

एकक

1

ठोस अवस्था

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के पश्चात् आप –

- ठोस अवस्था के सामान्य अभिलक्षणों का वर्णन कर सकेंगे;
- अक्रिस्टलीय और क्रिस्टलीय ठोसों के मध्य विभेद कर सकेंगे;
- क्रिस्टलीय ठोसों को बंधन बलों की प्रकृति के आधार पर वर्गीकृत कर सकेंगे;
- क्रिस्टल जालक और एकक कोष्ठिका को परिभाषित कर सकेंगे;
- कणों के निविड संकुलन की व्याख्या कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की रिक्तियों और निविड संकुलित संरचनाओं का वर्णन कर सकेंगे;
- विभिन्न प्रकार की घनीय एकक कोष्ठिकाओं की संकुलन क्षमता का परिकलन कर सकेंगे;
- पदार्थ के घनत्व और उसकी एकक कोष्ठिका के गुणों में सहसंबंध स्थापित कर सकेंगे;
- ठोसों में अपूर्णताओं और उनके गुणों पर अपूर्णताओं के प्रभावों का वर्णन कर सकेंगे;
- ठोसों के विद्युतीय व चुंबकीय गुणों और उनकी संरचना में सहसंबंध स्थापित कर सकेंगे।

“ठोस पदार्थों जैसे कि उच्च तापीय अतिचालक, जैव सुसंगत प्लास्टिक, सिलिकॉन चिप्स आदि की विपुल बहुतायत विज्ञान के भविष्य के विकास में चहुँमुखी भूमिका के निर्वहन के लिए नियत है।”

हम अधिकतर ठोसों के संपर्क में आते हैं और हम उन्हें प्रायः द्रवों और गैसों से अधिक उपयोग में लेते हैं। विभिन्न अनुप्रयोगों के लिए हमें व्यापक रूप से भिन्न गुणों वाले ठोसों की आवश्यकता होती है। यह गुण अवयवी कणों की प्रकृति और उनके मध्य परिचालित बंधन बलों पर निर्भर करते हैं। अतः ठोसों की संरचना का अध्ययन महत्वपूर्ण है। संरचना एवं गुणों के मध्य सहसंबंध वांछनीय गुणों वाले नये ठोस पदार्थों; जैसे उच्च तापीय अतिचालक, चुंबकीय पदार्थ, पैकेज के लिए जैव निम्नीकरणीय बहुलक, शल्यक रोपण में प्रयुक्त जैवसुनम्य (Biocompliant) ठोस आदि की खोज में सहायक हैं।

हम अपने पूर्व अध्ययन से जानते हैं कि द्रवों और गैसों को उनकी प्रवाह क्षमता के कारण तरल कहा जाता है। इन दोनों अवस्थाओं में तरलता अणुओं की स्वतंत्र गति के कारण होती है। इसके विपरीत, ठोसों के अवयवी कणों की स्थितियाँ नियत होती हैं और वे केवल अपनी माध्य स्थितियों के चारों ओर दोलन करते हैं। इससे ठोसों की कठोरता स्पष्ट होती है। क्रिस्टलीय ठोसों में अवयवी कण नियमित पैटर्न में व्यवस्थित होते हैं।

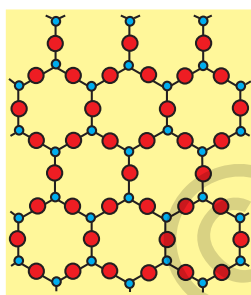
इस एकक में हम कणों की विभिन्न सम्भव व्यवस्थाओं से प्राप्त अनेक प्रकार की संरचनाओं का विवेचन करेंगे। ठोसों के अवयवी कणों की अन्योन्यक्रिया की प्रकृति और विभिन्न गुणों के मध्य सहसंबंधों की खोज भी करेंगे। संरचनात्मक अपूर्णताओं अथवा अपद्रव्यों की अल्प मात्रा में उपस्थिति से ये गुण किस प्रकार से रूपांतरित होते हैं, की भी व्याख्या करेंगे।

1.1 ठोस अवस्था के सामान्य अभिलक्षण

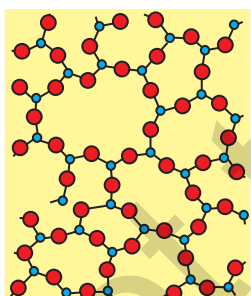
कक्षा XI में आप सीख चुके हैं कि पदार्थ तीन अवस्थाओं— ठोस, द्रव और गैस में पाये जाते हैं। ताप और दाब की दी गई निश्चित परिस्थितियों में, किसी पदार्थ की इनमें से कौन सी अवस्था अधिक स्थायी होगी, दो विरोधी कारकों के सम्मिलित प्रभाव पर निर्भर करती है। अंतराआण्विक बलों की प्रवृत्ति अणुओं (अथवा परमाणुओं अथवा आयनों) को समीप रखने की होती है, जबकि उष्मीय ऊर्जा की प्रवृत्ति उन्हें तीव्रगामी बनाकर पृथक रखने की होती है। पर्याप्त निम्न तापमान पर उष्मीय ऊर्जा निम्न होती है और अंतराआण्विक बल उन्हें इतना समीप कर देते हैं कि वे एक-दूसरे के साथ अनुलग्नित हो जाते हैं और निश्चित स्थितियाँ अध्यासित कर लेते हैं। यह अब भी अपनी माध्य स्थितियों के चारों ओर दोलन कर सकते हैं और पदार्थ ठोस अवस्था में रहता है। ठोस अवस्था के अभिलक्षणिक गुणधर्म निम्नलिखित हैं—

- वे निश्चित द्रव्यमान, आयतन एवं आकार के होते हैं।
- अंतराआण्विक दूरियाँ लघु होती हैं।
- अंतराआण्विक बल प्रबल होते हैं।
- उनके अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) की स्थितियाँ निश्चित होती हैं और यह कण केवल अपनी माध्य स्थितियों के चारों ओर दोलन कर सकते हैं।
- वे असंपीड्य और कठोर होते हैं।

1.2 अक्रिस्टलीय एवं क्रिस्टलीय ठोस



(क)

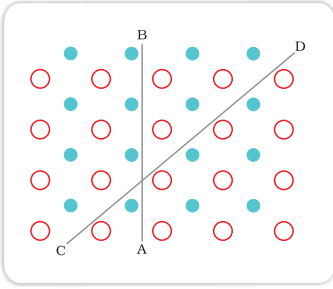


(ख)

