்கள் சுழல்கின்றன. எனவே அவை மறைக்கப்பட்ட புரோட்டான்கள் ஆகும். ஆகவே தான் இப் புரோட்டான்களின் δ–மதிப்பு திசைசார் சார்ந்தப் பண்பு விளைவால் குறைகிறது. இதனைப் படம் 6.5(b) விளக்குகிறது.



படம் 6.5 (a) பென்சீன் மூலக்கூறில் டயாக்காந்த திசைசார் பண்பு



படம் 6.5 (b) அசிட்டிலீன் மூலக்கூறில் டயாக்காந்த திசைசார் பண்பு



படம் 6.5(c)சில அரோமாட்டிக் மூலக்கூறுகளில் டயாக்காந்த திசைசார் பண்பினால் δ–மதிப்பு பாதிக்கின்றது.

திசைசார் காந்த பண்பு விளைவு

Π எலெக்டிரான்கள் வலம்வரும் அரோமேட்டிக் மூலக்கூறுகளில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்களின் வேதிப் பெயர்ச்சி திசைசார் காந்தப்பண்பால் பாதிக்கப்படும். எடுத்துக்கட்டாக, பென்சீன் மூலக்கூறு அறுகோண வளைய அமைப்பு மூலக்கூறு என்பது தெரிந்ததே. அந்த வளையத்துள் ஆறு Π – எலெக்டிரான்கள் வலம் வருவதால் மின்னோட்டம் ஏற்படும். இதற்கு 'வளைய மின்னோட்டம்' என்று பெயர். வளையத்துள் மின்னோட்டம் பாய்ந்தால் காந்தப்புலன் உருவாகும் என்பது இயற்பியல் தத்துவம். இது காந்தப்புலன் திசைசார் பண்பாகும். இதனைப் படம் 6.5(a)–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதன்படி வளையத்துள் உருவாகும் காந்தப்புலன் செலுத்தப்படும் காந்தப்புலனுக்கு எதிர்த்திசையிலும்

வளையத்துக்கு வெளியே இது செலுத்தப்படும் காந்தப் புலனுக்கு இணையான திசையிலும் இருக்கின்றது என்பது தெளிவாகிறது. பென்சீன் மூலக்கூறில் உள்ள ஆறு புரோட்டான்களும் வெளி ஹைடிரஜன் அணுக்களாகும். இங்கு இரு காந்தப்புலனும் ஒரே திசையில் இருப்பதால் இவை மறைக்கப்படாத புரோட்டான்கள் ஆகும். எனவே இவற்றின் δ–மதிப்பு 7-8 PPM ஆக உள்ளது. ஆனால் அசிட்டிலீன் மூலக்கூறில் (படம் 6.5(b) Π – எலெக்டிரான்களால் உருவாகும் காந்தப்புலனும் செலுத்தப்படும் வெளிக்காந்தப் புலனும் எதிர்த்திசையில் உள்ளதால் அசிட்டிலீனிக் புரோட்டான்கள் δ–மதிப்பு குறைவு. சில அரோமாட்டிக் மூலக்கூறுகளில் இருவகை புரோட்டான்களும் உள்ளன. அவற்றுள் சில படம் 6.5(c)–ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. வளையத்துள்ளே இருக்கும் புரோட்டான்கள் மறைக்கப்பட்ட புரோட்டான்கள். அவை உயர் காந்தப்புலனில் உறிஞ்சும். எனவே அவற்றின் δ–மதிப்பு TMS - புரோட்டான்களை விட குறைந்த மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். இவை படத்தில் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன.

அன்னுலீன் மூலக்கூறின் ¹H NMR நிரலைப்பற்றி இங்கு குறிப்பிடவேண்டும். இது அரோமாட்டிக் தன்மையுடையது. இதில் பதினெட்டு எலெக்டிரான்கள் வளையத்துள் வலம் வருகின்றன. (படம் 6.4c) ஆதலால் மின்னோட்டமும் காந்தபுலனும் ஏற்படுகின்றன. இக்காந்தப் புலன் மூலக்கூறினுள் செலுத்தும் காந்தப் புலனுக்கு எதிர்த்திசையில் இருப்பதால் இங்குள்ள புரோட்டான்கள் அதிக அளவு மறைக்கப்பட்ட புரோட்டான்கள். எனவே, அவை உயர் காந்த புலனில் ரேடியோ அலையை உறிஞ்சும். இந்த புரோட்டான்கள் TMS புரோட்டான்களைவிட அதிக அளவு மறைக்கப்பட்டு உள்ளதால் இவற்றின் δ மதிப்பு எதிர்மறை குறியைப் பெற்றிருக்கிறது. (-1.8PPM). அதே சமயம் மூலக்கூறு வளையத்திற்கு வெளியே தூண்டப்பட்ட காந்தபுலன் செலுத்திய வெளிக் காந்தப்புலன் திசையிலேயே உள்ளதால் இ"கு உள்ள புரோட்டான்கள் மறைக்கபடாத

புரோட்டான்கள். இப்புரோட்டான்கள் குறைந்த காந்த புலனில் உறிஞ்சும். எனவே இவற்றின் δ மதிப்பு (~ 8.9 PPM) அதிகமாகும்.

தூண்டல் விளைவு

ஒரு மூலக்கூறில் ஹைடிரஜன் அணுவுடன் நேரடியாகவோ அருகிலோ எலெக்டிரான் கவர் தொகுதி இணைந்து இருப்பின் அந்த ஹைடிரஜன் கருவைச் சுற்றியுள்ள எலெக்டிரான் அடர்த்தி குறைவு. இது தூண்டல் விளைவால் ஏற்படுகிறது. எனவே அத்தகைய புரோட்டான் மறைக்கப்படாத புரோட்டான் ஆகும். அது குறைந்த காந்தப்புலன் வலிமையில் உடனிசைவு நிகழ்த்தும். எனவே அத்தகைய புரோட்டான்கள் அதிக வேதிப் பெயர்ச்சியைப் பெற்றிருக்கும். இது கீழ்க்கண்ட அட்டவணையில் உள்ள CH_3X மூலக்கூறுகளில் உள்ள புரோட்டான்களின் δ–மதிப்புகளிலிருந்து தெளிவாகும்.

அட்டவணை 6.2

CH_3X மூலக்கூறில் ^1H வேதிப்பெயர்ச்சி மீது X தனிமத்தின் எலெக்டிரான்கவர் தன்மை விளைவு

மூலக்கூறு, CH_3X	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4	$(CH_3)_4Si$
தனிமம், X	F	Cl	Br	I	H	Si
X–ன் எலெக்டிரான் கவர்தன்மை (பாலிங் அளவில்)	4.0	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
δ, PPM	4.26	3.05	2.68	2.16	0.23	0

இந்த மதிப்புகளிலிருந்து X–தனிமத்தின் எலெக்டிரான் கவர் தன்மை குறையும்போது δ–மதிப்பும் குறைகிறது.

ஹைடிரஜன் பிணைப்பு விளைவு:

ஹைடிரஜன் அணுவானது அதிக எலெட்டிரான் கவர் தன்மையுடைய ஆக்சிஜன், நைட்ரஜன், ஹாலஜன்கள் போன்ற அணுக்களுடன் நேரடியாக இணைந்திருந்தால் ஹைடிரஜன் பிணைப்பு இருக்க வாய்ப்புண்டு. அத்தகைய புரோட்டான்களின் δ மதிப்பு ஹைடிரஜன் பிணைப்பால் பாதிக்கப்படும். ஆல்கஹால்களில் உள்ள ஹைடிராக்சில் புரோட்டான்கள் ஹைடிரஜன் பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருந்தால் அவற்றின் δ மதிப்பு 4–5 PPM ஆகவும் அவ்வாறு இல்லாதிருந்தால் δ மதிப்பு 0.5 – 1PPM ஆகவும் இருக்கும். எனவே தான் ஆல்கஹால்களில் உள்ள ஹைடிராக்சில் புரோட்டான்கள் மிக நீர்த்த கரைசலில் குறைந்த δ – மதிப்பையும் (ஹைடிரஜன் பிணைப்பு சாத்தியமில்லை) அடர் கரைசலில் உயர் δ–மதிப்பையும் (ஹைடிரஜன் பிணைப்பு சாத்தியம்) பெற்றிருக்கின்றன.

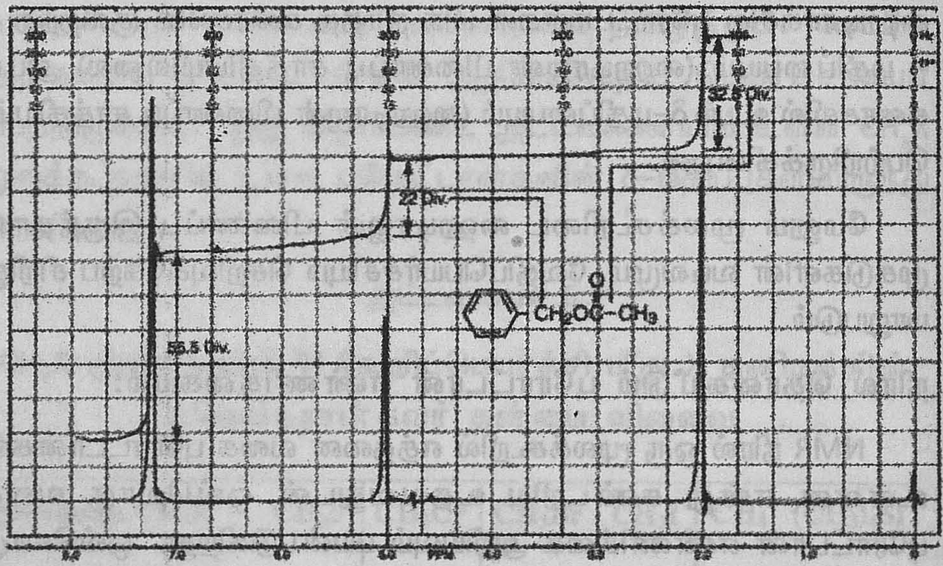
மேலும் மூலக்கூறிடை ஹைடிரஜன் பிணைப்பு இருந்தால் முகடுகளின் வடிவமும், வேதிப்பெயர்ச்சியும் செறிவுக்கேற்ப சிறிது மாறுபடும்.

நிரல் தொகையீடும் புரோட்டான் எண்ணிக்கையும்:

NMR நிரல் ஒரு மூலக்கூறில் எத்தனை வகை புரோட்டான்கள் உள்ளன என்று கண்டறிய உதவுவதுடன் ஒவ்வொரு வகை புரோட்டான் எண்ணிக்கை அறியவும் பயன்படுகிறது. ஒவ்வொரு முகட்டின் பரப்பானது அந்த வகை புரோட்டான் எண்ணிக்கையைக் குறிக்கும். NMR நிரல்மானியில் இந்த பரப்பினை மின்னணு முறையில் கணக்கிட இயலும். இதனை விளக்க பென்சைல் அசிடேட்டின் ^{1}H NMR நிரல் படம் 6.6ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இந்நிரலில் 7.5 PPM δ – மதிப்பில் உள்ள முகடு தொகையீடு செய்யப்பட்டு 55.5 சிறுகட்டங்கள் (படத்தில் காட்டப்படவில்லை) வரைபடத்தில் உள்ளதாகக் காட்டுகின்றது. அதே போன்று δ மதிப்பு 2.0 PPM-ல் 32.5 கட்டங்களும், 5.1 PPM-ல் 22.0 கட்டங்களும் உள்ளன. இந்த கட்டங்கள் புரோட்டான் எண்ணிக்கைக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். இவற்றின் மிகக் குறைந்த எண்ணிக்கையால் ஒவ்வொன்றையும் வகுத்தால்,

$$\frac{55.5}{22.0} = 2.52 \qquad \frac{22.0}{22.0} = 1.00 \qquad \frac{32.5}{22.0} = 1.48$$

மதிப்புகள் கிடைக்கும். இவற்றில் இரண்டு பின்னங்கள் உள்ள எண்கள் உள்ளன. அவற்றை முழு எண்களாக்க ஒரு பொதுக்காரணியால் மூன்று எண்களையும் பெருக்க வேண்டும். இவற்றை இரண்டால் பெருக்கினால் 7.3 PPM–ல் 5 அரோமாட்டிக் புரோட்டான்களும், 5.1 PPM–ல் இரண்டு பென்சைல் புரோட்டான்களும், 2.0 PPM–ல் மூன்று மெத்தில் புரோட்டான்களும் உள்ளன என்று அறியலாம்.

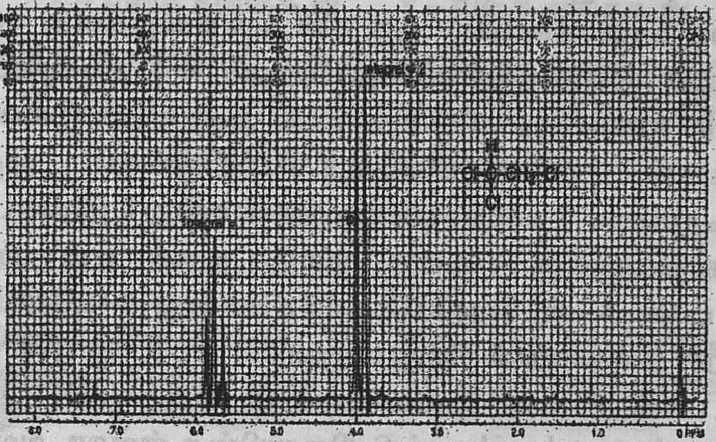


படம் 6.6 பென்சைல் அசிடேட்டின் ^1H NMR நிரல்

தற்சுழற்சி – தற்சுழற்சி பிரிகை (Spin – Spin Splitting)

வேதிப்பெயர்ச்சியிலிருந்து புரோட்டான் வகையையும், முகடு பரப்பிலிருந்து ஒவ்வொருவகை புரோட்டானின் எண்ணிக்கையையும் NMR நிரல் மூலம் கண்டறியலாம். NMR நிரலிருந்து மற்றொரு முக்கியமான செய்தியையும் அறியலாம். அது NMR நிரலில் தற்சுழற்சி – தற்சுழற்சி நிதழ்வால் கிடைக்கும் முகடுகளின் பிரிகை ஆகும். 1, 1, 2 டிரைகுளோரோ ஈத்தேனின் ^1H NMR நிரல் குறைநுட்ப நிரல்மானியில் பெற்றால் அதில் இரண்டு முகடுகள் உள்ளன; அவற்றின் பரப்பளவு விகிதம் 2:1 ஆகும்.

ஏனெனில், அந்த மூலக்கூறில் இரண்டு வகை புரோட்டான்கள் உள்ளன. அவற்றின் எண்ணிக்கை விகிதம் 2:1 ஆகும். ஆனால், அதன் NMR நிரலை அதிநுட்ப நிரல்மானியில் பெறும் போது ஒவ்வொரு முகடும் பிரிகை அடைகின்றது. இம் முறைக்கு தற்சுழற்சி–தற்சுழற்சி பிரிகை என்று பெயர். இந்த சேர்மத்தின் அதிநுட்ப நிரல்மானியில் கிடைத்த NMR நிரல் படம். 6.7–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.

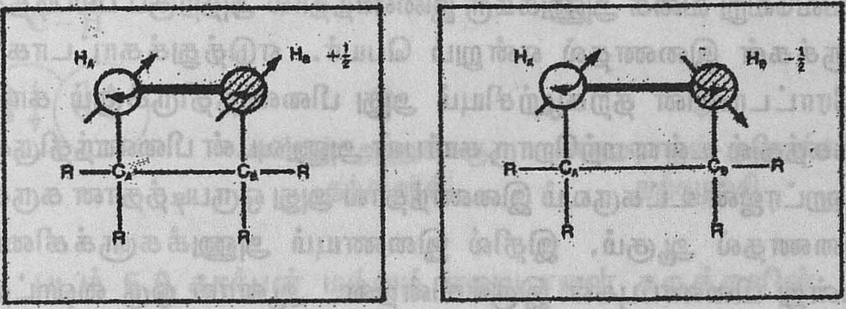


படம்:6.7 1,1,2 – டிரைகுளோரோ ஈத்தேனின் ^{1}H நிரல் (அதிநுட்ப நிரல்மானியில் குறிக்கப்பெற்றது)

ஒவ்வொரு முகடும் எவ்வாறு பிரியும் என்பதை (n+1) விதி மூலம் கண்டறியலாம். இதன்படி ஒவ்வொரு புரோட்டானும் அது இணைந்துள்ள கார்பன் அணுவிற்குப் பக்கத்தில் உள்ள கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள சமமான n – எண்ணிக்யையுடைய புரோட்டான்களை உணர்ந்து அதன் உடனிசைவு முகடு (n+1) பிரிவுகளாகப் பிளவுபடும். மேற்கூறியுள்ள எடுத்துக்காட்டில் மீத்தைன் (CH-) கார்பன் அணுவிற்கு அருகில் உள்ள மெத்திலீன் கார்பன் அணுவுடன் இரண்டு சமமான புரோட்டான்கள் உள்ளதால் இதற்குரிய முகடு (δ=5.8 PPM) மும்முகடாகப் பிரிகையடையும். அதேபோன்று மெத்தலீன் புரோட்டான்களின் உடனிசைவு முகடு (δ = 1.8PPM) அதற்குப் பக்கத்தில் மீத்தைன் கார்பன் அணுவுடன் ஒரு புரோட்டான் மட்டுமே இணைந்திருப்பதால் அது இரட்டை முகடாகப் பிரிகை அடைகிறது. இதனைப் படம் 6.7 விளக்குகிறது.

