Dr. N. I. Patel Sir
Himatnagar.

① Variation method (ચલાયમાન પદ્ધતિ)
② Perturbation " (ક્ષોભ પદ્ધતિ)
③ self consistent method
④ Independed ele. method.

****

Que:- Variation method :-

U-08, 07, 06 [ચલાયમાનની રીત :-]
-07

→ આ પદ્ધતિને આધારે 100% સાચુ wave function (તરંગફલન) મેળવી શકાતું નથી. પરંતુ લગભગ wave function મેળવી શકાય છે.

→ Variation method ને આધારે કાલ્પનિક પ્રણાલીની શક્તિને ધ્યાન ઉપર લઈ wave function નક્કી કરવામાં આવે છે પ્રણાલીની શક્તિ નીચે મુજબ ગણી શકાય છે

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi H \psi \, d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi \, d\tau} \longrightarrow (1)$$

$H\psi = E\psi$

$\therefore E = \frac{H\psi}{\psi}$

$\therefore E \neq H$

(E: Real value; H: symbol)

→ કોઈપણ પ્રણાલી માટે સૌપ્રથમ wave function ની ધારણા કરવામાં આવે છે.

→ ધારોકે કોઈ પ્રણાલી માટેનાં wave function $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, ----$ છે

→ ધારેલ wave function નો eq.(1) માં ઉપયોગ કરીને શક્તિ ગણી શકાય છે

→ ધારેલ wave function ને અનુરૂપ શક્તિ અનુક્રમે $E_1, E_2, E_3, E_4, ----$ મળે છે.

→ ગણેલી શક્તિને પ્રણાલીની Z.P.E (zero point energy), G.S.E (Ground state energy), Potensial energy (E_0) સાથે સરખામણી કરવામાં આવે છે આમાં જે w.f ની શક્તિ E_0 ની નજીકની કિંમત ધરાવતી હોય તે energy ને અનુરૂપ w.f પ્રણાલી માટે સ્વીકાર્ય (યોગ્ય) છે તેમ કહી શકાય.

→ ધારોકે, $E_0 \approx E_2$

$\therefore E_2$ ને અનુરૂપ wave function ψ_2 છે

$\therefore \psi_2$ wave function આ પ્રણાલી માટે સ્વીકાર્ય (યોગ્ય) છે તેમ ગણી શકાય.

→ ઉપરની પદ્ધતિ અનિશ્ચિત અને લાંબી છે.

→ કોઈપણ પ્રણાલી માટે કોઈએક wave function ની ધારણા કરવામાં આવે છે આ wave function ψ_i ને અનુરૂપ eq. ① ને આધારે શક્તિ E_i ગણવામાં આવે છે ગણેલ E_i ને E_0 સાથે સરખાવતા $E_i \neq E_0$ થાય તો ધારેલ wave function ψ_i માં રહેલ variables માં change કરીને ફરીથી E_i ગણવામાં આવે છે. આમ, જ્યાં સુધી E_0 ના જેટલી જ E_i ન મળે ત્યાં સુધી ψ_i ~~ના~~ wave function માં variables change કરવામાં આવે છે. જ્યારે $E_i \cong E_0$ થાય ત્યારે E_i ને અનુરૂપ wave function ψ_i પ્રણાલી માટે યોગ્ય છે તેમ કહી શકાય. આમ, ચલાયમાનનો આધારે કરવામાં આવતા શક્તિનાં ઘટાડાને ગાણિતીક રીતે નીચે મુજબ લખી શકાય છે.

→ c ચલાયમાનનો આધારે શક્તિ E માં થતો ફેરફાર

$$\frac{\partial E}{\partial c} \approx 0$$

→ આ પદ્ધતિનો આધારે variable માં change કરીને પ્રણાલી માટેનું wave function નક્કી કરવામાં આવે છે. આથી તેને variation method કહે છે.

example :- a લંબાઈની x (અક્ષ) પરિમાણવાળા પેટીમાં m દ્રવ્યમાન ધરાવતો કણ x દિશામાં ગતિમાન છે. તેની G.S.E (Z.P.E) $E_0 = h^2/8ma^2$ છે. આ પ્રણાલી માટે wave function નક્કી કરો. (variation method ને આધારે)

→ અહીં, $H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V.$

કણ x-દિશામાં અચલ ગતિમાન હોવાથી સ્થિતિ શક્તિ V=0 લખી શકાય.

$$\therefore H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

→ ધારોકે આપેલ પ્રણાલી માટેનું wave function $\psi_x = ax$ છે.

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi H \psi \, d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi \, d\tau}$$

$$E_1 = \frac{\int_0^a \left[ax \left\{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right\} ax\right] dx}{\int_0^a a^2 x^2 \, dx}$$

$\frac{\partial}{\partial x} x^n = n x^{n-1}$

Page No.: 5
Date: / /

$$E_i = \frac{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\int_0^a \left[ax \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} ax\right] dx}{\int_0^a a^2x^2\,dx}$$

$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(ax)$

$\frac{\partial}{\partial x}(a)$

$= 0$

$\therefore E_i = 0$

$\therefore E_i \neq E_0$

$\therefore$ E_i એ આ પ્રશ્નો માટે યોગ્ય (સ્વીકાર્ય) નથી.

→ આપેલ wave function $\psi_1 = ax$ માં variable change કરતાં,

$$\psi_i = ax^2$$

$$E_i = \frac{\int_0^a \left\{ax^2\left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] ax^2\right\} dx}{\int_0^a a^2x^4\,dx}$$

$$= \frac{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\int_0^a \left[ax^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2}(ax^2)\right] dx}{\int_0^a a^2x^4\,dx}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(ax^2)$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial x}(ax^2)\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial x}(2ax)$$

$$= 2a$$

$$= \frac{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\int_0^a \left[ax^2 \cdot (2a)\right] dx}{\int_0^a a^2 x^4 \, dx}$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$= \frac{\frac{-2h^2}{8\pi^2 m}\int_0^a a^2 x^2 \, dx}{\int_0^a a^2 x^4 \, dx}$$

$$\int x^2 dx = \frac{x^{2+1}}{2+1} = \frac{x^3}{3}$$

$$= \frac{\frac{-2h^2}{8\pi^2 m}\left[a^2 \cdot \frac{x^3}{3}\right]_0^a}{\left[a^2 \cdot \frac{x^5}{5}\right]_0^a}$$

$$= \frac{\frac{-2h^2}{8\pi^2 m}\left[a^2 \cdot \frac{a^3}{3} - 0\right]}{\left[a^2 \, \frac{a^5}{5} - 0\right]}$$

$$= \frac{-2h^2}{8\pi^2 m} \times \frac{a^5}{3} \times \frac{5}{a^7}$$

$$= \frac{-10h^2}{24\pi^2 m} \cdot \frac{a^5}{a^7}$$

$$E_i = \frac{-10h^2}{24(3.14)^2 m \cdot a^2} = -0.04 \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$E_i <<< E_0$$

→ માટે ધારેલ wave function પ્રણાલી માટે યોગ્ય નથી.

→ હવે, ધારેલ wave function $\psi_i = ax$ માં variable change કરતા,

$$\psi_i = ax - x^2$$

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi H \psi \, d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi \psi \, d\tau}$$

$$= \frac{\int_0^a \left[(ax-x^2)\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)(ax-x^2)\right] dx}{\int_0^a (a^2x^2 - 2ax^3 + x^4)\, dx}$$

$$= \frac{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\int_0^a \left[ax-x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}(ax-x^2)\right] dx}{\int_0^a (a^2x^2 - 2ax^3 + x^4)\, dx}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}(ax-x^2)$$
$$= \frac{\partial}{\partial x}(a-2x)$$
$$= 0 - 2(1)$$
$$= -2$$

$$= \frac{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\int_0^a \left[(ax-x^2)(-2)\right] dx}{\int_0^a (a^2x^2 - 2ax^3 + x^4)\, dx}$$

$$= \frac{\frac{2h^2}{8\pi^2 m}\int_0^a (ax-x^2)\, dx}{\int_0^a (a^2x^2 - 2ax^3 + x^4)\, dx}$$

$$= \frac{\frac{2h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{ax^2}{2} - \frac{x^3}{3}\right]_0^a}{\left[\frac{a^2x^3}{3} - \frac{2ax^4}{4} + \frac{x^5}{5}\right]_0^a}$$

$$= \frac{\frac{2h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{a^3}{2} - \frac{a^3}{3}\right]}{\left[a^2 \cdot \frac{a^3}{3} - 2a \cdot \frac{a^4}{4_2} + \frac{a^5}{5}\right]}$$

$$= \frac{\frac{2h^2}{8\pi^2 m} \quad \frac{a^3}{6}}{\frac{10a^5 - 15a^5 + 6a^5}{30}}$$

$$= \frac{2h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{a^3}{6} \times \frac{30^{5}}{a^5}$$

$$= \frac{10h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{1}{a^2}$$

$$= \frac{10\ h^2}{8\,(3.14)^2\, m} \cdot \frac{1}{a^2}$$

$$E_i \approx \frac{h^2}{8ma^2} \approx E_0$$

આથી, $\psi_1 = ax - x^2$ આપેલ પ્રણાલી માટે યોગ્ય છે

Que Application of variation method

**** LCAO method પ્રમાણે કોઈપણ અણુનું w.f લખવા માટે અણુમાં અણુ બનવા માટે બે કે તેથી વધુ પરમાણુઓનો ફાળો રહેલો હોય છે. આથી અણુના w.f માં બંને પરમાણુઓના w.f સાથે ગાણિતીય પ્રમાણે લખવામાં આવે છે.

→ ધારોકે એક પરમાણુનું wave function ψ_1 અને બીજા પરમાણુનું wave function ψ_2 હોય તો તે બંનેથી બનતા અણુનું wave function નીચે મુજબ લખી શકાય.

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \text{---(diatomic moleculs)}$$

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 \quad \text{...(Tryatomic moleculs)}$$

$\because c_1, c_2, c_3$ = Variable (ચલાયમાન)

Que:3 ****

U-07

E-06,07,08

Secular eq. | Matrix

(ઘણા અગત્યતા વાળી આવતું હોય તેવું)

→ Secular ~~energy~~ equation નો ઉપયોગ બે કે તેથી વધુ પરમાણુ ધરાવતા અણુઓ માટે energy ગણવા માટે થાય છે.

→ દ્વિ પરમાણુક અણુમાં બે પરમાણુ (atom) રહેલ હોય છે.

$$A + B \longrightarrow AB \quad \text{... (diatomic mole.)}$$

→ AB દ્વિપરમાણુક અણુમાં A નું w.f ψ_1 હોય તથા B નું w.f ψ_2 હોય તો L.C.A.O પદ્ધતિની આધારે w.f નીચે મુજબ લખી શકાય.

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \text{----} \quad c_1, c_2 = \text{Variables}$$

→ ~~દ્વિ~~ ત્રિ પરમાણુક અણુ માટે w.f.

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 \quad \text{--} \quad c_1, c_2, c_3 = \text{Variab}$$

→ n-પરમાણુક અણુ માટેનું w.f.

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \text{---} + c_n\psi_n$$

→ આપેલ wave function પ્રણાલ માટે સ્વીકાર્ય છે કે નહિ તે નક્કી કરવા માટે Variation method ને આધારે નીચેના સ.ક. નો ઉપયોગ કરી ઊર્જા ગણવામાં આવે છે

→ બે પરમાણ્વિક અણુ માટે energy શોધવા માટે,

$$E = \frac{\int \psi H \psi \, d\tau}{\int \psi \psi \, d\tau} \longrightarrow (1)$$

આ સ.ક. માં ψ ની કિંમતો મૂકતાં,

$$E = \frac{\int [(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) H (c_1\psi_1 + c_2\psi_2)] \, d\tau}{\int [(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)] \, d\tau}$$

$$E = \frac{\int [c_1\psi_1 H c_1\psi_1 + c_1\psi_1 H c_2\psi_2 + c_2\psi_2 H c_1\psi_1 + c_2\psi_2 H c_2\psi_2] \, d\tau}{\int [c_1^2\psi_1^2 + 2c_1\psi_1 c_2\psi_2 + c_2^2\psi_2^2] \, d\tau}$$

$$E = \frac{c_1^2 \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau + c_1c_2 \int \psi_1 H \psi_2 \, d\tau + c_1c_2 \int \psi_2 H \psi_1 \, d\tau + c_2^2 \int \psi_2 H \psi_2 \, d\tau}{c_1^2 \int \psi_1 \psi_1 \, d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_1 \psi_2 \, d\tau + c_2^2 \int \psi_2 \psi_2 \, d\tau}$$

∴ હેમિલ્ટોનિયન ઓપરેટર એ હર્મિશિયન ઓપરેટર છે. નીચે મુજબ લખી શકાય.

$$\int \psi_1 H \psi_2 \, d\tau = \int \psi_2 H \psi_1 \, d\tau$$

$$E = \frac{c_1^2 \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_1 H \psi_2 \, d\tau + c_2^2 \int \psi_2 H \psi_2 \, d\tau}{c_1^2 \int \psi_1 \psi_1 \, d\tau + 2c_1c_2 \int \psi_1 \psi_2 \, d\tau + c_2^2 \int \psi_2 \psi_2 \, d\tau}$$

→ ઉપરનાં સ.ક. માં નીચે મુજબનાં નાના પદોનો ઉપયોગ કરતાં,

$$\int \psi_1 H \psi_2 \, d\tau = H_{12} = \int \psi_2 H \psi_1 \, d\tau = H_{21}$$

$$\int \psi_i H \psi_j \, d\tau = H_{ij} \quad --- \quad i \neq j$$

$$\int \psi_1 \psi_2 \, d\tau = S_{12} = \int \psi_2 \psi_1 \, d\tau = S_{21}.$$

આ સંકલન નો ઉપયોગ ઉપરના E મળી માં કરતા

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} = \frac{u}{v} \longrightarrow$$

જે દ્વિ-પરમાણ્વિક અણુ માટેનું secular સ.ક. છે

→ હાઈડ્રોજન દ્વિ-પરમાણુની Z.P.E અથવા $E_0 = 0$ છે. પ્રણાલીની શક્તિને ન્યૂનતમ કરવા માટે c_1 અને c_2 મૂલ્યમાનોને બદલવામાં આવે છે. ગાણિતીય રીતે આ સિદ્ધાંતને નીચે મુજબ લખી શકાય છે.

શરત: ① શક્તિમાં થતો ફેરફાર c_1 ની સાપેક્ષે

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0.$$

શરત: ② શક્તિમાં થતો ફેરફાર c_2 ની સાપેક્ષે

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0.$$

Note :-

આંશિક વિકલનની શરત :-

→ વિકલન કરતી વખતે આખુ પદ અચળ હોય તો શુન્ય આવે.
→ પદમાં જેની સાપેક્ષે વિકલન કરવાનું હોય તે પદ ન હોય તો શુન્ય આવે.
→ પદમાં જેના સાપેક્ષે વિકલન કરવાનુ હોય તે પદ હોય તો બાકીના અચળ લેવા.

પ્રથમ શરતનો ઉપયોગ કરતાં,

જ્યાંકે, $u = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}$

$$V = c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}$$

સ.ક ② નું c_1 ની સાપેક્ષે વિકલન કરતાં,

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{V \cdot \frac{\partial u}{\partial c_1} - u \cdot \frac{\partial V}{\partial c_1}}{V^2} \longrightarrow (3)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial c_1} &= 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} + 0 \\ \frac{\partial V}{\partial c_1} &= 2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12} + 0 \end{aligned}\right\} \longrightarrow (4)$$

(4) ની કિંમતો (3) માં મુકતાં,

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}) - (c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})}{V^2}$$

પ્રથમ શરત પ્રમાણે, $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$ છે,

$$0 = \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}) - (c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})}{V^2}$$

$$(c_1^2 S_{11} + 2c_1c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22})(2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12}) = (c_1^2 H_{11} + 2c_1c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22})(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})$$

$$2c_1H_{11} + 2c_2H_{12} = \frac{(c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22})(2c_1S_{11} + 2c_2S_{12})}{(c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22})}$$

સમી. ② પ્રમાણે,

$$E = \frac{c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22}}{c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22}}$$ મૂકતાં,

$$2c_1H_{11} + 2c_2H_{12} = E(2c_1S_{11} + 2c_2S_{12})$$

$$c_1H_{11} + c_2H_{12} = Ec_1S_{11} + Ec_2S_{12}$$

$$\therefore c_1H_{11} - Ec_1S_{11} + c_2H_{12} - Ec_2S_{12} = 0$$

$$\boxed{\therefore c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0} \longrightarrow ⑤$$

દ્વિ-પરમાણ્વીક અણુ માટેનું secular સ.ક. છે.

→ સ.ક ② નું c_2 ની સાપેક્ષે વિકલન કરતાં,

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{v \cdot \frac{\partial u}{\partial c_2} - u\frac{\partial v}{\partial c_2}}{v^2} \longrightarrow ⑥$$

$$\frac{\partial u}{\partial c_2} = 0 + 2c_1H_{12} + 2c_2H_{22}$$

$$\frac{\partial V}{\partial C_2} = 0 + 2c_1S_{12} + 2c_2S_{22}$$

ઉપરોક્ત કિંમતો સ.ક્ર. (6) માં મૂકતાં,

$$\frac{\partial E}{\partial C_2} = \frac{(c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22})(2c_1H_{12} + 2c_2H_{22}) - (c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22})(2c_1S_{12} + 2c_2S_{22})}{V^2}$$

દ્વિતીય શરત પ્રમાણે, $\frac{\partial E}{\partial C_2} = 0$ છે.

$$(c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22})(2c_1H_{12} + 2c_2H_{22})$$

$$= (c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22})(2c_1S_{12} + 2c_2S_{22})$$

$$2c_1H_{12} + 2c_2H_{22} = \frac{(c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22})(2c_1S_{12} + 2c_2S_{22})}{c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22}}$$

ઉપરોક્ત સ.ક્ર. માં સ.ક્ર. (2) ની કિંમત મૂકતાં,

$$2c_1H_{12} + 2c_2H_{22} = E(2c_1S_{12} + 2c_2S_{22})$$

$$\therefore c_1H_{12} + c_2H_{22} = Ec_1S_{12} + Ec_2S_{22}$$

~~∴ $C_1 (H_{12}$~~

~~$\therefore C_1 H_{12} - E C_1 S_{12} + C_2 H_{22} - E C_2 S_{22} = 0$~~

$$\therefore C_1 (H_{12} - ES_{12}) + C_2 (H_{22} - ES_{22}) = 0$$

~~જે દ્વિ-પરમાણુક અણુ માટેનું secular સ.ક. છે.~~

$H_{12} = H_{21}$ અને $S_{12} = S_{21}$ આ કિંમતો ઉપરોક્ત સ.ક. માં મૂકતાં,

$$C_1 (H_{21} - ES_{21}) + C_2 (H_{22} - ES_{22}) = 0$$

જે દ્વિ-પરમાણુક અણુ માટેનું secular સ.ક. છે.