चित्र 1.1— (क) क्वार्ट्ज और
(ख) क्वार्ट्ज काँच की
द्विविमीय संरचना

ठोसों को उनके अवयवी कणों की व्यवस्था में उपस्थित क्रम की प्रकृति के आधार पर क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय में वर्गीकृत किया जा सकता है। क्रिस्टलीय ठोस साधारणतः लघु क्रिस्टलों की अत्यधिक संख्या से बना होता है, उनमें प्रत्येक का निश्चित अभिलक्षणिक ज्यामितीय आकार होता है। क्रिस्टल में अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) का क्रम सुव्यवस्थित होता है। इसमें दीर्घ परासी व्यवस्था होती है अर्थात् कणों की व्यवस्था का पैटर्न नियमित होता है जिसकी संपूर्ण क्रिस्टल में एक से अंतराल पर पुनरावृत्ति होती है। सोडियम क्लोराइड और क्वार्ट्ज क्रिस्टलीय ठोसों के विशिष्ट उदाहरण हैं। अक्रिस्टलीय ठोस (ग्रीक *अमोर्फोस* = आकृति नहीं होना) असमाकृति के कणों से बने होते हैं। इन ठोसों में अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) की व्यवस्था केवल लघु परासी व्यवस्था होती है। ऐसी व्यवस्था में नियमित और आवर्ती पुनरावृत्त पैटर्न केवल अल्प दूरियों तक देखा जाता है। ऐसे भाग बिखरे होते हैं और इनके बीच व्यवस्था क्रम अनियमित होते हैं। क्वार्ट्ज (क्रिस्टलीय) और क्वार्ट्ज काँच (अक्रिस्टलीय) की संरचनाएं क्रमशः चित्र 1.1 (क) और (ख) में दर्शायी गई हैं। यद्यपि दोनों संरचनाएं लगभग समरूप हैं, फिर भी अक्रिस्टलीय क्वार्ट्ज काँच में दीर्घ परासी व्यवस्था नहीं है। अक्रिस्टलीय ठोसों की संरचना द्रवों के सदृश होती है। काँच, रबर और प्लास्टिक अक्रिस्टलीय ठोसों के विशिष्ट उदाहरण हैं। अवयवी कणों की व्यवस्था में अंतर के कारण दोनों प्रकार के ठोसों के गुण भिन्न होते हैं।

क्रिस्टलीय ठोसों का गलनांक निश्चित होता है। दूसरी ओर अक्रिस्टलीय ठोस ताप के एक निश्चित परास पर नरम हो जाते हैं और गलाकर साँचे में ढाले जा सकते हैं और इनसे विभिन्न आकृतियाँ बनाई जा सकती हैं। गर्म करने पर किसी एक तापमान पर वे क्रिस्टलीय बन जाते हैं। क्रिस्टलीकरण के कारण, प्राचीन सभ्यता की काँच की कुछ वस्तुओं की दृश्यता में दूधियापन पाया गया है। द्रवों के सदृश, अक्रिस्टलीय ठोसों में प्रवाह की प्रवृत्ति होती है, यद्यपि यह बहुत मंद होता है। अतः कभी-कभी इन्हें *आभासी ठोस* अथवा *अतिशीतित द्रव* कहा जाता है। पुरानी इमारतों की खिड़कियों और दरवाजों में जड़े शीशे निरअपवाद रूप से



चित्र 1.2 – क्रिस्टलों में विषम दैशिकता भिन्न-भिन्न दिशाओं में कणों की भिन्न-भिन्न व्यवस्था से प्राप्त होती है।

शीर्ष की अपेक्षा अधस्तल में किंचित् मोटे पाए जाते हैं। यह इसलिए होता है क्योंकि काँच अत्यधिक मंदता से नीचे प्रवाहित होकर अधस्तल भाग को किंचित् मोटा कर देता है।

क्रिस्टलीय ठोस विषमदैशिक प्रकृति के होते हैं अर्थात् उनके कुछ भौतिक गुण जैसे विद्युतीय प्रतिरोधकता और अपवर्तनांक एक ही क्रिस्टल में भिन्न-भिन्न दिशाओं में मापने पर भिन्न-भिन्न मान प्रदर्शित करते हैं। यह अलग-अलग दिशाओं में कणों की भिन्न व्यवस्था से उत्पन्न होता है। यह चित्र 1.2 से स्पष्ट होता है। चूँकि भिन्न-भिन्न दिशाओं में कणों की व्यवस्था अलग है, अतः एक ही भौतिक गुण का मान प्रत्येक दिशा में भिन्न पाया जाता है।

दूसरी ओर अक्रिस्टलीय ठोसों की प्रकृति समदैशिक होती है। इसका कारण यह है कि उनमें दीर्घ परासी व्यवस्था नहीं होती और सभी दिशाओं में अनियमित विन्यास होता है। अतः किसी भी भौतिक गुण का मान हर दिशा में समान होगा। यह भिन्नताएं संक्षेप में सारणी 1.1 में दी गई हैं।

अक्रिस्टलीय ठोस उपयोगी पदार्थ हैं। काँच, रबर और प्लास्टिक के हमारे दैनिक जीवन में अनेक अनुप्रयोग हैं। अक्रिस्टलीय सिलिकन सूर्य के प्रकाश का विद्युत में रूपांतरण करने के लिए उपलब्ध श्रेष्ठतम प्रकाश-वोल्टीय (photovoltaic) पदार्थ है।

सारणी 1.1 – क्रिस्टलीय और अक्रिस्टलीय ठोसों के मध्य विभेद

गुण	क्रिस्टलीय ठोस	अक्रिस्टलीय ठोस
आकार	निश्चित अभिलक्षणिक ज्यामितीय आकार	असमाकृति आकार
गलनांक	निश्चित और अभिलक्षणिक ताप पर पिघलते हैं।	ताप के एक परास में धीरे-धीरे नरम पड़ते हैं
विदलन गुण	तेज धार वाले औजार से काटने पर यह दो टुकड़ों में विभक्त हो जाते हैं और नई जनित सतहें सपाट और चिकनी होती हैं।	तेज धार वाले औजार से काटने पर, यह अनियमित सतहों वाले दो टुकड़ों में कट जाते हैं।
गलन रूष्मा दैशिकता	इनकी गलन रूष्मा निश्चित और अभिलक्षणिक होती है। विषमदैशिक प्रकृति के होते हैं।	इनकी गलन रूष्मा निश्चित नहीं होती। समदैशिक प्रकृति के होते हैं।
प्रकृति	वास्तविक ठोस	आभासी ठोस अथवा अतिशीतित द्रव
अवयवी कणों की व्यवस्था में क्रम	दीर्घ परासी व्यवस्था	केवल लघु परासी व्यवस्था