தற்சுழற்சி – தற்சுழற்சி பிரிகைக்கான மூலகாரணம்

^{1}H–NMR நிரலில் தற்சுழற்சி – தற்சுழற்சி பிரிகை ஏற்படுவதற்கான மூலகாரணம் அடுத்தடுத்துள்ள கார்பன் அணுக்களுடன் இணைந்துள்ள புரோட்டான்கள் ஒன்றை ஒன்று உணருதலே ஆகும். ஒரு மூலக்கூறில் இணைந்திருக்கும் H_A மற்றும் H_B ஹைடிரஜன் அணுக்கள் படம் 6.8–ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. கார்பன் அணு A–யுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்டிரஜன் கார்பன் அணு B–யுடன் இணைந்துள்ள ஹைடிரஜன் அணுவின் தற்சுழற்சி திசையை உணரக்கூடும். ஒரு சில மூலக்கூறுகளில் கார்பன் B அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஹைட்டிரஜன் $+\frac{1}{2}$ தற்சுழற்சியையும், வேறு சில மூலக்கூறுகளில் B–கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள புரோட்டான் $-\frac{1}{2}$ தற்சுழற்சியையும் பெற்றிருக்கும். முதல்வகை மூலக்கூறுகளை X-வகை மூலக்கூறுகள் என்றும் இரண்டாம்வகை மூலக்கூறுகளுக்கு Y-வகை மூலக்கூறுகள் என்றும் பெயர். புரோட்டான் A–ன் வேதிப்பெயர்ச்சியானது B–புரோட்டானின் தற்சுழற்சி தன்மையால் சிறிது மாறுபடும். அப்போது புரோடடான் A, புரோட்டான் Bயுடன் இணைவதாகக் கருதலாம். அப்போது புரோட்டான் B $+\frac{1}{2}$ தற்சுழற்சி நிலையில் உள்ளதா அல்லது $-\frac{1}{2}$ நிலையில் உள்ளதா என்பதைப் பொருத்து A புரோட்டானின் தற்சுழற்சி ஆற்றல் அமையும். எனவே, புரோட்டான் A சிறிய அளவில் மாறுபட்ட வேதிப்பெயர்ச்சி மதிப்பில் ரேடியோ அலையை உறி"சும். எனவே, அதற்குரிய முகடு குறை நுட்ப நிரலில் ஒன்றாக இருந்து அதி நுட்ப நிரலில் இரண்டு முகடுகளாகப் பிரியும். ஆயினும் அந்த முகட்டின் மொத்த பரப்பு மாறாது. இதே போன்று புரோட்டான் B–யின் முகடும் புரோட்டான் A–ன் தற்சுழற்சி நிலையுடன் இணைவதால் பிளவுறும். பிரிகை அடைந்த முகடுகளின் ஒப்படர்த்தி எத்தனை முகடுகளாகப் பிரிந்தன என்பதைப் பொருத்ததாகும். இந்த எண்ணிக்கையை (n+1) விதியை பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். அவற்றின் ஒப்படர்த்தியைப் பாஸ்கல் முக்கோணத்தைப் பயன்படுத்தி அறியலாம். இம்முக்கோணம் கீழ்த்தரப்பட்டுள்ளது.



X – வகை மூலக்கூறு Y – வகை மூலக்கூறு

படம் 6.8 கரைசலில் உள்ள இருவேறு மூலக்கூறுகளில் உள்ள H_A மற்றும் H_B புரோட்டான்களில் தற்சுழற்சிகளுக்கு இடையே உள்ள தொடர்பு

பாஸ்கல் முக்கோணம்

உறிஞ்சும் புரோட்டான் இணைந்துள்ள கார்பன் அணுவிற்குப் பக்கத்து கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள புரோட்டான் எண்ணிக்கை (n)	பிரிகை அடைந்த முகடுகளின் ஒப்பு அடர்த்தி (பாஸ்கல் முக்கோணம்)
0 (ஒற்றை முகடு)	1
1 (இரட்டை முகடு)	1 1
2 (மும்முகடு)	1 2 1
3 (நான்முகடு)	1 3 3 1
4 (ஐம்முகடு)	1 4 6 4 1

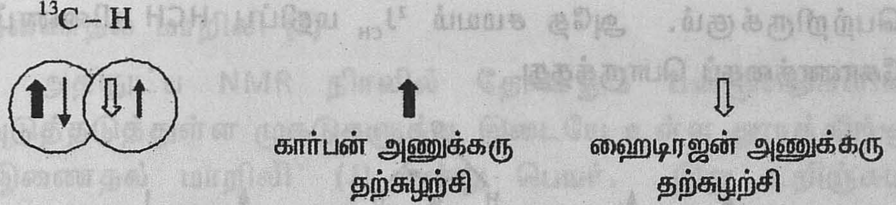
இணைதல் வகைகள்:

அணுக்கருக்களின் தற்சுழற்சி இணைதலை இரு வகைப்படுத்தலாம். ஒரே மாதிரி அணுக்கருக்களின் தற்சுழற்சி இணைந்தால் அதற்கு ஒருபடித்தான கருக்கள் இணைதல் என்றும்

வெவ்வேறு வகை அணுக்கரு இணைந்தால் அதற்குப் பலபடித்தான கருக்கள் இணைதல் என்றும் பெயர். எடுத்துக்காட்டாக ஒரு புரோட்டானின் தற்சுழற்சியும் அது பிணைந்திருக்கும் கார்பன் பக்கத்தில் உள்ள மற்றொரு கார்பன் அணுவுடன் பிணைந்திருக்கும் ஹைட்ரஜன் உட்கருவும் இணைந்தால் அது ஒருபடித்தான கருக்கள் இணைதல் ஆகும். இதில் இணையும் அணுக்களுக்கிடையே மூன்று பிணைப்புகள் இருக்கின்றன. ஆனால் ஒரு ஹைட்ரஜன் கருவுடன் அது நேரடியாக பிணைந்திருக்கும் ^{13}C அணுக்கருவுடன் இணைவதற்கு பல படித்தான கருக்கள் இணைதல் என்று பெயர்.

மற்றொரு முறையிலும் இணைதலை வகைப்படுத்தலாம். அது இணையும் அணுக்களுக்கு இடையே உள்ள பிணைப்பு எண்ணிக்கையைப் பொருத்தது ஆகும். இதன்படி ஒரு பிணைப்பு (^{1}J) இரு பிணைப்பு (^{2}J) மற்றும் மூன்று பிணைப்பு(^{3}J) இணைதல் என்று மூன்றுவகைப்படுத்தலாம்.

தற்சுழற்சி இணைதலில் ப்'கேற்கும் கருக்களுக்கிடையே ஒரே ஒரு ஒற்றைப் பிணைப்பு இருந்தால் அது (A – X) வகை இணைதல் அல்லது ஒரு பிணைப்பு இணைதல் (^{1}J) எனப்படும். இந்தவகை இணைதல் கருக் காந்த உடனிசைவு நிகழ்த்த வல்ல இரு அணுக்கள் ஒரு பிணைப்பால் இணைந்திருக்கும் போது ஏற்படும். ஒற்றைப்பிணைப்பில் உள்ள ஜோடியான எலெக்டிரான்களில் ஒன்று ஒரு அணுக்கருவின் அருகிலும் மற்றொன்று அடுத்த அணுக்கருவின் அருகிலும் இருக்கும். பௌலிங் தத்துவத்தின் படி இந்த இரு எலெக்டிரான்களும் ஒரு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலில் உள்ளதால் எதிர் தற்சுழற்சியைப் பெற்றிருக்க வேண்டும். டைராக் (Dirac) பிணைப்பு கொள்கையின்படி அந்த இரு அணுக்கருக்களின் தற்சுழற்சியும் எதிர்த்திசையில் இருந்தால்தான் அணு நிலையான அமைப்பைக் குறிக்கும் ^{13}C – H பிணைப்பில் இந்த அமைப்பு கீழே (படம் 6.9) காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 6.9 கார்பன் மற்றும் ஹைடிரஜன் கருக்களின் தற்சுழற்சி இணைதல்

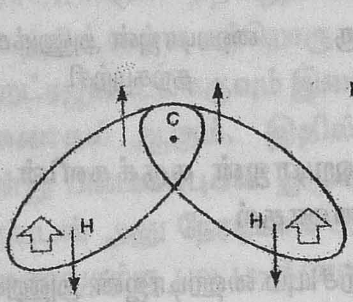
இ'கு ^{13}C அணுக்கருவின் தற்சுழற்சியும் ஹைடிரஜன் அணுவின் தற்சுழற்சியும் இணைவதால் NMR முகட்டில் பிரிகை ஏற்படுகிறது. இவ்வகை முகடு பிரிகையில் இணைதல் மாறிலி ($^{1}J_{CH}$) கார்பன் அணுவில் உள்ள வகையைப் பொருத்ததாகும். இனக்கலப்பாக்கல் ஆர்பிட்டாலின் s-தன்மை அதிதரிக்கும் போது $^{1}J_{CH}$ மதிப்பும் அதிகரிக்கும். இது கீழே தள்ளப்பட்டுள்ள மதிப்புகளிலிருந்து தெளிவாகும்.

$^{13}C - H$ ஒரு பிணைப்பு இணைதல் மாறிலி

^{13}C – ல் இணைக்கலப் பாக்கல்	$^{3}J_{CH}$ (H)
sp^3	115 – 125 (ஈத்தேன் 125H_2)
sp^2	150 – 170 (ஈத்தீன் 156H_2)
sp	240 – 270 (ஈத்தைன் 249H_2)

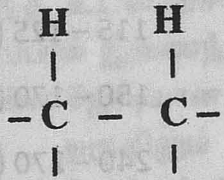
இரு பிணைப்பு இணைதல் வகையில் தற்சுழற்சி நிலையில் இணையும் இரண்டு அணுக்களும் ஒரே கார்பன் அணுவுடன் இணைந்திருக்கும். அத்தகைய அணுக்களுக்கு ஜெமினல் (Geminal) அணுக்கள் என்று பெயர். எனவேதான் இத்தகைய அணு பிணைப்பு தொடர்புள்ள கருக்கள் இணைதலுக்கு ஜெமினல் இணைதல் என்று பெயர். இது $>C\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$ தொகுதியில் உள்ள இரண்டு புரோட்டான்களுக்கிடையே நிகழும். இந்த வகை இணைதலில் எலெக்டிரான்களும், அணுக்களும் எத்தகைய தற்சுழற்சியைப் பெற்றிருக்கின்றன என்பதைப் படம் 6.10ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இந்த வகை இணைதலுக்கு இணைதல் மாறிலியை $^{2}J_{HH}$ என்று குறிப்பிடலாம். மேலும் இது பொதுவாக எதிர்மறை மதிப்பைப்

பெற்றிருக்கும். அதே சமயம் $^{2}J_{CH}$ மதிப்பு HCH பிணைப்பு கோணத்தைப் பொருத்தது.



படம் 6.10 ஜெமினல் முறையில் இணைதலில் தற்சுழற்சி இணைதலை விளக்கும் படம்

மூன்று பிணைப்பு இடைவெளி உள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கிடையே நிகழும் தற்சுழற்சி நிலை இணைதலுக்கு மூன்று பிணைப்பு இணைதல் வகை (^{3}J) என்று பெயர். இதனை அண்டை (vicinal) பிணைப்பு இணைதல் என்றும் கூறுவர். இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.



இதேபோன்று பல பிணைப்புகளுக்கு அப்பால் உள்ள புரோட்டான் தற்சுழற்சியுடனும் இணைய வாய்ப்புள்ளது. ஆனால் இணையும் அணுக்களுக்கிடையே தூரம் அதிகமானால் இணைதல் மாறிலி மிகக் குறைவு. எனவே முகடு பிளவுறுதலைத் தெளிவாகக் காண இயலாது.

இணைதல் மாறிலி (J)

அதிநுட்ப NMR நிரலில் தோன்றும் பன்முகடுகளில் அடுத்தடுத்துள்ள முகடுகளுக்கு இடையே உள்ள தூரத்திற்கு 'இணைதல் மாறிலி' (J) என்று பெயர். இது உறிஞ்சும் புரோட்டானின் ஆற்றல் நிலை அருகில் உள்ள புரோட்டான்களில் தற்சுழற்சி நிலைகளால் எவ்வாறு பாதிக்கப்படுகின்றது என்பதைக காட்டுகிறது. எனவேதான் J மதிப்பு உறிஞ்சும் புரோட்டானுக்கு இரண்டு பக்கத்திலும் உள்ள புரோட்டான்களின் தன்மையைப் பொருத்ததாகும்.

ஒரு மூலக்கூறில் உள்ள புரோட்டான்கள் ஒத்த வேதிப்பெயர்ச்சி மதிப்பைப் பெற்றிருந்தால் அவை சம வேதிச் சூழ்நிலையில் உள்ள புரோட்டான்கள் ஆகும். எடுத்துக்காட்டாக ஈத்தேன் மூலக்கூறில் உள்ள ஆறு ஹைட்ரஜன்களும் ஒரே வேதிப்பெயர்ச்சி மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். எனவே, அவற்றைச் சம வேதிச்சூழ்நிலை புரோட்டான்கள் எனலாம். பொதுவாக மூலக்கூறுகளில் சீர்மை அச்சு அல்லது சீர்மை தளம் ஆகியவற்றால் சம வேதிச் சூழ்நிலை புரோட்டான்களை அறியலாம்.

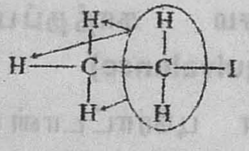
சம வேதிச் சூழ்நிலையும், சம காந்தப்புலனும் (Chemical Equivalence and Magnetic Equivalence)

சமவேதிச் சூழ்நிலையில் உள்ள புரோட்டான்களின் வேதிப்பெயர்ச்சி ஒன்றாகவே இருக்கும். பெரும்பாலான சமவேதிச் சூழ்நிலை புரோட்டான்கள் சமகாந்தப்புலனறியும் புரோட்டான்களாகவே இருக்கும். ஆனால் சில மூலக்கூறுகளில் சமவேதிச்சூழ்நிலையில் உள்ள புரோட்டான்கள் வெவ்வேறு காந்தப்புலனறியும் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும். எனவே, அவை மாறுபட்ட காந்தப் புலனறி புரோட்டான்கள் எனப்படும். சம காந்தப் புலனறி புரோட்டான்கள் கீழ்க்கண்ட அம்ச'களைப் பெற்றிருக்க வேண்டும்.

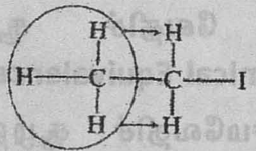
1. அவற்றின் வேதிப்பெயர்ச்சி மதிப்பு ஒன்றாக இருக்க வேண்டும். இத்தகைய உட்கருவிற்கு 'ஐசோகுரோனஸ் அணுக்கருக்கள் (Isochronous Nuclei) என்று பெயர்.

2. சம காந்தப்புலனறி புரோட்டான்கள் ஒரே இணைதல் மாறிலியைப் பெற்றிருக்கும்.

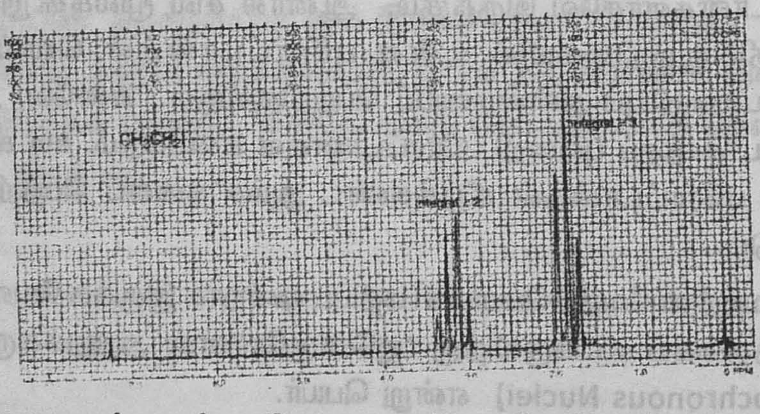
எடுத்தக்காட்டாக குளோரோ மீத்தேனில் உள்ள மூன்று புரோட்டான்களின் δ–மதிப்பு ஒன்றாகும். ஆகவே அவை சம வேதிச்சூழ்நிலை புரோட்டான்கள் ஆகும். மேலும், C – Cl அச்சு வழியே சுழற்றும்போதும், சீர்மை தளத்தின் வழியே பிரதிபலிக்கும் போதும் ஒத்த வடிவமைப்பு கிடைப்பதால் அவை சம காந்தப்புலனறியும் புரோட்டான்கள் ஆகும். அவற்றின் இணைதல் மாறிலி சமமாக இருப்பதால் பிரிகை அடையாமல் இவற்றிற்கு ஒற்றை முகடு கிடைக்கும். ஆனால் 1,1–டைஃபுளோரோ ஈத்தீன் மூலக்கூறில் இரண்டு புரோட்டான்களும் சம வேதிப்பெயர்ச்சி மதிப்பைப் பெற்றிருக்கும். ஆனால் அவை F அணுக்கருவின் $\left(I = \pm \frac{1}{2}\right)$ தற்சுழற்சி நிலைகளுடன் இணைவதால் முகடு பிளவுறும். இரண்டு புரோட்டான்களின் F–அணுக்களின் இணைதல் மாறிலி வெவ்வேறாகும். எனவே இப்புரோட்டான்கள் மாறுபட்ட காந்தப்புலனறியும் புரோட்டான்களாகும்.



Three equivalent neighbors give a quartet
$(n + 1 = 4)$ (area = 2)



Two equivalent neighbors give a triplet
$(n + 1 = 3)$ (area = 3)



படம் 6.11 ஈத்தைல் அயொடைடின் அதிநுட்ப ^{1}H NMR நிரல்

இணைதல் மாறிலியைக் கணக்கிட ஒரு எடுத்துக்காட்டு தரலாம். ஈத்தைல் அயொடைடின் அதிநுட்ப NMR நிரலில் (படம் 6.11) இரண்டு முகடுகள் உள்ளன. ஒன்றின் δ–மதிப்பு 1.8 PPM; மற்றொன்று δ = 3.2PPM–ல் உறி''சுகிறது. இதில் முதல் முகடு CH_3 புரோட்டான்களையும் இடண்டாவது CH_2 புரோட்டான்களையும் குறிக்கின்றது. ஏனெனில், அவற்றின் பரப்பு வீதம் 3:2 ஆகும். மேலும் முதல் முகடு மும்முகடாகவும் இரண்டாவது நான்முகடாகவும் பிரிக்கின்றன. இது படம் 6.11–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. மெத்திலீன் புரோட்டான்களின் முகடு அருகில் உள்ள மெத்தில் புரோட்டான்களின் தற்சுழற்சி நிலைகளுடன் இணைவதால் நான்முகடாகப் பிரிகின்றது. இந்த பிரிகை அடைந்த முகடுகளில் முதல் மற்றும் நான்காம் முகடுக்கு இடையே உள்ள காந்தப்புலன் அல்லது அதிர்வெண் வித்தியாசம் 3J ஆகும். இதிலிருந்து J மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இதே போன்று CH_3 புரோட்டான்களுக்கான முகடு CH_2 புரோட்டான்களால் மும்முகடாகப் பிரிகின்றது. இதில் முதல் முகட்டிற்கும் மூன்றாம் முகட்டுக்கும் இடையே உள்ள தொலைவு 2J ஆகும். இதிலிருந்து J மதிப்பைக் கணக்கிடலாம். இ'கு கவனிக்க வேண்டியது யாதெனில் ஒரு பிரிந்த முகட்டின் J மதிப்பு அருகில் உள்ள பிரிகைக்குக் காரணமான புரோட்டான்களின் தன்மையை மட்டுமே பொருத்தது. ஆனால் இந்த மதிப்பு செலுத்தும் காந்தப்புலன் வலிமையையோ அல்லது ரேடியோ அலையின் அதிர்வெண்ணையோ பொருத்தது அல்ல.