બંને secular સ.ક. નીચે પ્રમાણે છે.

$$C_1 (H_{11} - ES_{11}) + C_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0$$
$$C_1 (H_{21} - ES_{21}) + C_2 (H_{22} - ES_{22}) = 0$$

$$\begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

→ ત્રિ-પરમાણુક અણુ માટેના secular સ.ક.

$$C_1 (H_{11} - ES_{11}) + C_2 (H_{12} - ES_{12}) + C_3 (H_{13} - ES_{13}) = 0$$
$$C_1 (H_{21} - ES_{21}) + C_2 (H_{22} - ES_{22}) + C_3 (H_{23} - ES_{23}) = 0$$
$$C_1 (H_{31} - ES_{31}) + C_2 (H_{32} - ES_{32}) + C_3 (H_{33} - ES_{33}) = 0$$

ત્રિ-પરમાણુક અણુ માટેનો મેટ્રીક્સ :-

$$\begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} \\ H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-ES_{33} \end{vmatrix} = 0.$$

* n- પરમાણુક અણુ માટેનું secular સ.ક અને મેટ્રીક્સ :-

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n$$

$\therefore c_1, c_2, \ldots c_n =$ Variable

$$c_1(H_{11}-ES_{11}) + c_2(H_{12}-ES_{12}) + c_3(H_{13}-ES_{13}) + \cdots + c_n(H_{1n}-ES_{1n})$$
$$c_1(H_{21}-ES_{21}) + c_2(H_{22}-ES_{22}) + c_3(H_{23}-ES_{23}) + \cdots + c_n(H_{2n}-ES_{2n})$$
$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$
$$c_1(H_{n1}-ES_{n1}) + c_2(H_{n2}-ES_{n2}) + c_3(H_{n3}-ES_{n3}) + \cdots + c_n(H_{nn}-ES_{nn})$$

$$\begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Dr. N. I. Patel

* The physical meaning of

Que:-4 H_{ij} / H_{ii} / S_{ii} / S_{ij}

(1) $H_{ii} \rightarrow \int \psi_i H \psi_i \, d\tau$ ---- $i = 1, 2, 3, \ldots$

F-06 Columbic integral = α OR q

$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau$

$H_{22} = \int \psi_2 H \psi_2 \, d\tau$ ... H = Hemiltonian operater

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

→ હેમિલ્ટોનિયન ઓપરેટર પ્રણાલીની શક્તિ શોધવાનું ઓપરેટર છે.

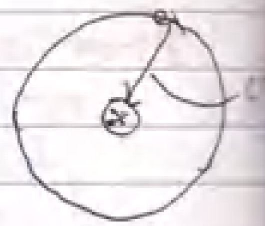
→ ઉપરના સંકલનમાં કોઈ એક જ wave function એક જ પરમાણુનો નિર્દેશ કરે છે.

→ આમ, કુલ સંકલન પદ કોઈ એક પરમાણુની શક્તિની રજૂઆત કરે છે.

→ પર. મા. ઈલે. અને કેન્દ્ર વચ્ચે attraction force (columbic force) લાગતું હોય છે આથી આ સંકલન પદને columbic સંકલનપદ કહે છે.

→ ઈલે. - ન્યુક્લિયસ વચ્ચે attraction force લાગવાથી હંમેશા પર. ની શક્તિ ઓછી હોય છે. આથી આ સંકલનપદની કિંમત હંમેશા ઋણ ગણવામાં આવે છે.

columbic સંકલન = α or q
(−ve value)



② H_{ij}

F-06

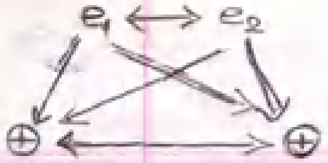
$$H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j \, d\tau = \beta \quad \ldots \; i, j = 1, 2, 3 \ldots n$$

→ ઉપરના સંકલનપદમાં H શક્તિનો નિર્દેશ કરે છે જે wave function ψ_i અને ψ_j એ બે પરમાણુઓનો ઉલ્લેખ કરે છે.

→ એટલે કે H_{ij} બે પરમાણુ એકબીજા સાથે જે તે અસરની શક્તિનું સૂચન કરે છે.

→ બે પરમાણુ એકબીજાથી દૂર હોય ત્યારે દરેક પરમાણુના ઇલે. પોતાની પાસે હોય છે. જ્યારે બંને પર. ને નજીક લાવવામાં આવે ત્યારે બંને પર.ના ઇલે. એકબીજાના ન્યુક્લિયસ (કેન્દ્રો) સાથે attract force અનુભવે છે, આથી ઇલે. કયા કેન્દ્રનો છે તે નક્કી કરી શકાતું નથી. આથી બંને ઇલે. એકબીજાના આકર્ષણ અનુભવે છે.

બંને પર. નજીક આવે ત્યારે ઇલે. એક કેન્દ્ર ઉપરથી બીજા કેન્દ્ર ઉપર સંક્રમણ કરે છે. આથી અણુમાં એક નવા પ્રકારની સંક્રમણશક્તિનો ઉદ્ભવ થાય છે જેને β અથવા H_{ij} થી દર્શાવાય છે. આથી આ સંકલનને સંક્રમણ સંકલનપદ કહે છે

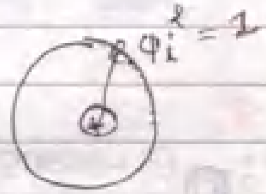


બે પર. એકબીજાથી અનંત અંતરે હોય ત્યારે $H_{ij} = 0$ એટલે કે ઇલે. વચ્ચે સંસ્પંદન થતું નથી. જ્યારે બંને પર. માંથી અણુ બને છે. ત્યારે ઇલે. સંસ્પંદન થવાને કારણે સંસ્પંદન શક્તિ વધે છે.

$\therefore H_{ij} > 0$

$$A - B = H_{ij} > 0$$

(3) S_{11} OR S_{22}



$$S_{11} = \int \psi_1 \psi_1 \, d\tau$$

$$S_{ii} = \int \psi_i \psi_i \, d\tau = \int \psi_i^2 \, d\tau \quad \text{--- } i = 1, 2, 3, \text{-----}$$

$$S_{ii} = \int \psi_i^2 \, d\tau = 1 \Rightarrow \text{Normalized intigation}$$

→ ઉપરના પદમાં એક જ wave function છે જે એક જ પર. માના ઇલે.ની સંભાવના ઘનતા દર્શાવે છે.

→ હંમેશા પર. મા ઇલે. હોય જ છે. આથી આ સંકલનની કિંમત મહત્તમ/એકમ દર્શાવાય છે.

(4) S_{12} OR S_{21}

$$S_{12} = \int \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j \, d\tau \quad \text{---} \; i \neq j = 1, 2, 3, \ldots$$

બંને પર. એકબીજાથી દૂર હોય ત્યારે તેમના કક્ષકો કે ઈલે. વચ્ચે આચ્છાદન થતું નથી જ્યારે બંને પરમાણુ એકબીજાથી નજીક આવે ત્યારે તેના ઈલેક્ટ્રોન વચ્ચે overlaping આચ્છાદન થાય છે. જેને S_{ij} વડે દર્શાવાય છે. આ પર. દૂર હોય ત્યારે $S_{ij}=0$ અને બંને પરમાણુ વચ્ચે બંધન થતું હોય ત્યારે $S_{ij}>0$.

*

પ્રશ્ન: (5) દ્વિપરમાણુક અણુ માટે સંમિતિય અને પ્રતિસંમિતિય શક્તિ સપાટીઓ મેળવો. (H_2^+ માટે) [By M.O Theory]

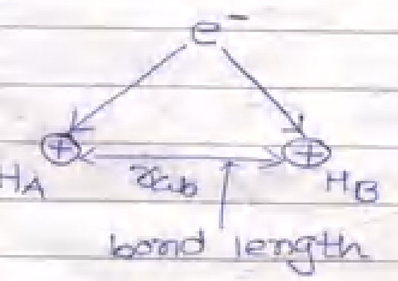
Imp **OR** Energy state (Energy level) for diatomic mole. (H_2^+)

U-06

F-06

→ H_2^+ અણુઆયનમાં માત્ર એક જ e^- રહેલો છે.

$$H^+ + H = H_2^+$$



→ H_A અને H_B એ પર. કેન્દ્રો છે જે સમાન છે.

→ જ્યારે બંને પર. કેન્દ્રોને નજીક લાવવામાં આવે ત્યારે e^- સંસ્પંદન અનુભવે છે આથી e^- કયા કેન્દ્ર પર હોઈ શકે તે નક્કી કરી શકાય નહિ જેથી શક્ય બે અણુ રચનાઓ પ્રાપ્ત થાય છે.

① ધારોકે ઇલે. H_A એ કેન્દ્ર પાસે હોય તો,

$$H_A \cdot H_B^+ \rightarrow \psi_1$$

② ધારોકે ઇલે. H_B કેન્દ્રની પાસે હોય તો,

$$H_A^+ \cdot H_B \rightarrow \psi_2$$

→ એક પરમાણુનું wave function ψ_1, બીજા પરમાણુનું wave function ψ_2 માટે,

Total wave function

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad ---- / \; c_1, c_2 = \text{Variables}$$

→ દ્વિ-પરમાણુક અણુ માટે સેક્યુલર સ.ક. નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$\begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

→ ઉપરનાં સ.ક. માં $c_1, c_2 = 0$ લેતાં, Total wave function $\psi_T = 0$ મળે છે. જે અણુ કે પરમાણુનું અસ્તિત્વ દર્શાવતુ નથી. જે આપણી ધારણા કરતાં જુદુ છે જે અશક્ય છે.

→ આથી c_1 અને $c_2 \neq 0$ હોવા જોઈએ, આમ નિશ્ચાયક = 0

$$\therefore \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

→ ઉપરના નિશ્ચાયકમાં નીચે મુજબની ધારણાઓનો ઉપયોગ કરતાં,

① $H_{11} = H_{22} = \alpha$ (columbic intrigal)
$= H_A = H_B$

② $H_{12} = H_{21} = \beta$ (Resonance intrigal)
(હેમિલ્ટોનિયન ઓપરેટર હર્મિશ્યન ઓપરેટર છે.)

③ $S_{11} = S_{22} = 1$ = Normalization intrigal

④ $S_{12} = S_{21}$ = overlaping intrigal.
→ ધારો કે બંને પર. એકબીજાથી અનંત અંતરે છે
$\therefore S_{12} = S_{21} = 0$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E(1) & \beta - E(0) \\ \beta - E(0) & \alpha - E(1) \end{vmatrix} = 0.$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$\therefore (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$

$\therefore (\alpha - E - \beta)(\alpha - E + \beta) = 0.$

$\alpha - E + \beta = 0$

$\therefore E = \alpha + \beta$

(Low energy) $\boxed{\therefore E_S = \alpha + \beta}$

→ Symm. energy

→ Bonding mole. energy

$\alpha - E - \beta = 0$

$\therefore E = \alpha - \beta$

$\boxed{\therefore E_A = \alpha - \beta.}$ (High energy)

→ Anti symm. energy

→ Anti bonding mole. energy

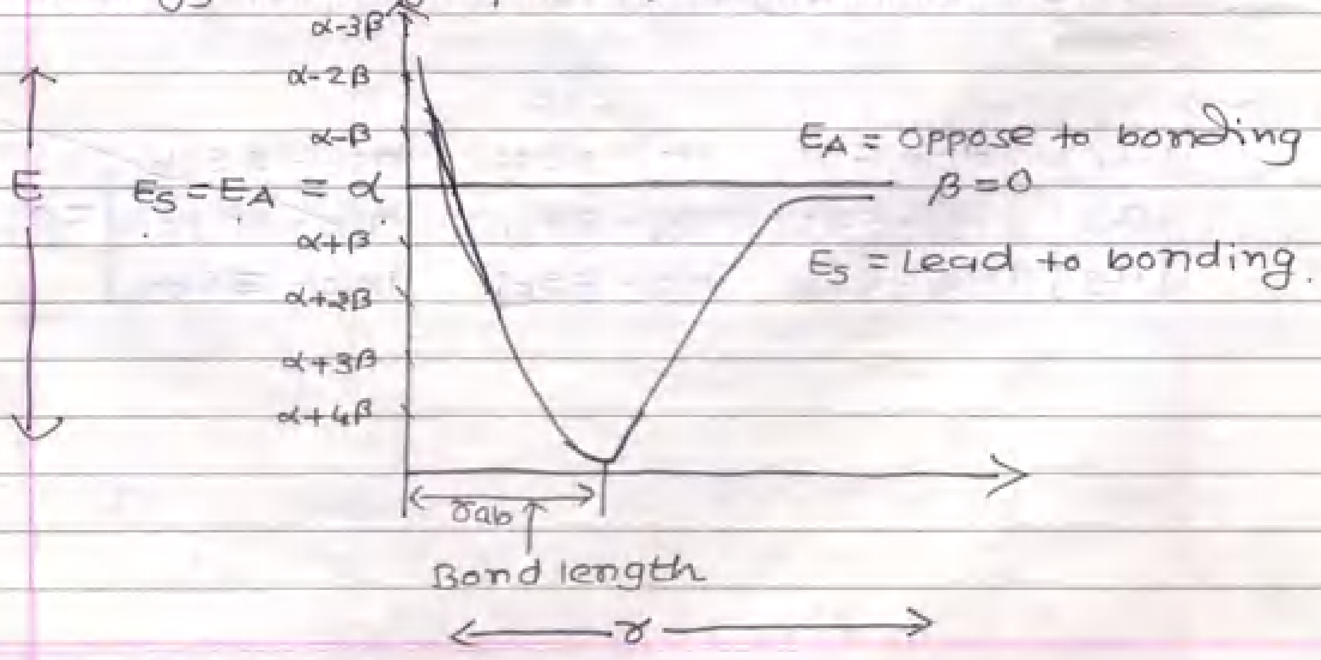
— α હંમેશાં ઋણ હોવાથી $\alpha + \beta < \alpha - \beta$ આથી.

$E_S = \alpha + \beta$. અને $E_A = \alpha - \beta$.

→ હંમેશાં કોઈપણ અણુ માટે $E_S < E_A$ હોય છે આથી ઉપરની શક્તિ અવસ્થામાંથી જેની કિંમત ઓછી હોય તે E_S દર્શાવે છે અને જેની કિંમત વધુ હોય તે E_A દર્શાવે છે.

Note :- α - columbic intrigal હંમેશાં ઋણ કિંમત દર્શાવે છે.

energy level graph for diatomic mole.



→ જો બંને પ.ક. એકબીજાથી દૂર હોય તો તેમનાં હલે. વચ્ચે સંસ્પંદન (Resonance) થતું નથી આથી $\beta = 0$ થાય છે. જે બંને સ.ક. માં મૂકતાં,

$$E_S = E_A = \alpha$$

Note :-	$E_S < E_A \Rightarrow$ Bonding. (stable mole.)
	$E_S > E_A \Rightarrow$ donot bonding. (unstable mole)

S.Q નીચેનાં પદોને શક્તિનાં ચડતાક્રમમાં ગોઠવો.

$\alpha - 2\beta,\ \alpha - \beta,\ \alpha,\ \alpha + 2\beta,\ \alpha - 4\beta,\ \alpha + 4\beta,\ \alpha - 3$

→ $\alpha + 4\beta,\ \alpha + 2\beta,\ \alpha,\ \alpha - \beta,\ \alpha - 2\beta,\ \alpha - 3\beta,\ \alpha - 4$

S.Q $\psi = a_1 \psi_i + a_2 \psi_j + a_3 \psi_k$ માટે secular સમ લખો.

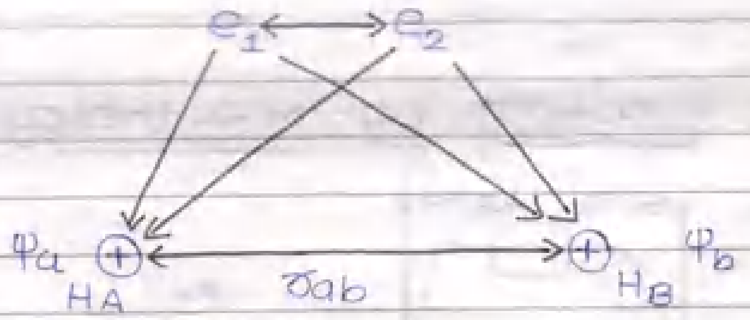
→

$$\begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{ii} - ES_{ii} & H_{ij} - ES_{ij} & H_{ik} - ES_{ik} \\ H_{ji} - ES_{ji} & H_{jj} - ES_{jj} & H_{jk} - ES_{jk} \\ H_{ki} - ES_{ki} & H_{kj} - ES_{kj} & H_{kk} - ES_{kk} \end{vmatrix} = 0$$

Que ⑥ :- Electron density distribution :-
(ઈલે. ઘનતા વહેંચણી)

Electron density distribution in B.M.O/A.B.M.O. for H_2 molecule :-

~> Structure of H_2 molecule :-



-> બંને ઇલેક્ટ્રોન સરખા છે.
$\therefore e_1 = e_2$

-> હાઇડ્રોજન પરમાણુના બંને કેન્દ્રો પણ સમાન છે.
$\therefore H_A = H_B$

Note:- આ que નો ans માં લખવું જરૂરી નથી.

* Wave function by valance bond theory :-

-> શક્ય બે પ્રકારની આણુરચનાઓ (Mole. structure) મળે છે.

① e_1 ઇલેક્ટ્રોન H_A પાસે હોય અને e_2 ઇલેક્ટ્રોન H_B પાસે હોય.

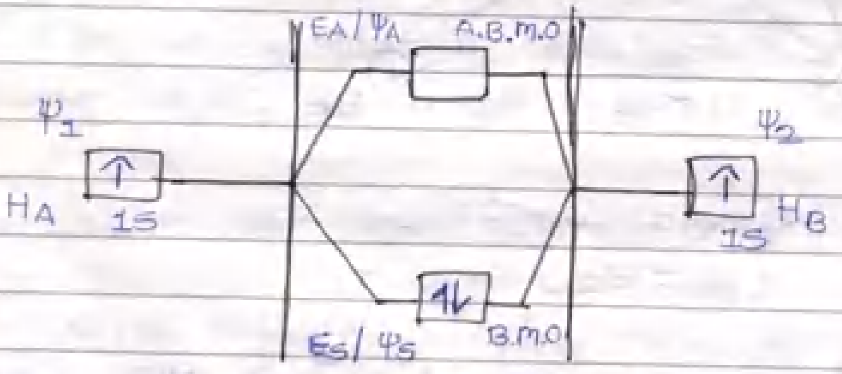
$$H_A^1 H_B^2 \longrightarrow \psi_{a(1)} \psi_{b(2)} = \psi_1$$

② e_1 ઇલેક્ટ્રોન H_B કેન્દ્ર પાસે હોય અને e_2 ઇલેક્ટ્રોન H_A કેન્દ્રની પાસે હોય તેમાં આવે wave function નીચે મુજબ લખાય.

$$H_A^{2}\ H_B^{1} \longrightarrow \psi_{a(2)}\,\psi_{b(1)} = \psi_2$$

∴ Total wave function $= \psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$

* Wave function by M.O. theory :-



$$\psi_S = N\,(\psi_1 + \psi_2)$$
$$\psi_A = N\,(\psi_1 - \psi_2)$$

... N = Normalization constant.

