क्वांटम संख्या एवं इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास

डी–ब्रोग्ली तरंग द्वैर्ध्य तथा अनिश्चितता का सिद्धांत

डी–ब्रोग्ली सम्बन्ध (पदार्थ व विकिरण की द्वैत प्रकृति):

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p}$$

डी–ब्रोग्ली ने बताया कि उपर्युक्त समीकरण पदार्थ के कणों के लिए भी प्रयोग किया जा सकता है। समीकरण में फोटोन के द्रव्यमान के स्थान पर कण का द्रव्यमान तथा फोटोन के वेग ब के स्थान पर कण का वेग अ प्रयोग करते है।

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m(K.E.)}}$$

- डी–ब्रोग्ली के समीकरण के अनुसार कण के वेग में वृद्धि से कण की तरंगद्वैर्ध्य में कमी होती है तथा हल्के कण की तरंगद्वैर्ध्य भारी कण के तरंगद्वैर्ध्य से अधिक होगी यदि उनका वेग समान है।
- यदि विरामावस्था से विभवान्तर V से कोई आवेशित कण Q त्वरित होता है तो डी–ब्रोग्ली तरंगद्वैर्ध्य है–

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mQV}}$$

- डी–ब्रोग्ली की अवधारणा सूक्ष्म या बहुत सूक्ष्म कणों के लिए अधिक सार्थक है जिनका तरंगद्वैर्ध्य मापा जा सकता है।
- n^{th} कक्षा की परिधि इलेक्ट्रॉन के तरंगद्वैर्ध्य की n गुना होती है–

$$2\pi r_n = n\lambda$$

- इलेक्ट्रॉन की तरंगद्वैर्ध्य को हमेशा डी–ब्रोग्ली की गणना का उपयोग कर ज्ञात किया जाता है।

हाइजेनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धान्त :

इस नियम के अनुसार किसी भी क्षण किसी सूक्ष्म कण की स्थिति व संवेग दोनो के मानो को यथार्थता के साथ ज्ञात करना संभव नहीं हैं।

उनके द्वारा प्रति पादित समीकरण निम्न हैं।

$$\Delta x.\Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \text{ या } m\,\Delta x.\Delta v \geq \frac{h}{4\pi} \text{ या } \Delta x.\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$$

जहाँ, Δx = स्थिति में अनिश्चितता, Δp = संवेग में अनिश्चितता, h = प्लांक स्थिरांक, m = कण का द्रव्यमान, Δv = वेग में अनिश्चितता

- ΔE (ऊर्जा में अनिश्चितता) तथा Δt (समय में अनिश्चितता) के पदों मे इस सिद्धान्त को ऐसे लिख सकते है,

$$\Delta E.\Delta t \geq \frac{h}{4\pi}.$$

- **हाइजेनबर्ग ने निश्चित कक्षा धारणा को प्रायिकता की धारणा में परिवर्तित कर दिया।**

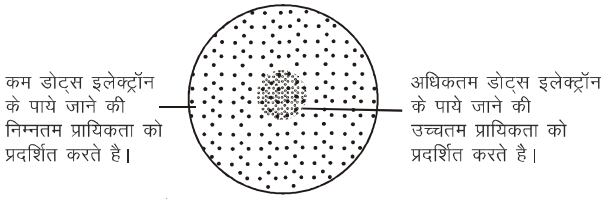
क्वांटम संख्या एवं इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास:

कक्षः जिस प्रकार पृथ्वी, सूर्य के चारो ओर चक्कर लगाती है उसी प्रकार इलेक्ट्रॉन नाभिक के चारो ओर निश्चित पथ पर (2D circular) चक्कर लगाता है, यह बोर के अनुसार बताया गया था।

कक्षकः अनिश्चितता सिद्धान्त तथा इलेक्ट्रॉन की तंरग प्रकृति के कारण हम नाभिक के चारो ओर गति करने वाले इलेक्ट्रॉन का निश्चित पथ ज्ञात नही कर सकते है।