^{13}C NMR நிரலியல்

இயற்கையில் கார்பன் இரண்டு ஐசோடோப்புகளில் இருக்கின்றன. அவற்றில் ^{12}C ஐசோடோப்பின் I மதிப்பு பூஜ்ஜியமாகும். எனவே, இது NMR நிரலைத்தராது. இது சுமார் 99% உள்ளது. ஆனால் ^{13}C ஐசோடோப் 1.11% சதவீதமே உள்ளது. அதன் I மதிப்பு $\frac{1}{2}$ ஆகும். எனவே, அது ஹைட்ரஜன் அணுவைப்போலவே NMR நிரலைத்தரவல்லது. இக்கருவின் $g_N = 1.405$ ஆகும். இது ஹைடிரஜன் அணுக்கருவின் கூருணர்வுத் திறனில் $\frac{1}{5700}$

பெற்றிருக்கின்றது. ^{13}C NMR நிரல்களுக்கும் ^{1}H NMR நிரல்களுக்கும் உள்ள முக்கிய வேறுபாடுகளில் சிலவற்றைக் காண்போம்.

புரோட்டான் தற்சுழற்சி நிலையுடன் இணையாத ^{13}C NMR நிரல்கள், NMR நிரலைத்தரவல்ல ^{2}H, ^{31}P, ^{19}F அணுக்கள் அந்த மூலக்கூறில் இல்லாதிருந்தால் ஒற்றை முகடுகளாகச் கிடைக்கின்றன.

^{13}C NMR முகடுகள் அதிக அளவு வேதிப்பெயர்ச்சி எல்லைக்குள் இருக்கும். ஆனால், புரோட்டானின் NMR நிரல்களில் δ மதிப்பு குறுகிய (0 – 20 PPM) எல்லைக்குள் இருக்கும்.

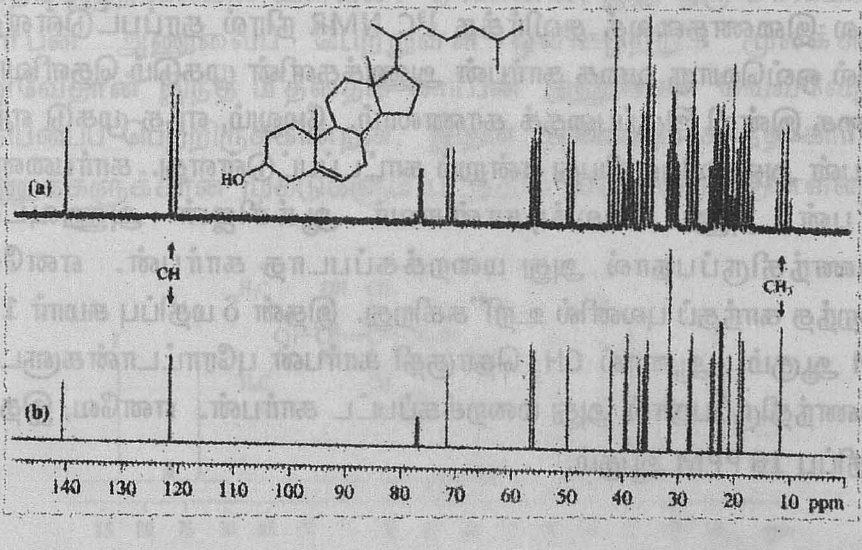
^{1}H NMR நிரலில் முகட்டின் பரப்பிலிருந்து புரோட்டானின் எண்ணிக்கையைக் கணக்கிடலாம். ஏனென்றில் இரண்டும் நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். ஆனால் ^{13}C NMR நிரலில் அவ்வாறு தொடர்புபடுத்த இயலாது.

இயற்கையில் ^{1}H ஐசோடோப் அதிக (99%) அளவிலும் ^{13}C ஐசோடோப் (~ 1%) மிகக் குறைந்த அளவிலும் இருப்பதால், ^{13}C NMR நிரலை தெளிவாகக் குறிக்க ஓரளவு அடர் கரைசலைப் பயன்படுத்த வேண்டும்.

புரோட்டான் இணைதலைத் தவிர்க்கும் உத்திகள்

^{1}H நிரலில் ^{13}C அணுக்களின் தற்சுழற்சி இணைதல் அவ்வளவாக இடர்ப்படுவதில்லை. ஏனெனில் ^{13}C அணுக்களின் எண்ணிக்கை (செறிவு) இயற்கையில் மிகக் குறைவு. ஆனால் அதே போன்று ^{13}C நிரலில் ^{1}H-ன் தற்சுழற்சி இணைதல் இருக்காது எனக் கூற இயலாது. ஏனெனில், இயற்கையில் உள்ள ஹைடிரஜனில் ^{1}H ஐசோடோப்பு அதிகமாகும். மேலும் $^{13}C – H$ இணைதலில் J_{CH} மதிப்பு அதிகம். அது மட்டு மல்லாது $^{13}C – C – H$ மற்றும் $^{13}C – C - C – H$ அமைப்புகளில் $^{2}J_{CH}$, $^{3}J_{CH}$ வகை இணைதலும் இருக்கலாம். இதன் காரணமாக ^{13}C NMR நிரல்கள் புரோட்டான் தற்சுழற்சி இணைதலால் மிக சிக்கலாக இருக்கும். இதனை மட்டுப்படுத்த புரோட்டான் இணைதலை நீக்கும் உத்தி பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதில் ^{13}C NMR நிரலைக் குறிக்கும் போது கரைசலின் ஊடே மிகக் குறைந்த கால இடைவெளியில் (10^{-6}s) ஒளி அடர்த்தி அதிகமான ரேடியோ

கதிர்வீச்சின் தனி அலை தொடர்ந்து செலுத்தப்படுகிறது. அப்போது மூலக்கூறில் உள்ள அனைத்து ^{13}C அணுக்கருக்களும் தற்சுழற்சி நிலைகளில் கிளர்வுறும். ஆனால், புரோட்டான்களின் தற்சுழற்சி நிலைகளுடன் இணையாது. எனவே, புரோட்டானுடன் இணையும் நிகழ்வு தடுக்கப்படுகின்றது. இதனால் ^{13}C NMR நிரல் எளிதாகவும் குறைந்த எண்ணிக்கை முகடுகளையும் பெற்று இருக்கும். படம் 6.12–ல் கொலஸ்டிரால் சேர்மத்தின் ^{13}C NMR நிரல்கள் தரப்பட்டுள்ளன. இதில் படம் 6.12(a) புரோட்டனுடன் இணைந்த ^{13}C NMR நிரல் ஆகும். இதில் அதிக எண்ணிக்கை முகடுகள் உள்ளன. மேலும் CH_3 கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள மூன்று புரோட்டான்களால் நான்கு முகடுகளாகப் பிரிவதையும், CH – தொகுதியின் கார்பன் ஒரு புரோட்டானால் இரட்டை முகடாகப் பிரிதலையும் காணலாம். படம் 6.12(b)–ல் புரோட்டான் இணைதல் நீக்கிய ^{13}C - NMR நிரல் தரப்பட்டுள்ளது. இதில் CH_3 தொகுதி கார்பன் மற்றும் CH தொகுதி கார்பன் அணுக்களுக்குத் தலா ஒரு ஒற்றை முகடு இருப்பதைக் காணலாம்.



படம் 6.12: கொலஸ்டிரால் சேர்மத்தின் ^{13}C NMR நிரல்கள்

(a) புரோட்டானுடன் இணைந்த நிரல்

(b) புரோட்டான் இணைதல் நீக்கிய நிரல்

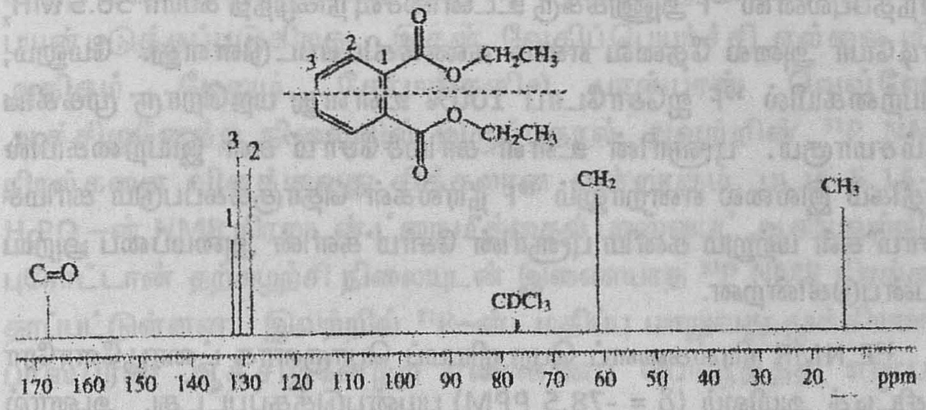
வேதிப்பெயர்ச்சி அளவையும் வரம்பும்:

புரோட்டான் NMR நிரலைப் போன்றே ^{13}C NMR நிரலிலும் TMS – நியமப் பொருளாகக் கொண்டு வேதிப்பெயர்ச்சி கணக்கிடப்படுகிறது. ஆனால் ^{13}C NMR நிரலில் δ–மதிப்பின் வரம்பு 0 – 220 PPM ஆகும். இது புரோட்டான் NMR நிரலில் இருப்பதைப் போன்று சுமார் பத்து மடங்காகும். ஆகவேதான் பொதுவாக இந்த NMR நிரலில் முகடுகள் ஒன்றின் மீது மற்றொன்று பதிவதில்லை. புரோட்டான் இணைதல் நீக்கிய நிரல்களில் இவற்றின் முகடுகள் கூர்மையாகவும் தெளிவாகவும் கிடைக்கும்.

^{13}C NMR நிரலின் பயன்படுகள்:

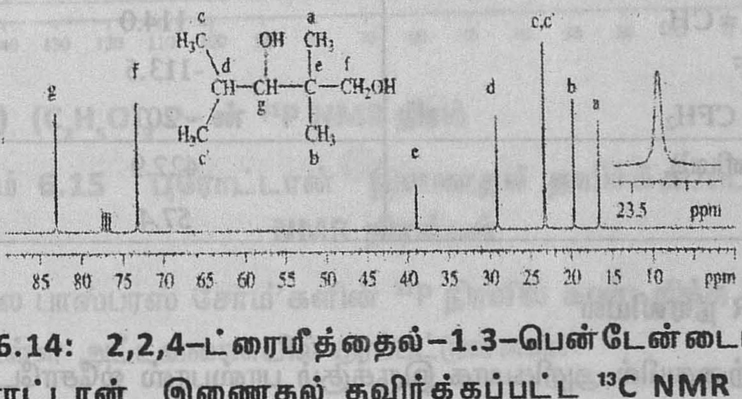
^{1}H NMR நிரல்களைப் போன்றே ^{13}C NMR நிரல்களும் கரிமச்சேர்ம'களின் அமைப்பைக் கண்டறிய பெரிதும் பயன்படுகின்றன. இவற்றை இரண்டு உதாரண'களுடன் இங்கு விளக்கப்பட்டுள்ளன.

படம் 6.13–ல் டை ஈத்தைல் தேலேட்டின் புரோட்டான் தற் சுழற்சி நிலை இணைதலைத் தவிர்த்த ^{13}C NMR நிரல் தரப்பட்டுள்ளது. இதில் ஒவ்வொரு வகை கார்பன் அணுக்களின் முகடும் தெளிவாக பிரிகை இன்றி இருப்பதைக் காணலாம். மேலும், எந்த முகடு எந்த கார்பன் அணுவிற்குரியது என்றும் காட்டப்பட்டுள்ளது. கார்பனைல் கார்பன் அணு எலெக்டிரான்கவர் ஆக்சிஜன் அணுவுடன் இணைந்திருப்பதால் அது மறைக்கப்படாத கார்பன். எனவே, குறைந்த காந்தப் புலனில் உறி''சுகிறது. இதன் δ மதிப்பு சுமார் 168 PPM ஆகும். ஆனால் CH_3 தொகுதி கார்பன் புரோட்டான்களுடன் இணைந்திருப்பதால் அது மறைக்கப்பட்ட கார்பன். எனவே, இதன் δ மதிப்பு 16 PPM ஆகும்.



படம் 6.13: டைஈத்தைல் தேலேட்டின் புரோட்டான் இணைதலைத் தவிர்த்த ^{13}C NMR நிரல்

படம் 6.14ல் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய 2, 2–4–ட்ரை மீத்தைல் -1, 3- பென்டேன்டையாலின் புரோட்டான் இணைதல் நீக்கப்பட்ட ^{13}C NMR நிரல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இந்த மூலக்கூறில் உள்ள நான்கு CH_3 தொகுதிகளின் கார்பன் அணுக்களும் வெவ்வேறு வேதிச்சூழ்நிலையில் உள்ளன. ஏனெனில், இது ஒரு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவைப் பெற்றுள்ள ஒளிசுழற்றும் மூலக்கூறு. எனவேதான் இந்த மீத்தைல் கார்பன் அணுக்கள் வெவ்வேறு δ மதிப்பைப் பெற்றிருக்கின்றன. இதன் அமைப்பும் காந்த கார்பன் அணுக்களுக்கான முகடுகளும் படத்தில் விளக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 6.14: 2,2,4–ட்ரைமீத்தைல்–1.3–பென்டேன்டையாலின் புரோட்டான் இணைதல் தவிர்க்கப்பட்ட ^{13}C NMR நிரல்

^{19}F NMR நிரலியல்

ஹைடிரஜன் அணுக்கரு போன்றே ^{19}F கருவிற்கும் I மதிப்பு $\frac{1}{2}$ ஆகும். அதன் g_N மதிப்பு 5.257. இவற்றைப் பயன்படுத்தி 1.4094T

காந்தப்புலனில் ^{19}F அணுக்கரு உடனிசைவு நிகழ்ந்த சுமார் 56.5 MH_z ரேடியோ அலை தேவை எனக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. மேலும், இயற்கையில் ^{19}F ஐசோடோப் 100% உள்ளது மற்றொரு முக்கிய அம்சமாகும். புளூரின் உள்ள கரிமச்சேர்ம'கள் இயற்கையில் அதிகம் இல்லை என்றாலும் ^{19}F நிரல்கள் தொகுக்கப்படும் கரிமச் சேர்ம'கள் மற்றும் கனிம புளூரின் சேர்ம'களின் அமைப்பை அறிய பயன்படுகின்றன.

^{19}F NMR நிரல்களைப் பெற நியமப் பொருளாக ட்ரைபூளோரோ அசிட்டிக் அமிலம் (δ = -78.5 PPM) பயன்படுத்தப்பட்டது. ஆனால் தற்போது மிக மந்த நீர்மமான ட்ரைகுளோரோ புளூரோமீத்தேன் $(CFC\ell_3)$ பயன்படுத்தப்படுகின்றது. ஏனெனில், இதன் ^{19}F NMR நிரலில் ஒரே ஒரு முகடு மட்டுமே கிடைக்கின்றது. புளூரின் உள்ள சில சேர்ம'களின் δ– மதிப்புக் கிழ்க்கண்ட அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

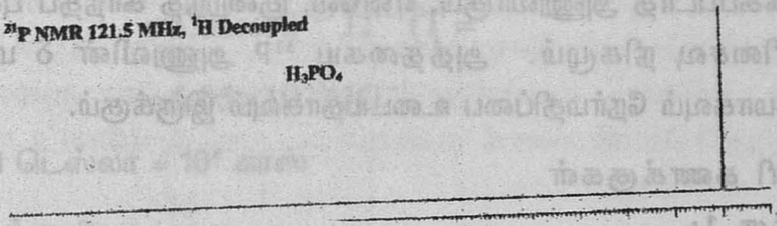
அட்டவணை 6

சேர்மம்	வேதிப்பெயர்ச்சி (PPM)
$CFC\ell_3$(நியம சேர்மம்)	0.0
$CF_3C\ell$	- 28.6
CFH_3	- 271.9
$(CF_3)_2CO$	- 84.6
$F\,CH = CH_2$	- 114.0
C_6H_5F	-113.5
$C_6\,H_5\,CFH_2$	- 207
F_2 (தனிமம்),	422.9
SF_6	57.4

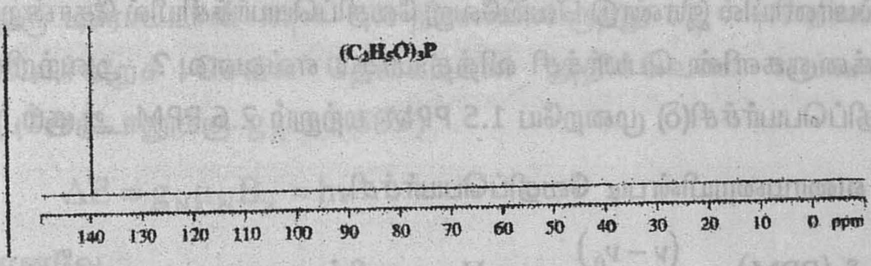
^{31}P NMR நிரலியல்

இயற்கையில் அதிகமாக இருக்கும் பாஸ்பரஸ் ஐசோடோப் ^{31}P ஆகும். இதன் தற்சுழற்சி குவாண்டாம் எண் $\frac{1}{2}$ ஆகும். ஆதலால், இந்த அணுக்கருவும் ஹைடிரஜன் போன்றே NMR நிரலைத்தரும். இந்த அணுக்கருவிற்கு g_N = 10.84 ஆகும். இந்த அணுக்கருவின்

காந்த உடனிசைவு நிரலைப் பெற H_3PO_4 வெளி நியமப் பொருளாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதன் வேதிப்பெயர்ச்சி எல்லை மிக அதிகம். மேலும், சேர்மங்களில் பாஸ்பரஸ் வெவ்வேறு ஆக்சிஜனேற்ற நிலையில் இருப்பதால் அவற்றின் ^{31}P NMR நிரல்களை விளக்குவது சிக்கலான ஒன்றாகும். படம் 6.15-ல் H_3PO_4–ன் NMR நிரலுடன் ட்ரை மீத்தைல் பாஸ்பைட் ஆகியவற்றின் புரோட்டான் தற்சுழற்சி நிலையுடன் இணையாத ^{31}P NMR நிரல்கள் தரப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் ^{31}P–ன் மதிப்பு மாறுவது முக்கியமாக பாஸ்பரஸ் ஆக்சிஜனேற்ற எண்ணைப் பொருத்தது என்பது தெளிவாகும்.