→ Normalization શરતને આધારે N ની કિંમત નીચે મુજબ શોધાય.

$$\int \psi^2\, d\tau = 1$$

$$\therefore \int N^2 (\psi_1 + \psi_2)^2 \, d\tau = 1$$

$$\therefore N^2 \int (\psi_1^2 + 2\psi_1\psi_2 + \psi_2^2) \, d\tau = 1$$

$$\therefore N^2 \left[\int \psi_1^2 d\tau + 2\int \psi_1\psi_2 \, d\tau + \int \psi_2^2 d\tau \right] = 1$$

$$\therefore N^2 [1 + 2(0) + 1] = 1$$

$$\therefore 2N^2 = 1$$

$$\therefore N^2 = \frac{1}{2}$$

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

$$\therefore \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2)$$

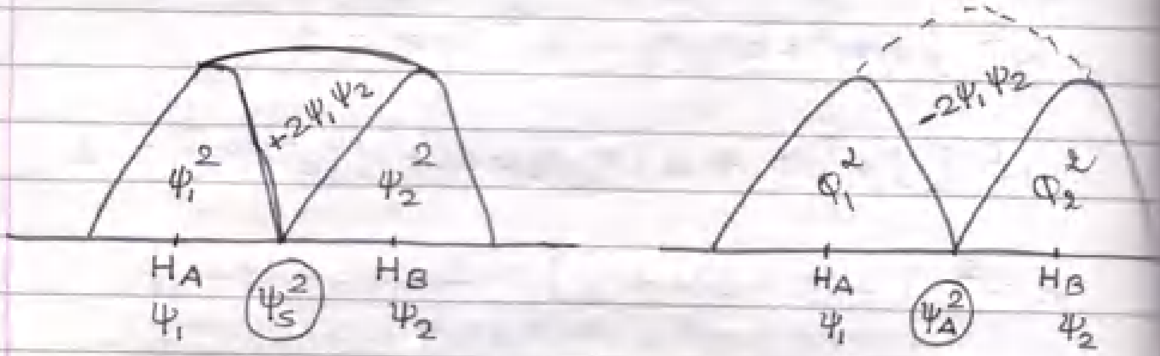
$$\therefore \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2)$$

→ હવે સંભાવના ઘનતા ψ^2 વડે રજૂ કરવામાં આવે છે ψ_S અને ψ_A માં હવે સંભાવના ઘનતા સમજવા ψ_S^2 અને ψ_A^2 મેળવવા પડે.

$$\psi_S^2 = \frac{1}{2} (\psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2) \text{ --- (Bonding ele. density)}$$

$$\psi_A^2 = \frac{1}{2} (\psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2) \text{ --- (Antibonding ele. density)}$$

→ ψ_S^2 અને ψ_A^2 નું ભૌમિતિક અર્થઘટન :-



~> ψ_S^2 માં ત્રણ પદો રહેલા છે. ψ_1^2, ψ_2^2 અને +2 જે ψ_1^2 અને ψ_2^2 ઉપરાંત $+2\psi_1\psi_2$ જેટલી વધુ ઇલે. ઘનતા દર્શાવે છે. એટલે કે બંને કેન્દ્રો (બ વચ્ચે $2\psi_1\psi_2$ જેટલી ઇલે. ઘનતા હોવાથી બંધન થયેલું હોય છે.

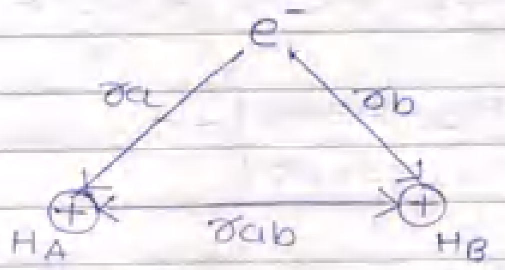
~> ψ_A^2 માં ત્રણ પદો રહેલા છે ψ_1^2, ψ_2^2 અને $-2\psi_1\psi_2$. જેમાં ψ_1^2 અને ψ_2^2 જેટલી સંભાવના ઘન રહેલી છે પરંતુ બંને કેન્દ્રો વચ્ચેની સંભાવના ઘનતા $2\psi_1\psi_2$ જેટલી ઓછી દર્શાવે છે. એટ બંને કેન્દ્રો ઉપર ઇલે. ઘનતા હોય છે પરંતુ કેન્દ્રોની વચ્ચે ઇલે. સંભાવના ઘનતા ઓછી જે બે કેન્દ્રો વચ્ચે બંધનનો પ્રતિકાર કરે છે.

****

Que:-7 stability of H_2^+ molecule :-

OR V.B. theory ને આધારે H_2^+ અણુઆયન માટે સંમિતિય અને પ્રતિસંમિતિય શક્તિ સપાટીઓની કિંમત મેળવો.

→



→ ધારોકે બે કેન્દ્રો વચ્ચેનું અંતર rab છે

A કેન્દ્રથી e^- નું અંતર $= r_A$

B કેન્દ્રથી e^- નું અંતર $= r_B$.

A અને B કેન્દ્ર વચ્ચેનુ અંતર = rab.

→ જ્યારે બંને પ.ર. એકબીજાથી નજીક આવે છે ત્યારે e^- એક કેન્દ્ર ઉપરથી બીજા કેન્દ્ર ઉપર સંક્રમિત થાય છે. આથી હવે ક્યા કેન્દ્ર ઉપર હશે તે ચોક્કસ રીતે કહી શકાતું નથી આથી મળતી શક્ય બે અણુરચનાઓ નીચે પ્રમાણે છે.

(1) $H_A H_B^+ \rightarrow \phi_1$

ધારોકે હવે A કેન્દ્ર પાસે છે અને તેનું wave function ϕ_1 છે.

(2) ધારોકે હવે B કેન્દ્ર પાસે છે અને તેનું wave function ϕ_2 છે

$H_A^+ H_B \rightarrow \phi_2$

∴ Total wave function

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

→ H_2^+ એ દ્વિપરમાણુક અણુ છે.

∴ દ્વિપરમાણુક અણુ માટેનો સેક્યુલર મેટ્રીક્સ,

$$\begin{matrix} c_1 \\ c_2 \end{matrix} \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

જ્યાં, $c_1, c_2 \neq 0$

$$\therefore \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

- $H_{11} = H_{22}$ = Culmbic intrigal. $= \alpha$ (H-Atom સરખા) $\varphi_1 = \varphi_2$
- $H_{21} = H_{12}$ = Resonance intrigal. (H-Hamilton
- $S_{11} = S_{22} = 1$ = Normalization intrigal ($H_A = H_B$)
- $S_{12} = S_{21}$ = Overlaping intrigal. $\int \varphi_1 \varphi_2 = \int \varphi_2 \varphi_1$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0.$$

$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0$$

$\therefore H_{11} - E - H_{12} + ES_{12} = 0$	$H_{11} - E + H_{12} - ES_{12} = 0$
$\therefore E = H_{11} - H_{12} + ES_{12}$	$\therefore E = H_{11} + H_{12} - ES_{12}$
$E - ES_{12} = H_{11} - H_{12}$	$\therefore E + ES_{12} = H_{11} + H_{12}$
$E(1 - S_{12}) = H_{11} - H_{12}$	$\therefore E(1 + S_{12}) = H_{11} + H_{12}$

$\therefore E = \dfrac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$ $\qquad$ $\therefore E = \dfrac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$

H_{11} = columbic integral છે જેની કિંમત હંમેશાં ઋણ હોય છે આથી આપણી E_S અને નું E_A.

$$\therefore E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \qquad E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

① calculation of H_{11} for H_2^+

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau \quad \rightsquigarrow (1)$$

જ્યાં, H = hemiltonium operator

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad \rightsquigarrow (2)$$

(1 ઇલે. પ્રણાલી માટે)

[**Note** :- Potensial energy V = columbic force × radial

columbic force = C.F = $\pm \dfrac{q_1 q_2}{r^2}$

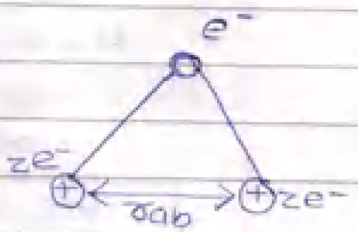
(attraction થાય તો − ચિહ્ન Repulsion થાય તો + ચિહ્ન)

$$\therefore V = \pm \frac{q_1 q_2}{r^2} \times r$$

$$\therefore V = \pm \frac{q_1 q_2}{r}$$]

→ વધારે columbic force હોય તો potensial energy શોધવા માટે નીચેનું સૂત્ર વાપરવું.

$$V = \Sigma \pm \frac{q_1 q_2}{r}$$



$$\therefore V = -\frac{e \cdot ze}{r_a} - \frac{eze}{r_b} + \frac{ze\, ze}{r_{ab}}$$

હાઈડ્રોજન પરમાણુ માટે $Z = 1$ લેતાં,

$$\therefore V = \frac{-e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (3)$$

(3) ની કિંમત (2) માં મૂકતાં,

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (4)$$

(4) ની કિંમત (1) માં મૂકતાં,

$$H_{11} = \int \psi_1 \left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \psi_1 \, d\tau \longrightarrow (5)$$

→ જો કોઈ એક જ હાઈડ્રોજન પરમાણુ હોય તો તેની પ્રારંભિક શક્તિ E_0 (Z.P.E) નીચે મુજબ શોધાય

$$H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} \longrightarrow (6)$$

→ સ.ક્ર (6) ની કિંમત (5) માં મૂકતાં,

$$H_{11} = \int \psi_1 \left[E_0 - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \psi_1 \, d\tau$$

Z.P.E = E_0 = હાઇડ્રોજન પર. ની પ્રારંભિક શક્તિ છે
માટે તે અચળ છે = constant.
e = constant
r_{ab} = બે પર. કેન્દ્રો વચ્ચેનું અંતર = Bond length
= constant.
r_b = ઇલે. અને H_b કેન્દ્ર વચ્ચેનું અંતર છે જે
અચળ નથી. (ઇલે. કંપન કરે છે માટે..)

$$H_{11} = E_0 \int \psi_1^2 d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_b} \psi_1^2 d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}} \int \psi_1^2 d\tau$$

જ્યાં, $\int \psi_1^2 d\tau = 1$.

$$H_{11} = E_0 - e^2 \int \frac{1}{r_b} \psi_1^2 d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}}$$

$$\therefore H_{11} = E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - e^2 \int \frac{1}{r_b} \psi_1^2 d\tau$$

ધારોકે $J = e^2 \int \frac{1}{r_b} \psi_1^2 d\tau$

$$\therefore H_{11} = E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - J \longrightarrow (7)$$

જ્યાં, J = ① કોઈપણ કેન્દ્ર ઉપર ઈલે. ઘનતા દર્શાવે છે
② આ ઈલે. ઘનતા માત્ર H_b કેન્દ્ર ઉપર જ હશે

Calculation of H_{12} for H_2^+ :-

$$H_{12} = \int \psi_1 H \psi_2 \, d\tau \longrightarrow (8)$$

H = Hemiltonium operater

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \longrightarrow (9)$$

→ વધારે columbic force લાગે છે માટે potensial energy નીચે પ્રમાણે લેવાય.

$$\therefore V = \Sigma \pm \frac{q_1 q_2}{r}$$

$$V = -\frac{e \cdot Ze}{r_a} - \frac{e \cdot Ze}{r_b} + \frac{Ze \cdot Ze}{r_{ab}}$$

ફરીથી લખવાની જરૂર નથી.

હાઈ. પરમાણુ માટે Z = 1 લેતાં,

$$\therefore V = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (10)$$

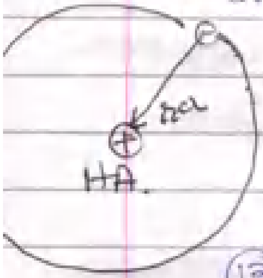
(10) ની કિંમત (9) માં મુકતાં,

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (11)$$

(11) ની કિંમત (8) માં મુકતાં,

$$H_{12} = \int \psi_1 \left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right)\psi_2 \, d\tau \longrightarrow (12)$$

→ એક જ પર. હોય તો તેની પ્રારંભિક શક્તિ E_0 (Z.P.E) નીચે મુજબ લખાય.



$$H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} \longrightarrow (13)$$

(13) ની કિંમત (12) માં મુકતાં,

$$H_{12} = \int \psi_1 \left[E_0 - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right]\psi_2 \, d\tau$$

$$H_{12} = E_0\int \psi_1 \psi_2 \, d\tau - e^2\int \psi_1 \cdot \frac{1}{r_b}\psi_2 \, d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}}\int \psi_1 \cdot \psi_2 \, d\tau$$

$$= E_0 S_{12} - e^2\int \frac{1}{r_b}\psi_1\psi_2 \, d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12}$$

$$= E_0 S_{12} + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} - e^2 \int \frac{1}{r_b} \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

$$\boxed{H_{12} = E_0 S_{12} + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} - K} \longrightarrow (14)$$

જ્યાં, $K = e^2 \int \frac{1}{r_b} \psi_1 \psi_2 \, d\tau \longrightarrow (15)$

જ્યાં, K એ e^- અને b કેન્દ્ર વચ્ચેનું આકર્ષણબળ રજૂ કરે છે. ઉપરાંત બંને કેન્દ્રો ઉપર e^- ઘેરાશ સંભાવના ઘનતા રજૂ કરે છે.

$$E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}} \longrightarrow (16)$$

(16) માં, (7) અને (14) ની કિંમત મૂકતાં,

$$E_S = \frac{E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - J + E_0 S_{12} + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} - K}{1 + S_{12}}$$

$$= \frac{E_0 (1 + S_{12}) + \frac{e^2}{r_{ab}} (1 + S_{12}) - 1(J + K)}{1 + S_{12}}$$

$$E_S = E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{(J+K)}{1+S_{12}}$$

$$E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$= \frac{E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - J - E_0 S_{12} - \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} + K}{1 - S_{12}}$$

$$= \frac{E_0 (1 - S_{12}) + \frac{e^2}{r_{ab}} (1 - S_{12}) - 1 (J - K)}{1 - S_{12}}$$

$$E_A = E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{(J-K)}{1-S_{12}}$$

ધારોકે બંને પર. કેન્દ્રો H_A અને H_B એકબીજાથી અનંત અંતરે છે.

∴ તેમની વચ્ચે overlaping થયેલું હોતું નથી.

$\therefore S_{12} = 0$.

$$\therefore E_S = E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - J - K \longrightarrow (17)$$

$$E_A = E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - J + K \longrightarrow (18)$$

સ.ક (17) અને (18) માં (7) ની કિંમત મૂકતાં,

$\therefore E_S = H_{11} - K$ $\therefore E_A = H_{11} + K$

જ્યાં, H_{11} = Culombic energy રજૂ કરે છે.

$K = e^2 \int \frac{1}{r_b} \psi_1 \psi_2 \, d\tau$.

અહીં,

1) $E_S > E_A$ --- (H_{11} હંમેશા ઋણ હોય છે.)
બંધન થવા માટે હંમેશાં $E_S < E_A$ હોય છે. પરંતુ અહીં.
→ જે વાસ્તવિકતાથી ઊલટું છે. આથી કહી શકાય કે H_2^+ અણુ આયન અસ્થિર છે.

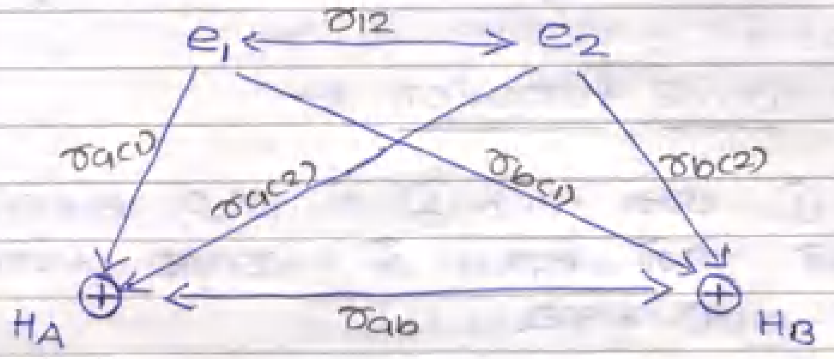
2) K એટલે બંને કેન્દ્રો ઉપરનું ભારવાહક દર્શાવે છે. H_2^+ માટે $E_S = H_{11} - K$ છે જે દર્શાવે છે કે બંને કેન્દ્રોને નજીક લાવવા છતાં e^- ભારવાહક બંને કેન્દ્રો ઉપર હોતું નથી. જે વાસ્તવિકતા નથી. આથી H_2^+ અણુ આયન અસ્થિર છે. તેમ કહી શકાય.

F-06, 07, 08
J-08

Que :- (8) stability of H_2 molecuts :-

→ structure of H_2 mole.

*
*



→ અહીં બંને ઇલે. સમાન છે. ઉપરાંત
બંને કેન્દ્રો પણ સમાન છે.

ધારોકે,

બે કેન્દ્રો વચ્ચેનું અંતર = r_{ab}

H_A કેન્દ્રનું wave function = ψ_A

H_B કેન્દ્રનું wave function = ψ_B.

(1) e_1 ઇલે. એ H_A કેન્દ્ર પાસે હોય અને e_2 ઇલે. એ H_B કેન્દ્ર પાસે હોય, તો

$$H_{A(1)} H_{B(2)} = \psi_{a(1)} \psi_{b(2)} = \psi_1 \longrightarrow (1)$$

(2) e_2 ઇલે. H_A કેન્દ્ર પાસે હોય અને e_1 ઇલે. એ H_B કેન્દ્ર પાસે હોય, તો

$$H_{A(2)} H_{B(1)} = \psi_{a(2)} \psi_{b(1)} = \psi_2 \longrightarrow (2)$$

Total wave function

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad \ldots c_1, c_2 = \text{Variable}$$

$\ldots H_2$ = diatomic mole.

Other wave function :-

સમી. ① અને સમી. ② ના M.O સિદ્ધાંતને આધારે નીચે મુજબ બે wave function તરીકે લખી શકાય

$$\psi_S = \psi_1 + \psi_2 \quad \text{--- Symmetrical}$$

$$\psi_A = \psi_1 - \psi_2 \quad \text{--- Antisymmetrical.}$$

$$\psi_S = \psi_{a(1)}\psi_{b(2)} + \psi_{a(2)}\psi_{b(1)} \longrightarrow ③$$

$$\psi_A = \psi_{a(1)}\psi_{b(2)} - \psi_{a(2)}\psi_{b(1)} \longrightarrow ④$$

③ અને ④ કક્ષીય તરંગફલનો છે.
ઉપરનાં સમી. (1), (2), (3) અને (4) એ અસંયોજક wave function છે.

→ e_1 અને e_2 H_A કેન્દ્ર પાસે છે

$$H_A^-{}_{(1)(2)}\ H_B^+ = \psi_{a(1)}\psi_{a(2)} = \psi_3$$

→ e_1 અને e_2 H_B કેન્દ્ર પાસે છે.

$$H_A^+ \; H^-_{B(1)(2)} = \psi_{b(1)}\psi_{b(2)} = \psi_4$$

→ ψ_3 અને ψ_4 એ આયોનિક wave function છે.

∴ Total wave function

$$\psi_T = \underbrace{\psi_1 + \psi_2}_{\text{Covalent w.f.}} + \underbrace{\psi_3 + \psi_4}_{\text{Ionic w.f.}}$$

* **Energy state for H_2 molecule :-** (diatomic)

$$\psi_T = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

diatomic mole. માટે secular matrix :-

$$\begin{vmatrix} c_1 \\ c_2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

c_1 & $c_2 \neq 0$.

$$\therefore \begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

$H_{11} = H_{22}$ = columbic intrigal. $H_A = H_B$

$H_{21} = H_{12}$ = Resonance intrigal. – H-Hermitian

$S_{11} = S_{22} = 1$? Normalization w.f.