पाठ्यनिहित प्रश्न

- 1.1 ठोस कठोर क्यों होते हैं?
- 1.2 ठोसों का आयतन निश्चित क्यों होता है?
- 1.3 निम्नलिखित को अक्रिस्टलीय तथा क्रिस्टलीय ठोसों में वर्गीकृत कीजिए।
पॉलियूरिथेन, नैफ्रथैलीन, बेन्जोइक अम्ल, टेफ्लॉन, पोटैशियम नाइट्रेट, सेलोफेन, पॉलिवाइनिल क्लोराइड, रेशाकाँच, ताँबा।
- 1.4 काँच को अतिशीतित द्रव क्यों माना जाता है?
- 1.5 एक ठोस के अपवर्तनांक का सभी दिशाओं में समान मान प्रेक्षित होता है। इस ठोस की प्रकृति पर टिप्पणी कीजिए। क्या यह विदलन गुण प्रदर्शित करेगा?

1.3 क्रिस्टलीय ठोसों का वर्गीकरण

खंड 1.2 में हमने अक्रिस्टलीय पदार्थों के बारे में जाना और यह भी जाना कि उनमें लघु परासी व्यवस्था होती है। तथापि, अधिकतर ठोस पदार्थ क्रिस्टलीय प्रकृति के होते हैं। उदाहरण के लिए सभी धात्विक तत्व; जैसे—लोहा, ताँबा और चाँदी; अधात्विक तत्व; जैसे—सल्फर, फ्रॉसफोरस और आयोडीन एवं यौगिक जैसे सोडियम क्लोराइड, जिंक सल्फाइड और नैफ़थैलीन क्रिस्टलीय ठोस हैं।

क्रिस्टलीय ठोसों को उनमें परिचालित अंतराआण्विक बलों की प्रकृति के आधार पर चार संवर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है। ये हैं, आण्विक, आयनिक, धात्विक और सहसंयोजक ठोस। आइए, अब हम इन संवर्गों के बारे में जानें।

1.3.1 आण्विक ठोस

आण्विक ठोसों के अवयवी कण अणु होते हैं। इन्हें निम्नलिखित संवर्गों में और अधिक प्रविभाजित किया गया है —

(i) अध्रुवी आण्विक ठोस

इनके अंतर्गत वे ठोस आते हैं जो या तो परमाणुओं; उदाहरणार्थ, निम्न ताप पर ऑर्गन और हीलियम अथवा अध्रुवी सहसंयोजक बंधों से बने अणुओं, उदाहरणार्थ, निम्न ताप पर H_2 , Cl_2 और I_2 द्वारा बने होते हैं। इन ठोसों में परमाणु अथवा अणु दुर्बल परिक्षेपण बलों अथवा लंडन बलों द्वारा बँधे रहते हैं जिनके बारे में आप कक्षा XI में सीख चुके हैं। यह ठोस मुलायम और विद्युत के अचालक होते हैं। यह निम्न गलनांकी होते हैं और सामान्यतः कमरे के ताप और दाब पर द्रव अथवा गैसीय अवस्था में होते हैं।

(ii) ध्रुवीय-आण्विक ठोस

HCl , SO_2 आदि पदार्थों के अणु ध्रुवीय सहसंयोजक बंधों से बने होते हैं। ऐसे ठोसों में अणु अपेक्षाकृत प्रबल द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रियाओं से एक दूसरे के साथ बँधे रहते हैं। यह ठोस मुलायम और विद्युत के अचालक होते हैं। इनके गलनांक अध्रुवी आण्विक ठोसों से अधिक होते हैं फिर भी इनमें से अधिकतर कमरे के ताप और दाब पर गैस अथवा द्रव हैं। ठोस SO_2 और ठोस NH_3 ऐसे ठोसों के कुछ उदाहरण हैं।

(iii) हाइड्रोजन आबंधित आण्विक ठोस

ऐसे ठोसों के अणुओं में H, और F, O अथवा N परमाणुओं के मध्य ध्रुवीय-सहसंयोजक बंध होते हैं। प्रबल हाइड्रोजन आबंधन ऐसे ठोसों के अणुओं, जैसे H_2O (बर्फ), को बंधित करते हैं। यह विद्युत के अचालक हैं। सामान्यतः यह कमरे के ताप और दाब पर वाष्पशील द्रव अथवा मुलायम ठोस होते हैं।

1.3.2 आयनिक ठोस

आयनिक ठोसों के अवयवी कण आयन होते हैं। ऐसे ठोसों का निर्माण धनायनों और ऋणायनों के त्रिविमीय विन्यासों में प्रबल कूलॉमी (स्थिर वैद्युत) बलों से बँधने पर होता है। यह ठोस कठोर और भंगुर प्रकृति के होते हैं। इनके गलनांक और क्वथनांक उच्च होते हैं। चूँकि इसमें आयन गमन के लिए स्वतंत्र नहीं होते, अतः ये ठोस अवस्था में विद्युतरोधी होते हैं। तथापि गलित अवस्था में अथवा जल में घोलने पर, आयन गमन के लिए मुक्त हो जाते हैं और वे विद्युत का संचालन करते हैं।

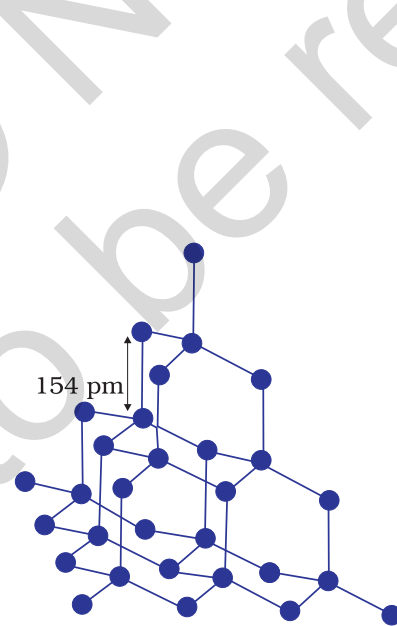
1.3.3 धात्विक ठोस

धातुएं, मुक्त इलेक्ट्रॉनों के समुद्र से घिरे और उनके द्वारा संलग्नित धनायनों का व्यवस्थित संग्रह हैं। ये इलेक्ट्रॉन गतिशील होते हैं और क्रिस्टल में सर्वत्र समरूप से विस्तारित होते हैं।