(a) H_3PO_4 – ன் ^{31}P NMR நிரல்



(a) $(C_2H_5O)_3$ P– ன் ^{31}P NMR நிரல்

படம் 6.15 புரோட்டான் இணைதல் தவிர்க்கப்பட்ட ^{31}P NMR நிரல்கள்

சில பாஸ்பரஸ் சேர்ம'களின் ^{31}P நிரலில் கண்டறிந்த δ மதிப்பு கீழ் உள்ள அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

P(III) சேர்மம்	δ (PPM)	P(V) சேர்மம்	δ (PPM)
$(CH_3)_3P$	-62	$(CH_3)_3PO$	36.2
$(CH_3)_2PF$	186	PO_4^{3-}	6
CH_3PH_2	-163.5	PF_5	-80.3
$(CH_3)PCl_2$	192	PCl_5	-80
CH_3PF_2	245	$[PC\ell_6]$	-295

மேற்காட்டியுள்ள δ மதிப்புகளிலிருந்து பாஸ்பரஸ் அணு எலக்டிரான் கவர் அணுக்களுடன் இணைந்திருக்கும் போது மறைக்கப்படாத அணுவாகும். எனவே, குறைந்த காந்தப் புலனில் உடனிசைவு நிகழும். அத்தகைய ^{31}P அணுவின் δ மதிப்பு அதிகமாகவும் நேர்மதிப்பை உடையதாகவும் இருக்கும்.

மாதிரி கணக்குகள்

கணக்கு 1:

100 MH_z ரேடியோ அலை பயன்படுத்தப்படும் ஒரு ^1H NMR நிரல்மானியில் இரண்டு வெவ்வேறு வேதிப்பெயர்ச்சியில் தோன்றும் சமிக்ஞைகளின் பெயர்ச்சி வித்தியாசம் எவ்வளவு? அவற்றின் வேதிப்பெயர்ச்சி(δ) முறையே 1.5 PPM மற்றும் 2.6 PPM ஆகும்.

வரையறையின்படி வேதிப்பெயர்ச்சி

$$\delta,(PPM) = \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0, MH_z},\quad H_e \text{ அலகில்}$$

ν = ஒரு குறிப்பிட்ட புரோட்டானின் தற்சுழற்சி அதிர்வெண்

ν_0 = செலுத்தும் ரேடியோ அலையின் அதிர்வெண் $(\nu - \nu_0)$ மதிப்பு H_z அலகில் நியம சமிக்ஞைக்கும் உள்ள வேறுபாடு.

δ = 1.5 PPM சமிக்ஞைக்கு $(\nu - \nu_0)$ = 150

δ = 2.6 PPM சமிக்ஞைக்கு $(\nu - \nu_0)$ = 260 H_z

எனவே பெயர்ச்சி வித்தியாசம் = 260 - 150 = 110 H_z

கணக்கு 2:

ஒரு புரோட்டானின் காந்த உந்தத்தைக் கணக்கிடு

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi\ m_p}$$

e = புரோட்டானின் மின்சுமை = 1.602×10^{-19}C

h = பிளாங்க் மாறிலி = 6.626×10^{-34} Js

m_P = புரோட்டானின் நிறை = 1.673×10^{-27} kg

எனவே

$$\mu_N = \frac{1.602\times10^{-19}\times6.622\times10^{-34}}{4\times3.142\times1.673\times10^{-27}}$$

$$= 5.05\times10^{-27}\ JT^{-1}(T =$$

$$= 5.05\times10^{-31}\ JG^{-1}$$

1 டெஸ்லா = 10^4 காஸ்

கணக்கு 3:

14,000 காஸ் வெளிகாந்தப்புலன் வலிமையில் வைக்கப்பட்டுள்ள ஒரு புரோட்டான் M_I = + ½ நிலையிலிருந்து M_I = –½ நிலைக்கு கிளர்வுறச் செய்ய தேவையான அதிர்வெண் எவ்வளவு? (புரோட்டானுக்கு g_N = 5.585)

$$\Delta E = g_N \mu_N B_z = h\nu$$

எனவே

$$\nu = \frac{g_N \mu_N B_z}{h}$$

$$= \frac{5.585\times5.05\times10^{-31}\times14000}{6.626\times10^{-34}} s^{-1}$$

$= 59.66 \times 10^6$ Hz

= 59.66 MHz

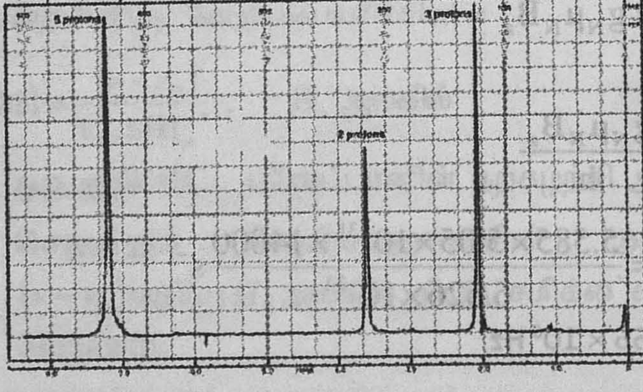
பயிற்சி கணக்குகள்

(1) ^{19}F அணுக்கரு $(g_N = 5.257)$ ஊடே 20 MHz அலைஎண் கொண்டே ரேடியோ அலை செலுத்தப்படும்போது கருக்காந்த உடனிசைவு நிகழ தேவையான காந்தப்புலனின் வலிமையைக் கணக்கிடு.

(2) காந்தப்புலன் வலிமை 1.41T உள்ள ஒரு NMR நிரல்மானியில் குறித்த நிரலில் பென்சீன் புரோட்டான்களுக்கு TMS புரோட்டான்களுக்கும் இடையே உள்ள அதிர்வெண் இடைவெளி 436.2Hz. பென்சீன் புரோட்டான்களின் வேதிப்பெயர்ச்சி (PPM அலகில்) எவ்வளவு?

(3) ஹைடிரஜன் அணுக்கரு ஊடே 1.5T வலிமையுடைய காந்தப்புலன் செலுத்தப்படுகிறது. அதில் கருக்காந்த உடனிசைவு நிகழ்த்த தேவையான ரேடியோ அலையின் அதிர்வெண்ணைக் கணக்கிடு. அந்த புரோட்டானின் கணிக்கவும்.

(4) ஒரு கரிமச்சேர்மத்தின் மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_9H_{10}O$ அது போர்ஷே வினைக்காரணியுடன் சேர்ந்து ஆரஞ்சு வீழ்ப்படிவைத் தருகிறது. அச்சேர்மத்தின் $CDc\ell_3$ கரைசலில் எடுத்த படம் 6.16–ல் தரப்பட்டுள்ளது. அதன் அமைப்பைக் கண்டறிந்து நிரலை விளக்குக.



δ, PPM

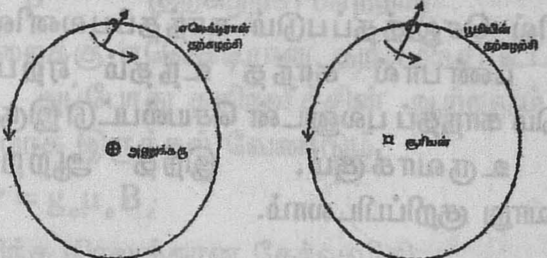
படம் 6.16

பாடம் – 7

எலெக்டிரான் தற்சுழற்சி உடனிசைவு (ESR) நிரலியல்

ESR நிரலியல் தத்துவமும் அடிப்படை கொள்கையும்:

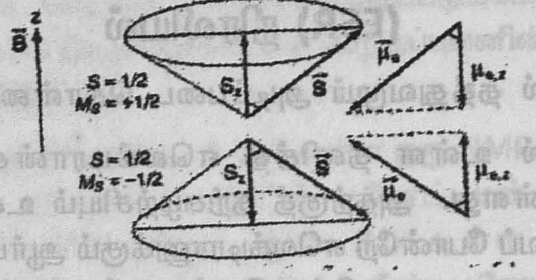
அணுவில் உள்ள தனித்த எலெக்டிரான்களுக்கு எதிர் மின்சுமை உள்ளது. அதற்குத் தற்சுழற்சியும் உண்டு. எனவே, அணுக்கருவைப் போன்றே எலெக்டிரானுக்கும் ஆர்பிட்டால் கோண உந்தம் உள்ளது. அணுவில் எலெக்டிரான் வலம்வருவதை பூமி போன்ற கோள் அண்டத்தில் சூரியனை வலம் வருவதற்கு ஒப்பிடலாம். இது படம் 7.1–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 7.1 அணுவில் எலெக்டிரான் வலம்வருதையும் அண்டத்தில் சூரியனைச் சுற்றி வலம் வருவதையும் விளக்கும் படம்

எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சி குவண்டம் $S=\frac{1}{2}$ ஆகும். ஒரு வலிமை மிக்க வெளி காந்தப்புலனில் (B_z)மற்றொரு காந்த குவாண்டம் எண் $\left(M_s=\pm\frac{1}{2}\right)$ செயல் படுகிறது. இந்த குவாண்டம் எண்களுடன் தொடர்புடைய காரணிகள் α, β என்றும் குறிப்பிடலாம். அப்போது, எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சியை ஒரு திசைப்பண்பாக $\left(\vec{S}\right)$க் கருதலாம். Z அச்சில் செலுத்திய காந்தப்புலனை மையமாகக் கொண்டு முந்து நிகழ்வு ஏற்படுகிறது. அப்பொழுது $\vec{S}$ திசைப்பண்பு ஒரு கூம்பு வடிவ அமைப்பிற்குள் செயல்படும். இதன்காரணமாக, தற்சுழற்சி உள்ள எலெக்டிரானுக்கு ஒரு காந்த உந்தம் (μ) ஏற்படும். இதன் மதிப்பை எலெக்ரானின் நிறை மற்றும் மற்றும் பிளாங்க் மாறிலி ஆகியவற்றிலிருந்து கணக்கிடலாம். $\left(\mu_e=9.274\times10^{-24}\,JT^{-1}\right)$. எலெக்டிரானின் மின்சுமை எதிர் மின்சுமை. ஆகையால் இந்த காந்த உந்தம்

$\vec{S}$ திசைப் பண்பிற்கு எதிர்த் திசையில் இருக்கும். இதனைப் படம் 7.2 காட்டுகிறது.



படம் 7.2: வலிமையுடைய காந்தப்புலன் Z- திசையில் செலுத்தப்படும போது $\vec{S}$ திசைப்பண்பு செயல்படும் காந்த உந்த திசைகள்

வெளியில் செலுத்தப்படும் காந்தப்புலனில் எலெக்டிரான் தற்சுழற்சிப் பண்பால் காந்த உந்தம் ஏற்படுவதால் அது செலுத்தப்படும் காந்தப் புலனுடன் செயல்பட்டு இரு வேறு தற்சுழற்சி நிலைகளை உருவாக்கும். இந்த ஆற்றல் மதிப்பைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.

$$E = +g_e\mu_e B_z m_s \qquad \ldots (7.1)$$

எலெக்டிரானுக்கு இரு $\left(m_s = \pm\frac{1}{2}\right)$ தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்கள் இருப்பதால், $\left(m_s = -\frac{1}{2}\right)$ மதிப்பிற்குரிய ஆற்றல்.

$$E_{+} = -\frac{1}{2}g_e\mu_e B_z \qquad \ldots (7.2)$$

என்றும் $m_s = +\frac{1}{2}$ மதிப்பிற்குரிய ஆற்றல்

$$E_{+} = +\frac{1}{2}g_e\mu_e B_z \qquad \ldots (7.3)$$

இ'கு $m_s = +\frac{1}{2}$ உள்ள தற்சுழற்சிக்கு 'α' வகை அல்லது மேல் தற்சுழற்சி எனக் கூறலாம். இதே போன்று $m_s = -\frac{1}{2}$ உள்ள தற்சுழற்சிக்கு 'β' வகை அல்லது கீழ் தற்சுழற்சி என்றும் கூறலாம். இந்த இரண்டு ஆற்றல் நிலைகளுக்கு இடையே உள்ள ஆற்றல் வித்தியாசத்திற்கு எலெக்டிரான் ஜீமன் பிரிகை என்று பெயர். இதன் மதிப்பு

$$\Delta E = E_{+} - E_{-}$$
$$= \frac{1}{2}g_e\mu_e B_z - \left(-\frac{1}{2}g_e\mu_e B_z\right)$$

$$\Delta E = g_e \mu_e B_z \quad \ldots (7.4)$$

ஆகும். இச்சமன்பாட்டின்படி ஆற்றல் வித்தியாசம், செலுத்தும் வெளி காந்தப் புலனின் வலிமையைப் பொருத்ததாகும். அதாவது காந்தப்புலனின் வலிமை அதிகரிக்கும் போது E_+ மதிப்பு கூடிக்கொண்டும், E_- மதிப்பு குறைந்து கொண்டே போகும். இதனைப் படம் 7.3 தெளிவுபடுத்துகிறது. மேலும் ஒரு குறிப்பிட்ட காந்தப்புலனில் கதிர்வீச்சைச் செலுத்தும் போது எலெக்டிரான் தற்சுழற்சி ஆற்றல்களுகிடையே உடனிசைவு நிகழ்ந்து ஆற்றல் உறி"சுவதையும் இது காட்டுகிறது. இந்த உடனிசைவு நிகழ்த்த நுண்ணலை தேவைப்படுகிறது. அப்போது கீழ்க்கண்ட மாற்றங்கள் ஏற்படும்.

E_- E_+ (ஆற்றல் மாற்றம்)

α β (தற்சுழற்சி மாற்றம்)

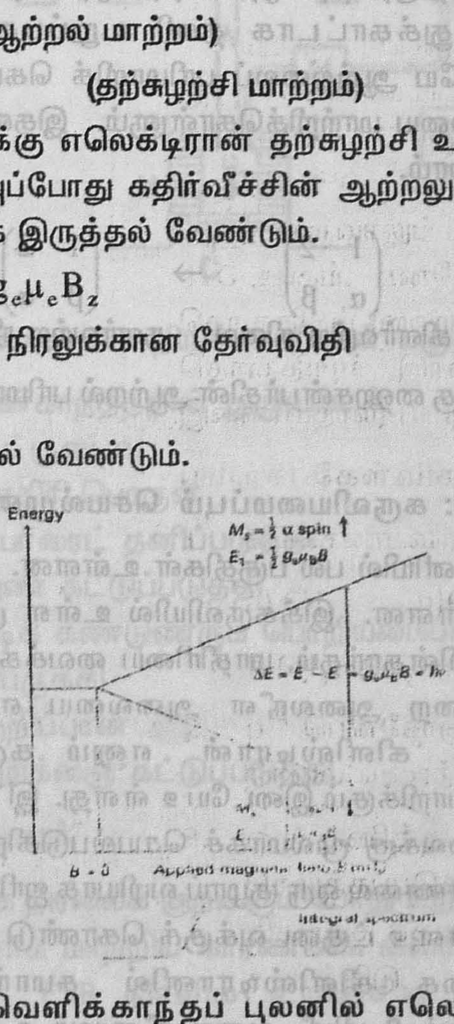
இந்த முறைக்கு எலெக்டிரான் தற்சுழற்சி உடனிசைவு (ESR) என்று பெயர். அப்போது கதிர்வீச்சின் ஆற்றலும் ஜீமன் பிரிகை ஆற்றலும் சமமாக இருத்தல் வேண்டும்.

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_e B_z \quad \ldots (7.5)$$

மேலும் இந்த நிரலுக்கான தேர்வுவிதி

$$\Delta m_s = \pm 1$$

ஆக இருத்தல் வேண்டும்.



படம் 7.3 வெளிக்காந்தப் புலனில் எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சி ஆற்றல் நிலைகள்

முகட்டின் அகலமும் வரிவடிவமும்

தற்சுழற்சி ஆற்றல் நிலையில் கிளர்வுற்ற ஒற்றை எலெக்டிரான் கொண்ட தனி உறுப்பு இரண்டு வெவ்வேறு முறைகளில் தளர்வுற்று தாழ்மட்டத்திற்கு வரக்கூடும். முதல் வகையில் கிளர்வுற்ற தனி உறுப்பு சுற்றுப்புறத்தில் உள்ள சிறு தனி உறுப்பு தொகுதிகளுடன் ஆற்றலைப் பரிமாறி தளர்வுறும். இம்முறைக்கு தற்சுழற்சி/கட்டமைப்பு தளர்வுறுதல் (Spin–lattice relaxation) என்று பெயர். இரண்டாவது முறையில் கிளர்வுற்ற தனி உறுப்பு அருகில் உள்ள மற்றுமொரு தனி உறுப்புடன் ஆற்றலை பரிமாறிக்கொண்டு தளர்வுறும். இதற்குத் தற்சுழற்சி–தற்சுழற்சி தளர்வுறுதல் என்று பெயர். எடுத்துக்காட்டாக தனி உறுப்புகள் 1 மற்றும் 2 அவற்றுக்கிடையே ஆற்றலைப் பரிமாறிக் கொண்டு அவற்றின் தற்சுழற்சி நிலையை மாற்றிக்கொள்ளும். இதனைக் கீழ்க்கண்ட வாறு குறிப்பிடலாம்.

$$\begin{matrix} \text{தனி உறுப்பு} \\ \text{தற் சுழற்சி} \end{matrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

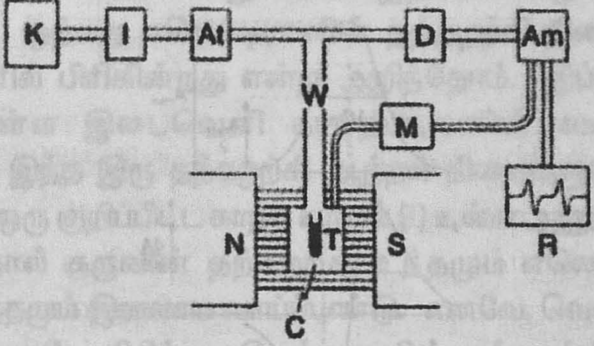
கிளர்வுற்ற நிலை தளர்வுற்ற நிலை

இம் முறைக்கு ஹைசன்பர்கின் ஆற்றல் பரிமாற்ற முறை என்றும் பெயர்.