$S_{12} = S_{21}$ = Overlaping intrigal.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{11} - E)^2 - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0$$

$H_{11} - E + H_{12} - ES_{12} = 0$	$H_{11} - E - H_{12} + ES_{12} = 0$
$\therefore E = H_{11} + H_{12} - ES_{12}$	$\therefore E = H_{11} - H_{12} + ES_{12}$
$\therefore E + ES_{12} = H_{11} + H_{12}$	$\therefore E - ES_{12} = H_{11} - H_{12}$
$\therefore E(1+S_{12}) = H_{11} + H_{12}$	$\therefore E(1-S_{12}) = H_{11} - H_{12}$
$\therefore E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1+S_{12}}$	$\therefore E = \frac{H_{11} - H_{12}}{1-S_{12}}$

H_{11} = columbic integral છે. તેની કિંમત હંમેશાં ऋણ હોય છે.

$$\therefore E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1+S_{12}} \longrightarrow (A) \qquad \therefore E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1-S_{12}} \longrightarrow (B)$$

calculation of H_{11} for H_2

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau \longrightarrow (6)$$

જ્યાં, $\psi_1 = \psi_{a(1)} \psi_{b(2)}$

$$\psi_2 = \psi_{a(2)} \psi_{b(1)}$$

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) + V \longrightarrow (6)$$

Potensial energy →

$$V = \frac{-e^2}{r_{a(1)}} - \frac{e^2}{r_{b(2)}} - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (7)$$

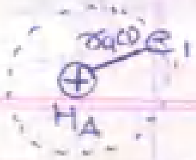
→ સ.ક (7) ની કિંમત સ.ક (6) માં મૂકતાં,

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{e^2}{r_{a(1)}} - \frac{e^2}{r_{b(2)}} - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (8)$$

→ સ.ક (8) ની કિંમત સ.ક (5) માં મૂકતાં,

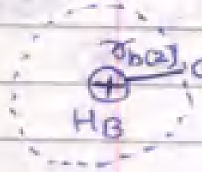
$$H_{11} = \int \psi_1 \left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a(1)}} - \frac{e^2}{r_{b(2)}} - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right]\psi_1 \, d\tau \longrightarrow (9)$$

H_A માટે હેમીલ્ટોનિયન ઓપરેટર નીચે મુજબ લખી શકાય જે હાઇડ્રોજનની સ્વતંત્ર પરમાણુ માટેની ટ.P.E છે.



$$\therefore H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a(1)}} \longrightarrow (10)$$

→ H_B માટે હેમિલ્ટોનિયન ઓપરેટર નીચે મુજબ શોધાય. જે હાઇડ્રોજનની અવસ્થા પર. આ તેની Z.P.E છે.



$$H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b(2)}} \longrightarrow (11)$$

(10) અને (11) ની કિંમત (9) માં મૂકતાં,

$$H_{11} = \int \psi_1 \left[2E_0 - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}}\right]\psi_1\, d\tau$$

અહીં, E_0 = Z.P.E = constant.
e = ઇલે.નો ચાર્જ = constant.
r_{ab} = અચળ છે.
r_{12} = અચળ નથી.
$r_{a(2)}, r_{b(1)}$ = અચળ નથી.

$$H_{11} = 2E_0\int \psi_1^2 d\tau - e^2\int \frac{1}{r_{a(2)}}\psi_1^2 d\tau - e^2\int\frac{1}{r_{b(1)}}\psi_1^2 d\tau$$

$$+ e^2\int\frac{1}{r_{12}}\psi_1^2 d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}}\int\psi_1^2 d\tau$$

જ્યાં, $\int \psi_1^2 \, d\tau = 1$

$$\therefore H_{11} = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - e^2\int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1^2 \, d\tau - e^2\int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1^2 \, d\tau$$

$$+ e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2 \, d\tau$$

$$e^2\int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1^2 \, d\tau = e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1^2 \, d\tau = J_2$$

$$e^2\int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2 \, d\tau = J_1$$

$$\therefore H_{11} = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + J_1 - 2J_2 \longrightarrow (12)$$

J_2 = કોઈ એક ઈલે. નો કોઈ ~~એક~~ અન્ય કેન્દ્ર ઉપર સંભાવના ઘનતા દર્શાવે છે.

[કે જે અણુ બને છે તેનુ સમજાવે છે]

J_1 = એક જ કેન્દ્ર ઉપર બંને ઈલે. નુ ભારવાદળ (સંભાવના) ઘનતા બતાવે છે.

[કે જે અણુ બનવાનુ સમર્થન કરતો નથી]

Calculation of H_{12} :-

$$H_{12} = \int \psi_1 H \psi_2 \, d\tau$$

$$H_{12} = \int \psi_1 \left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a(1)}} - \frac{e^2}{r_{b(2)}} - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \psi_2 \, d\tau$$

→ H.O for H_A

$$H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a(1)}}$$

→ H.O. for H_B.

$$H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b(2)}}$$

$$H_{12} = \int \psi_1 \left[2E_0 - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \psi_2 \, d\tau$$

$$H_{12} = 2E_0 \int \psi_1 \psi_2 \, d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

$$- e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau + e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

$$+ \frac{e^2}{r_{ab}} \int \psi_1 \psi_2 \, d\tau.$$

$$= 2E_0 S_{12} - e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

$$+ e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12}$$

$$= 2E_0 S_{12} + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} - e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

$$- e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau + e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau$$

$$e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau = e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau = K_2$$

$$e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1 \psi_2 \, d\tau = K_1$$

$$H_{12} = 2E_0 S_{12} + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} + K_1 - 2K_2 \longrightarrow (13)$$

K_2 = એક જ ઈલે. ની બંને કેન્દ્ર ઉપર સંભાવના ઘનતા દર્શાવે છે.

K_1 = બંને ઈલે. ની બંને કેન્દ્ર ઉપરની સંભાવના ઘનતા દર્શાવે છે.

સમી. (12) અને (13) ની કિંમત (A) અને (B) માં મૂકતાં,

$$E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$= \frac{2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + J_1 - 2J_2 + 2E_0 S_{12} + \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} + K_1 - 2K_2}{1 + S_{12}}$$

$$= \frac{2E_0 (1 + S_{12}) + \frac{e^2}{r_{ab}} (1 + S_{12}) + J_1 - 2J_2 + K_1 - 2K_2}{1 + S_{12}}$$

$$E_S = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{J_1 - 2J_2 + K_1 - 2K_2}{1 + S_{12}}$$

$$E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$= \frac{2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + J_1 - 2J_2 - 2E_0 S_{12} - \frac{e^2}{r_{ab}} S_{12} - K_1 + 2K_2}{1 - S_{12}}$$

$$E_A = \frac{2E_0(1 - S_{12}) + \frac{e^2}{r_{ab}}(1 - S_{12}) + J_1 - 2J_2 - K_1 + 2K_2}{1 - S_{12}}$$

$$\therefore E_A = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{(J_1 - 2J_2 - K_1 + 2K_2)}{1 - S_{12}}$$

→ બંને હાઇડ્રોજન પરમાણુ એકબીજાથી દૂર હોય તો તેમની વચ્ચે overlaping ન થતાં, $S_{12} = 0$ થાય છે.

∴ ઉપરોક્ત બંને સ.ક. માં $S_{12} = 0$ મૂકતાં,

$$\therefore E_S = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + J_1 - 2J_2 + K_1 - 2K_2$$

$$\therefore E_A = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + J_1 - 2J_2 - K_1 + 2K_2$$

~~∴ E_S~~ અહીં, $2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + J_1 - 2J_2 = H_{11}$

$$\therefore E_S = H_{11} + (K_1 - 2K_2)$$

$$\therefore E_A = H_{11} - (K_1 - 2K_2)$$

Conclusion :-

→ અહીં, H_{11} = Columbic intrigal છે. માટે તે ઋણાત્મક છે, $E_S < E_A$ છે. ∴ H_2 ની સ્થિરતા બંધની માહિતી આપે છે.

S.Q A પર. માટે $E_S = \alpha + K_1$ અને $E_A = \alpha - K_1$ છે. B પર. માટે $E_S = \alpha - K_2$ અને $E_A = \alpha + K_2$ છે. A અને B પર. માંથી કયો પર. stable હશે તે નક્કી કરો.

*****

Que:-⑨ classical intaraction energy OR columbic intaraction energy.

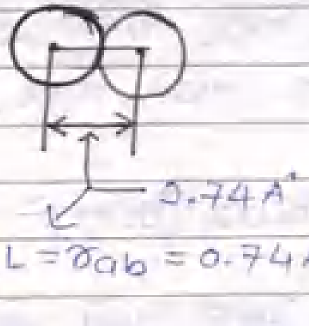
U-06
F-08
[કુલંબિક આંતરપ્રક્રિયા શક્તિ] [Ec]

→ બે પર. બંધ બનાવી અણુ બનાવે છે. ત્યારે તેની શક્તિમાં ઘટાડો થાય છે તેને columbic intraction energy કહે છે.

→ જ્યારે બે પરમાણુઓ એકબીજાથી દૂર હોય છે ત્યારે તેમની વચ્ચે કોઈ આંતરપ્રક્રિયા થતી નથી ત્યારે પર. ની શક્તિ વધુ હોય છે જ્યારે બંને હાઈ. પર. ને એકબીજાની નજીક લાવવામાં આવે છે ત્યારે તેમની શક્તિમાં ઘટાડો થાય છે

→ જ્યારે બંને પર. તેમની બંધલંબાઈ જેટલા અંતરે રહેલા હોય ત્યારે તેમની કુલંબિક શક્તિ ન્યૂનતમ હોય છે આ શક્તિને અણુની columbic intraction energy કહે છે

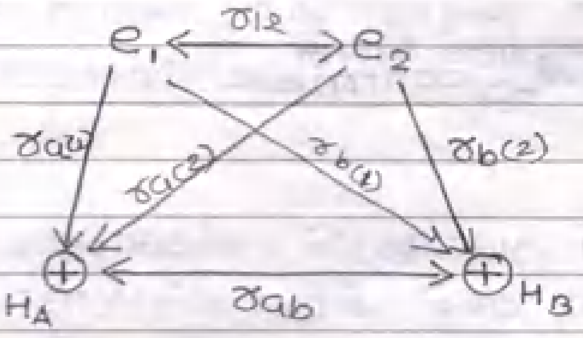
દા.ત. –



B.L = r_{ab} = 0.74 Å

→ બંને હાઈ. પર. વચ્ચે 0.74 Å જેટલું અંતર હોય ત્યારે H_2 અણુ બને છે જેની columbic intraction energy E_p = 4.74 ev જેટલી હોય છે જેને clasical intraction energy કહે છે

→ H_2 અણુ માટેની સૈદ્ધાંતિક આંતરપ્રક્રિયા શક્તિ નીચે મુજબ ગણી શકાય.



અહીં, બંને ઇલે. સમાન છે. ઉપરાંત બંને કેન્દ્રો પણ સમાન છે.

ધારોકે, બે કેન્દ્રો વચ્ચેનું અંતર = r_{ab}

H_A કેન્દ્રનું wave function = ψ_A

H_B કેન્દ્રનું wave function = ψ_B

(1) e_1 ઇલે. એ H_A કેન્દ્ર પાસે હોય અને e_2 ઇલે. એ H_B કેન્દ્ર પાસે હોય, તો

$$H_{A(1)} H_{B(2)} = \psi_{a(1)} \psi_{b(2)} = \psi_1$$

(2) e_2 ઇલે. એ H_A કેન્દ્ર પાસે હોય અને e_1 ઇલે. એ H_B કેન્દ્ર પાસે હોય, તો

$$H_{A(2)} H_{B(1)} = \psi_{a(2)} \psi_{b(1)} = \psi_2$$

→ classical interaction energy ક્લાસિકલ મ.ક. ને આધારે નીચે મુજબ ગણી શકાય.

$$E_C = \frac{\int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau}{\int \psi_1 \psi_1 \, d\tau}$$

$$= \frac{H_{11}}{S_{11}}$$ --- S_{11} = Normalization integral = 1.

$$\therefore E_C = H_{11}$$

<u>calculation of H_{11} for H_2.</u>

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau \longrightarrow (1)$$

જ્યાં, $\psi_1 = \psi_{a(1)} \psi_{b(2)}$

$\psi_2 = \psi_{a(2)} \cdot \psi_{b(1)}$

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V \longrightarrow (2)$$

જ્યાં, Potensial energy

$$V = \frac{-e^2}{r_{a(1)}} - \frac{e^2}{r_{b(2)}} - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (3)$$

(3) ની કિંમત (2) માં મૂકતાં,

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{a(1)}} - \frac{e^2}{r_{b(2)}} - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}}$$

$$+ \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \longrightarrow (4)$$

સ.ક ④ ની કિંમત સ.ક ① માં મૂકતાં,

$$H_{11} = \int \psi_1 H \psi_1 \, d\tau.$$

$$H_{11} = \int \psi_1 \left[\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a(1)}} - \frac{e^2}{r_{b(2)}} - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}}\right.$$

$$\left. + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \psi_1 \, d\tau \longrightarrow (5)$$

H_A માટે હેમિલ્ટોનિયન operator નીચે મુજબ લખી શકાય. જે બાઇ.ની સ્વતંત્ર ચર. આટેની Z.P.E છે.

$$\therefore H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a(1)}} \longrightarrow (6)$$

→ H_B માટે હેમિલ્ટોનિયન ઓપરેટર નીચે મુજબ લખી શકાય. જે બાઇ.ની સ્વતંત્ર ચર. આટેની Z.P.E છે.

$$H_0 = E_0 = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b(2)}} \longrightarrow (7)$$

$$H_{11} = \int \psi_1 \left[2E_0 - \frac{e^2}{r_{a(2)}} - \frac{e^2}{r_{b(1)}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{ab}} \right] \psi_1 \, d\tau .$$

અહીં, E_0 = constant
e = constant
r_{ab} = constant
$r_{12}, r_{a(2)}, r_{b(1)}$ = અચળ નથી.

$$H_{11} = 2E_0 \int \psi_1^2 d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1^2 d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1^2 d\tau$$

$$+ e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2 d\tau + \frac{e^2}{r_{ab}} \int \psi_1^2 d\tau$$

અહીં, $\int \psi_1^2 d\tau = 1$.

$$\therefore H_{11} = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} - e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1^2 d\tau - e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1^2 d\tau$$

$$+ e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2 d\tau$$

$$e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1^2 d\tau = e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1^2 d\tau = J_2$$

$$e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2 d\tau = J_1$$

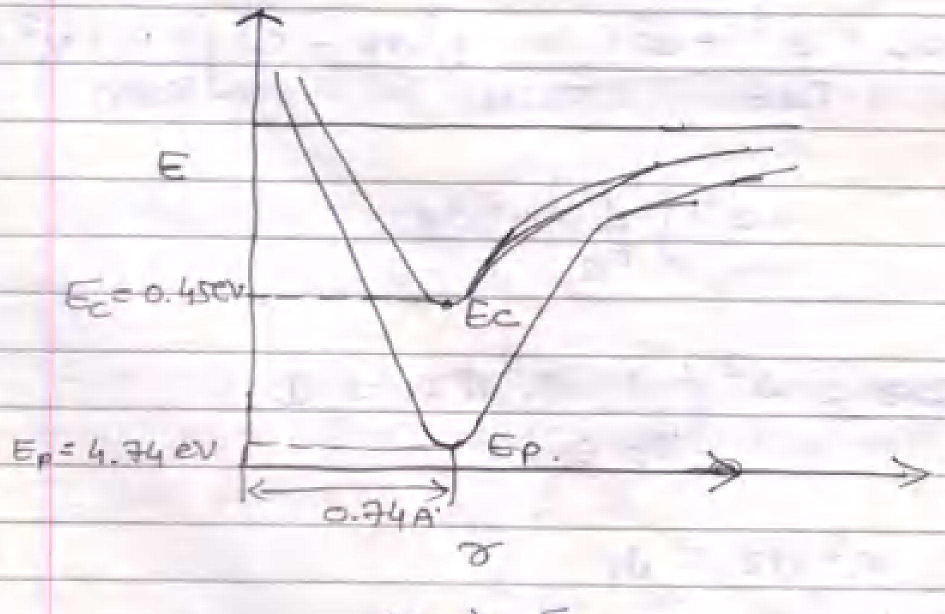
$$E_c = H_{11} = 2E_0 + \frac{e^2}{r_{ab}} + J_1 - 2J_2 \longrightarrow (1)$$

$J_1 = e^2 \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2 d\tau$ = એક જ કેન્દ્ર ઉપર બંને ઇલે.નુ અપાકર્ષણ બળના દર્શાવે છે.

$J_2 = e^2 \int \frac{1}{r_{a(2)}} \psi_1^2 d\tau$ = e_2 નો a કેન્દ્ર ઉપર સંભાવના બળના દર્શાવે છે.

$= e^2 \int \frac{1}{r_{b(1)}} \psi_1^2 d\tau$ = e_1 નો b કેન્દ્ર ઉપર સંભાવના બળના દર્શાવે છે

→ ઉપરનાં સ.ક. (1) માં $r_{ab} = 0.474 A^{\circ}$ હોય તો તે વખતે $E_c = 0.45\ ev$ મળે છે.



$E_p > E_c$

→ H_2 mole. માં practical classical interaction energy (E_p) એ calculated classical interaction energy (E_c) કરતાં ઘણી વધારે છે. જે સમજાવે છે કે wave mechanics ને આધારે પર. વચ્ચે બંધન થાય છે ત્યારે શક્તિમાં ઘટાડો થાય છે. પરંતુ calculated E_c એ E_p કરતાં ઘણી ઓછી હોવાથી wave mechanics ને આધારે H_2 mole. માટે સંપૂર્ણ માહિતી મળતી નથી.

પ્ર૯:- એક પરિમાણિવક પેટીમાં રહેલ કણ માટે $E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$

જો પર. y દિશામાં અનંત ગતિમાન હોય તો નીચેનામાંથી કયું wave function પ્રણાલી માટે યોગ્ય છે? તે નક્કી કરો?

$$\psi = Ly$$
$$\psi = Ly - y^2.$$

પ્ર૯:- નીચે આપેલ w.f ને આધારે secular matrix મેળવો.

$$\psi_1 - a_1\psi_1 + a_2\psi_2$$
$$\psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + a_3\psi_3.$$

પ્ર૯:- S_{ii} અને S_{ij} વચ્ચેનો તફાવત આપો

Que: (10) Represantation of wave function, Bond angle, Bond strength for sp, sp^2, & sp^3 hybrid orbitals.