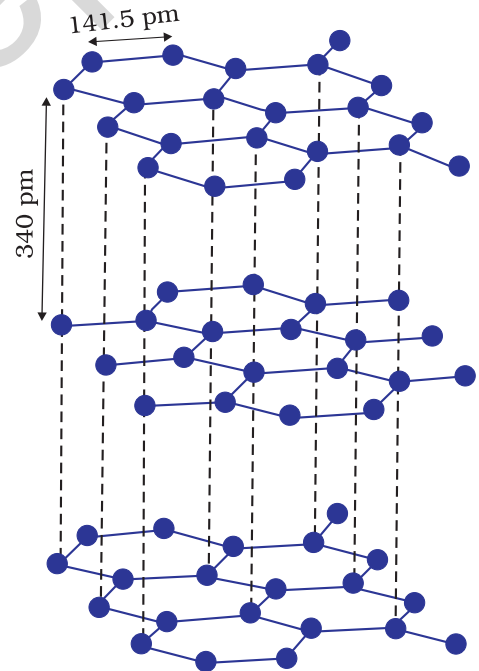
प्रत्येक धात्विक परमाणु इस गतिशील इलेक्ट्रॉनों के समुद्र में एक अथवा अधिक इलेक्ट्रॉनों का योगदान देता है। ये मुक्त और गतिशील इलेक्ट्रॉन, धातुओं की उच्च वैद्युत और ऊष्मीय चालकता के लिए उत्तरदायी होते हैं। विद्युत क्षेत्र प्रयुक्त करने पर, ये इलेक्ट्रॉन धनायनों के नेटवर्क में सतत प्रवाह करते हैं। इसी प्रकार जब धातु के एक भाग में ऊष्मा संचरित की जाती है तो ऊष्मीय ऊर्जा, मुक्त इलेक्ट्रॉनों द्वारा, सर्वत्र एक समान रूप से विस्तारित हो जाती है। धातुओं की दूसरी महत्वपूर्ण विशेषताएं कुछ स्थितियों में उनकी चमक और रंग हैं। यह भी उनमें उपस्थित मुक्त इलेक्ट्रॉनों के कारण होती है। धातुएं अत्यधिक आघातवर्धनीय और तन्य होती हैं।

1.3.4 सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस

अधात्विक क्रिस्टलीय ठोसों की विस्तृत अनेकरूपता संपूर्ण क्रिस्टल में निकटवर्ती परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक बंधों के बनने के कारण होती है। इन्हें **विशाल अणु** भी कहा जाता है। सहसंयोजक बंध प्रबल और दिशात्मक प्रकृति के होते हैं; इसलिए परमाणु अपनी स्थितियों पर अति प्रबलता से संलग्न रहते हैं। ऐसे ठोस अति कठोर और भंगुर होते हैं। इनका गलनांक अत्यन्त उच्च होता है और गलन से पूर्व विघटित भी हो सकते हैं। ये विद्युत का संचालन नहीं करते, अतः ये विद्युतरधी होते हैं। हीरा (चित्र 1.3) और सिलिकॉन कार्बाइड ऐसे ठोसों के विशिष्ट उदाहरण हैं। ग्रैफाइट मुलायम और विद्युत चालक है। उसके अपवादात्मक गुण उसकी विशिष्ट संरचना (चित्र 1.4) के कारण होते हैं। इसमें कार्बन परमाणु विभिन्न परतों में व्यवस्थित होते हैं और प्रत्येक परमाणु उसी परत के तीन निकटवर्ती परमाणुओं से सहसंयोजक बंधन में होता है। प्रत्येक परमाणु का चौथा संयोजकता इलेक्ट्रॉन अलग परतों के मध्य उपस्थित होता है और यह गमन के लिए मुक्त होता है। यही मुक्त इलेक्ट्रॉन ग्रैफाइट को विद्युत का उत्तम चालक बनाते हैं। विभिन्न परतों एक-दूसरे पर सरक सकती हैं। यह ग्रैफाइट को मुलायम ठोस और उत्तम ठोस-चिकनाई बनाते हैं।



चित्र 1.3— हीरे की नेटवर्क संरचना



चित्र 1.4— ग्रैफाइट की संरचना

चारों प्रकार के ठोसों के विभिन्न गुणों को सारणी 1.2 में सूचीबद्ध किया गया है।

सारणी 1.2- विभिन्न प्रकार के ठोस

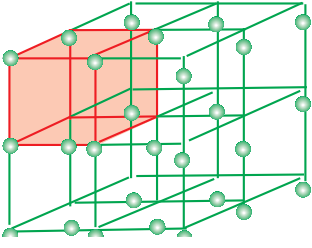
ठोस का प्रकार	अवयवी कण	बंधन आकर्षण बल	उदाहरण	भौतिक प्रकृति	वैद्युत चालकता	गलनांक
1. आण्विक ठोस						
(i) अध्रुवी	अणु	परिक्षेपण अथवा लंडन बल	Ar, CCl ₄ , H ₂ , I ₂ , CO ₂	मुलायम	विद्युतरोधी	अत्यधिक निम्न
(ii) ध्रुवीय	अणु	द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया	HCl, SO ₂	मुलायम	विद्युतरोधी	निम्न
(iii) हाइड्रोजन आबंधित	अणु	हाइड्रोजन आबंध	H ₂ O (बर्फ)	कठोर	विद्युतरोधी	निम्न
2. आयनिक ठोस	आयन	कूलॉमी अथवा स्थिर वैद्युत	NaCl, MgO, ZnS, CaF ₂	कठोर परंतु भंगुर	ठोस अवस्था में विद्युतरोधी परंतु गलित अवस्था और जलीय विलयन में विद्युत चालक	उच्च
3. धात्विक ठोस	विस्थानिकृत इलेक्ट्रॉनों के समुद्र में धनायन	धात्विक आबंध	Fe, Cu, Ag, Mg	कठोर परंतु आघातवर्ध्य और तन्य	ठोस अवस्था एवं गलित अवस्था में चालक	साधारण उच्च
4. सहसंयोजक अथवा नेटवर्क ठोस	परमाणु	सहसंयोजक आबंध	SiO ₂ (क्वार्ट्ज), SiC, C (हीरा), AlN, C (ग्रेफाइट)	कठोर मुलायम	विद्युतरोधी चालक (अपवाद)	अत्यधिक उच्च