ESR நிரல்மானி: கருவியமைப்பும் செயல்முறையும்

ESR நிரல்மானியில் பல பகுதிகள் உள்ளன. அவை படம் 7.4–ல் காட்டப்பட்டுள்ளன. இக்கருவியில் உள்ள முக்கிய பகுதிகள் சக்தி வாய்ந்த மின்காந்தம், மாதிரியை வைக்க ஒரு உட்குடைவு. அது ஒரு ஒற்றை அலைநீள அலையை எடுத்துச்செல்லும் குழாய்வழியாக 'கிளிஸ்டிரான்' எனும் கருவிக்கும், படிக கண்டுணரும் பொறிக்கும் இடையே உள்ளது. இங்கு 'கிளிஸ்டிரான்' மின் காந்த அலைக்கு மூலமாகச் செயல்படுகிறது. அதிலிருந்து வெளிவரும் நுண்ணலை ஒரு குழாய் வழியாக ஐரிஸ் (Iris) எனப்படும் மாதிரிதாங்கியுள்ள உட்குடைவுக்குக் கொண்டு செல்லப்படுகிறது. X–பட்டை வகை கிளிஸ்டிரானில் சுமார் 36000 MHz அதிர்வெண்ணும் 8 மிமீ அலை நீளமும் உள்ள நுண்ணலை உருவாக்கப்படுகிறது. இந்த அலை நுண்கட்டுப்படுத்தி வழியாக

செலுத்துவதன் மூலம் அதன் ஆற்றல் கட்டுப்படுத்தப்பட்டு மாதிரிவழியாகச் செலுத்தப்படுகிறது. மீண்டும் எதிரொளித்த நுண்ணலை கிளிஸ்டிரானுக்குச் செல்லாதவாறு பெர்ரைட் தனிப்படுத்தித் தடுக்கிறது. மாதிரியிலிருந்து வெளிவரும் நுண்ணலை ஒரு சிலிகான் படிக கண்டுணரும் அமைப்பு வழியாக செலுத்தப்பட்டு நுண்ணலை அடர்வு கண்டறியப்படுகிறது. அங்கு பெருக்கியால் ஒலிஅலை பெருக்கப்பட்டு குறிப்பானுக்குச் சென்று சமிக்ஞை” குறிக்கப்படுகிறது.



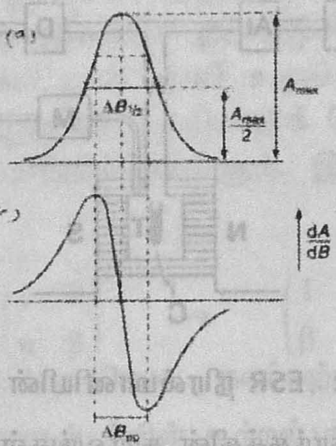
படம் 7.4: ESR நிரல்மானியின் பகுதிகள்

N,S – மின்காந்தத்தின் துருவங்கள்
C – உட்குடைவு
T – மாதிரி பொருள்
I – பெர்ரைட் தனிப்படுத்தி
At – நுண் கட்டுப்படுத்தி
D – படிக கண்டுணரும் பொறியமைப்பு
A_m – பெருக்கி
R – குறிப்பான்
M – சமிக்ஞை கட்டுப்படுத்தி

ESR நிரலின் வடிவம்

சாதாரணமாக நிரலைக் குறிக்கும் போது உறிஞ்சிய ஆற்றலின் அடர்வுக்கு எதிராக மாற்றிய காரணியை வரைபடமாக வரைந்து குறிக்கப்படும். ESR நிரலில் உறிஞ்சிய நுண்ணலையின் அடர்வினைக்(A) காந்தப் புலனுக்கு எதிராக வரைபடம் வரைந்தால் உச்சி மிகவும் அகலமான முகடுகிடைக்கும் (படம் 7.5(a)).

இதிலிருந்து எந்த காந்தப் புலனில் உறிஞ்சல் ஏற்பட்டது என்று சரியாகக் கண்டறிய இயலாது. எனவே ESR நிரலில் வகையீட்டு வரைபடம் குறித்தப்படுகிறது. இதில் உறிஞ்சலின் முதல் வகையீடான $\left(\frac{dA}{dB}\right)$, மதிப்பானது செலுத்திய வெளிக் காந்தப்புலனுக்கு (B) எதிராக வரைபடம் வரைந்து குறிக்கப்படுகிறது (படம் 7.5(b)). இந்த முறையில் உறிஞ்சல் எந்த காந்தப்புலனில் உச்சமாக உள்ளது என்று எளிதில் துல்லியமாகக் கண்டறியலாம்.



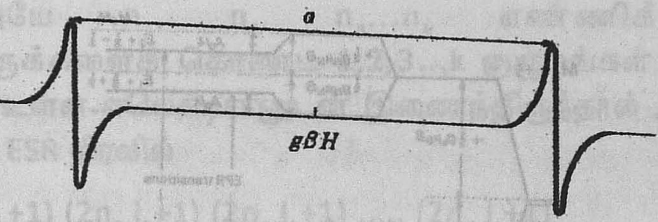
படம்: 7.5 ESR நிரல் வடிவம்

(a) உறிஞ்சும் A–க்கு எதிராக காந்தப்புலன் வலிமை வரைபடம்

(b) முதல்வகையீடு $\frac{dA}{dB}$ –க்கு எதிராக காந்தப்புலன்வலிமை வரைபடம்

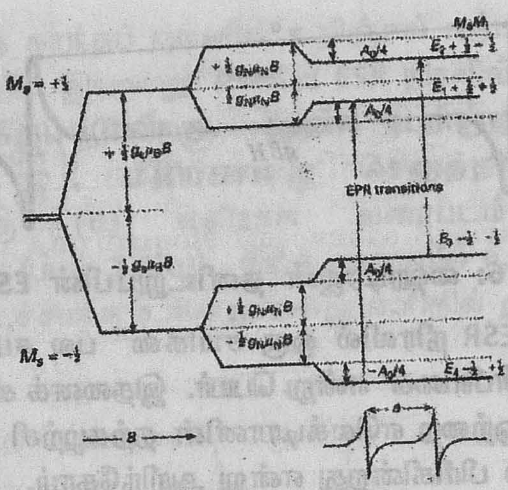
நுண்பிரிகை (Hyperfine Splitting)

ஹைடிரஜன் அணு ஒரு தனி உறுப்பாகும். ஏனெனில், அது ஒரு இணையாத எலெக்டிரானைக் கொண்டுள்ளது. எனவே, அது ESR நிரலைத் தரவல்லது. அது ஒரே ஒரு ஒற்றை எலெக்டிரானைக் கொண்டுள்ளதால் காந்தப்புலனில் அதன் தற்சுழற்சி நிலைகள் பிரிந்து ஒரே ஒரு சமிக்ஞை மட்டுமே அதன் ESR நிரலில் கிடைக்க வேண்டும். ஆனால் அதன் ESR நிரலில் 506G இடைவெளியில் சம அடர்வு கொண்ட இரு சமிக்ஞைகள் உள்ளன (படம் 7.6).



படம்: 7.6: ஹைடிரஜன் தனிஉறுப்பின் ESR நிரல்

இவ்வாறு ESR நிரலில் ஒரு சமிக்ஞை" பல சமிக்ஞை"களாகப் பிரிவதற்கு 'நுண்பிரிகை' என்று பெயர். இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம். ஒற்றை எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சி நிலை வெளிக் காந்தப் புலனில் பிரிகின்றது என்று அறிந்தோம். இப்பிரிகைக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி காந்தப்புலனின் வலிமையைப் பொருத்தது. இந்த இரு தற்சுழற்சி ஆற்றல் நிலைகளும் கொண்ட எலெக்டிரான் ஒரு குறிப்பிட்ட காந்த உந்தம் (I) உள்ள அணுக்கருவுடன் சேர்ந்திருந்தால் கருவின் தற்சுழற்சி உந்தமும் எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சி உந்தமும் இணைய வாய்ப்புண்டு. எனவே, வெளிக் காந்தப் புலனில் ஏற்கனவே பிரிந்த எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சி நிலைகள் அணுக்கரு தற்சுழற்சி உந்த'களுடன் இணைவதால் மேலும் பிரிகை அடைந்து பல ஆற்றல் நிலைகளை உருவாக்கும். எனவே, பல கிளர்வுறு நிகழ்வுகள் ஏற்படலாம். இதன் காரணமாக பல சமிக்ஞைகள் கிடைக்கும். பொதுவாக சம 'I' மதிப்புடைய கருக்காந்த உந்தத்தைப் பெற்றுள்ள 'n' எண்ணிக்கையுள்ள அணுக் கருக்களுடன் ஒற்றை எலெக்டிரான் இணைந்தால் எலெக்டிரானின் ஒவ்வொரு ஆற்றல் நிலையும் (n2I+1) எண்ணிக்கையில் பிரியும். ஹைடிரஜன் அணுவில் தனித்த எலெக்டிரான் இருக்கும்போது $I=\frac{1}{2}, n=1$. எனவே ஒவ்வொரு ஆற்றல் நிலையும் இரண்டாகப் பிரியும். இதனைப் படம் 7.7 விளக்குகிறது.



படம் 7.7 ஹைடிரஜன் அணுவில் எலெக்டிரானின் காந்த உந்தம் (M_s)கருக்காந்த உந்தத்துடன் (M_I)இணைவதால் தற்சுழற்சி நிலைகள் பிரிதல்

இதில் ஹைடிரஜன் அணுவில் உள்ள ஒற்றை எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சி ஆற்றல் நிலைகள் அணுக்கருவின் காந்த உந்தத்துடன் இணைவதால் நான்காகப் பிரிவதைக் காணலாம். இவ்வாறு நுண் பிரிகை அடைந்த ஆற்றல் நிலைகளுக்கிடையே ஏற்படும் ஆற்றல் மாற்ற"கள் இரண்டு தேர்வு விதிகளுக்கு உட்பட்டு நிகழும். அவையாவன,

(i) $\Delta m_s = \pm 1$

(ii) $\Delta m_I = 0$

இவ்விதிகளின்படி ஹைடிரஜன் தனி உறுப்பில் உள்ள எலெக்டிரானின் தற்சுழற்சி நிலைகள் நான்கு இருந்தபோதும் இரண்டு ஆற்றல் மாற்றங்களே நிகழும். எனவேதான் ஹைடிரஜன் அணுவின் ESR நிரலில் இரண்டு சமிக்ஞைகளே தோன்றுகின்றன. பிளவுற்ற சமிக்ஞைகளில் அடுத்தடுத்து உள்ள சமிக்ஞைகளுக்கு இடையே உள்ள இடைவெளி இணையும் அணுக்கருவின் காந்த உந்தத்தைப் பொருத்தது ஆகும். இதற்கு 'நுண்பிரிகை மாறிலி, (A_X) என்று பெயர். இது எலெக்டிரான் இணையும் அணுக்கருவின் (X) தன்மையைப் பொருத்தது. ஹைடிரஜன் ESR நிலையில் A_H மதிப்பு 506G ஆகும்.

முறையே n_1, n_2, $n_3 \ldots n_k$ எண்ணிக்கையுள்ள அணுக்கருக்களைக் கொண்ட 1,2,3...k குழுமங்கள் ஒரு தனி உறுப்பில் உள்ள எலெக்டிரானுடன் இணைந்திருந்தால் அந்த தனி உறுப்பின் ESR நிரலில்

$$(2n_1 I_1+1)\ (2n_2 I_2+1)\ (2n_3 I_3+1)\ \ldots\ (2n_K I_k+1)$$

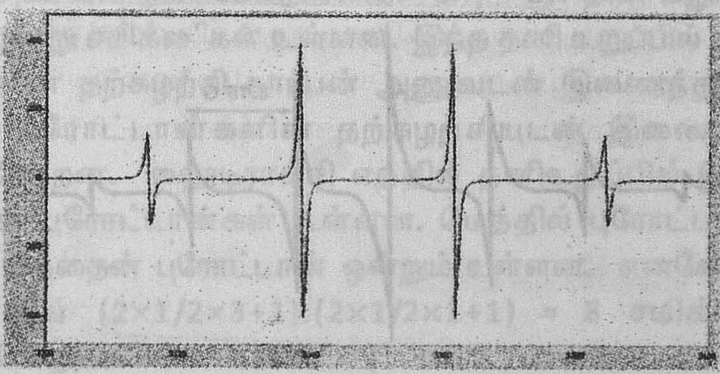
எண்ணிக்கையுடைய சமிக்ஞைகள் கிடைக்கும். இதில் $I_1, I_2 \ldots I_k$ ஆகியவை ஒவ்வொரு குழுமத்தில் உள்ள அணுக்கருவின் காந்த உந்தம் ஆகும்.

ESR நிரல்களின் பயன்பாடுகள்

ஒற்றை எலெக்டிரான்களைப் பெற்றுள்ள தனிஉறுப்புக்கள் மற்றும் அயனிகள் மட்டுமே ESR நிரல்களைத்தரும். எனவே அவற்றைக் கண்டறியவும் அவற்றின் அமைப்பை அறியவும் இந்நிரல்கள் பயன்படுகின்றன. அவற்றில் சிலவற்றைக் காண்போம்.

மெத்தில் தனி உறுப்பின் ESR நிரல்

மெத்தில் தனி உறுப்பு கரிம தனி உறுப்புக்களில் மிக எளிதான ஒன்றாகும். இதில் ஒரு தனிந்த எலெக்டிரான் கார்பன் அணுவில் உள்ளது. அந்த அணு மூன்று ஒத்த ஹைடிரஜன் அணுக்களுடன் σ பிணைப்பால் இணைந்துள்ளது. இதன் ESR நிரலில் நான்கு சமிக்ஞைகள் உள்ளன.



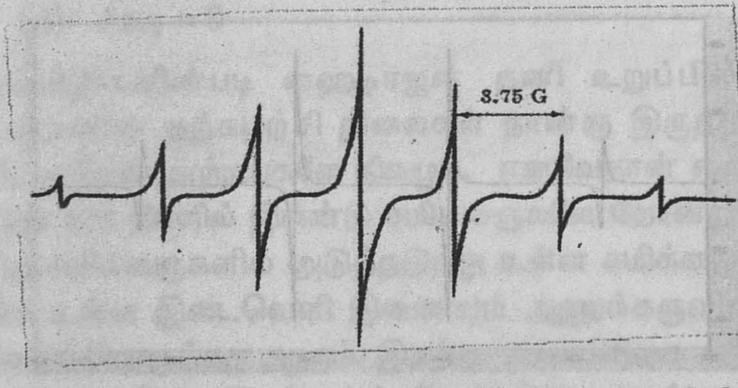
$\rightarrow B_z$

படம் 7.8: மெத்தில் தனிஉறுப்பின் ESR நிரல்

அவற்றின் ஒப்பு அடர்வு 1 : 3 : 3 : 1 ஆகும். கார்பன் அணுக்கரு (^{12}C) வின் I மதிப்பு பூஜ்ஜியமாகும். எனவே, கார்பன் அணுக்கருவால் ESR சமிக்ஞை" பிரியாது. ஆனால் அருகில் உள்ள ஹைடிரஜன் அணுவிற்கு I = ½ எனவே, ஒற்றை எலெக்டிரான் ஹைடிரஜன் அணுக்கருக்களுடன் இணைந்துள்ள மெத்தில் தொகுதியில் மூன்று சமமான புரோட்டான்கள் உள்ளதால் மொத்த உட்கரு காந்த உந்தம் I = 3/2 ஆகும். எனவே, அவற்றின் தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்கள் M_I = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2 ஆகும். எலெக்டிரானின் ஒவ்வொரு தற்சுழற்சி ஆற்றலும் இந்த நான்கு உட்கரு தற்சுழற்சி நிலைகளுடன் இணைவதால் ஒவ்வொரு ஆற்றலும் நான்காகப் பிரியும். பிரிகை அடைந்தபின் கிடைக்கும் எட்டு ஆற்றல் நிலைகளுக்கிடையே தேர்வு விதிகளின்படி நான்கு ஆற்றல் மாற்றங்களே நிகழும். எனவேதான் நான்கு சமிக்ஞை"கள் மெத்தில் தனி உறுப்பின் ESR நிரலில் கிடைக்கின்றன.

பென்சீன் தனிஉறுப்பு எதிர் அயனியின் ESR நிரல்

பென்சீனை ஒரு மந்த கரைப்பானில் (டெட்ரா ஹைடிரோ ஃபியூரான்) சோடியம் போன்ற கார உலோகத்தினால் ஒடுக்கும் போது பென்சீன் தனிஉறுப்பு எதிர் அயனி கிடைக்கின்றது. இதில் ஒரு தனித்த எலெக்டிரான் உள்ளது. எனவே இது ESR நிரலைத்தருகிறது. இதன் ESR நிரல் படம் 7.9–ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 7.9: பென்சீன் தனிஉறுப்பு எதிர்மின் அயனியின் ESR நிரல்; ஒப்பு அடர்வு 1:6:15:20:15:6:1

படம்: 7.10 (a) CH_2–OH தனிஉறுப்பின் ESR நிரல்

(b) CH_3– CH– OH தனிஉறுப்பின் ESR நிரல்

இந்த நிரலில் 7 சமிக்ஞைகள் உள்ளதைக் காணலாம். இந்த தனிஉறுப்பில் ஒரே மாதிரியான ஆறு புரோட்டான்கள் கார்பன் அணுக்களுடன் அறு கோண வளையத்தில் இணைந்துள்ளன. எனவேதான் ESR நிரலில் நுண்பிரிகையால் 7 சமிக்ஞைகள் கிடைக்கின்றன. மேலும், அவற்றின் ஒப்பு அடர்வினை பாஸ்கல் முக்கோணத்தைப் பயன்படுத்திக் கணக்கிடலாம். இதில் பிரிகை மாறிலி (A_H)3.75G ஆகும்.