→ **Hybridization :-**

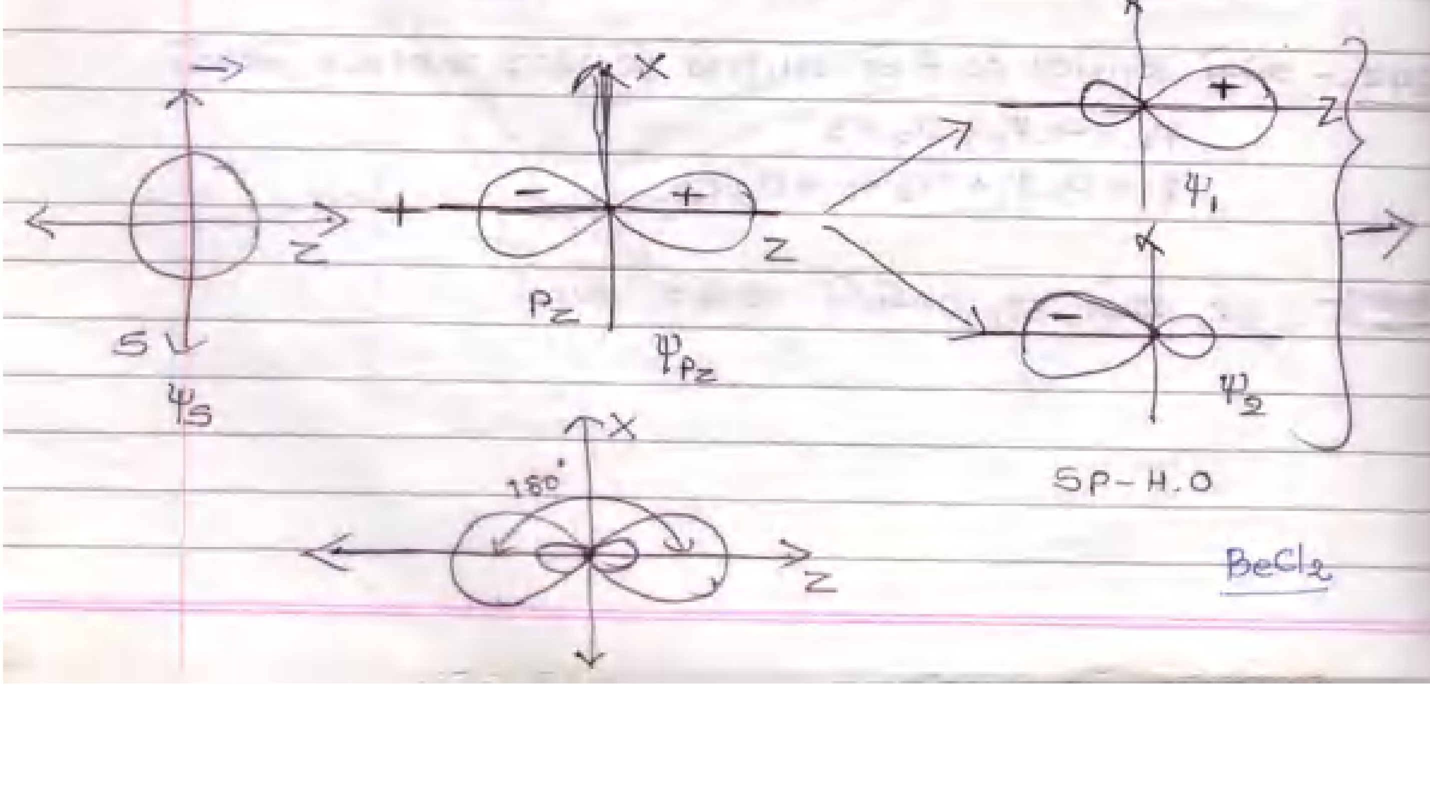
એક જ પ.ન.ની અસમાન શક્તિ અને સંમિતિ ધરાવતી પ.કક્ષકો વચ્ચે સંમિશ્રણ થઈ (કરેલા જ સંખ્યામાં) સમાન શક્તિ અને સંમિતિ ધરાવતી સંકૃત કક્ષકો મેળવવાની ઘટનાને સંકરણ કહે છે.

→ સંકૃત કક્ષકો ચોક્કસ દિશામાં ગોઠવાયેલી હોય છે.

**

U-06
F-07 **SP - hybridization :-** $BeCl_2$ / C_2H_2

→ એક s અને એક p એમ બે કક્ષકનું સંમિશ્રણ થઈને બે સંકૃત કક્ષકો પ્રાપ્ત થાય છે. જેને "SP- hybridization" કહે છે.



Wave function for sp - H.O

→ ધારોકે s કક્ષકનુ wave function ψ_s છે.
p_z કક્ષકનું wave function ψ_{p_z} છે.

→ દરેક sp - hybrid orbital માં પ્રત્યેક atomic (ભાગ) orbital નો ફાળો સરખો હોય છે આથી wave function નીચે મુજબ લખાય.

$$H.O \Rightarrow \psi_1 = a_1 \psi_s + b_1 \psi_{p_z}$$

$$H.O \Rightarrow \psi_2 = a_2 \psi_s + b_2 \psi_{p_z}$$

અચળાંકોની કિંમત શોધવા :-

① Equivelent contribution law
(સમતુલ્યતાની શરત)

② Normalization law
(સમાનીકરણની શરત)

③ Orthogonality law
[લંબત્વની શરત]

(1) Equivelent contribution law :-
[સમતુલ્યતાની શરત :-]

→ દરેક સંકૃત કક્ષક (H.O) માં પ્રત્યેક ~~પરમાણુ~~ પરમાણ્વીય કક્ષક (atomic orbital) નો ફાળો સમાન હોય છે.

સમતુલ્યતાની શરતને આધારે પ્રત્યેક સંકૃત કક્ષકમાં s કક્ષકનો ફાળો s કક્ષકના wave function ના ગણુણાંકના વર્ગના સમપ્રમાણમાં હોય છે.

ψ_1 અને ψ_2 માં s કક્ષકનો ફાળો સરખો છે. આથી,

$$a_1^2 = a_2^2 = 1/2$$

$$\therefore a_1 = a_2 = 1/\sqrt{2}$$

(2) Normalization Law : સમાનીકૃત શરત :-

$$\int \psi_1^2 d\tau = 1$$

ψ_1 તરંગફલનનું Normalization કરતાં,

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{p_z}$$

$$\therefore \int \psi_1^2 d\tau = 1$$

$$\int (a_1\psi_s + b_1\psi_{p_z})^2 d\tau = 1$$

$$\therefore \int (a_1^2\psi_s^2 + 2a_1b_1\psi_s\psi_{p_z} + b_1^2\psi_{p_z}^2) d\tau = 1$$

$$\therefore \int a_1^2 \psi_s^2 \, d\tau + \int 2a_1 b_1 \psi_s \psi_{p_z} \, d\tau + \int b_1^2 \psi_{p_z}^2 \, d\tau = 1$$

$$a_1^2 \int \psi_s^2 \, d\tau + 2a_1 b_1 \int \psi_s \psi_{p_z} \, d\tau + b_1^2 \int \psi_{p_z}^2 \, d\tau = 1$$

$$\therefore a_1^2 + 2a_1 b_1 \int \psi_s \psi_{p_z} \, d\tau + b_1^2 = 1$$

$$\therefore a_1^2 + b_1^2 = 1$$

Note:- કોઈપણ ω.F નુ Normalization કરતાં તેના બહેલા variables ના વર્ગના સરવાળા બરાબર 1 થાય છે.

$$\therefore \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + b_1^2 = 1$$

$$\therefore \frac{1}{2} + b_1^2 = 1$$

$$\therefore b_1^2 = 1 - 1/2$$

$$\therefore b_1^2 = 1/2$$

$$\boxed{\therefore b_1 = 1/\sqrt{2}}$$

(3) **Orthogonal law** :- (લંબત્વની શરત)

→ સંયુક્ત કક્ષકોના બંને wave function ψ_1 અને ψ_2 એકબીજાને લંબ હોય છે. આથી નીચેની શરતનું પાલન થાય છે.

$$\int \psi_1 \psi_2 \, d\tau = 0$$

$$\int (a_1\psi_s + b_1\psi_{p_z})(a_2\psi_s + b_2\psi_{p_z})\, d\tau = 0.$$

$$\therefore \int a_1 a_2 \psi_s^2\, d\tau + \int a_1 b_2 \psi_s \psi_{p_z}\, d\tau + \int b_1 a_2 \psi_{p_z} \psi_s\, d\tau + \int b_1 b_2 \psi_{p_z}^2\, d\tau = 0.$$

$$\therefore a_1 a_2 \int \psi_s^2\, d\tau + a_1 b_2 \int \psi_s \psi_{p_z}\, d\tau + b_1 a_2 \int \psi_{p_z} \psi_s\, d\tau + b_1 b_2 \int \psi_{p_z}^2\, d\tau = 0.$$

$$\therefore a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0.$$

Note :- હાઈબ્રીડ w.f. નું orthogonal law કરતાં તેમાં રહેલા અચળાંકોના ગુણાકારના સરવાળો બરાબર શૂન્ય લખવું.

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) b_2 = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} b_2 = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{\sqrt{2}} b_2 = -\frac{1}{2}$$

$$\boxed{b_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}}$$

→ આ ચાર અચળાંકોની કિંમત ψ_1 અને ψ_2 માં મૂકતાં,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{P_z}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{P_z}$$

→ s અને p કક્ષકોના કાર્તેય wave function નો ઉપયોગ કરતાં, (Cartesian)

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$\psi_{P_x} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\sin\theta\cos\phi$$

$$\psi_{P_y} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\sin\theta\,\sin\phi$$

$$\psi_{P_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\cos\theta$$

$$\therefore \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\therefore \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(1+\sqrt{3}\cos\theta\right)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(1-\sqrt{3}\cos\theta\right)$$ -- જે sp - hybridization orbital નાં સંકલન છે.

Bond angle :- (બંધકોણ)

-> બે બંધિત કક્ષકો વચ્ચેનાં કોણને બંધકોણ કહે છે.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z}$$

-> s કક્ષક ગોળીય છે. (દિશાકીય ગુણધર્મ (અદિશ) દર્શાવતા નથી.) આથી તેને આધારે Bond angle નક્કી કરાતો નથી, p કક્ષક દિશાકીય છે. આથી તેને આધારે bond angle નીચે મુજબ ગણી શકાય.

-> ઉપરના wave function માં p_z કક્ષકને બે દિશા સ્વરૂપમાં લખતાં,

① $\psi_{p_z}^{+}$ ② $\psi_{p_z}^{-}$

$$\psi_1' = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z}^{+}$$

$$\psi_1'' = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z}^{-}$$

ઉપરનાં બંને wave function orthogonal શરતનું પાલન કરે છે.

$\therefore \int \psi_1' \psi_1'' \, d\tau = 0$

$\int \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z}^{+} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_s + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_z}^{-} \right) d\tau = 0$

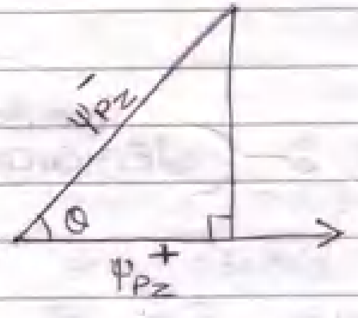
$\therefore \frac{1}{2} \int \psi_s^2 \, d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_s \psi_{p_z}^{-} \, d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_s \psi_{p_z}^{+} \, d\tau$

$+ \frac{1}{2} \int \psi_{p_z}^{+} \psi_{p_z}^{-} \, d\tau = 0.$

$\therefore \frac{1}{2} + 0 + 0 + \frac{1}{2} \int \psi_{p_z}^{+} \psi_{p_z}^{-} \, d\tau = 0.$

$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \int \psi_{p_z}^{+} \psi_{p_z}^{-} \, d\tau = 0.$

→ ધારોકે $\psi_{p_z}^{+}$ અને $\psi_{p_z}^{-}$ વચ્ચેનો બંધકોણ θ છે.



$\cos\theta = \frac{\text{પાયાની બાજુ}}{\text{કર્ણ}}$

$\cos\theta = \frac{\psi_{p_z}^{+}}{\psi_{p_z}^{-}}$

$\therefore \psi_{p_z}^{+} = \psi_{p_z}^{-} \cos\theta.$

$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\int \psi_{p_z}^{-} \psi_{p_z}^{-} \cos\theta \, d\tau = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\int \left(\psi_{p_z}^{-}\right)^2 \cos\theta \, d\tau = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\theta \int \left(\psi_{p_z}^{-}\right)^2 d\tau = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\theta = 0.$$

$$\therefore \cos\theta = \frac{-1}{2} \times \frac{2}{1}$$

$$\therefore \cos\theta = -1$$

$$\therefore \theta = \cos^{-1}(-1)$$

$$\boxed{\therefore \theta = 180^\circ}$$

Bond strength :- (બંધપ્રબળતા) (શક્તિ)

→ s કક્ષક ગોળાકાર હોવાથી બધી દિશાઓમાં તેની પ્રબળતા સમાન હોય છે. આથી s કક્ષકની પ્રબળતા એકમ (મહત્તમ) સ્વીકારી તેને આધારે બીજી સંકૃત કક્ષકો માટેની પ્રબળતા નીચે મુજબ ગણી શકાય.

Bond strength = $\psi_1(max) : \psi_S$

$$\therefore B.S = \frac{\psi_1(max)}{\psi_S} \quad \text{OR} \quad \frac{\psi_2(max)}{\psi_S}$$

→ ψ_1 max મેળવવા માટે $\theta = 0$ મૂકતાં,
ψ_2 max મેળવવા માટે $\theta = 180$ મૂકતાં,

$$\psi_1 \, max = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (1+\sqrt{3})$$

$$B.S = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)(1+\sqrt{3})}{\left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\right)}$$

$$= \frac{1+\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

$$= \frac{1+1.7320}{1.4142}$$

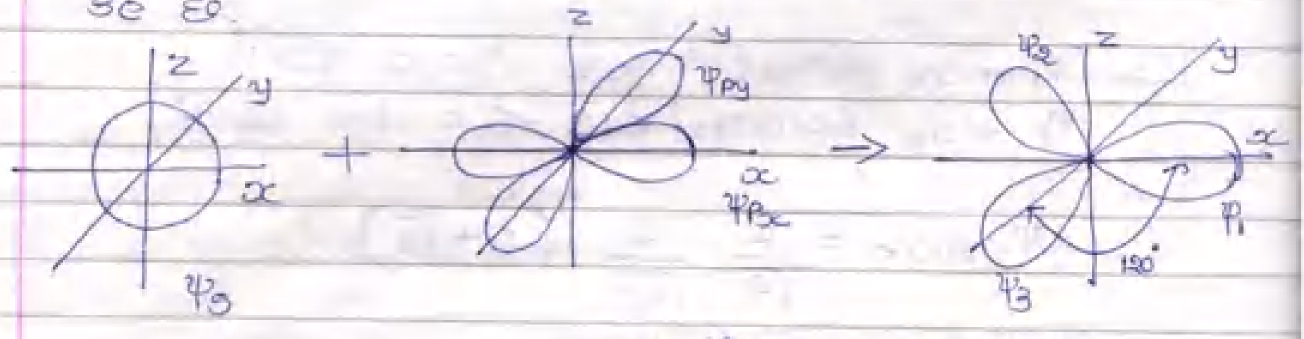
$$= \frac{2.7320}{1.4142}$$

B.S = 1.932 for sp - H.O.

Que:11
U-08

* sp^2- hybridization :- BCl_3 C_2H_4

→ એક s અને બે p (P_x, P_y) એમ ત્રણ પરમાણ્વીય કક્ષકોનું સંમિશ્રણ થઈને ત્રણ ~~અણુક~~ સંકૃત અણુકક્ષકો પ્રાપ્ત થવાની ઘટનાને sp^2-hybridization કહે છે.



→ ψ_1 is on x-axis.

→ Wave function :-

sp^2 H.O. ના wave function અનુક્રમે ψ_1, ψ_2 અને ψ_3 છે. આ ત્રણે H.O. બનવા માટે એક s અને બે p કક્ષકોનો ફાળો અમુકપ્રમાણ રહેલો છે. આથી LCAO method પ્રમાણે,

અચળાંકોની કિંમત શોધવી

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{Px} + c_1\psi_{Py} \longrightarrow (1)$$
$$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{Px} + c_2\psi_{Py} \longrightarrow (2)$$
$$\psi_3 = a_3\psi_s + b_3\psi_{Px} + c_3\psi_{Py} \longrightarrow (3)$$

→ અચળાંકોની કિંમત શોધવી :-

① Equivalant contribution law :-

→ s કક્ષક ગોળીય છે તે અદિશ છે એટલે કે બધી જ દિશાઓમાં તેનું આવરણ એકસમાન રહેલું છે. આથી કહી શકાય કે પ્રત્યેક સંકૃત કક્ષક બનવામાં s કક્ષકનો ફાળો એકસમાન રહેલ હોય છે. આથી s કક્ષકના wave function ના સહગુણાંકના વર્ગ બરાબર સંકૃત કક્ષકમાં s કક્ષકનો ફાળો હોય છે.

∴ ψ_1 અને ψ_2 અને ψ_3 માં s કક્ષકનો ફાળો = 1/3.

$$a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = 1/3$$

$$\therefore a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

→ ψ_1 આણ્વીય કક્ષક x- અક્ષ ઉપર છે. આથી x- અક્ષ ઉપર રહેલી P_x પરમાણ્વીય કક્ષકનો ફાળો P_y કરતાં ψ_1 માં મહત્તમ હશે. આથી b_1 કરતાં c_1 ની કિંમત ખુબ જ ઓછી છે.

$\therefore b_1 >>>>> c_1$

$\therefore c_1 = 0$ લેતાં,

② Normalization અને orthogonal law ના આધારે અન્ય કિંમતો મેળવતાં,

① $\int \psi_1^2 \, d\tau = 1.$

ψ_1 તરંગવિધેયનું Normalization કરતાં,

1, 12, 2, 13, 23

<u>Note</u> :- કોઈપણ w.f નુ Normalization કરતાં તેમાં રહેલા variables ના વર્ગોનો સરવાળો બરાબર 1 થાય છે.

$\therefore\ a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1.$

$\frac{1}{3} + b_1^2 + 0 = 1.$

$\therefore\ b_1^2 = 1 - \frac{1}{3}$

$\therefore\ b_1^2 = 2/3$

$\therefore\ b_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$

(2) $\int \psi_1 \psi_2 \, d\tau = 0$

$a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 = 0$

$\therefore\ \frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}}\, b_2 + 0 = 0$

$\therefore\ \sqrt{\frac{2}{3}}\, b_2 = -\frac{1}{3}$

$\therefore\ b_2 = -\frac{1}{3} \times \sqrt{\frac{3}{2}}$

$\therefore b_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$.

③ $\int \psi_2^2 \, d\tau = 1$.

$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$.

$\therefore \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + c_2^2 = 1$

$\therefore \frac{1}{2} + c_2^2 = 1$.

$\therefore c_2^2 = \frac{1}{2}$

$\therefore c_2 = 1/\sqrt{2}$

④ $\int \psi_1 \psi_3 \, d\tau = 0$.

$a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 = 0$.

$\frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}} \, b_3 + (0) \, c_3 = 0$.

$\therefore \sqrt{\frac{2}{3}} \, b_3 = -\frac{1}{3}$

$$\therefore b_3 = -\frac{1}{3} \times \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\therefore b_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

⑤ $\int \psi_2 \psi_3 \, d\tau = 0$

$$\therefore a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 = 0$$

$$\therefore \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{1}{\sqrt{2}} c_3 = 0$$

$$\therefore \frac{1}{\sqrt{2}} c_3 = -\frac{3}{6}$$

$$\therefore c_3 = -\frac{1}{2} \times \sqrt{2}$$

$$\therefore c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

ઉપરોક્ત variables ના કિંમતો સ.ક્ર ①, ②, ③ માં મૂકતાં,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_x} \longrightarrow ④$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} \longrightarrow (5)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} \longrightarrow (6)$$

અહીં,

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad \psi_{px} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi$$

$$\psi_{py} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cdot\sin\phi$$

$$\psi_{pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta.$$

આ કિંમતો સ.ક. (4), (5), (6) માં મૂકતાં,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi.$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(1 + \sqrt{6}\sin\theta\cos\phi\right)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{\frac{1}{4\pi}} - \frac{1}{\sqrt{6}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi + \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} - \frac{1}{\sqrt{6}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi - \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi.$$

→ ઉપરનાં ગણેલ wave function sp^2 hybrid orbital નાં છે.