पाठ्यनिहित प्रश्न

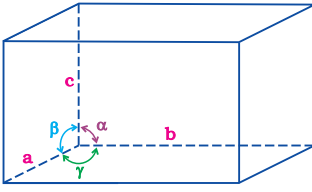
- 1.6 उपस्थित अंतराआण्विक बलों की प्रकृति के आधार निम्नलिखित ठोसों को विभिन्न संवर्गों में वर्गीकृत कीजिए – पोटैशियम सल्फेट, टिन, बेन्जीन, यूरिया, अमोनिया, जल, जिंक सल्फाइड, ग्रेफाइट, रूबिडियम, ऑर्गन, सिलिकन कार्बाइड।
- 1.7 ठोस A, अत्यधिक कठोर तथा ठोस एवं गलित दोनों अवस्थाओं में विद्युतरोधी है और अत्यंत उच्च ताप पर पिघलता है। यह किस प्रकार का ठोस है?
- 1.8 आयनिक ठोस गलित अवस्था में विद्युत चालक होते हैं परंतु ठोस अवस्था में नहीं, व्याख्या कीजिए।
- 1.9 किस प्रकार के ठोस विद्युत चालक, आघातवर्ध्य और तन्य होते हैं?

1.4 क्रिस्टल जालक और एकक कोष्ठिका

क्रिस्टलीय ठोसों का मुख्य अभिलक्षण अवयवी कणों का नियमित और पुनरावृत्त पैटर्न है। यदि क्रिस्टल में अवयवी कणों की त्रिविमीय व्यवस्था को आरेख के रूप में निरूपित किया जाए, जिसमें प्रत्येक कण को बिंदु द्वारा चित्रित किया गया हो तो, इस व्यवस्था को क्रिस्टल जालक कहते हैं। इस प्रकार दिक्स्थान (स्पेस) में बिंदुओं की नियमित त्रिविमीय व्यवस्था को **क्रिस्टल जालक** कहते हैं। क्रिस्टल जालक के एक भाग को चित्र 1.5 में दिखाया गया है।



चित्र 1.5- त्रिविमीय घनीय जालक का एक भाग और उसकी एकक कोष्ठिका।



चित्र 1.6- एकक कोष्ठिका के पैरामीटरों का निदर्श-चित्र।

1.4.1 आद्य एवं केंद्रित एकक कोष्ठिका

केवल 14 त्रिविमीय जालक संभव हैं। फ्रांसीसी गणितज्ञ के नाम पर, जिसने सर्वप्रथम इनका वर्णन किया, इन्हें **ब्रेवे जालक** कहा जाता है। एक क्रिस्टल जालक के अभिलक्षण निम्नलिखित हैं -

- जालक में प्रत्येक बिंदु जालक बिंदु अथवा जालक स्थल कहलाता है।
- क्रिस्टल जालक का प्रत्येक बिंदु एक अवयवी कण को निरूपित करता है जो एक परमाणु, एक अणु (परमाणुओं का समूह) अथवा एक आयन हो सकता है।
- जालक बिंदुओं को सीधी रेखाओं से जोड़ा जाता है जिससे जालक की ज्यामिति व्यक्त की जा सके।

एकक कोष्ठिका क्रिस्टल जालक का लघुतम भाग है, इसे जब विभिन्न दिशाओं में पुनरावृत्त किया जाता है तो पूर्ण जालक की उत्पत्ति होती है।

एकक कोष्ठिका के अभिलक्षणिक गुण निम्न हैं -

- उसके तीनों किनारों की विमाओं a , b और c के द्वारा, जो कि परस्पर लंबवत् हो भी सकते हैं अथवा नहीं भी।
- किनारों (कोरों) के मध्य कोण α (b और c के मध्य), β (a और c के मध्य) और γ (a और b के मध्य) के द्वारा। इस प्रकार एकक कोष्ठिका छः पैरामीटरों- a , b , c , α , β और γ द्वारा अभिलक्षणित होती है।

प्रतिरूपी एकक कोष्ठिका के इन पैरामीटरों को चित्र 1.6 में दिखाया गया है।

एकक कोष्ठिका को विस्तृत रूप से दो संवर्गों में बाँटा जा सकता है, आद्य एवं केंद्रित एकक कोष्ठिका।

(क) आद्य एकक कोष्ठिका

जब अवयवी कण एकक कोष्ठिका के केवल कोनों पर उपस्थित हों, तो उसे **आद्य एकक कोष्ठिका** कहा जाता है।

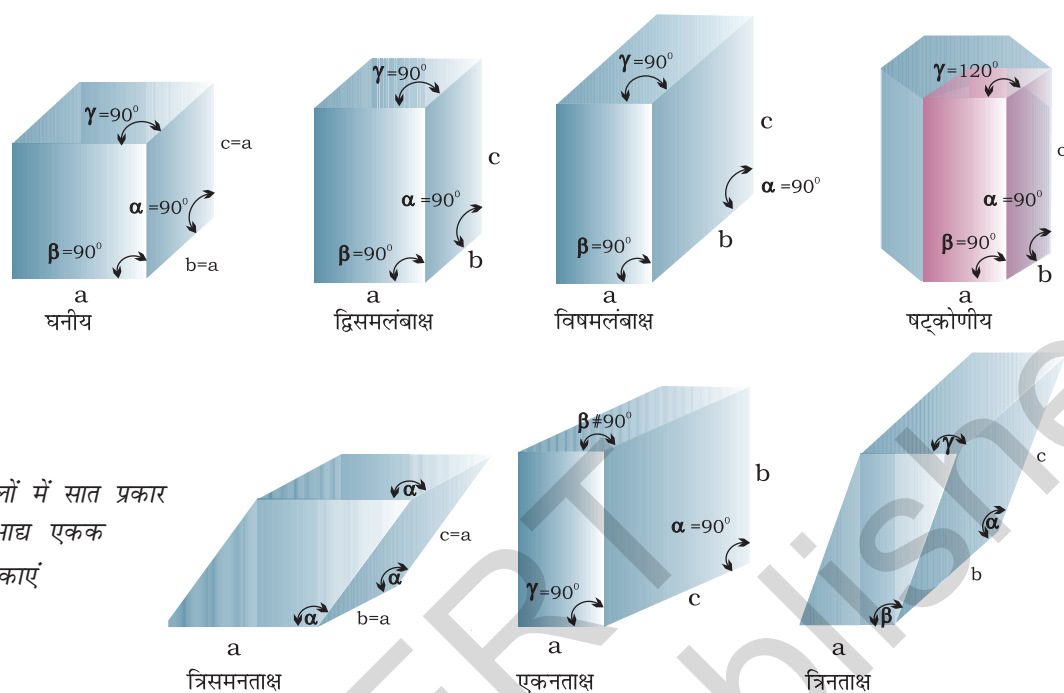
(ख) केंद्रित एकक कोष्ठिका

जब एकक कोष्ठिका में एक अथवा अधिक अवयवी कण, कोनों के अतिरिक्त अन्य स्थितियों पर भी उपस्थित होते हैं, तो उसे **केंद्रित एकक कोष्ठिका** कहते हैं। केंद्रित एकक कोष्ठिकाएं तीन प्रकार की होती हैं -