பிற கரிம தனிஉறுப்புக்களின் ESR நிரல்கள்

ஹைடிராக்சி மெத்தில் (CH_2 – OH) மற்றும் ஹைடிராக்சி எத்தில் (CH_3 – $\dot{C}$H – OH) ஆகிய தனிஉறுப்புக்களின் ESR நிரல்கள் படம் 7.10–ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. CH_2 – OH தனி உறுப்பு ESR நிரலில் மூன்று சமிக்ஞ"கள் உள்ளன. இந்த தனி உறுப்பில் தனித்த எலெக்டிரான் தற்சுழற்சி கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ளன. இரண்டு புரோட்டான்களின் தற்சுழற்சியுடன் இணைவதால் கிடைக்கின்றன. ஹைடிராக்சி எத்தில் தனிஉறுப்பில் இரண்டு வகையான புரோட்டான்கள் உள்ளன. மெத்தில் புரோட்டான்கள் மூன்றும் மீத்தைன் புரோட்டான் ஒன்றும் உள்ளன. எனவே இதன் ESR நிரலில் (2×1/2×3+1).(2×1/2×1+1) = 8 சமிக்ஞ"கள் கிடைக்கின்றன.

தனிஉறுப்பின் அமைப்பைக் கண்டறிதல்

ESR நிரல் மூலம் ஒரு தனி உறுப்பின் உள்ளமைப்பையும் அறியலாம். எடுத்துக்காட்டாக, மெத்தில் தனி உறுப்பு சமதள

முக்கோண வடிவிலோ அல்லது நான்முகி வடிவில் இருக்கக்கூடும். இதில் எது சாத்தியம் என்று அதன் ESR நிரலைக் கொண்டு நிர்ணயிக்கலாம். மெத்தில் தனி உறுப்பு நான்முகி வடிவில் இருந்தால் அதில் உள்ள தனித்த எலெக்ட்ரான் sp^3 இனக்கலப்பாக்கல் ஆர்பிட்டாலில் இருக்க வேண்டும். அப்போது 25% s–ஆர்பிட்டால் தன்மையைப் பெற்றிருக்கும். ஆர்பிட்டாலில் தனிஎலெக்டிரான் இருப்பதால் ^{13}C – ஐசோடோப் பயன்படுத்தி எடுக்கும் போது பிரிகை மாறிலி சுமார் 300G இருக்க வேண்டும் என்று கணிக்கப்படுகிறது. ஆனால் ^{13}C ஐ சோடோப் உள்ளடக்கிய மெத்தில் தனி உறுப்பின் ESR நிரலில் A_c மதிப்பு 41G என்று கிடைக்கின்றது. எனவே, தனித்த எலெக்டிரான் கார்பனின் $2p_z$ ஆர்பிட்டாலில் உள்ளது எனவும், s–ஆர்பிட்டால் தன்மை மிகக் குறைவு என்பதால் A_c மதிப்பு குறைவாக உள்ளது. இது மெத்தில் தனிஉறுப்பு சமதள அமைப்பில் இருப்பதைக் காட்டுகின்றது.

மெக்கோனல் (Mc Connell) சமன்பாடு

கரிம தனிஉறுப்புகளில் பொதுவாக இணையாத எலெக்டிரான் கார்பன் அணு மீதே இருக்கும். எனவே அந்த கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள புரோட்டான்களால் ESR சமிக்ஞை"கள் பிரிகை அடையும்போது பிரிகை மாறிலி கார்பன் அணு மீது உள்ள எலெக்டிரான் அடர்த்தியைப் பொருத்து இருக்கும். மெக்கோனல் என்பவர் கார்பன் அணுவுடன் இணைந்துள்ள ஹைடிரஜன் அணுக்கருவில் ஏற்படும் இந்த பிரிகை மாறிலி (A_H) கார்பன்அணு மீதுள்ள எலெக்டிரான் அடர்த்திக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும் (ρ) என்று கூறினார். எனவே

$$A_H = Q_{C-H}\rho \qquad \text{... (7.6)}$$

இதில்

A_H = நுண்பிரிகை மாறிலி

Q_{C-H} = தற்சுழற்சி முனைவாக்கத்தைக் குறிக்கும் அளவை. இது மாறிலியாகும்.

ρ = கார்பன் அணுமீது எலெக்டிரான் அடர்த்தி.

மெத்தில் தனி உறுப்பில் உள்ள ஒரு தனி எலெக்டிரான் ஒரு கார்பன் அணுவில் மட்டுமே உள்ளதால் $\rho = 1$. இதற்கு $A_H = 22.5$ என நிரலிலிருந்து கிடைக்கிறது. பென்சீனின் தனி உறுப்பு எதிர் மின் அயனியின் ESR நிரலில் $A_H = 3.75G$ எனக் கிடைக்கிறது. அதிலிருந்து ρ மதிப்பைக் கணக்கிட்டால் சுமார் 1/6 கிடைக்கும். இதிலிருந்து இந்த தனி உறுப்பு அயனியில் கார்பன் அணுமீது உள்ள எலெக்டிரான் அடர்த்தி 1/6 ஆகும். ஒரே ஒரு தனித்த எலெக்டிரான் உடனிசைவால் ஆறு வளைய கார்பன் அணுக்கரு மீதும் பரவி இருப்பதால் எலெக்டிரான் அடர்த்தி 1/6 ஆக இருக்கிறது.

மாதிரி கணக்குகள்:

கணக்கு : 1

ஒரு தனித்த எலெக்டிரான் 14000G காந்தப்புலனில் வைக்கப்படுகிறது. எலெக்டிரானின் g_e மதிப்பு 2.0023 என்றால் அதன் தற்சுழற்சி உடனிசைவுக்குத் தேவையான நுண்ணலையின் அதிர்வெண் எவ்வளவு?

தீர்வை:

எலெக்டிரானின் காந்த உந்தம் (போர் மேக்னடான்)

$$\mu_e = \frac{eh}{4\pi m_e}$$

$$= \frac{1.602\times10^{-19}\times6.62\times10^{-34}}{4\times\pi\times9.1\times10^{-31}}$$

$$= 9.2742\times10^{-28}\,JG^{-1}$$

$$v = \frac{g_e\mu_e B}{h} = \frac{2.0023\times9.2742\times10^{-28}\times14000}{6.626\times10^{-34}}$$

$$= 32.27\times10^{9}\,S^{-1}$$

கணக்கு 2:

ஒரு அயனியில் ஒரே ஒரு தனித்த எலெக்டிரான் உள்ளது. இந்த அயனியின் உட்கருவின் I மதிப்பு 5/2 என்றால் அதன் ESR நிரலில் எத்தனை சமிக்ஞைகள் தோன்றும்? அவற்றின் ஒப்பு அடர்வு என்ன?

சமிக்கை எண்ணிக்கை = (n2I + 1)

= (1x2x5/2+1)

= 6

ஆறு சமிக்ஞைகள் தோன்றும்

பாஸ்கல் முக்கோணத்திலிருந்து அவற்றின்

ஒப்பு அடர்வு விகிதம் 1 : 5 : 10 : 5 : 1

கணக்கு 3 :

^{13}C ஐசோடோப் (I = ½) உள்ளடக்கிய மெத்தில் தனி உறுப்பின் ESR நிரல் எவ்வாறு இருக்கும் ?

மெத்தில் தொகுதியில் ^{12}C ஐசோடோப் இருந்தால் ஹைடிரஜன் அணுக்கருவால் மட்டுமே நுண்பிரிகை அதன் ESR நிரலில் ஏற்படும். ஏனேனில், ^{12}C ஐசோடோப்பிற்கு I = 0 ஆகும். மெத்தில் தனி உறுப்பில் ^{13}C ஐசோடோப்பிற்கு I = ½ ஆகும். எனவே, இரண்டு வகை அணுக்கருவாலும் பிரிகை ஏற்படும். இதில் A_H = 506G மற்றும் A_C = 41G ஆகும். எனவே $^{13}CH_3$ தனிஉறுப்புக்கான ESR நிரலில் நான்கு தொகுதிகள் (ஹைடிரஜன் உட்கருவுடன் இணைவதால்) ஒவ்வொரு தொகுதியும் இரண்டாகப் (^{13}C அணுக்கருவின் காந்த உந்தம் இணைவதால்) பிரிந்தும் மொத்தம் 8 சமிக்ை"கள் கிடைக்கும்.

பயிற்சி கேள்விகள்

1. கீழ்க்கண்டவற்றுள் எவற்றிற்கு ESR நிரல்கள் கிடைக்கும் ? ஏன் ?

   a) CH_4 b) CH_3 c) H_2 d) O_2^+ e) C_6H_6

   f) $CH_3 - CH_2 - \dot{C}H_2$ g) $CH_3 - CH - CH_3$

2. p - பென்சோகுவினோன் தனி உறுப்பு எதிர் அயனியின் ESR நிரலை வரைந்து விளக்கு.

3. ஒரு தனித்த எலெக்டிரான் ஊடே 9500MHz நுண்ணலை செலுத்தப்படுகிறது. அந்த எலெக்டிரானில் காந்த உடனிசைவு நிகழ்த்த தேவையான வெளி காந்தப்புலனின் வலிமையைக் கணக்கிடு.

4. CD_3 தனிஉறுப்பின் ESR நிரலை வரைந்து அதில் உள்ள சமிக்ஞைகளின் ஒப்படர்வு விகிதத்தை விளக்கு.

பாடம் 8

ஒளி எலெக்டிரான் நிரலியல்

(Photo Electron Spectroscopy)

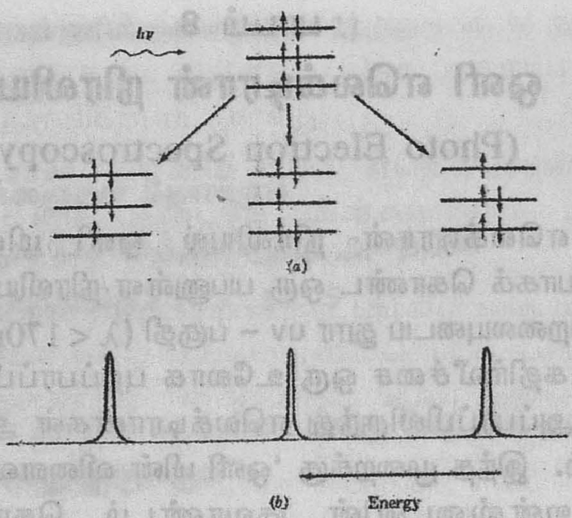
ஒளி எலெக்டிரான் நிரலியல் ஒளி மின் விளைவை அடிப்படையாகக் கொண்ட ஒரு பயனுள்ள நிரலியலாகும். அதிக அளவு ஆற்றலையுடைய தூர uv – பகுதி ($\lambda < 170$nm அலை நீளம் கொண்ட) கதிர்வீச்சை ஒரு உலோக புறப்பரப்பின் மீது விழச் செய்தால் அப்பரப்பிலிருந்து எலெக்டிரான்கள் அதி வேகத்தில் வெளிவரும். இந்த முறைக்கு 'ஒளி மின் விளைவு' என்று பெயர். இதனை ஐன்ஸ்டைனின் குவாண்டம் கொள்கை மூலம் விளக்கலாம். அவருடைய சமன்பாட்டின் படி,

$$E = h\nu - I \qquad \ldots (8.1)$$

இ'கு ν = கதிர்வீச்சின் அதிர்வெண் I – உலோக அணுவின் அயனியாதல் ஆற்றல் E = பரப்பிலிருந்து வெளிவரும் எலெக்டிரானின் இயக்க ஆற்றல். இதே போன்று அதிக ஆற்றலைக் கொண்ட கதிர் வீச்சை ஒரு மூலக்கூறு வழியாக செலுத்தினால் எலெக்டிரான் ஆற்றல் மட்டத்தில் கிளர்வுறுதலோ, அயனியாதலோ அல்லது பிணைப்பு பிளத்தலோ அம் மூலக்கூறில் நிகழலாம். ருஷ்ய அறிவியலார் டெரினின் என்பவரும் இங்கிலாந்து அறிவியலார் டர்னர் என்பவரும் மிக அதிக ஆற்றலுடைய கதிர்வீச்சை மூலக்கூறுகளுடன் செயல்படச் செய்து மூலக்கூறுகளில் உள்ள ஆற்றல் நிலைகளை அறியலாம் என்று கண்டறிந்தனர். இவ்வாறு கண்டறிந்த நிரலியலே ஒளி எலெக்டிரான் நிரலியல் ஆகும்.

அடிப்படை தத்துவம்

ஒளி எலெக்டிரான் நிரலியலின் (PES) அடிப்படை தத்துவம் மிக எளிதானதாகும். இதனைப் படம் 8.1 மூலம் தெளிவாக்கலாம்.



படம் 8.1: (a) ஒளிமூலம் மூலக்கூறு அயனியாதல்
(b) வெளிவந்த எலெக்டிரான் ஆற்றல் பட்டைகள்.

$h\nu$ அளவு ஆற்றலையுடைய ஒரு போட்டான் ஒரு மூலக்கூறு மீது விழச் செய்தால் அந்த மூலக்கூறில் உள்ள வெளி மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து எலெக்டிரான் வெளியேறும். கதிர்வீச்சின் ஆற்றல் மூலக்கூறின் அயனியாதல் ஆற்றலுக்கு அதிகமாக இருந்தால்தான் இது நிகழும். வெளியேறும் எலெக்டிரானின் ஆற்றல் அது எந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலிருந்து வெளியேறுகிறது என்பதைப் பொருத்ததாகும். AB எனும் ஒரு மூலக்கூறு அயனியாவதாகக் கருதினால் கீழ்க்கண்ட இரு வகையான நிகழ்வுகள் ஏற்படலாம்.

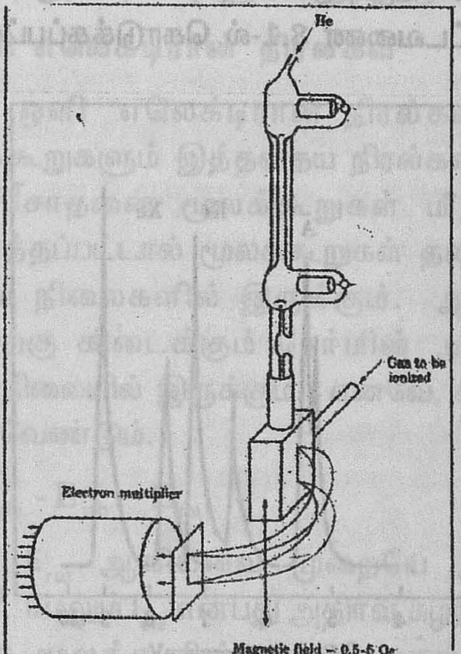
$$AB + h\nu \rightarrow AB^{+*} + \bar{e}$$

இதில் AB^{+*} என்பது அதிர்வு நிலையில் கிளர்வுற்ற ஒரு அயனியைக் குறிக்கின்றது. வேறு சில நிகழ்வுகளும் ஒளியின் ஆற்றல் அளவைப் பொருத்து நிகழும். ஒரு மூலக்கூறு மீது ஒளி படும் போது அதில் உள்ள உள் ஆற்றல் மட்டத்திலிருந்து எலெக்டிரான் வெளியேற்றப்பட்டால் அதற்கு வெளியே உள்ள ஆற்றல் மட்டங்களிலிருந்து எலெக்டிரான் நீக்கப்பட்ட எலெக்டிரான் இருந்த தாழ்மட்டத்திற்குத் தாவும். அப்போது ஆற்றல் உமிழ்தல் ஏற்படலாம்; அல்லது அந்த ஆற்றல் மற்ற முறைகளிலும் குறையலாம்.

வெளியேற்றப்பட்ட எலெக்டிரானின் ஆற்றலின் அளவைத் துல்லியமாக அறிவதன் மூலம் மூலக்கூறின் அயனியாதல் ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம்.

கருவியாக்கமும் கையாளுதலும்

PES நிரலியலில் பயன்படுத்தப்படும் நிரல்மானியின் எளிய அமைப்பு படம் 8.2–ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. இந்நிரல்மானியில் பெரும்பாலும் ஹீலியம் பிரிகைக் குழாயிலிருந்து வெளிப்படும் ஒற்றை அலை நீள கதிர்வீச்சு பயன்படுத்தப்படுகிறது. அதன் ஆற்றல் 21.23 eV ஆகும். இந்த ஒளிக்கற்றைக்குச் செ’குத்தான திசையில் மாதிரியின் ஆவி செலுத்தப்பட்டு அயனியாக்கப்படுகிறது. இந்த அயனியாதல் போது வெளிவரும் எலெக்டிரான் ஒரு திசையில் திருப்பப்பட்டு எலெக்டிரான் ஆற்றலை அளவிடும் கருவிக்குக் கொண்டு செல்லப்பட்டு அளவிடப்படுகிறது.