* **Bond angle :- બંધકોણ :-**

→ Px કક્ષકની બે દિશાઓ માટે ψ^{+}_{Px} અને ψ^{-}_{Px} ધ્યાનમાં લેતાં નીચે મુજબ બે wave function મળે.

$$\psi_1' = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi^{+}_{Px}$$

$$\psi_1'' = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi^{-}_{Px}$$

ઉપરના બંને wave function orthogonal છે માટે તેઓ નાયોજન શરતનું પાલન કરે છે.

$$\int \psi_1' \psi_1'' \, d\tau = 0.$$

$$\int \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi^{+}_{Px}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi^{-}_{Px}\right) d\tau = 0$$

$$\therefore \frac{1}{3}\int \psi_s^2 \, d\tau + \frac{\sqrt{2}}{3}\int \psi_s \psi^{-}_{Px} \, d\tau + \frac{\sqrt{2}}{3}\int \psi^{+}_{Px}\psi_s \, d\tau$$

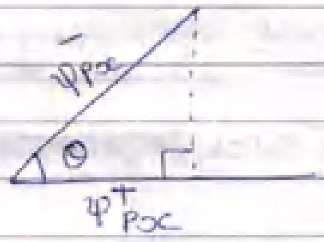
$$+ \frac{2}{3}\int \psi^{+}_{Px}\psi^{-}_{Px} \, d\tau = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{3} + \frac{\sqrt{2}}{3}(0) + \frac{\sqrt{2}}{3}(0) + \frac{2}{3}\int \psi_{Px}^{+}\psi_{Px}^{-}\, d\tau = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\int \psi_{Px}^{+}\psi_{Px}^{-}\, d\tau = 0. \longrightarrow (7)$$

→ ધારોકે ψ_{Px}^{+} અને ψ_{Px}^{-} વચ્ચેનો ખૂણો θ છે.

$$\therefore \cos\theta = \frac{\psi_{Px}^{+}}{\psi_{Px}^{-}}$$



$$\therefore \psi_{Px}^{+} = \psi_{Px}^{-}\cos\theta. \longrightarrow (8)$$

(8) ના કિંમત (7) માં મૂકતાં,

$$\therefore \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\int \psi_{Px}^{-}\psi_{Px}^{-}\cos\theta\, d\tau = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\cos\theta \int (\psi_{Px}^{-})^{2}\, d\tau = 0.$$

$$\therefore \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\cos\theta = 0$$

$$\therefore \frac{2}{3}\cos\theta = -\frac{1}{3}$$

$\therefore \cos\theta = -\frac{1}{2}$

$\therefore \theta = \cos^{-1}\left(-\frac{1}{2}\right)$

$\therefore \theta = 120^\circ$

Bond strength :-

(બંધ પ્રબળતા) :-

→ s કક્ષક ગોળાય હોવાથી તેની પ્રબળતા એકમ ગણવાથી sp^2 H.O માટેની પ્રબળતા નીચે મુજબ ગણી શકાય.

$B.S = \psi_{1(max)} : \psi_{s(max)}$ OR $\psi_{2(max)} : \psi_{s(max)}$

$\psi_{3(max)} : \psi_{s(max)}$

$$B.S = \frac{\psi_{1(max)}}{\psi_{s(max)}} \text{ OR } \frac{\psi_{2(max)}}{\psi_{s(max)}} \text{ OR } \frac{\psi_{3(max)}}{\psi_{s(max)}}$$

જ્યાં wave function માં θ એ axis વચ્ચેનો ખૂણો છે.

∴ $\theta = 90^\circ$ લેતાં,

∴ $\sin 90^\circ = 1$ મૂકતાં,

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{4\pi}}\left(1 + \sqrt{2}\cdot\sqrt{3}\cos\phi\right)$$

આ ψ_1 માં $\psi_{1\,max}$ મેળવવા માટે $\phi = 0$ લેતાં,

$\cos\phi = \cos 0 = 1$ મળે,

$$\psi_{1\,(max)} = \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{4\pi}}\left(1 + \sqrt{2}\sqrt{3}\right)$$

$$\therefore B.S = \frac{\psi_{1\,(max)}}{\psi_{S\,(max)}} = \frac{\frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{4\pi}}\left(1+\sqrt{2}\sqrt{3}\right)}{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}$$

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

$$= \frac{1}{\sqrt{3}} + \sqrt{2}$$

$$= \frac{1}{1.7320} + 1.4142$$

$$B.S = 1.992$$

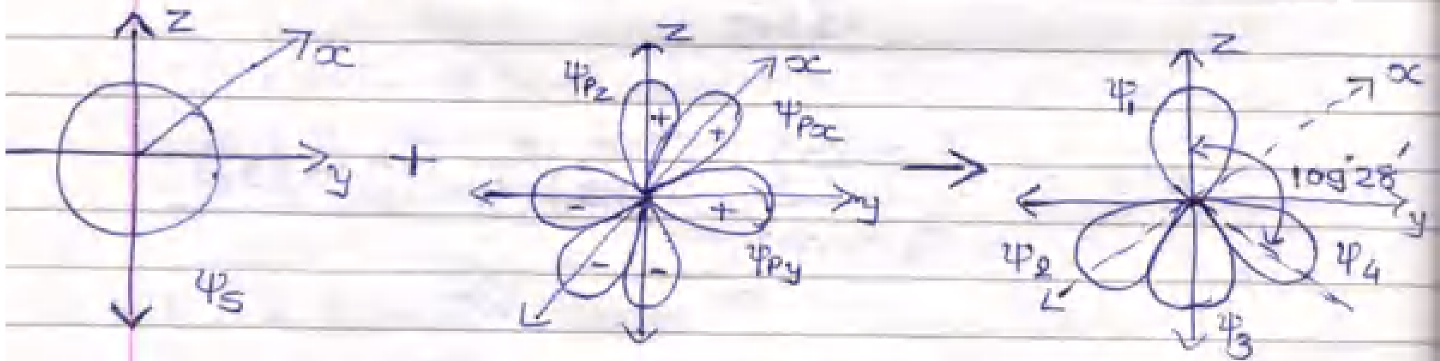
sp ની B.S = 1.932 અને sp^2 ની B.S = 1.992
આથી sp કરતાં sp^2 ની B.S વધુ છે. માટે sp
કરતાં sp^2 વધુ મજબૂત બંધ બનાવે છે.

Que:12 *

sp^3 - hybridization :- CH_4 / C_2H_6

M-07
F-08

→ એક s અને ત્રણ p (P_x, P_y, P_z) એમ ત્રણ પરમાણ્વીય કક્ષકોનું સંમિશ્રણ થઈને ચાર સરખા સંકરકક્ષકો પ્રાપ્ત થવાની ઘટનાને sp^3- hybridization કહે છે.



→ ψ_1 lies on the z-axis.
→ ψ_2 lies on the xz-plane.

Wave function :-

sp^3 H.O. ના wave function ધારોકે ψ_1, ψ_2, ψ_3 અને ψ_4 છે. આ ચારેય H.O બનવા માટે એક s અને ત્રણ p કક્ષકોનો ફાળો એકસમાન રહેલો છે. માટે LCAO method પ્રમાણે,

$$\psi_1 = a_1 \psi_s + b_1 \psi_{px} + c_1 \psi_{py} + d_1 \psi_{pz} \longrightarrow (1)$$

$$\psi_2 = a_2 \psi_s + b_2 \psi_{px} + c_2 \psi_{py} + d_2 \psi_{pz} \longrightarrow (2)$$

$$\psi_3 = a_3 \psi_s + b_3 \psi_{px} + c_3 \psi_{py} + d_3 \psi_{pz} \longrightarrow (3)$$

$$\psi_4 = a_4 \psi_s + b_4 \psi_{px} + c_4 \psi_{py} + d_4 \psi_{pz} \longrightarrow (4)$$

સહગુણાંકોની કિંમત શોધવી :-

(1) equivalant contribution law :-

→ s કક્ષક ગોળીય છે તે અદિશ છે એટલે કે બધી જ દિશાઓમાં તેનુ આવરણ સમપ્રમાણ રહેલુ છે આથી કહી શકાય કે પ્રત્યેક સંકૃત કક્ષક બનાવામાં s કક્ષકનો ફાળો સમપ્રમાણ રહેલ હોય છે આથી s કક્ષકના wave function ના સહગુણાંકના વર્ગ બરાબર સંકૃત કક્ષકમાં s કક્ષકનો ફાળો હોય છે.

∴ ψ_1, ψ_2, ψ_3 અને ψ_4 માં s કક્ષકનો ફાળો = 1/4

$$\therefore a_1^2 = a_2^2 = a_3^2 = a_4^2 = \frac{1}{4}$$

$$\therefore a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \frac{1}{2}$$

→ ψ_1 સંકૃત કક્ષક z-અક્ષ પર હોવાથી z-અક્ષ પર રહેલા પરમાણુકક્ષક નો ફાળો (Pz) મહત્તમ હોય છે.

તેની આયેકશમાં P_x અને P_y નો ફાળો નહિવત હોય છે.

$$\therefore d_1 >>>> b_1 \ \& \ c_1$$

$$\boxed{\therefore b_1 = c_1 = 0.}$$

→ ψ_2 એ xz − સમતલમાં છે. આથી P_x, P_z નો ફાળો ψ_2 માં મહત્તમ હોય છે. એટલે કે,

$$b_2, d_2 >>> c_2$$

$$\boxed{\therefore c_2 = 0.}$$

* Normalization & orthogonal શરતને આધારે:-

1
12 ① $\int \psi_1^2 d\tau = 1 \Rightarrow a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1$

$$\therefore d_1 = \sqrt{3}/2$$

2
13 ② $\int \psi_1 \psi_2 \, d\tau = 0$

14
23 $a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 + d_1 d_2 = 0$

24
3

$$\therefore d_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}.$$

34

③ $\int \psi_2^2 d\tau = 0 \Rightarrow a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 + d_2^2 = 1$

$$\therefore b_2 = \sqrt{2/3}$$

④ $\int \psi_1 \psi_3 \, d\tau = 0 \Rightarrow a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 + d_1 d_3 = 0$

$$\therefore d_3 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$$

⑤ $\int \psi_1 \psi_4 \, d\tau = 0 \Rightarrow a_1 a_4 + b_1 b_4 + c_1 c_4 + d_1 d_4 = 0$

$$\therefore d_4 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$$

⑥ $\int \psi_2 \psi_3 \, d\tau = 0 \Rightarrow a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 + d_2 d_3 = 0$

$$\therefore b_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

⑦ $\int \psi_2 \psi_4 \, d\tau = 0$

$\Rightarrow a_2 a_4 + b_2 b_4 + c_2 c_4 + d_2 d_4 = 0$

$$\therefore b_4 = -1/\sqrt{6}$$

⑧ $\int \psi_3^2 \, d\tau = 0$

$\therefore a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 + d_3^2 = 0$

$$\therefore c_3 = 1/\sqrt{2}$$

⑨ $\int \psi_3 \psi_4 \, d\tau = 0$

$\Rightarrow a_3 a_4 + b_3 b_4 + c_3 c_4 + d_3 d_4 = 0$

$$\therefore c_4 = -1/\sqrt{2}$$

આ બધી જ કિંમતો ઉપરનાં w.f. માં મૂકતાં,

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_z}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\psi_{px} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\,\psi_{pz}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{pz}$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{pz}$$

s અને p કક્ષકોના કોણીય wave function નીચે મુજબ છે. જેનો ઉપરના wave function માં ઉપયોગ કરતાં,

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad \psi_{px} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi$$

$$\psi_{py} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi$$

$$\psi_{pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta.$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi - \frac{1}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} - \frac{1}{\sqrt{6}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi + \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi$$

$$- \frac{1}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta.$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} - \frac{1}{\sqrt{6}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi - \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi$$

$$- \frac{1}{2\sqrt{3}}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

→ θ એ બે અક્ષો વચ્ચેનો ખૂણો છે.

$\therefore \theta = 90^\circ$

$\because \sin\theta = \sin 90^\circ = 1.$

$$\therefore \psi_1 = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left[1 + 3\cos\theta\right]$$

* <u>Bond angle</u> :-

→ P_z કક્ષકની બે દિશાઓ માટે $\psi_{P_z}^{+}$ અને $\psi_{P_z}^{-}$ ધારણા કરતાં નીચે મુજબ wave function મળે છે.

$$\psi_1' = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{pz}^{+}$$

$$\psi_1'' = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{pz}^{-}$$

બંને wave function orthogonal છે. માટે નીચેની શરતનું પાલન કરે છે

$$\int \psi_1' \psi_1'' \, d\tau = 0$$

$$\int\left(\frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{pz}^{+}\right)\left(\frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{pz}^{-}\right) d\tau = 0$$

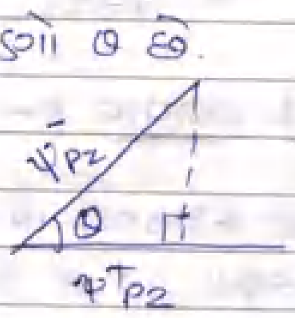
$$\therefore \frac{1}{4}\int \psi_s^2 \, d\tau + \frac{\sqrt{3}}{4}\int \psi_s \psi_{pz}^{-} \, d\tau + \frac{\sqrt{3}}{4}\int \psi_s \psi_{pz}^{+} \, d\tau$$

$$+ \frac{3}{4}\int \psi_{pz}^{+} \psi_{pz}^{-} \, d\tau = 0$$

$$\therefore \frac{1}{4} + \frac{3}{4}\int \psi_{pz}^{+} \psi_{pz}^{-} \, d\tau = 0$$

ψ_{pz}^{+} અને ψ_{pz}^{-} વચ્ચેનો ખૂણો θ છે.

$$\therefore \cos\theta = \frac{\psi_{pz}^{+}}{\psi_{pz}^{-}}$$



$\therefore \psi_{p_z}^{+} = \psi_{p_z}^{-} \cos\theta$

$\therefore \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \int \psi_{p_z}^{-} \psi_{p_z}^{-} \cos\theta \, d\tau = 0$

$\therefore \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cos\theta \int (\psi_{p_z}^{-})^2 d\tau = 0$

$\therefore \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cos\theta = 0$

$\therefore \frac{3}{4} \cos\theta = -\frac{1}{4}$

$\therefore \cos\theta = -\frac{1}{4} \times \frac{4}{3}$

$\therefore \cos\theta = -1/3$

$\therefore \theta = \cos^{-1}\left(-\frac{1}{3}\right)$

$\therefore \theta = 109^{\circ} 27'$

* Bond strength :-

$B.S = \frac{\psi_1(max)}{\psi_s}$ OR $\frac{\psi_2(max)}{\psi_s}$ OR $\frac{\psi_3(max)}{\psi_s}$ OR $\frac{\psi_4(max)}{\psi_s}$

$\therefore B.S = \frac{\psi_{1(max)}}{\psi_s}$

→ s કક્ષક ગોળીય હોવાથી તેની પ્રબળતા એકમ લેવાથી sp^3 H.O આદિની પ્રબળતા ગણવામાં આવે છે.

$\theta = 0$ લેતાં, $\psi_{1(max)} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (1+3)$

$= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot (4)$

$= \frac{2}{\sqrt{4\pi}}$

$\therefore B.S = \frac{\psi_{1(max)}}{\psi_s}$

$= \frac{2/\sqrt{4\pi}}{1/\sqrt{4\pi}}$

$B.S = 2.00$

B.S of sp < B.S of sp^2 < B.S of sp^3.

$1.932 < 1.993 < 2.000$.

→ sp કરતાં sp^2 અને sp^2 કરતાં sp^3 વધુ મજબૂત બંધ બનાવે છે.

Que:- આ.ક. કે નીચેના wave function માંથી કયા સંકરણ માટેનું wave function પ્રબળ બંધ બનાવશે? જણાવો?

$$A \rightarrow \psi_A = \frac{1}{2}\psi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{p_z}$$

$$B \rightarrow \psi_B = \frac{1}{2}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_z}$$

Que:- Hybridization થી પ્રાપ્ત થયેલ H.O માંની એક H.O z-અક્ષ પર અને બાકી H.O xz-સમતલમાં હોય તો તે Hybridization નો પ્રકાર ઓળખી તેના માટેનાં w.f મેળવો B.A ગણો

-06,07,08
-08,06

Que:- Pauli's exclusion principal by wave mechanics approach. (Wave mechanics ને આધારે પાઉલીનો નિષેધનો નિયમ)

Que:13

**

***→ કોઈપણ પરમાણુની કોઈપણ કક્ષકમાં રહેલ કોઈપણ બે ઇલે. ના ચારેય ક્વોન્ટમ નંબર સરખા હોતા નથી.

OR

પર. ની કોઈ એક જ કક્ષકમાં રહેલ બે ઇલે. નાં ત્રણ (n, l, m) ક્વોન્ટમ નંબર સમાન હોઈ શકે છે. પરંતુ સ્પિન ક્વોન્ટમ નંબર સમાન હોઈ શકે નહિ.

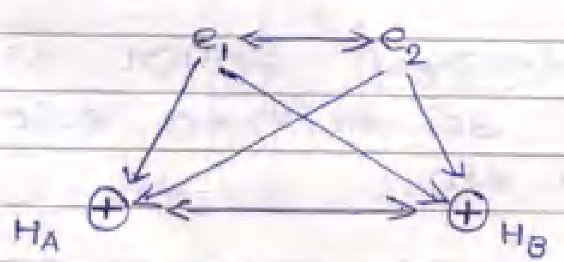
OR પર.ની એક જ કક્ષકમાં રહેલા બે ઇલે.ની સ્પિન વિરુદ્ધ (જુદી-જુદી) હોય છે.

Note :-

- n → કેન્દ્રથી e^-નું અંતર દર્શાવે છે. (કક્ષા)
- l → કેન્દ્રની આસપાસ e^- ગતિ કરે છે. તે દર્શાવે છે (કક્ષકો)
- m → કેન્દ્ર અને e^- વચ્ચેનું આકર્ષણબળ રજૂ કરે છે. (પેટા કક્ષકો)
- n, l, m → Angular quantum number (કક્ષકીય ક્વા. નં.)
- s → spin quantum number
- s → e^- પોતાની ધરી પર ગતિ કરે છે.

Wave meachanics ને આધારે પાઉલીનો અપવર્જકતાનો સિદ્ધાંત :-

H_2 moleculs → Two electron systeam



$H_A^1 \; H_B^2 \Rightarrow \psi_a(1)\,\psi_b(2) \Rightarrow \psi_1$

$H_A^2 \; H_B^1 \Rightarrow \psi_a(2)\,\psi_b(1) \Rightarrow \psi_2$

Angular wave function (કક્ષીય w.F)
(n, l, m ઉપર આધારીત)

By M.O. Theory,

$$\psi_S = \psi_1 + \psi_2$$

$$\psi_A = \psi_1 - \psi_2$$

$$\psi_S = \psi_{a(1)}\psi_{b(2)} + \psi_{a(2)}\psi_{b(1)} \longrightarrow (1)$$

$$\psi_A = \psi_{a(1)}\psi_{b(2)} - \psi_{a(2)}\psi_{b(1)} \longrightarrow (2)$$

સ.ક. (1) અને (2) એ માત્ર n, l, m quantum number પર આધારિત છે. માટે તેને Angular wave function કહે છે.