(i) **अंतःकेंद्रित एकक कोष्ठिका** - ऐसी एकक कोष्ठिका में एक अवयवी कण (परमाणु, अणु अथवा आयन) कोनों में उपस्थित कणों के अतिरिक्त उसके अंतः केंद्र में होता है।

(ii) **फलक-केंद्रित एकक कोष्ठिका** - ऐसी एकक कोष्ठिका में कोनों पर उपस्थित अवयवी कणों के अतिरिक्त एक अवयवी कण प्रत्येक फलक के केंद्र पर भी होता है।

(iii) **अंत्य-केंद्रित एकक कोष्ठिका** - ऐसी एकक कोष्ठिका में कोनों पर उपस्थित अवयवी कणों के अतिरिक्त एक अवयवी कण किन्हीं दो विपरीत फलकों के केंद्र में पाया जाता है। कुल सात प्रकार की आद्य एकक कोष्ठिकाएं होती हैं (चित्र 1.7) आद्य एकक कोष्ठिकाएं तथा उनसे बनने वाली केंद्रित एकक कोष्ठिकाओं के अभिलक्षण सारणी 1.3 में सूचीबद्ध हैं।



चित्र 1.7- क्रिस्टलों में सात प्रकार की आद्य एकक कोष्ठिकाएं

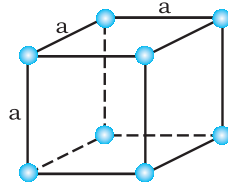
सारणी 1.3- सात आद्य एकक कोष्ठिकाएं और केंद्रित सेलों के रूप में उनकी संभव विविधताएं

क्रिस्टल तंत्र	संभव विविधताएं	अक्षीय दूरियाँ अथवा कोर लंबाई	अक्षीय कोण	उदाहरण
घनीय	आद्य, अंतःकेंद्रित फलक केंद्रित	$a = b = c$		NaCl, यशद-ब्लैंड, Cu
द्विसमलंबाक्ष	आद्य अंतःकेंद्रित	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	श्वेत-टिन, SnO_2 , TiO_2 , CaSO_4
विषमलंबाक्ष	आद्य, अंतःकेंद्रित, फलक-केंद्रित, अंत्य-केंद्रित	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	विषमलंबाक्ष गंधक, KNO_3 , BaSO_4
षट्कोणीय	आद्य	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	ग्रेफाइट, ZnO, CdS
त्रिसमनताक्ष अथवा (त्रिकोणी)	आद्य	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	कैलसाइट (CaCO_3), सिनबार (HgS)
एकनताक्ष	आद्य, अंत्य केंद्रित	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	एकनताक्ष गंधक, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
त्रिनताक्ष	आद्य	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3

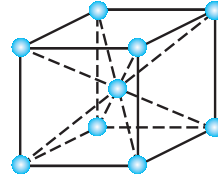
14 प्रकार के ब्रवे जालकों की एकक कोष्ठिकाएं

तीन घनीय जालक -

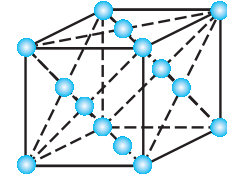
सभी भुजाएं समान एवं सभी फलकों के मध्य 90° कोण



आद्य (अथवा सरल)



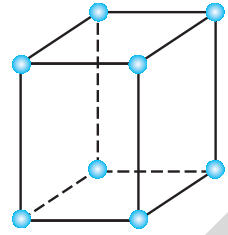
अंतःकेंद्रित



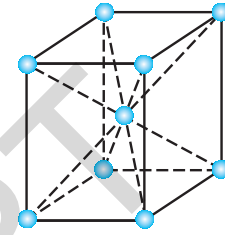
फलक-केंद्रित

दो द्विसमलंबाक्ष जालक -

लंबाई में एक भुजा अन्य दो से भिन्न एवं सभी फलकों के मध्य 90° कोण



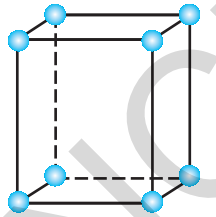
आद्य



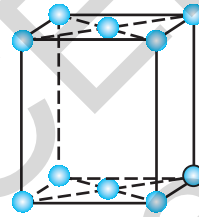
अंतःकेंद्रित

चार विषमलंबाक्ष जालक-

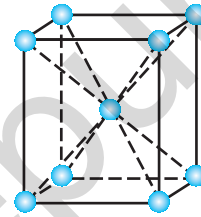
असमान भुजाएं; सभी फलकों के मध्य 90° कोण



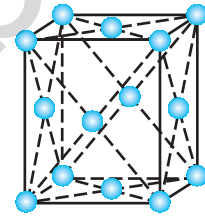
आद्य



अंत्य-केंद्रित



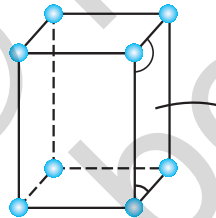
अंतःकेंद्रित



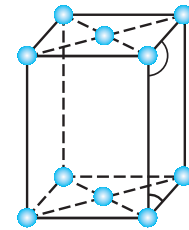
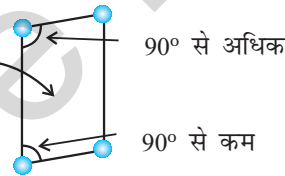
फलक-केंद्रित

दो एकनताक्ष जालक -

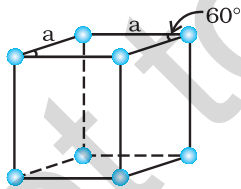
असमान भुजाएं दो फलकों के मध्य कोण 90° से भिन्न है।



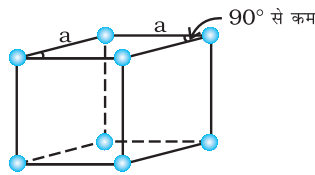
आद्य



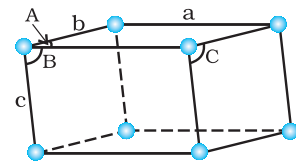
अंत्य-केंद्रित



षट्कोणीय जालक - एक भुजा लंबाई में अन्य दो से भिन्न, दो फलकों पर चिह्नित कोण 60° है।