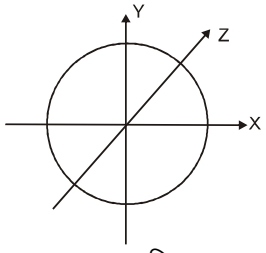
परमाणु नाभिक के चारों ओर अन्तरिक्ष का वह स्थान जहाँ इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता अधिकतम (90% से 95%) होती है, उसे कक्षक कहते है।

विभिन्न कक्षको की आकृति, आकार तथा अभिविन्यास भिन्न–भिन्न होता है।



विभिन्न कक्षको की → आकृति :

s-कक्षक : आकृति गोलाकार (वृताकार नही)

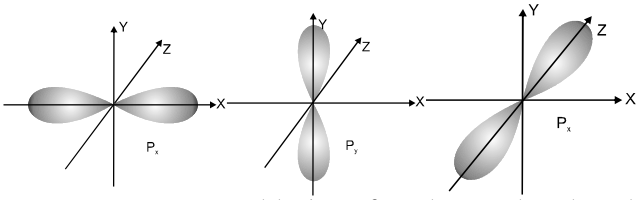


p-कक्षक : आकृति → डम्बल

s-कक्षक अदिशात्मक होते है अर्थात एक इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिक्ता सभी दिशाओं मे समान होती है तथा यह समान उपकोशो के कक्षकों के सापेक्ष नाभिको के अधिक समीप होता हैं। s-कक्षक में अधिकतम दो इलेक्ट्रॉनों उपस्थित हो सकते है। ↑↓

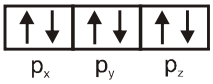
n s

द्विडम्बलाकार आकृति में दो पालीया उपस्थित है। (दो गुब्बारों के समान) जिन्हें शून्य इलेक्ट्रॉन घनत्व के समतल के द्वारा पृथक किया जाता है। जिसे नोडल समतल कहते है।



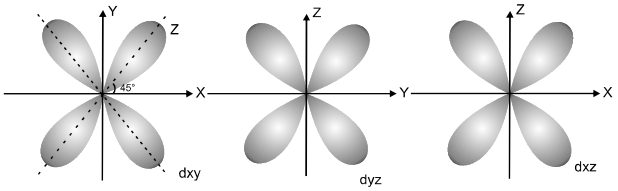
p-कक्षक दिशात्मक होते है अर्थात इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता विभिन्न दिशाओं में भिन्न–भिन्न होती है।

p-उपकोश में अधिकतम 6 इलेक्ट्रॉन उपस्थित हो सकते है।

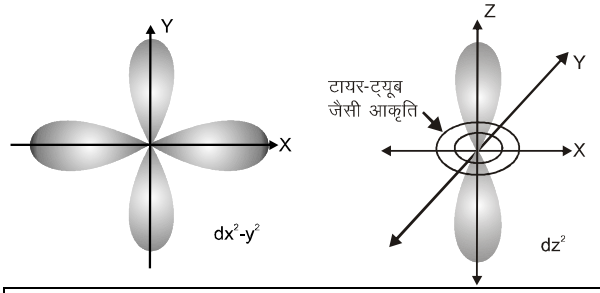


d-कक्षक: आकृति → द्विडम्बल

d_{xy} , d_{yz} तथा d_{xz} इलेक्ट्रॉन घनत्व अक्षों के मध्य होता है।

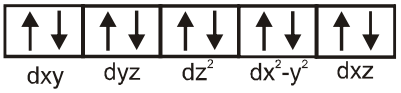


निम्न में दो d-कक्षक का इलेक्ट्रॉन घनत्व अक्ष के अनुदिश होता है:



d-कक्षक दिशात्मक होते है अर्थात इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता विभिन्न दिशाओं में भिन्न–भिन्न होती है।