படம் 8.2: ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்மானி

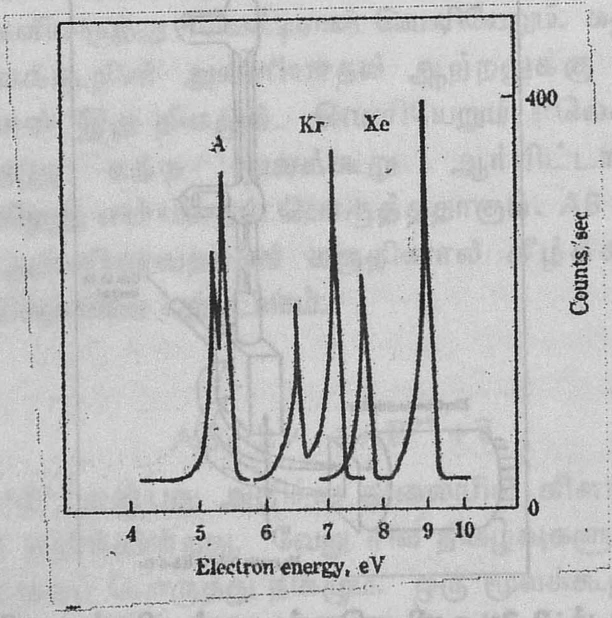
அணு ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்கள்

ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்கள் அணுக்கள், மூலக்கூறுகள் ஆகிய இரண்டிலிருந்தும் கிடைக்கும். ஆர்கான், கிரிப்டான், செனான்

ஆகிய மந்த வாயு அணுக்களிலிருந்து பெற்ற ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்கள் படம் 8.3–ல் தரப்பட்டுள்ளன. போதுமான ஆற்றல் கொண்ட கதிர்விச்சீன் முந்நிலையில் ஆர்கானின் நிரலில் இரண்டு முகடுகள் கிடைக்கின்றன. இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம். ஆர்கான் அணு கீழ்க்கண்டவாறு அயனியாகிறது.

$$Ar + h\nu \rightarrow AB^{+} + \bar{e}$$

இவற்றில் Ar அணுவின் நிலையான தரைமட்ட நிலைக்கான படி நிலை குறியீடு (Term Symbol) $3S_0$ ஆகும். ஆனால் A_r^+ அயனிக்கு இரண்டு படிநிலை குறியீடுகள் உள்ளன. அவை $3^2P_{\frac{3}{2}}$ மற்றும் $3^2P_{\frac{1}{2}}$ ஆகும். எனவே, அயனியின் மட்ட நிலைகள் இரண்டு உள்ளதால் இரண்டு கோடுகள் கிடைக்கின்றன. இந்த நிரல்களிலிருந்து மந்த வாயு அணுக்களின் அயனியாதல் ஆற்றலைக் கணக்கிடலாம். இந்த நிரலியல் முறையில் கண்டறிந்த முதல் அயனியாதல் ஆற்றலும், பிற நிரலியல் முறையில் கண்டறிந்த மதிப்புகளும் அட்டவணை 8.1-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 8.3 ஆர்கான், கிரிப்டான் மற்றும் செனான் ஆகிய தனிமங்களின் PES நிரல்கள்

அட்டவணை 8.1

மந்த வாயுக்களின் முதல் அயனியாதல் ஆற்றல் (eV – அலகில்)

மந்த வாயு,	முதல் அயனியாதல் ஆற்றல்	
	PES நிரலியல் முறை	பிற நிரலியல் முறை
ஆர்கான்	15.79	15.76
கிரிப்டான்	14.05	13.99
செனான்	12.17	12.13

இந்த மதிப்புகளிலிருந்து PES – நிரலியல் முறையில் கண்டறிந்த முதல் அயனியாதல் ஆற்றல் மதிப்பு பிற நிரலியல் முறையில் கண்டறிந்த மதிப்புகளுடன் ஒத்திருப்பதைக் காணலாம்.

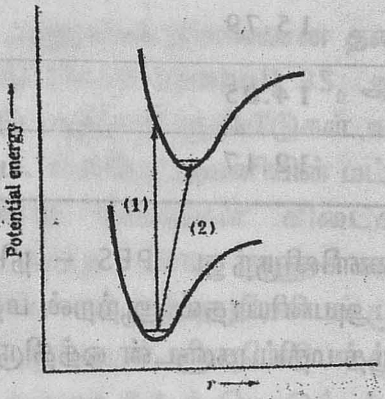
மூலக்கூறு ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்கள்

அணுக்கள் ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்களைத் தருவதைப் போன்றே மூலக்கூறுகளும் இத்தகைய நிரல்களைத் தரும். ஒளி எலெக்டிரான் சோதனை மூலக்கூறுகள் மீது அறை வெப்ப நிலையில் நிகழ்த்தப்பட்டால் மூலக்கூறுகள் தரை எலெக்டிரானிக் மற்றும் அதிர்வு நிலைகளில் இருக்கும். ஆயின் மூலக்கூறு அயனியான பிறகு கிடைக்கும் நேர்மின் அயனி கிளர்வுற்ற எலெக்டிரானிக் நிலையில் இருக்கும். எனவே, சமன்பாடு 8.1 – ஐ மாற்றியமைக்க வேண்டும்.

$$E = h\nu - I_{ele} - E_{vib} - E_{rot}$$

இ்கு E_{ele}, E_{rot} ஆகியவை முறையே அதிர்வு, சுழற்சி ஆற்றல்களாகும். மேலும் I_{ele} என்பது அதிர்வு சுழற்சி ஆற்றல்களைத் தவிர்த்து அந்த மூலக்கூறின் அயனியாதல் ஆற்றல் ஆகும். எலெக்டிரானிக் கிளர்வுறு நிகழ்வுகளில் இரு வகையையும் பொருத்து இரண்டு வகை அயனியாதல் ஆற்றலை இங்கு வேறுபடுத்திக் காண்பது மிகவும் பொருத்தமானதாகும். ஒன்று அடியபாடிக் (Adiabatic) மற்றொன்று செங்குத்தான (Vertical) அயனியாதல் ஆற்றல் ஆகும். இவைப் படம் 8.4 – ல்

காட்டப்பட்டுள்ளன. இவற்றில் அடியபாடிக் அயனியாதல் ஆற்றல் அதிர்வு ஆற்றல் மாற்றத்தில் $v = 0 \rightarrow 0$ மாற்றத்தைக் குறிக்கிறது. எனவே, இது தான் உண்மையான அயனியாதல் ஆற்றல் ஆகும். இரண்டாவது வகை மாற்றமானது பிராங்க் – கான்டன் தத்துவத்திற்கு உட்பட்டது. இது தான் சோதனை மூலம் கண்டறிந்த அயனியாதல் ஆற்றலைக் குறிக்கிறது.

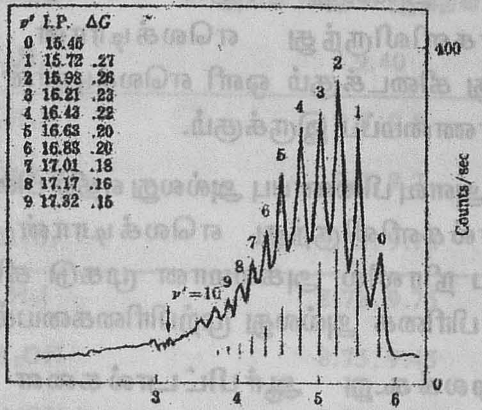


படம் 8.4 இரு வகையான எலெக்ரானிக் மாற்றங்கள்
(1) செங்குத்தான மாற்றம் (2) அடியபாடிக் மாற்றம்.

ஹைடிரஜன் மூலக்கூறு அயனியாகும் போது கீழ்க்கண்ட இரு முறைகள் நிகழும்.

$$H_2 \xrightarrow{\nu} H_2^+ + \bar{e}$$
$$H_2 \xrightarrow{\nu} H_2^{+vib} + \bar{e}$$

முதல் முறையில் கிடைத்த H_2^+ அயனி தரைமட்ட அதிர்வு நிலையிலும் இரண்டாம் முறையில் கிடைத்த H_2^{+vib} அயனி கிளர்வுற்ற அதிர்வு நிலைகளிலும் இருக்கின்றன. ஹீலியம் உடனிசைவு கதிர் வீச்சு பயன்படுத்திப் பெறப்பட்ட ஹைடிரஜன் மூலக்கூறின் ஒளி எலெக்டிரான் நிரல் படம் 8.5–ல் தரப்பட்டுள்ளது. இதில் H_2^{+lit} அயனியின் அதிர்வு மட்டங்களும் குறிப்பிடப்பட்டுள்ளன.



படம் 8.5 ஹைடிரஜன் மூலக்கூறின் ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்.

மேலும், பிராங்க் காண்டன் அடர்வுகளும் செ'குத்து கோடுகளால் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. இதிலிருந்து $v = 0 \rightarrow 2$ மாற்றத்தின் தகவு அதிகம் என்பது தெளிவாகிறது. இதுவே பிராங்க் – கண்டன் விதிக்குட்பட்ட மாற்றம் ஆகும்.

ஒளி எலெக்டிரான் நிரல்களின் பயன்பாடுகள்

1. அயனியாதல் ஆற்றல்: PES உத்தி அணுக்கள் மற்றும் மூலக்கூறுகள் ஆகியவற்றின் அயனியாதல் ஆற்றல்களைக் கண்டறிய பயன்படும் நேர்த்தியான முறையாகும். மேலும், இந்த முறையில் முதல், இரண்டாம், மூன்றாம் அயனியாதல் ஆற்றல்களையும் கண்டறியலாம்.

2. மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாகளை நிர்ணயித்தல்:

அதிநுட்ப ஒளி எலெக்டிரான் நிரலைப் பயன்படுத்தி மூலக்கூறுகளில் உள்ள மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் நிலைகளைக் கண்டறியலாம். மேலும், அவற்றை வரிசைப் படுத்தவும் இந்த நிரலியல் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இவற்றிக்குப் பின்வரும் பொதுவான விதிகளைப் பயன்படுத்தலாம்.

(1) பிணைப்பில் ப'கேற்காத அல்லது பிணைப்பில் குறையளவே ப'கேற்ற மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாலிலிருந்து எலெக்டிரான் நீக்கப்பட்டால் அதனால் கிடைக்கும் நிரலில் ஒரு கூர்மையான தனித்த முகடு கிடைக்கும்; நுண்ணமைப்பு இருக்காது.

(2) பிணைப்பு அல்லது எதிர் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டாகளிலிருந்து எலெக்டிரான் நீக்கப்பட்டால் அப்பொழுது கிடைக்கும் ஒளி எலெக்டிரான் நிரலில் அதிர்வு மாற்ற நுண்ணமைப்பு இருக்கும்.

(3) மிக அதிக அளவு பிணைப்பு அல்லது எதிர் பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களிலிருந்து எலெக்டிரான் நீக்கப்பட்டால் அத்தகைய நிரலில் அகலமான முகடு கிடைக்கும். இது மூலக்கூறு பிரிகை அல்லது முற்பிரிகையைக் குறிக்கும்.

3. சம மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களை வேறுபடுத்திக் காணுதல்.

பென்சீன் மூலக்கூறில் உள்ள உயர் ஆற்றல் π_2, π_3 பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்கள் சம ஆற்றலை உடையன என்று ஹுக்கல் மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால் கொள்கை மூலம் தெரியவருகிறது. இதனை வேறுபடுத்திக் காண ஒரு வினைத் தொகுதி இணைந்துள்ள பென்சீன் மூலக்கூறுகளின் அயனியாதல் ஆற்றலை PES முறையில் நிர்ணயித்தல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒரு தொகுதி இணைந்துள்ள பென்சீன் மூலக்கூறில் இந்த மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் வேறுபடுகிறது. இதனை PES முறையில் கண்டறியலாம். மேலும் இந்த ஆர்பிட்டால்களின் இடையே உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு தொகுதியின் தன்மையைப் பொருத்ததாகும். எலெக்டிரான் கவர் தொகுதிகள் இருக்கும் போது இந்த ஆர்பிட்டால்களின் ஆற்றல் ஏறத்தாழ சமமாகவே உள்ளன. ஆனால், எலெக்டிரான் விலக்கு தொகுதிகள் அல்லது எலெக்டிரான் நாட்டம் குறைவாக உள்ள தொகுதிகள் இருக்கும் போது இந்த ஆற்றல் வேறுபாடு அதிகரிக்கின்றது. இதனை PES முறையில் கண்டறியப்பட்டு அட்டவணை 8.2–ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ள π_2, π_3 செ'குத்தான அயனியாதல் ஆற்றல் தரவுகளிலிருந்து அறியலாம்.

அட்டவணை 8.2 ஒற்றைவினைத் தொகுதி உள்ள பென்சீன் மூலக் கூறுகளின் π_2, மற்றும் π_3 செ'குத்தான அயனியாதல் ஆற்றல்

சேர்மம்	அயனியாதல் ஆற்றல் (eV)
C_6H_6	9.40
C_6H_5F	9.5, 9.8
C_6H_5Cl	9.3, 9.7
C_6H_5Br	9.25, 9.78
C_cH_5I	8.78, 9.75
C_6H_5OH	8.75, 9.45
$C_6H_5N(CH_3)_2$	7.51, 9.11

4. வேதிப் பகுப்பாய்வு

PES உத்தி வேதிப்பகுப்பாய்வில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. இந்த உத்தியால் ஹீலியம் உடனிசைவு கதிர்வீச்சு மட்டும் பயன்படுத்தப்படுவதில்லை. தேவையான ஆற்றலுடைய பிற கதிர்வீச்சும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அணுக்கள் அல்லது மூலக்கூறுகளில் உள்ள உள் ஆர்பிட்டால் எலெக்டிரானை நீக்க X – கதிர் போன்ற உயர் ஆற்றல் கதிர்வீச்சு பயன்படுத்தப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக K – கூட்டு எலெக்டிரான்களை Li, Be, B போன்ற தனிமங்களின் அணுக்களிலிருந்து நீக்கும்போது அவற்றின் PES நிரல்களில் சுமார் 100 eV இடைவெளி இருப்பது தெரியவருகிறது. எனவே, இந்த ஆய்வினைத் தனிமங்களின் பண்பறி பகுப்பாய்வு செய்ய பயன்படுத்தலாம். இந்த உத்திக்கு வேதிப்பகுப்பாய்விற்கான எலெக்டிரான் நிரலியல் (Eletron Spectroscopy for Chemical Analysis :ESCA) என்று பெயர்.

பாடம் 9

அணுக்கரு நான்குமுனை திருப்புத்திறன் உடனிசைவு நிரலியல

(Nuclear Qurdrupole Resonance Spectroscopy)

திண்ம’களின் உள்ளமைப்பு, அவற்றில் உள்ள துகள்களின் இயக்கப் பண்பு மற்றும் பிணைப்பு தன்மை ஆகியவற்றை அறிய உதவும் தனித்தன்மையுடைய ஒரு உத்தியே அணுக்கரு நான்கு முறை திருப்புத்திறன் உடனிசைவு நிரலியல் (Nuclear Quadrupole Resonance – NQR – Spectroscopy) ஆகும். அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி (I) பூஜ்ஜியமாக இருப்பின் அதில் நேர்மின்சுமை கோள வடிவில் சீராகப் பரவி இருக்கும். ஆனால், பல அணுக்கருவின் I மதிப்பு $\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2$ என்று அரையின் மடங்காக இருக்கும். எனவே, அந்த அணுக்கரு கோளமற்றவடிவில் மின்சுமையானது சீராகப் பரவி இருக்கிறது. எனவே, இது நான்கு முனை உந்தம் (eQ) பெற்றிருக்கும். இதில் Q என்ற காரணி கோளவடிவ சீரான மின்சுமை பரவுதலினின்று எந்த அளவு விலகியுள்ளது என்பதைக் குறிக்கின்றது. இதனை கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

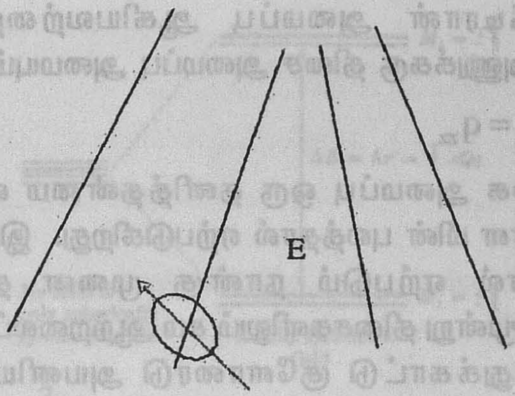
$$Q = \int \rho r^2 \left(3\cos^2\theta - 1\right)\tau \qquad \text{... (9.1)}$$

இதில்

ρ = அணுக்கரு மின் சுமை அடர்வு

r = கருவின் மையப்புள்ளியிலிருந்து τ புள்ளிவரை உள்ள தூரம்

θ = கருவின் தற்சுழற்சி அச்சிற்கும் ‘r’ தொலைவு கோட்டிற்கும் இடையே உள்ள கோணம்.



படம் 9.1 நான்கு முனை உந்தத்தைப் பெற்றுள்ள அணுக்கரு சீரற்ற மின்புலத்தில்

நான்கு முனை உந்தத்தைப் பெற்றுள்ள ஒரு அணுக்கரு சீரற்ற மின் புலனில் வைக்கப்படும் போது அதன் நிலை ஆற்றல் நான்கு முனை உந்தத்தின் திசை அமைப்பைப் பொருத்து இருக்கும். துருவ நீட்சியுடைய கோள வடிவ அணுக்கருவில் தற்சுழற்சி அச்சின் தன்மையைப்பொருத்து கருவின் நான்குமுனை உந்தத்தின் திசை அமைப்பு படம் 9.1–ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. மேலும் குவான்டம் கொன்கைப்படி தற்சுழற்சி அச்சு சில குறிப்பிட்ட திசை அமைப்புக்களையே பெற்றிருக்கும். சீரற்ற காந்தப்புலனில் அணுக்கரு உந்தத்திற்கும் (Q) மின் புல மாற்ற விகிதத்திற்கும் இடையே செயல்பாடு இருக்கும். அணுக்கருவைச் சுற்றி எலெக்டிரான்கள் வலம் வருவதால் செயலூாக்கமுள்ள மின்புல சரிவு (Effective field gradient) ஏற்படுகிறது. கார்டீசியன் அச்சுக்களைக் கொண்டு EFG –ஐக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

$$q_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \qquad \dots (9.2)$$

$$q_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \qquad \dots (9.3)$$

$$q_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \qquad \dots (9.4)$$

இச்சமன்பாடுகளில் V என்பது மின் புலத்தால் அணுக்கருவின் நிலை ஆற்றல். புல மாற்றத்தின் சீர்மை மற்றும் அணுக்கருவைச்

சுற்றி எலெக்டிரான் அமைப்பு ஆகியவற்றைப் பொருத்து மூன்றுவகை அணுக்கரு திசை அமைப்பு அமையும்.

$$q_{xx} = q_{yy} = q_{zz} \quad \text{... (9.5)}$$

இந்த வகை அமைப்பு ஒரு தனித்தன்மை வாய்ந்த சீரான செயலூக்கமுள்ள மின் புலத்தால் ஏற்படுகிறது. இச் சூழ்நிலையில் மின் புலத்தால் ஏற்படும் நான்கு முனை திருப்புத்திறன் திசையமைப்பு மூன்று திசைகளிலும் சம ஆற்றலைப் பெற்றிருக்கும். இதற்கு எடுத்துக்காட்டு குளோரைடு அயனியாகும். இதில் எலெக்டிரான் கூடு முழுவதும் எலெக்டிரான்களால் நிரம்பியுள்ளதால் அயனி சீரான கோளவடிவில் உள்ளது. எனவே, செயலூக்கமுள்ள மின்புல சரிவு மூன்று அச்சுக்களிலும் சமமாக இருக்கும்.