Spin quantum number પર આધારિત wave function.

→ ઇલે.ની સ્પિન માત્ર બે જ પ્રકારની હોય છે.

clockwise → $+1/2 \Rightarrow \alpha \uparrow$

Anticlockwise → $-1/2 \Rightarrow \beta \downarrow$

(1) જો e_1 ઇલે.ની સ્પિન $+1/2$ અને e_2 ઇલે.ની સ્પિન $-1/2$ હોય તો,

$$\alpha(1)\beta(2) = \psi_1^S$$

② e_1 ઈલે. ની સ્પિન $-1/2$ અને e_2 ઈલે. ની સ્પિન $+1/2$ હોય તો,

$$\alpha(2)\beta(1) \Rightarrow \psi_2^s$$

$$\psi_S^s = \psi_1^s + \psi_2^s$$

$$\psi_A^s = \psi_1^s - \psi_2^s$$

$$\psi_S^s = \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \longrightarrow ③$$

$$\psi_A^s = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \longrightarrow ④$$

③ બંને ઈલે. e_1 અને e_2 ની સ્પિન $+1/2$ હોય ત્યારે,

$$\alpha(1)\alpha(2) = \psi_3^s \longrightarrow ⑤$$

(Symmetrical wave. function)

④ બંને ઈલે. e_1 અને e_2 ની સ્પિન $-1/2$ હોય તો,

$$\beta(1)\beta(2) = \psi_4^s \longrightarrow ⑥$$

(Symmetrical w.f)

Total wave function for e_1 & e_2

Total wave function = Angular w.f × Spin w.f

$\psi_{T_1} = \psi_S \times \psi_S^S \rightarrow S$	$\psi_{T_6} = \psi_A \times \psi_S^S \rightarrow A$
$\psi_{T_2} = \psi_S \times \psi_A^S \rightarrow A$	$\psi_{T_6} = \psi_A \times \psi_A^S \rightarrow S$
$\psi_{T_3} = \psi_S \times \psi_3^S \rightarrow S$	$\psi_{T_7} = \psi_A \times \psi_3^S \rightarrow A$
$\psi_{T_4} = \psi_S \times \psi_4^S \rightarrow S$	$\psi_{T_8} = \psi_A \times \psi_4^S \rightarrow A$.

→ ઉપરોક્ત આઠ wave function માંથી ચાર સંમિતિય અને ચાર પ્રતિસંમિતિય છે.

સ્વીકાર્ય wave function :-

w.f માં ઇલે. ફેરબદલી કરતાં તરંગફલન બદલાવું જોઈએ.

① અ.ક ① ψ_S માં e^- ની ફેરબદલી કરતાં,

$$\psi_S' = \psi a(2)\,\psi b(1) + \psi a(1)\,\psi b(2)$$

$$\therefore \psi_S = \psi_S'$$

∴ હવે ફેરબદલીના સંદર્ભમાં ψ_S એ સ્વીકાર્ય w.f નથી.

② અ.ક ② ψ_A માં e^- ની ફેરબદલી કરતાં,

$$\psi_A' = \psi a(2)\,\psi b(1) - \psi a(1)\,\psi b(2)$$

$$\therefore \psi_A = -\psi_A'$$

∴ હવે ફેરબદલીના સંદર્ભમાં ψ_A એ સ્વીકાર્ય w.f છે.

→ આથી કહી શકાય કે અસંમિતિય wave function એ મહત્વના માટે સ્વીકાર્ય છે.

→ ઉપરનાં આઠ w.f. માંથી જે w.f antysymmetrical છે. તે જ w.f acceptable હોય.

∴ ψ_{T2}, ψ_{T5}, ψ_{T7}, ψ_{T8} એ wave function acceptable હોય.

ઉપરોક્ત ચાર acceptable wave function માંથી ψ_{T2} wave function નો ઉપયોગ કરતાં,

$$\psi_{T2} = \psi_S \times \psi_A$$

$$\psi_{T2} = [\psi_{a(1)}\psi_{b(2)} + \psi_{a(2)}\psi_{b(1)}][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$= \psi_{a(1)}\alpha(1)\,\psi_{b(2)}\beta(2) - \psi_{a(1)}\beta(1)\psi_{b(2)}\alpha(2)$$

$$+ \psi_{a(2)}\beta(2)\psi_{b(1)}\alpha(1) - \psi_{a(2)}\alpha(2)\psi_{b(1)}\beta(1)$$

$$= [\psi_{a(1)}\alpha(1)\psi_{b(2)}\beta(2) - \psi_{a(2)}\alpha(2)\psi_{b(1)}\beta(1)]$$

$$- [\psi_{a(1)}\beta(1)\psi_{b(2)}\alpha(2) - \psi_{a(2)}\beta(2)\psi_{b(1)}\alpha(1)]$$

$$\psi_{T_2} = \begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\alpha(1) & \psi_{b(1)}\beta(1) \\ \psi_{a(2)}\alpha(2) & \psi_{b(2)}\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\beta(1) & \psi_{b(1)}\alpha(1) \\ \psi_{a(2)}\beta(2) & \psi_{b(2)}\alpha(2) \end{vmatrix}$$

→ જ્યારે બંને ઇલે. નાં ત્રણેય Q. N n, l, અને m સમાન છે. ત્યારે તેના ઉપર આધારિત wave function ψ_a અને ψ_b પણ સમાન થાય છે.

$$\therefore \psi_a = \psi_b$$

ઉપરના metrix માં ψ_b ના બદલે ψ_a મૂકતાં,

$$\psi_T = \begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\alpha(1) & \psi_{a(1)}\beta(1) \\ \psi_{a(2)}\alpha(2) & \psi_{a(2)}\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\beta(1) & \psi_{a(1)}\alpha(1) \\ \psi_{a(2)}\beta(2) & \psi_{a(2)}\alpha(2) \end{vmatrix}$$

બીજા metrix ના column બદલતાં,

$$\psi_T = \begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\alpha(1) & \psi_{a(1)}\beta(1) \\ \psi_{a(2)}\alpha(2) & \psi_{a(2)}\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\alpha(1) & \psi_{a(1)}\beta(1) \\ \psi_{a(2)}\alpha(2) & \psi_{a(2)}\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_T = 2 \begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\alpha(1) & \psi_{a(1)}\beta(1) \\ \psi_{a(2)}\alpha(2) & \psi_{a(2)}\beta(2) \end{vmatrix}$$

→ જ્યારે ઇલે. નો સ્પિન Q. N s પણ સમાન હોય તો,

$$\alpha = \beta.$$

ઉપરના Metrix માં β ની જગ્યાએ α મૂકતા,

$$\psi_T = 2\begin{vmatrix} \psi_{a(1)}\alpha(1) & \psi_{a(1)}\alpha(1) \\ \psi_{a(2)}\alpha(2) & \psi_{a(2)}\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$= 2\left[\psi_{a(1)}\alpha(1)\,\psi_{a(2)}\alpha(2) - \psi_{a(1)}\alpha(1)\,\psi_{a(2)}\alpha(2)\right]$$

$$\psi_T = 2(0)$$

$\therefore \psi_T = 0.$

→ જે પર. કે હલે. ની ગેરહાજરી બતાવે છે. આથી કહી શકાય કે કોઈપણ પર. ના કોઈપણ કક્ષકના કોઈપણ બે e^- ના ચારેય quantum number સમાન હોઈ શકે નહિ

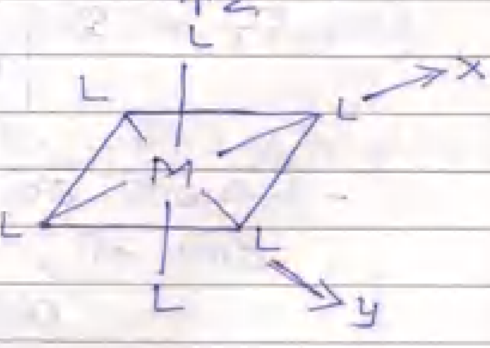
****

Que: (14) M.O. Theory for octahedral (oh) complex :-

-07
-06,07,08 → ML_6 અષ્ટફલકીય સંકીર્ણોમાં છ legend એ C.M.I સાથે સવર્ગસહસંયોજક બંધથી જોડાયેલા હોય છે.

[Co ordination nu. = 6]

ML_6 અષ્ટફલકીય સંકીર્ણ –



Note :- આથી બધા જ legend અક્ષો પર ગોઠવાયેલા છે.

-> V.B. Theory ના આધારે Metal & Legend વચ્ચે co-ordination બંધ બનેલ હોય છે જેમાં Legend Metal ને ele. આપે છે.

M ← L
coordination bond.

Atomic orbital of central metal ion :-

n = 4, 5, 6

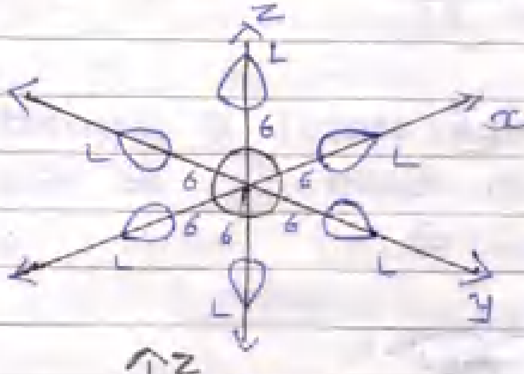
ns -> ns -> A_{1g} = 1 = Sperical = 6 બંધ
np -> P_x, P_y, P_z -> T_{1u} = 3 = અક્ષોની ઉપર = 6 બંધ
(n-1)d -> d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} -> t_{2g} = 3 = અક્ષોની વચ્ચે = π બંધ
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ -> e_g = 2 = અક્ષોની ઉપર = 6 બંધ.
9

Atomic orbital of legend :-

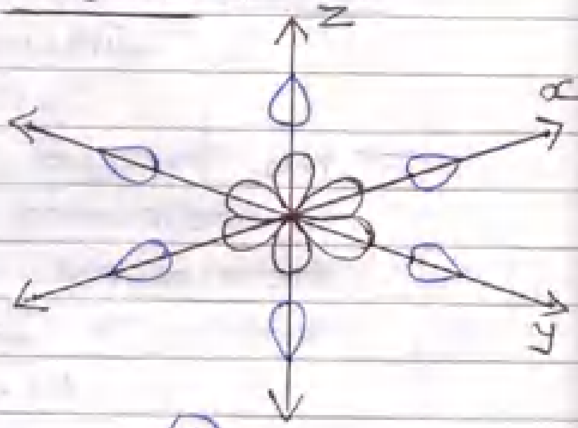
--- filled 6-orbitals.

-> છ Legend પાસે છ 6-orbital હોય છે.
-> C.M.I ના છ કક્ષકો 6 બંધ અને ત્રણ કક્ષકો π બંધ બનાવશે.

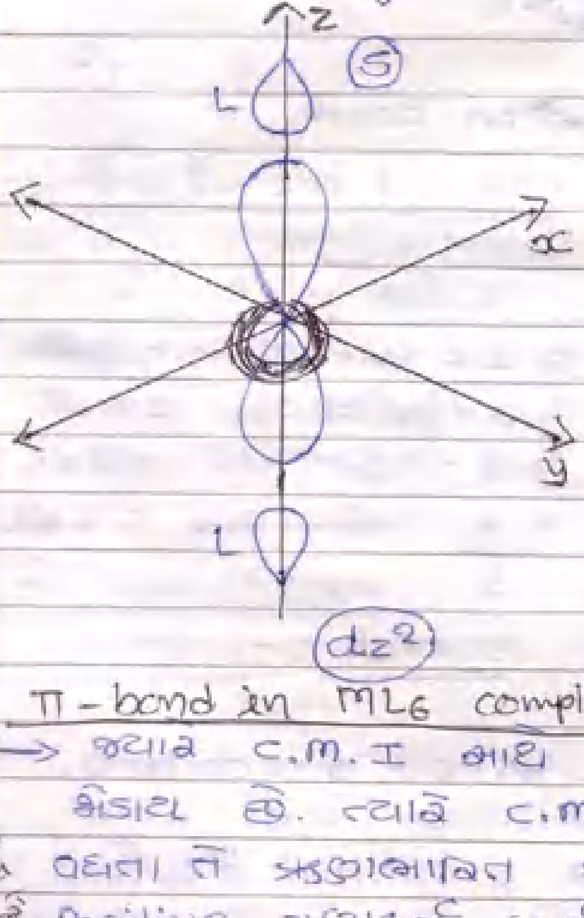
6 બંધન A.O. of C.M.I & Legend :-



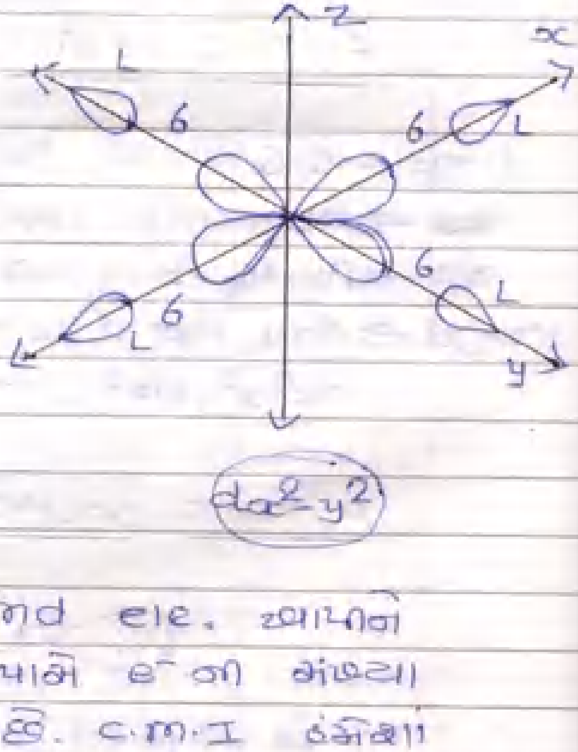
(S)



(P)



(d_{z^2})



($d_{x^2-y^2}$)

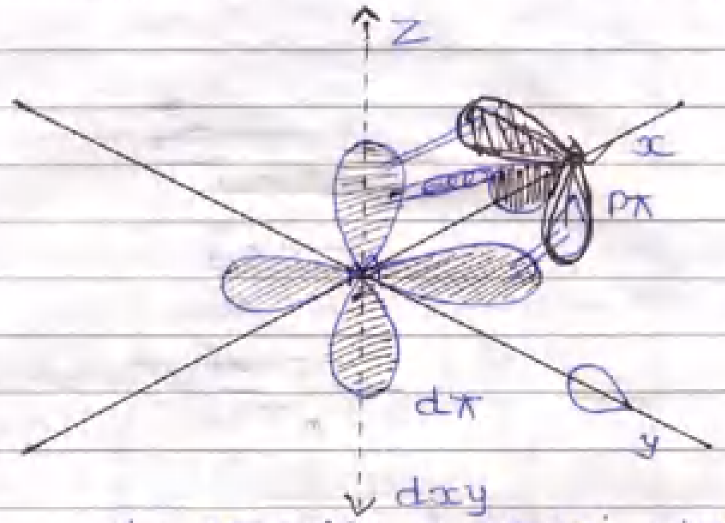
⇒ **π - bond in ML_6 complex :**

→ જ્યારે C.M.I આથી legend ele. આપનો ફેરાય છે. ત્યારે C.M.I પાસે e⁻ ની સંખ્યા વધતા તે અસ્થાયી થાય છે. C.M.I હંમેશા Positive ગુણધર્મ (ચાર્જ) ધરાવે છે. આથી તેમાં ઉપરનો ભારણ ભાર દૂર કરવા માટે C.M.I.ના ભરેલા dπ કક્ષકમાંથી લિગેન્ડના P_π કક્ષકમાં ele.નું transfer થાય છે. આમ, Metal → Legend ele. transfer થઈ dπ-P_π બંધ બને છે. આ

[illegible]

બંધ બનવા માટે Metal Legend ને ele. પરત આપે છે. (Back donate કરે છે)

π- bonded A.O. of C.M.I & Legend :-



dπ કક્ષકમાંથી Pπ કક્ષકમાં ele. નું transfer.

<u>Note :-</u> ML_6 સંકિર્ણોમાં Legend પાસે ખાલી Pπ કક્ષકો હોય તો જ <u>dπ- Pπ બંધનું નિર્માણ</u> શક્ય છે.

<u>M.O. Diagram :-</u>

① સમાન શક્તિ અને સમાન સંમિતિ ધરાવતી તેના A.O. નું સંમિશ્રણ થઈ બે પ્રકારની M.O બને.

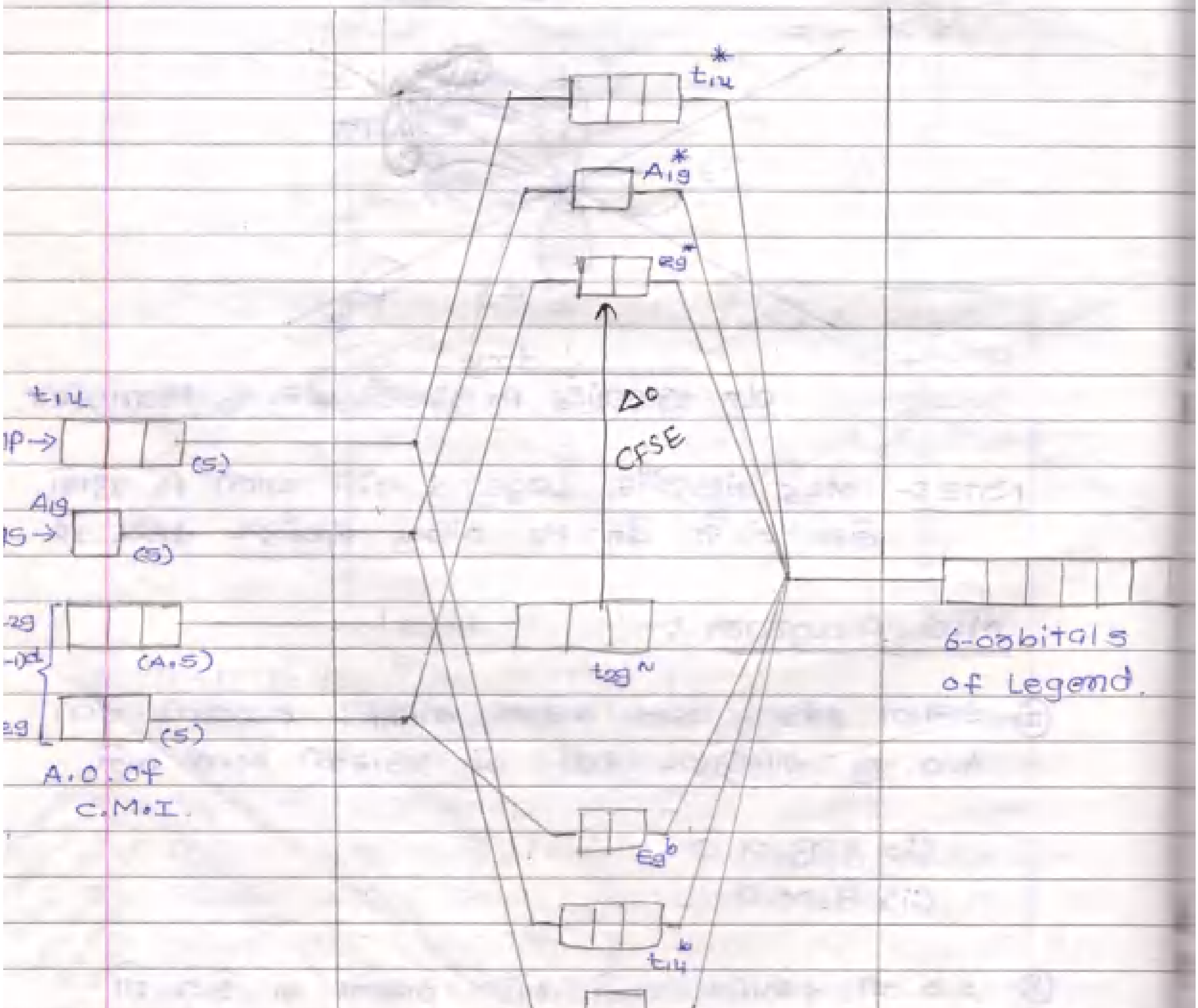
(i) A.B.M.O
(ii) B.M.O

② A.O. ની સમમિતિ અને શક્તિ સમાન ન હોય તો N.B.M.O. બને છે.