d-उपकोश में 10 इलेक्ट्रॉन उपस्थित हो सकते है।



f-कक्षक: आकृति → जटिल आकृति (पत्तिनुमा आकृति)

f-कक्षक दिशात्मक होते है।

f-उपकोश में अधिकतम 14 इलेक्ट्रॉन उपस्थित हो सकते है।

क्वाण्टम संख्याएँ : चार संख्याओं का वह समुच्चय, जिसमें परमाणु में उपस्थित इलेक्ट्रॉन को पूर्णरूप से परिभाषित किया जा सकता हैं, उसे क्वाण्टम संख्या कहते है। प्रथम तीन क्वान्टम संख्या (*n*, *l* तथा *m*) को श्रोडिंगर की तरंग समीकरण के आधार पर व्युत्पन्न किया जाता है।

क्वान्टम संख्या

चिन्ह	नाम तथा गुण	सम्भावित मान	निर्देश
n कोश	मुख्य क्वान्टम संख्या बताती है : 1. कक्षक का औसत आकार. 2. एकक इलेक्ट्रॉन तन्त्र (H, He^+, Li^{2+} इत्यादि) में कक्षक की पूर्ण ऊर्जा 3. बहु इलेक्ट्रान तन्त्र (He, C, Na, Fe इत्यादि) में विस्तृत रूप से कक्षक की ऊर्जा	पूर्णाकं संख्या 1,2,3,4... इत्यादि निम्न प्रकार दर्शाया जाता है: K(n=1), L(n=2), M(n=3), N(n=4)...इत्यादि	1. उपकोशो की संख्या को बताता है। n^{th} कोश में उपकोशो की संख्या = *n* 2. n^{th} कोश में कक्षकों की कुल संख्या = n^2 3. n^{th} कोश में इलेक्ट्रॉनो की अधिकतम संख्या = $n^2 = 2n^2$
ℓ उपकोश	(ii) द्विगंशी क्वाण्टम संख्या या उपकोशीय क्वांटम संख्या या कक्षीय कोणीय संवेग क्वांटम संख्या बताता है: 1. कक्षक की आकृति 2. बहु इलेक्ट्रान तन्त्र (He, C, Na, Fe इत्यादि) में सुक्ष्म रूप से कक्षक की ऊर्जा	n के मान पर निर्भर करता है: 0 → (n – 1) निम्न प्रकार दर्शाया जाता है। s(ℓ = 0), p(ℓ = 1), d(ℓ = 2), f(ℓ = 3) यदि n = 1 ⇒ ℓ = 0 अर्थात s-उपकोश यदि n = 2 ⇒ ℓ = 0 अर्थात s-उपकोश तथा ℓ = 1 अर्थात p-उपकोश यदि n = 3 ⇒ ℓ = 0 अर्थात s-उपकोश तथा ℓ = 1 अर्थात p-उपकोश तथा ℓ = 2 अर्थात d-उपकोश	1. उपकोशों में कक्षकों की संख्या बताता है। उपकोश में कक्षको की संख्या = $2\ell + 1$ 2. उपकोश में इलेक्ट्रॉनो की अधिकतम संख्या = $2(2\ell+1)$ 3. कक्षक कोणीय संवेग = ℓ
m और m_ℓ कक्षक	**चुम्बकीय क्वान्टम संख्या :** 3D-स्पेस में उपकोंशो के अभिविन्यास को बताती है	ℓ.के मान पर निर्भर करता है इसका मान शून्य सहित $-\ell$ से $+\ell$ तक होता है कुल संभव मान = $2\ell + 1$ यदि $\ell = 0 \Rightarrow m = 0$ अर्थात s-उपकोश में केवल एक कक्षक यदि $\ell = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1$ अर्थात p-उपकोश में तीन कक्षक :p_x, p_y, p_z यदि $\ell = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2$ अर्थात d-उपकोश में पॉच कक्षक : $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x2-y2}, d_{z2}$.	1. m का प्रत्येक मान विभिन्न कक्षकों को बताता है। उदाहरण p-उपकोश में m के तीन मान, तीन विभिन्न दिशाओं में तीन कक्षक विन्यास को दर्शाते है। .