त्रिसमनताक्ष जालक - सभी भुजाएं समान लंबाई, दो फलकों पर कोण 90° से कम है।



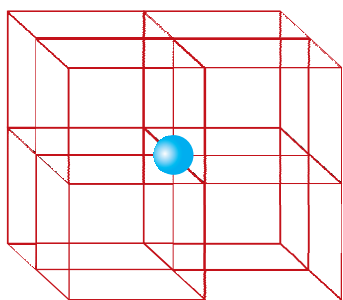
त्रिनताक्ष जालक - असमान भुजाएं a, b, c ; A, B, C असमान कोण हैं जिनमें से कोई भी 90° का नहीं है।

1.5 एक एकक कोष्ठिका में अवयवी कणों की संख्या

हम जानते हैं कि कोई भी क्रिस्टल जालक, एकक कोष्ठिकाओं की अत्यधिक संख्या से बना होता है और प्रत्येक जालक बिंदु पर एक अवयवी कण (परमाणु, अणु अथवा आयन) रहता है। अब हम देखेंगे कि प्रत्येक अवयवी कण का कौन सा भाग एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से संबंधित है।

हम तीन प्रकार के घनीय एकक कोष्ठिकाओं पर विचार करेंगे और सरलता के लिए परमाणु को अवयवी कण मानेंगे।

1.5.1 आद्य घनीय एकक कोष्ठिका



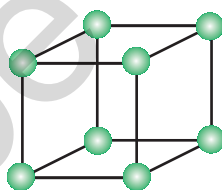
चित्र 1.8— एक सरल एकक कोष्ठिका में प्रत्येक कोने का परमाणु 8 एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित है।

आद्य घनीय एकक कोष्ठिका में परमाणु (अथवा अवयवी कण) केवल कोनों पर होते हैं। कोने का प्रत्येक परमाणु आठ निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है जैसा चित्र 1.8 में दिखाया गया है। चार एकक कोष्ठिकाएं समान परत में और चार एकक कोष्ठिकाएं ऊपरी (अथवा निचली) परत की होती हैं, अतः वास्तव में एक परमाणु (अथवा अणु अथवा आयन) का $\frac{1}{8}$ वाँ भाग एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से संबंधित रहता है।

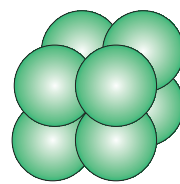
चित्र 1.9 में एक आद्य घनीय एकक कोष्ठिका को तीन भिन्न प्रकारों से चित्रित किया गया है। चित्र 1.9 (क) में प्रत्येक छोटा गोला, उस स्थिति पर उपस्थित कण के केवल केंद्र को निरूपित करता है, उसके वास्तविक आकार को नहीं। ऐसी संरचनाओं को विवृत संरचनाएं कहा जाता है। विवृत संरचनाओं में कणों की व्यवस्था को समझना आसान है। चित्र 1.9 (ख) एकक कोष्ठिका के दिक्स्थान-भराव निरूपण को कणों के वास्तविक आकार के साथ चित्रित करता है तथा चित्र 1.9 (ग) एक घनीय एकक कोष्ठिका में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के वास्तविक भागों को दर्शाता है।

चूँकि कुल मिलाकर प्रत्येक घनीय एकक कोष्ठिका में उसके कोनों पर 8 परमाणु हैं, अतः एक एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की कुल संख्या $8 \times \frac{1}{8} = 1$ परमाणु होगी।

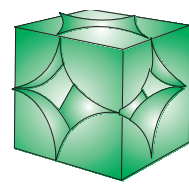
चित्र 1.9— एक आद्य घनीय एकक कोष्ठिका
(क) विवृत संरचना,
(ख) दिक्स्थान-भराव संरचना,
(ग) एक एकक कोष्ठिका से संबंधित परमाणुओं के वास्तविक भाग



(क)



(ख)



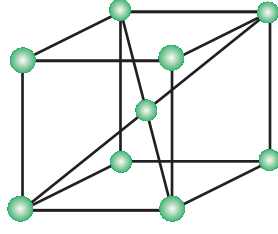
(ग)

1.5.2 अंतःकेंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका

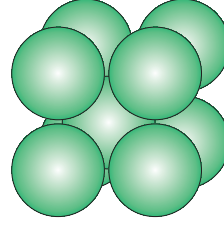
एक अंतःकेंद्रित घनीय (bcc) एकक कोष्ठिका में एक परमाणु उसके प्रत्येक कोने पर और इसके अतिरिक्त एक परमाणु उसके अंतः केंद्र में भी होता है। चित्र 1.10 अंतःकेंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका की— (क) विवृत संरचना, (ख) दिक्स्थान-भराव मॉडल और (ग) एक एकक कोष्ठिका को वास्तविक रूप से संबंधित परमाणुओं के भागों के साथ दर्शाता है। यहाँ यह देखा जा सकता है कि अंतःकेंद्र का परमाणु पूर्णतया उस एकक कोष्ठिका से संबंधित होता है जिसमें वह उपस्थित होता है। इस प्रकार से एक अंतःकेंद्रित एकक कोष्ठिका में —

चित्र 1.10- एक अंतः केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका

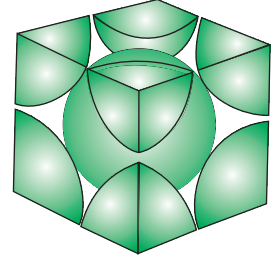
- (क) विवृत संरचना,
(ख) दिक्स्थान-भराव संरचना,
(ग) एक एकक कोष्ठिका से संबंधित परमाणुओं के वास्तविक भाग



(क)



(ख)



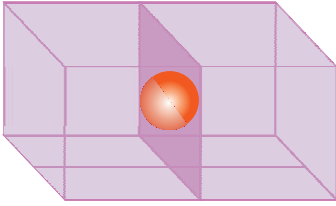
(ग)

(i) 8 कोने $\times \frac{1}{8}$ प्रति कोना परमाणु $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$ परमाणु

(ii) 1 अंतः केंद्र परमाणु $= 1 \times 1 = 1$ परमाणु

\therefore प्रति एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की कुल संख्या $= 2$ परमाणु

1.5.3 फलक-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका



चित्र 1.11- एकक कोष्ठिका के फलक केंद्र पर एक परमाणु दो एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित है।