No. of A.O = No. of M.O.

C.M.I ના વધ (@) અને Legend ના છ A.O આધીન

9 A.O of C.M.I
6 A.O. of Legend.
15.



B.M.O = 6
A.B.M.O = 6
N.B.M.O = 3
T.M.O = 15

→ ML_6 માં બનતી M.O. માં electron આઉફબાઉના નિયમને આધારે ભરવામાં આવે છે

Note :-

→ ઓછી શક્તિ ધરાવતી કક્ષકો સંપૂર્ણ ઈલે. ભરાયા પછી જ ઉંચી શક્તિ ધરાવતી કક્ષકોમાં ઈલે. જાય છે.

→ એક પરમાણુ કક્ષકમાં વધુમાં વધુ બે જ ઈલે. સમાઈ શકે છે. તે બંને ઈલે.ના સ્પિન વિરુદ્ધ હોય છે.

→ Degenerate (સમાનશક્તિ) ધરાવતી કક્ષકો એક-એક ઈલે. ભરાયા પછી જ ઈલે.નું યુગ્મીકરણ થાય છે.

→ t_{2g}^N અને Eg^* વચ્ચેના શક્તિ તફાવતને C.F.S.E કહે છે. જેને Δ_o તરીકે દર્શાવાય છે.

→ જો Δ_o ની કિંમત વધુ હોય તો t_{2g}^N માં ઈલે. ભરાયા પછી જ Eg^* માં ઈલે. જાય છે.

→ Δ ની કિંમત ઓછી હોય તો t_{2g}^N અને Eg^* કક્ષકો સમશક્તિક બને છે.

U-08

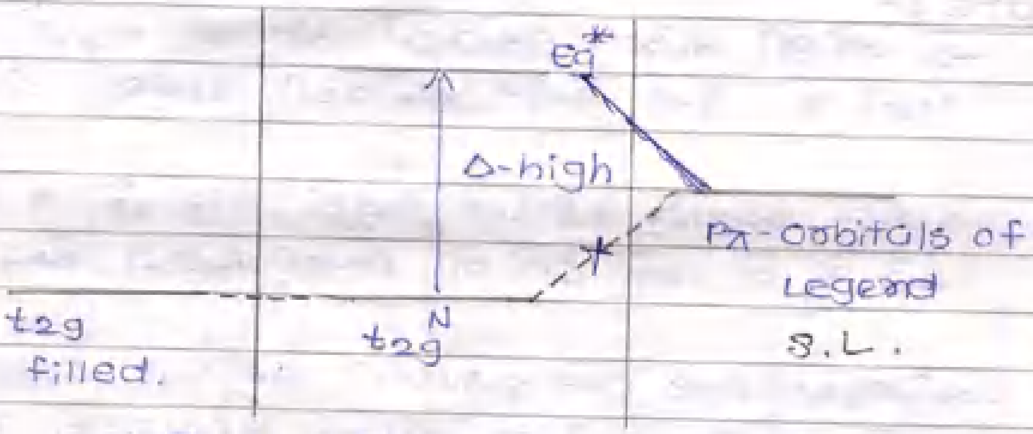
* Effect of π-bonding on Δ-value :-

C.M.I ⟶ L — back donation વધુ પ્રબળ બને. - dπ-pπ.

t_{2g} pπ

filled Empty

E-low. E-high $E_{t_{2g}} < E_{p\pi}$



$E_{t_{2g}} < E_{p\pi}$

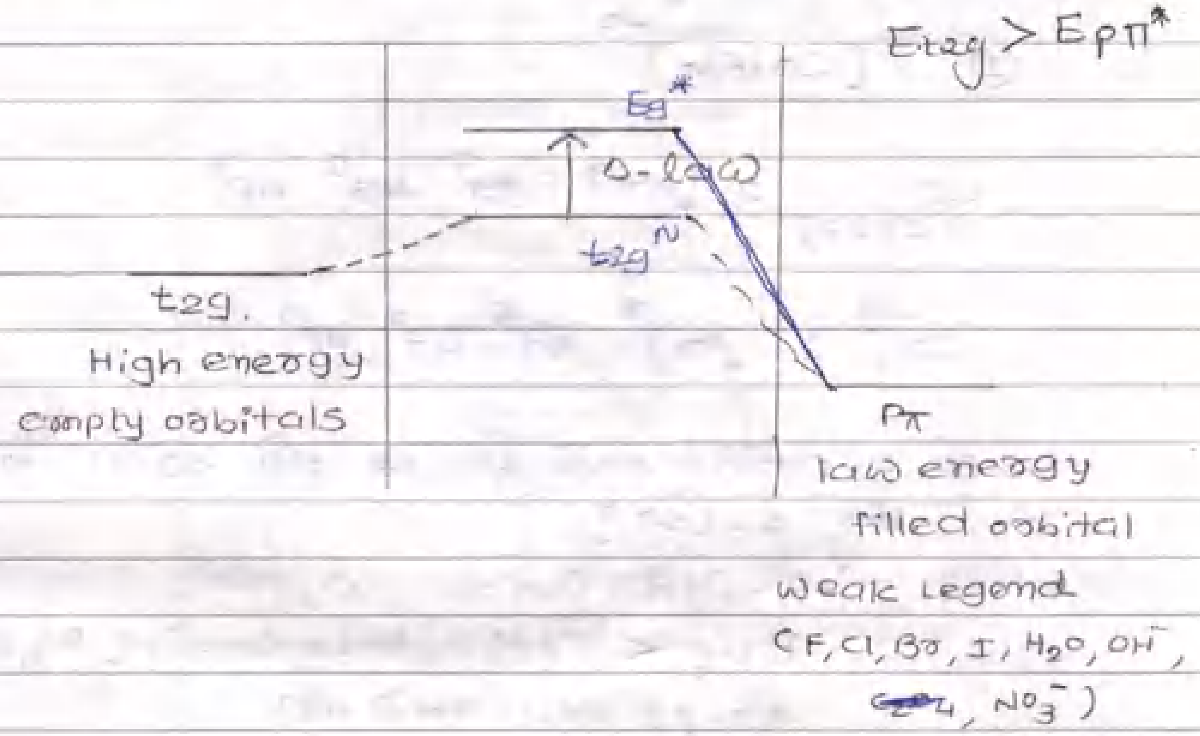
→ strong legend (NH_3, CO, NO, CN^-, EDTA, NH_2^-)

→ dπ-pπ bonding.

→ જે C.M.I સાથે strong Legend જોડાય તો dπ-pπ બંધન શક્ય બને છે. dπ-pπ બંધ બનવા માટે Back donation જરૂરી છે. ત્યારે C.M.I ની t_{2g} કક્ષક ભરેલી અને Legend ની pπ કક્ષક ખાલી હોવી જોઈએ એટલે કે $E_{t_{2g}} < E_{p\pi}$ ←

→ ત્યાર, કારણ t_{2g}^N અને E_g^* વચ્ચેનો શક્તિ તફાવત વધુ મળે છે

→ આમ, જો C.M.I સાથે પ્રબળ લિગેન્ડ જોડાયેલ હોય તો $d\pi$-$P\pi$ બંધન થવાથી Δ ની કિંમત વધુ મળે છે., back donation વધુ પ્રમાણમાં થાય છે



→ જો C.M.I સાથે નિર્બળ લિગેન્ડ જોડાયેલ હોય તો $P\pi$ કક્ષકો ભરેલી અને નીચી શક્તિ ધરાવતી હોય છે. આથી તે back donation માં ભાગ લેતી નથી. આથી t_{2g}^N અને eg^* વચ્ચેનો શક્તિ તફાવત Δ ઓછો મળે છે. આમ, નિર્બળ લિગેન્ડ $d\pi$-$P\pi$ બંધ બનાવતા નથી અને તેમની C.F.S.E ખૂબ જ ઓછી હોય છે.

Example 8 – નીચેનાં અષ્ટફલકીય સંકીર્ણોમાંથી કયા સંકીર્ણમાં dπ-pπ બંધન થયેલું હશે તે જણાવો. આને સંકીર્ણના ચુંબકીય ગુણધર્મ નક્કી કરો.

*** *

F-06 ① $[Co(F)_6]^{-3}$

$Co_{(Z=27)}$: $[Ar]^{18}\ 3d^7\ 4s^2\ 4p^0$

Co^{+3} : $[Ar]^{18}\ 3d^6\ 4s^0\ 4p^0$

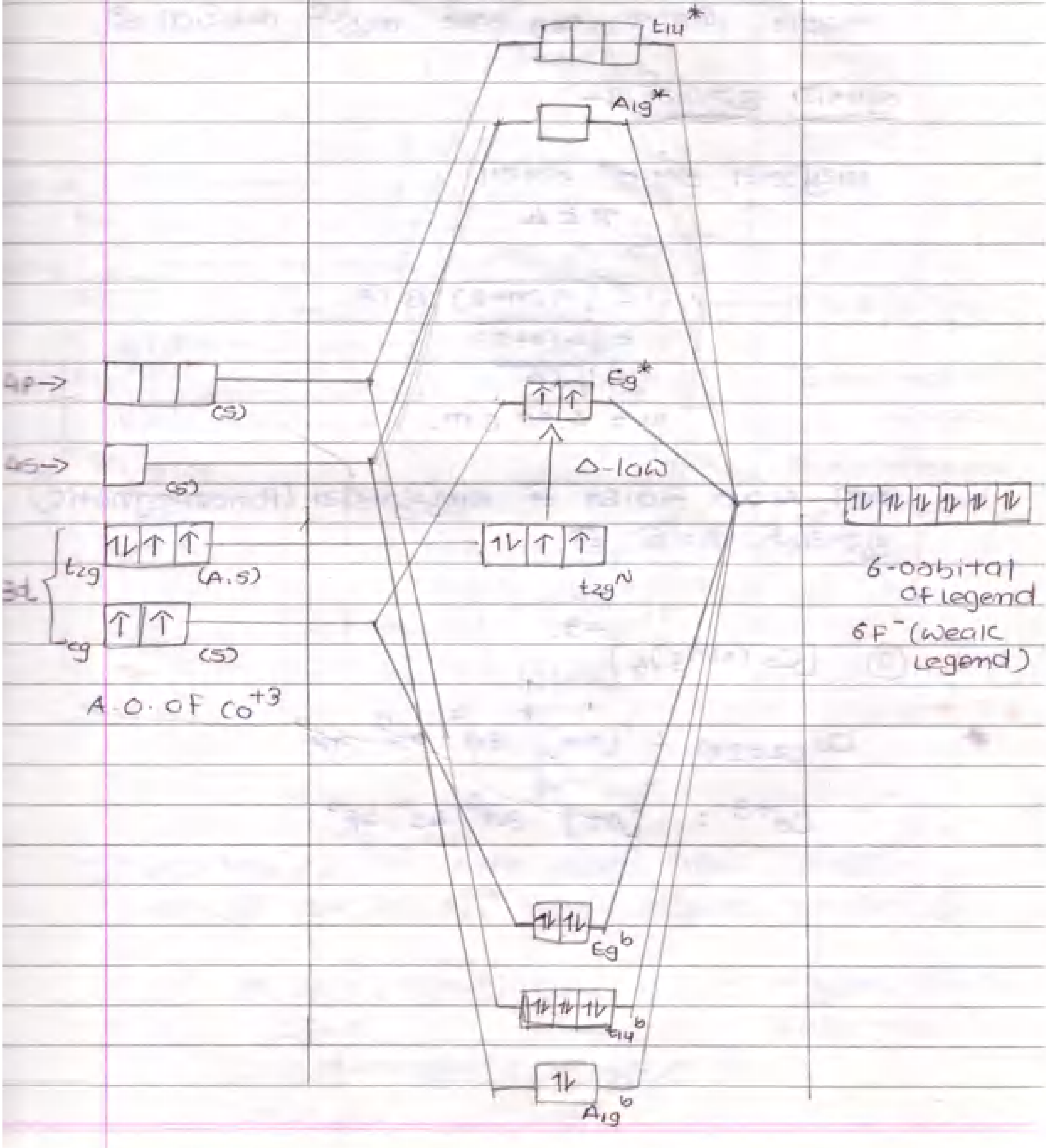
→ છ F લિગેન્ડ પાસે કુલ 12 ઈલે. રહેલા હોય છે.

Why Δ-low?

F- નિર્બળ લિગેન્ડ, Δ ઓછો

$E_{t2g} < E_{p\pi^*}$ backdonation થતું નથી

dπ-pπ બંધ બનતો નથી.


t_{1u}^*
A_{1g}^*
E_g^*
4P→
(S)
4S→
(S)
Δ-low
3d
t_{2g}
(A.S)
t_{2g}^N
e_g
(S)
A.O. of Co^{+3}
6-orbital of legend
6F⁻ (weak legend)
E_g^b
t_{1u}^b
A_{1g}^b

→ $[CoF_6]^{-3}$ માં $d_\pi - P_\pi$ બહુબંધ બંધો રચાતો થાય છે. કારણ કે અહીં જ t_{2g} કક્ષક સંપૂર્ણ ભરાયેલા છે.

<u>ચુંબકીય ગુણધર્મ</u> :-

અયુગ્મિત ઈલે.ની સંખ્યા

$n = 4$

$$\therefore \mu = \sqrt{n(n+2)}\ B.M$$
$$= \sqrt{4(4+2)}$$
$$= \sqrt{24}$$
$$\mu = 4.90\ B.m.$$

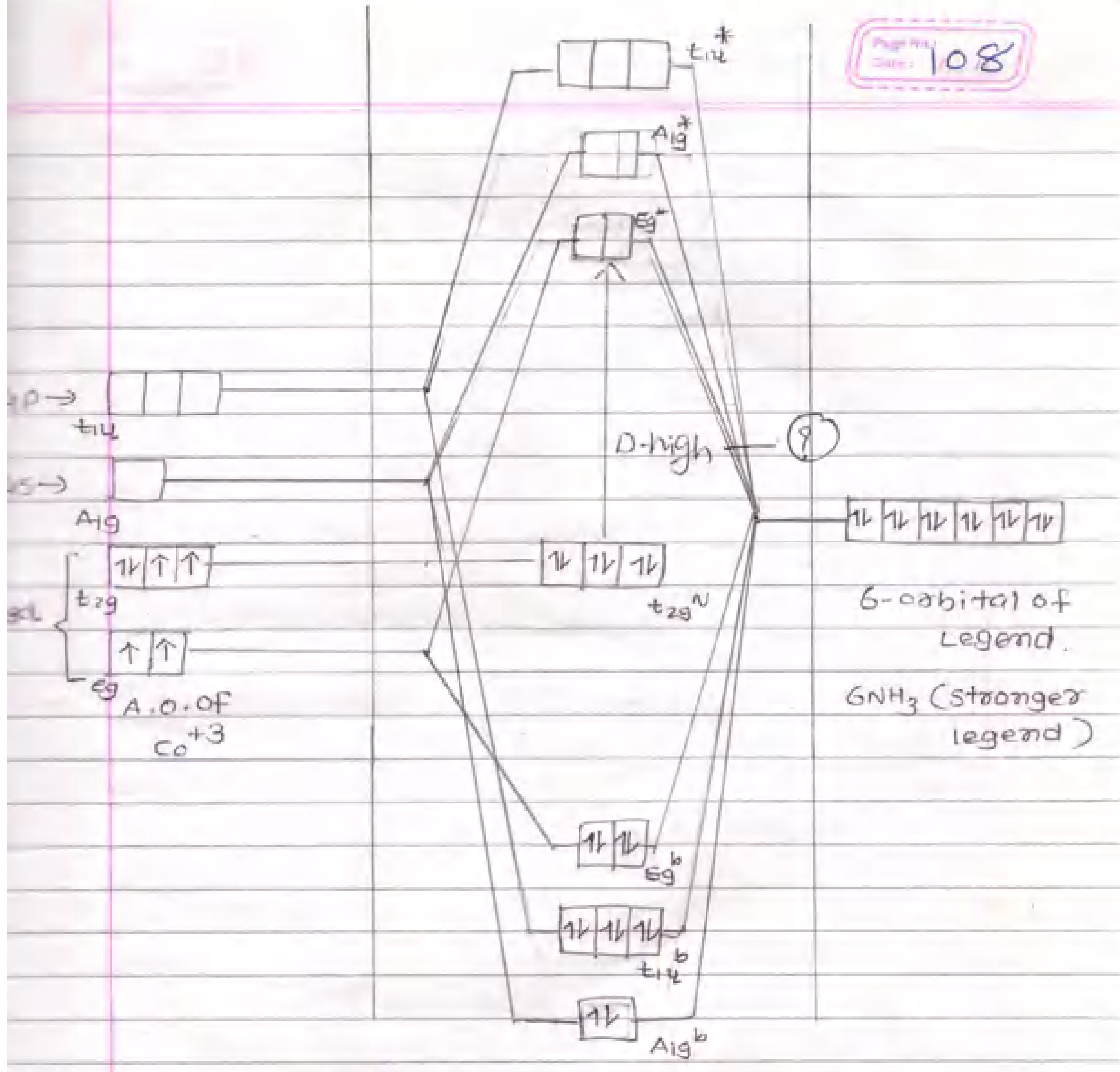
અહીં, $\mu > 0$ હોવાથી તે અનુચુંબકીય (Paramagnetic) ગુણધર્મ ધરાવે છે.

F-06 ② $[Co(NH_3)_6]^{+3}$

***
*

$Co_{(z=27)}$: $[Ar]^{18}\ 3d^7\ 4s^2\ 4p^0$

Co^{+3} : $[Ar]^{18}\ 3d^6\ 4s^0\ 4p^0$



→ $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ માં dπ-pπ બંધન વધારે પ્રમાણમાં થાય છે. કારણકે t_{2g}^N કક્ષકો સંપૂર્ણ ભરાયેલ છે

$\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (∵ અયુગ્મિત ઇલે.ની સંખ્યા n=0)

$\mu = 0$

(∵ diamegnatic પ્રતિચુંબકીય)