இரண்டாவது வகையில்

$$q_{xx} = q_{yy} \neq q_{zz} \quad \text{... (9.6)}$$

இந்த வகையில் அச்சில் சீர்மையான மின் புலமிருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக F – Cℓ மூலக்கூறில் F – Cl அச்சுவழியே EFG இருக்கும். இதனை Z. அச்சாகக் கருதலாம். இது Y மற்றும் X அச்சுக்களில் உள்ள EFG–லிருந்து மாறுபடும். அணுக்கருவில் மின்சுமை இவ்வாறு பரவி இருக்கும்போது EFG – யால் ஏற்படும் அணுக்கரு ஆற்றலைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

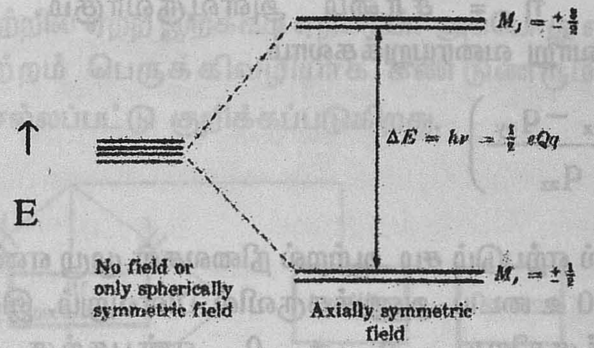
$$E = eQq\left[\frac{3M_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}\right] \quad \text{... (9.7)}$$

இச்சமன்பாட்டில்

M_I = அணுக்கரு தற்சுழற்சி குவாண்டம் எண்

I = அணுக்கரு தற்சுழற்சி

இதில் eQq என்பது கருவின் நான்கு முனை உந்தத்திற்கும் EFG – க்கும் இடையே செயல்படுவதால் ஏற்படும் ஆற்றல். இதற்கு அணுக்கரு நான்கு முனை இணைப்பு மாறிலி என்று பெயர். இத்தகைய செயல்பாட்டால் அணுக்கரு ஆற்றல் நிலைகள் I மதிப்பு உடைய அணுக்கருவில் உருவாவதைப் படம் 9.2 விளக்குகிறது.



படம் 9.2 $I = \frac{3}{2}$ **பெற்றுள்ள அணுக்கருவின் ஆற்றல் அச்சுவழி**

சீர்மையான புலத்தில் பிரிதல்

Z – அச்சு வழி சீர்மைத்தன்மையுடைய $I = \frac{3}{2}$ உள்ள அணுக்கருவில் நான்கு முனை உந்தத்திற்கும் EFG – க்கும் இடையே ஏற்பட்ட செயல்பாட்டால் அணுக்கரு ஆற்றல் நிலைகள் சமன்பாடு 9.7–ல் M_I^2 தொடர் உள்ளதால் இத்தகைய அணுக்கருவின் NQR – நிரலில் ஒரே ஒரு கோடு மட்டும் கிடைக்கும். மேலும், NQR – நிரலியலில் உடனிசைவு நிகழ்த்த தேவையான தகுதி

$$\Delta E = h\nu = \frac{1}{2}eQq \qquad \text{... (9.8)}$$

பெரும்பாலான அணுக்கருக்களில் உடனிசைவு நிகழ்த்த MHz அதிர்வெண் உடைய ரேடியோ அலை தேவைப்படுகிறது. எனவே இந்த நிரலியலும் NMR நிரலியலைப் போன்றே ரேடியோ அலை அதிர்வெண் நிரலியலாகும்.

மூன்றாவது வகை அணுக்கரு திசையமைப்பு

$$q_{xx} \neq a_{yy} \neq q_z \qquad \text{... (9.9)}$$

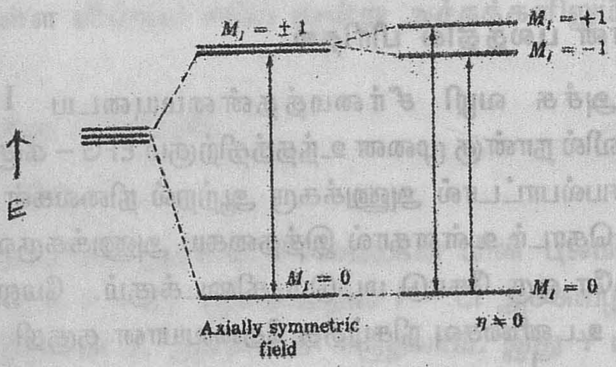
இது மிக சிக்கலான அமைப்பைக் குறிக்கிறது. இந்தவகை செயல் விளைவால் உருவாகும் ஆற்றல் நிலைகளைக் கணக்கிட சமன்பாடு 9.10 பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$E = \frac{eQq}{4I(2I-1)}\left[3M_I^2 - I(I+1)\right]\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{... (9.10)}$$

இதில் η = சீர்மை அளவுருவாகும். இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு வரையறுக்கலாம்.

$$\eta = \left(\frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right) \quad \ldots (9.11)$$

M_I – ஆல் ஏற்படும் சம ஆற்றல் நிலைகள் முழு எண் I மதிப்பைப் பெற்று $\eta \neq 0$ உடைய அணுக்கருவில் பிளவுறும். இதனைப் படம் 9.3 விளக்குகிறது. $\eta \neq 0$ என்பதற்கு உதாரணம் $CH_2 = CH - Cl$ மூலக்கூறில் உள்ள குளோரின் அணுக்கருவாகும்.



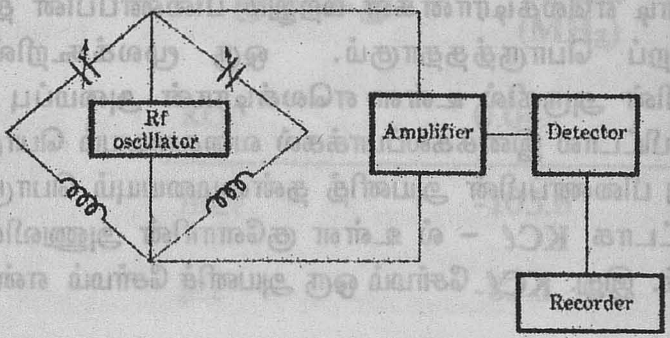
Axilary Synmatric Field – அச்சு வழி சீர்மை புலம்.

படம் 9.3 I = 1 உடைய அணுக்கருவில் η மதிப்பைப் பொருத்து அணுக்கரு ஆற்றல் நிலைகள் பிரிதல்.

NQR நிரல் மானி

NMR நிரலியலில் அணுக்கருவின் தற்சுழற்சி ஆற்றலை வேறுபடுத்திக்காண மின் புலம் வெளியிலிருந்து செலுத்தப்படுகிறது. ஆனால் NQR நிரலியலில் இந்த பிரிகையை உருவாக்க அந்த அணுவில் சுழலும் எலெக்டிரான்களால் ஏற்படும் காந்தப்புலன் பயன்படுகிறது. படம் 9.4 NQR நிரல்மானியின் எளிய படத்தினைக் காட்டுகிறது. ரேடியோ அலை உருவாக்கப்பட்டு அது மாதிரி வழியே செலுத்தப்பட்டு வெளிவரும் ரேடியோ அலை மின்னாற்றலாக மாற்றப்பட்டு மின் சுற்று வழியாக பெருக்கியை அடைகிறது.

மாதிரியானது ரேடியோ அலையை உறிஞ்சி உடனிசைவு ஏற்படும் போது மின் சுற்றில் ஏற்ற இறக்கம் ஏற்படும். அப்போது ஏற்படும் மின் அழுத்த மாற்றம் பெருக்கிவழியாக கண்டுணரும் கருவிக்கு கொண்டு செல்லப்பட்டு குறிக்கப்படுகிறது.



படம் 9.4 NQR நிரல்மானி

அணுக்களில் நான்கு முனை பிணைதல்

ஓர் அணுவில் உள்ள கருவில் ஏற்படும் செயலூக்கமிக்க மின்புல சரிவு அதனைச்சுற்றி எலெக்டிரான்கள் வலம் வருவதால் ஏற்படுகின்றது என்று அறிவோம். ஓர் அணுவில் முழுவதும் நிரம்பிய எலெக்டிரான் கூட்டுகள் இருந்தால் அவற்றில் EFG இருக்காது. இவ்வாறே s–எலெக்டிரான்களும் சீர்மையான கோள வடிவ ஆர்பிட்டால்களில் மின்சுமை பரவி இருப்பதால் EFG அவ்வளவாக இருக்காது. ஆனால் p மற்றும் d – ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்டிரான்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் விரவி இருப்பதால் குறிப்பிடத்தக்க EFG அதன் உட்கருவில் ஏற்படும். இந்த மதிப்பினை அணுக்கரு நான்கு முனை பிணைதல் மாறிலி என்ற பண்பால் குறிப்பிடலாம். ஓர் அணுக்கருவில் அதனைச் சுற்றியுள்ள எலக்டிரான்களால் ஏற்படும் EFG – ன் அளவினைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$q_{\text{அணு}} = \frac{2le}{(2l+3)}\left(\frac{1}{r^3}\right)_{are} \quad \dots (9.12)$$

இங்கு I = எலெக்டிரானின் ஆர்பிட்டால் கோண உந்தம்

r = எலெக்டிரானுக்கும் உட்கருவிற்கும் இடையே உள்ள சராசரி தூரம்.

மூலக்கூறுகளில் அணுக்கரு நான்கு முனை பிணைதல்

மூலக்கூறுகளில், ஒரு குறிப்பிட்ட அணுக்கருவில் உருவாகும் EFG அதனைச் சுற்றி உள்ள வெளிக்கூட்டில் உள்ள p – மாற்றம் d – வகை ஆர்பிட்டால் எலெக்டிரான்கள், பிணைப்பில் பங்கேற்காத தனித்த ஜோடி எலெக்டிரான்கள் மற்றும் பிணைப்பின் தன்மை ஆகியவற்றைப் பொருத்ததாகும். ஒரு மூலக்கூறில் ஒரு அணுக்கருவின் அருகில் உள்ள எலெக்டிரான் அமைப்பு அதில் ஏற்படும் ஆர்பிட்டால் இனக்கலப்பாக்கல் வகையையும் பொருத்தது ஆகும். இது பிணைப்பின் அயனித் தன்மையையும் பொருத்தது. எடுத்துக்காட்டாக $KC\ell$ – ல் உள்ள குளோரின் அணுவின் EFG பூஜ்ஜியமாகும். இது. $KC\ell$ சேர்மம் ஒரு அயனிச் சேர்மம் என்பதைக் காட்டுகிறது.

NQR நிரலியலின் பயன்பாடுகள்

NQR நிரலியல் NMR நிரலியலைப் போன்றே மிகவும் பயனுள்ள உத்தியாகும். ஆனால், இதன் முக்கிய குறைபாடு இந்த நிரல்கள் திண்மப் பொருட்களுக்கு மட்டுமே தெளிவாகக் கிடைக்கும்.

(1) வேதிப்பிணைப்பின் தன்மை அறிதல்: NQR நிரலியல் மூலக்கூறுகளில் எலெக்டிரான் அமைப்பைக் கண்டறிய உதவுகிறது. σ பிணைப்பு மட்டும் உள்ள மூலக்கூறுகளில் தனித்த அணுவில் உள்ள அணுக்கரு நான்கு முனை பிணை மாறிலிக்கும் அதே அணு மூலக்கூறுகளில் உள்ள போது அதன் அணுக்கரு நான்கு பிணை மாறிலிக்கும் உள்ள தொடர்பினைக் கீழ்க்கண்ட சமன்பாட்டால் குறிப்பிடலாம்.

$$eQq_{mol} = [1 - s + d - i(1 - s - d)]eQq_{aton} \quad \ldots (9.13)$$

இதில் s,d என்பவை பிணைப்பு மூலக்கூறு ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள எலெக்டிரான்களின் s மற்றும் d தன்மையையும், i என்பது பிணைப்பின் அயனித் தன்மையையும் குறிக்கின்றது.

ஒரு மூலக்கூறில் π – பிணைப்பும் இருந்தால் இச்சமன்பாடு சிறிது மாறுபடும்.

$$eQq_{mol} = (1 - s + d - \pi)eQq_{aton} \quad \ldots (9.14)$$

NQR நிரலிகள் மூலம் கண்டறிந்த $c\ell^{35}$ அணுவின் eQq_{mol} மதிப்புகள் சில அட்டவணை 9.1–ல் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை 9.1

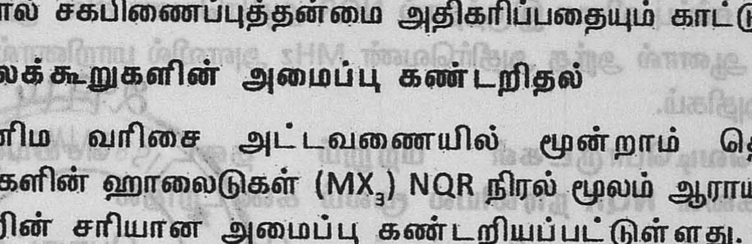
சில மூலக்கூறுகளில் $C\ell$ அணுவின் அணுக்கரு நான்கு முனை பிணைப்பு மாறிலி

மூலக்கூறு	eQq_{mol} (MHz)
$KC\ell$	0.04
$BrC\ell$	-103.6
$IC\ell$	-82.5
$FC\ell$	-145.9

இந்த மதிப்புகள் பூஜ்ஜியத்திலிருந்து eQq_{mol} மதிப்பு விலகிச் சென்றால் சகபிணைப்புத்தன்மை அதிகரிப்பதையும் காட்டுகிறது.

(2) மூலக்கூறுகளின் அமைப்பு கண்டறிதல்

தனிம வரிசை அட்டவணையில் மூன்றாம் தொகுதி தனிம'களின் ஹாலைடுகள் (MX_3) NQR நிரல் மூலம் ஆராயப்பட்டு அவற்றின் சரியான அமைப்பு கண்டறியப்பட்டுள்ளது. இந்த சேர்ம'களில் ஹாலஜன் அணுவிற்கான NQR நிரலில் இரண்டு உடனிசைவு கோடுகள் கிடைக்கின்றன. எனவே இவற்றின் அமைப்பும் இரண்டு வேதிச் சூழ்நிலையில் வெவ்வேறான ஹாலஜன் அணுக்கள் இருப்பது தெரியவருகிறது. எனவே தான் இவற்றின் அமைப்பை கீழ்க்கண்டவாறு தரலாம். (படம். 9.5)



படம் 9.5 மூன்றாம் தொகுதி தனிம'களின் MX_3 வாய்ப்பாடு கொண்ட ஹாலைடின்மப்பு (திண்ம நிலையில்) அமைப்பு

இந்த அமைப்பில் நான்கு ஹாலஜன் அணுக்கள் இருபக்கமும் முனைகளிலும் மற்ற இரண்டு ஹாலஜன் அணுக்கள் M அணுக்களை இணைக்கும் பாலமாகவும் உள்ளன. இந்த அமைப்பு X – கதிர் ஆய்வு மூலமும் நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது.

(3) எலெக்டிரான் ஈனிக்கும் எலெக்டிரான் குறை மூலக்கூறுகளுக்கும் இடையே மின்சுமைசார் அமைப்புச் சேர்மத் தோற்றத்தை நிர்ணயித்தல்.

ஒரு மூலக்கூறில் எலெக்டிரான் நாட்டமுள்ள மையம் இருப்பின் அது எலெக்டிரானை எளிதில் பகிர்மானம் செய்யக்கூடிய மற்றொரு மூலக்கூறுடன் இணைந்து மின்சுமை இடம்பெயர் அணைவுச்சேர்மம் (Charge Transfer Complex) தோன்றும். இதனை NQR நிரலியல் மூலம் கண்டறியலாம். மேலும், எலெக்டிரான் ஈனிக்கும் எலெக்டிரான் கவர் மூலக்கூறுக்கும் இடையே உள்ள ஈர்ப்பு விசை தன்மையையும் அறியலாம். ஒரு குறிப்பிட்ட அணுக்கருவின் NQR உடனிசைவு அதிர்வெண் அளவிடுவதன் மூலம் இதனை அறியலாம். பொதுவாக, ஈனிக்கும் எலெக்டிரான் கவர் மூலக்கூறுக்கும் இடையே வலிமை குறைந்த ஈர்ப்பு விசை இருந்தால் NQR அதிர்வெண் சில நூறு kHz மாறும். ஆனால் அந்த அதிர்வெண் MHz அளவில் மாறினால் ஈர்ப்பு விசை அதிகம்.

299147

(4) வெடிபொருட்கள் மற்றும் தடை செய்யப்பட்ட சேர்ம'களை NQR நிரலியல் மூலம் கண்டறிதல்

தற்போது பிளாஸ்டிக் வெடி பொருட்களும், தடைசெய்யப்பட்ட மருந்துகளும் பலரால் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இவற்றைக் கண்டறிய NQR நிரலியல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதற்கென சீராக வெளிவரும் ரேடியோ அலை பயன்படுத்தப்படும். எளிய நைட்ரஜன் சேர்மங்களின் NQR நிரல் பயன்படுகிறது. இதில் ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணில் ஒரு சமிக்ஞையை உருவாக்கலாம். NQR நிரலியல் கோடுகள் தெளிவாகக் கிடைக்கும். பிளாஸ்டிக் வெடிபொருட்களில் TNT, RDX, GTN போன்ற நைட்ரஜன் தனிமம் உள்ள சேர்மங்கள் பிளாஸ்டிக் கட்டமைப்பில் பொதிந்துள்ளதால் அவற்றைக் கண்டறிவதில் இந்த உத்தி பெரிதும் பயன்படுகிறது. மேலும், வெடிபொருட்கள், நார்கோட்டிக் சேர்மங்கள் மற்றும் பயனள்ள பொருட்களான பாலியூரித்தேன் நுரை அல்லது நைலான் போன்ற சேர்மங்களில் உள்ள நைட்ரஜன் அணுக்களை வேறுபடுத்திக் காணவும் NQR உத்தி பயன்படுகிறது.