s या m_s चक्रण	चक्रण क्वान्टम संख्या : श्रोंडिगर समीकरण से प्राप्त नही होती	दो मान s = +½ तथा s = –½ दो क्वांटम यांत्रिक चक्रण अवस्था को दर्शाते है जिसकी कोई मौलिक समानत उपलब्ध नहीं है। हम ऐसा सोच सकते है कि केवल एक मान दक्षिणावर्त चक्रण तथा दूसरा मान वामावर्त चक्रण को बताता है (परन्तु ऐसा सत्य नही है)	यदि n = एक परमाणु में अयुग्मित इलक्ट्रॉनो की संख्या एक परमाणु का कुल चक्रण = S

नोड : उस क्षेत्र को दर्शाते है जहॉ इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिकता शून्य होती है।

कक्षक	कुल नोड = $n-1$	कोणीय नोड = ℓ	त्रिज्य (गोलाकार) नोड = $n-\ell-1$
1*s*	1 – 1 = 0	0 (∵ ℓ = 0, s के लिए)	1 – 0 – 1 = 0
2*s*	2 – 1 = 1	0 (∵ ℓ = 0, s के लिए)	2 – 0 – 1 = 1
$2p_x$	2 – 1 = 1	1 (∵ ℓ = 1, *p के लिए*) yz तल नोडल तल है	2 – 1 – 1 = 0
$3p_y$	3 – 1 = 2	1 (∵ ℓ = 1, *p के लिए*) xy तल नोडल तल है	3 – 1 – 1 = 1
$3d_{xy}$	3 – 1 = 2	2 (∵ ℓ = 2, *d के लिए*) yz & xz तल दो नोडल तल है	3 – 2 – 1 = 0
$3d_{x2-y2}$	3 – 1 = 2	2 (∵ ℓ = 2, *d के लिए*) दोनो कोणीय नोड दो नोडल तल है	3 – 2 – 1 = 0
$3d_{z2}$	3 – 1 = 2	2 (∵ ℓ = 2, *d के लिए*) दोनो कोणीय नोड दो नोडल कोन (cones) है	3 – 2 – 1 = 0

नोटः यदि कोणीय नोड एक तल है तो यह नोडल तल कहलाता है
यदि कोणीय नोड कोन समान है तो यह नोडल कोन कहलाता है
नाभिक के चारो ओर वह गोलाकार क्षेत्र जहॉ पर इलेक्ट्रॉन के पाये जाने की प्रायिक्ता शून्य होती हैं त्रिज्य नोड कहलाता है।

महत्वपूर्ण सूत्र :

1. ज्ञात तत्वो के परमाणु में कोई भी ऊर्जा कोश 32 इलेक्ट्रॉनो से अधिक धारण नही कर सकता है।
2. किसी कक्षा का कोणीय संवेग (बोर मॉडल के अनुसार) = $nh/2\pi$
3. n^{th} मुख्य ऊर्जा तल में इलेक्ट्रॉनो की संख्या $= \sum_{\ell}^{\ell} 2(2\ell$
4. कक्षक कोणीय संवेग $= \frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)}$; जहॉ, $s = +\frac{1}{2}$

उदाहरण :

(1) s कक्षक इलेक्ट्रॉन का कक्षक कोणीय संवेग = 0, चूंकि ℓ = 0.

(2) p-कक्षक इलेक्ट्रॉन का कक्षक कोणीय संवेग
$= \sqrt{2}\frac{h}{2\pi}$, चूंकि ℓ = 1

(3) d-कक्षक इलेक्ट्रॉन का कक्षक कोणीय संवेग= $\sqrt{3}\frac{h}{2\pi}$, चूंकि ℓ = 2

समभ्रंश कक्षक (Degenerate orbital) : समान ऊर्जा वाले समान उपकोश से संबंधित कक्षक समभ्रंश कक्षक कहलाते हैं। चुम्बकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति मे समभ्रंशता बनी रहती है लेकिन समभ्रंशता नष्ट हो जाती है, यदि समभ्रंश कक्षक चुम्बकीय क्षेत्र में रहते हैं अर्थात् चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में समभ्रंशता नष्ट हो जाती है।

p-उपकोश : | p_x | p_z | p_y |

(3-समभ्रंशता)

d-उपकोश : | d_{xy} | d_{yz} | d_{z^2} | $d_{z^2-y^2}$ | d_{xz} |

(5-समभ्रंशता)

तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास के नियम :

(A) ऑफबॉउ नियम (Aufbau principle) :

1. जर्मन भाषा में ऑफबाउ शब्द का अर्थ है निर्माण करना या बनाना।

2. उच्च ऊर्जा वाले कक्षको से पहले कम ऊर्जा वाला कक्षक पहले भरते हैं।

3. परमाणु में इलेक्ट्रॉन ऊर्जा के बढते क्रम में (n + ℓ) नियम से मुख्य ऊर्जा तल में भरे जाने चाहिऐ

'n + ℓ नियम :

(i) वह उपकोश जिसका (n + ℓ)मान कम प्राप्त होता है उस उपकोश की ऊर्जा निम्नतम होती हैं तथा यह उपकोश सबसे पहले भरा जाना चाहिए है।

उदा. 3d: $(n + \ell) = 3 + 2 = 5$

4s: $(n + \ell) = 4 + 0 = 4$

चूँकि, 3d कक्षक का (n + ℓ) मान 4s कक्षक से ज्यादा होता है। इसलिए, 4s कक्षक, 3d कक्षक से पहले भरा जायेगा।

(ii) जब दो उपकोशों के (n + ℓ)का मान समान है तब n के न्यूनतम मान वाला उपकोश न्यूनतम ऊर्जा रखेगा तथा वह उपकोश सबसे पहले भरा जायेगा।

उदा. 3d: $(n + \ell) = 3 + 2 = 5$

4p: $(n + \ell) = 4 + 1 = 5$

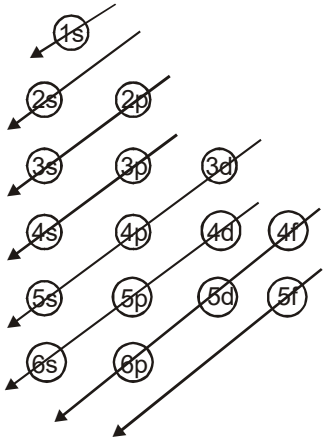
दोनो $(n + \ell)$ का मान समान रखते है परन्तु 3d में n का मान 4p की अपेक्षा कम है अतः 3d, 4p से पहले भरा जायेगा।

ऊर्जा के बढ़ते क्रम में कक्षकों का क्रमः

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

यह क्रम स्मरण चार्ट (Memory Map) द्वारा आसानी से ध्यान रखा जा सकता है तीरों को ऊपर से नीचे एक–एक करके अनुसरण कीजिएः

स्मरण चार्ट (Memory Map)



(B) पाउली का अपवर्जन नियम :

इस नियम के अनुसार किसी परमाणु में किन्ही दो इलेक्ट्रॉनो की चारो क्वान्टम संख्याए समान नहीं हो सकती है। अर्थात एक कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नहीं हो सकते है, क्योंकि तीन क्वान्टम संख्याए (मुख्य, द्विगंशी व चुम्बकीय) समान हो सकती है। परन्तु चतुर्थ क्वान्टम संख्या अलग होती है।

यदि प्रथम तीन क्वान्टम संख्याऐ $n = 1$, $\ell = 0$ तथा $m = 0$ है तो केवल 2 इलेक्ट्रॉन इसमे इस प्रकार भरे जायेगें $s = -1/2$ या $s = +1/2$.

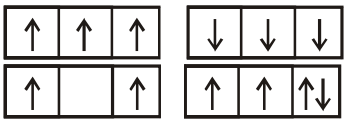
पॉउली नियम द्वारा सम्भव नही है :

(C) हुण्ड का अधिकतम बहुलकता का नियम (Hund's rule) :

इस नियम के अनुसार किसी उपकोश के कक्षक में इलेक्ट्रॉन तब तक युग्मित नहीं हो सकते जब तक कि एक ही उपस्तर के प्रत्येक कक्षक में 1 इलेक्ट्रॉन समान्तर चक्रण में न हो जाए।

अतः प्रथम तीन इलेक्ट्रॉन एक p-उपकोश के प्रत्येक p-कक्षक में एकक (या सभी दक्षिणावर्त चक्रण या सभी वामावर्त चक्रण) रूप से भरे जाते है तथा फिर चतुर्थ इलेक्ट्रॉन तीन एकक इलेक्ट्रॉनों में से किसी एक के साथ युग्म बनाता है।

हुण्ड नियम द्वारा सम्भव :



हुण्ड नियम द्वारा सम्भव नही :

नोट : पूर्ण रूप से अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित कक्षक अधिक स्थाई होते है। अर्थात् s^1, s^2, p^3, p^6, d^5, d^{10}, f^7 तथा f^{14} अभिविन्यास अधिक स्थाई होते है।

परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक अभिविन्यास :

1. इलेक्ट्रॉनो की भरी गई कुल संख्या, परमाणु संख्या Z कहलाती है।
2. उपकोशो को ऊर्जा के बढ़ते क्रम में लिखे तथा एक समय में एक इलेक्ट्रॉन भरे। इन नियमो को ध्यान में रखे

बॉरोनः	B (Z = 5):	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1$
कार्बनः	C (Z = 6):	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1$
नाइट्रोजनः	N (Z = 7):	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
ऑक्सीजनः	O (Z = 8):	$1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$
नियोनः	Ne (Z = 10):	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
एलुमिनियमः	Al (Z = 13)	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ i.e. [Ne] $3s^2\ 3p^1$
वेनेडियमः	V (Z = 23)	[Ar] $4s^2\ 3d^3$

महत्वपूर्ण अपवादः ऑफबाउ नियम सदैव लागू नही होता है यहॉ संक्रमण धातुओ तथा भारी तत्वो के लिए कुछ अपवाद है।

क्रोमियमः	Cr (Z = 24)	[Ar] $4s^1\ 3d^5$
कॉपरः	Cu (Z = 29)	[Ar] $4s^1\ 3d^{10}$

यह अपवाद अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उपकोशो के अतिरिक्त स्थायित्व द्वारा उच्च रूपान्तरित ऊर्जा या सममिति के आधार पर उल्लेख किये जा सकते है।

आयनो का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास :

1. सर्वप्रथम उदासीन परमाणु का अभिविन्यास लिखे
2. इलेक्ट्रॉनो की उचित संख्या हटाये या जोड़े
3. धनायन बनाने के लिए इलेक्ट्रॉन पहले उच्च उपकोश में से हटाये (अर्थात n का उच्चतम मान)

उदाहरण :	Fe (Z = 26)	[Ar] $4s^2\ 3d^6$
	Fe^{2+}	[Ar] $3d^6$

अर्थात 4s में से दो इलेक्ट्रॉन हटाये नाकि 3*d* में से।

	Cu (Z = 29)	[Ar] $3d^{10}\ 4s^1$
	Cu^{2+}	[Ar] $3d^9\ 4s^0$

अर्थात पहले 4s में से एक इलेक्ट्रॉन हटाये तत्पश्चात 3d में से एक इलेक्ट्रॉन हटायें।