फलक-केंद्रित घनीय (fcc) एकक कोष्ठिका में परमाणु सभी कोनों पर और घन के सभी फलकों के केंद्रों पर पाए जाते हैं। चित्र 1.11 में देखा जा सकता है कि फलक केंद्र पर उपस्थित प्रत्येक परमाणु दो निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है। प्रत्येक फलक के केंद्र पर उपस्थित परमाणु दो सन्निकट कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है तथा प्रत्येक परमाणु का केवल $\frac{1}{2}$ भाग एक एकक कोष्ठिका में सम्मिलित होता है। चित्र 1.12 में फलक-केंद्रित एकक कोष्ठिका की- (क) विवृत संरचना, (ख) दिक्स्थान-भराव मॉडल और (ग) एक एकक कोष्ठिका को वास्तविक रूप से संबंधित परमाणुओं के भागों के साथ दर्शाया गया है।

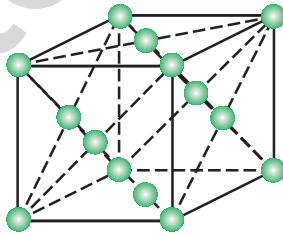
(i) 8 कोने के परमाणु \times परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका $= 8 \times \frac{1}{8}$
 $= 1$ परमाणु

(ii) 6 फलक-केंद्रित परमाणु $\times \frac{1}{2}$ परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका $= 6 \times \frac{1}{2}$
 $= 3$ परमाणु

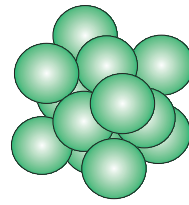
\therefore प्रति एकक कोष्ठिका परमाणुओं की कुल संख्या $= 1 + 3 = 4$ परमाणु

चित्र 1.12- एक फलक-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका

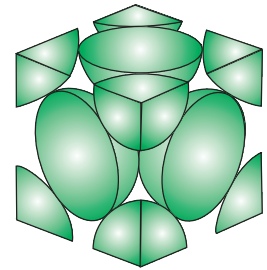
- (क) विवृत संरचना,
(ख) दिक्स्थान-भराव संरचना,
(ग) एक एकक कोष्ठिका से संबंधित अणुओं के वास्तविक भाग।



(क)



(ख)



(ग)

पाठ्यनिहित प्रश्न

1.10 'जालक बिंदु' से आप क्या समझते हैं?

1.11 एकक कोष्ठिका को अभिलक्षणित करने वाले पैरामीटरों के नाम बताइए।

1.12 निम्नलिखित में विभेद कीजिए।

(i) षट्कोणीय और एकनताक्ष एकक कोष्ठिका

(ii) फलक केंद्रित और अंत्य-केंद्रित एकक कोष्ठिका।

1.13 स्पष्ट कीजिए कि एक घनीय एकक कोष्ठिका के— (i) कोने और (ii) अंतःकेंद्र पर उपस्थित परमाणु का कितना भाग सन्निकट कोष्ठिका से सहभाजित होता है।

1.6 निविड संकुलित संरचनाएं



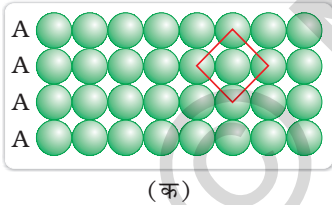
चित्र 1.13—एक विमा में गोलों का निविड संकुलन

टोसों में, अवयवी कण निविड संकुलित होते हैं तथा उनके मध्य न्यूनतम रिक्त स्थान होता है। आइए, हम अवयवी कणों को समरूप कठोर गोले मानते हुए तीन पदों में त्रिविमीय संरचना को निर्मित करें।

(क) एक विमा में निविड संकुलन

एकविमीय निविड संकुलित संरचना में गोलों को व्यवस्थित करने की केवल एक विधि है, जिसमें उन्हें एक पंक्ति में एक-दूसरे को स्पर्श करते हुए व्यवस्थित किया जाता है (चित्र 1.13)।

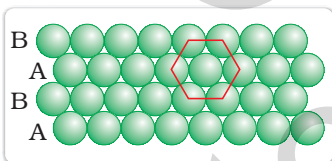
इस व्यवस्था में, प्रत्येक गोला दो निकटवर्ती गोलों के संपर्क में होता है। एक कण के निकटतम गोलों की संख्या को उसकी **उपसहसंयोजन संख्या** कहा जाता है। इस प्रकार एकविमीय निविड संकुलित व्यवस्था में उपसहसंयोजन संख्या दो है।



(क)

(ख) द्विविमा में निविड संकुलन

द्विविमीय निविड संकुलित संरचना, निविड संकुलित गोलों की पंक्तियों को एक साथ व्यवस्थित करके (रखकर) जनित की जा सकती है। इसे दो भिन्न प्रकार से किया जा सकता है।



(ख)

(i) द्वितीय पंक्ति को प्रथम के संपर्क में इस प्रकार रखा जा सकता है कि द्वितीय पंक्ति के गोले प्रथम पंक्ति के गोलों के ठीक ऊपर हों एवं दोनों पंक्तियों के गोले क्षैतिज तथा साथ ही ऊर्ध्वाधर रूप से संरेखित हों। यदि प्रथम पंक्ति को हम 'A' प्रकार की पंक्ति कहते हैं तो द्वितीय पंक्ति प्रथम पंक्ति के ठीक समान होने से, वह भी 'A' प्रकार की होगी। इसी प्रकार से अधिक पंक्तियों को रखकर AAA प्रकार की व्यवस्था प्राप्त की जा सकती है जैसा कि चित्र 1.14(क) में दिखाया गया है।

इस व्यवस्था में, प्रत्येक गोला चार निकटवर्ती गोलों के संपर्क में रहता है। इस प्रकार द्विविमीय उपसहसंयोजन संख्या चार है। साथ ही यदि इन सन्निकट चार गोलों के केंद्रों को जोड़ा जाए तो एक वर्ग प्राप्त होता है। अतः इस संकुलन को **द्विविम में वर्ग निविड संकुलन** कहा जाता है।

(ii) द्वितीय पंक्ति को प्रथम के ऊपर सांतरित रूप से इस प्रकार रखा जा सकता है कि उसके गोले प्रथम पंक्ति के अवनमनों में ठीक आ जाएं। यदि प्रथम पंक्ति के गोलों

चित्र 1.14—द्विविम में

(क) वर्ग निविड संकुलन

(ख) गोलों का षट्कोणीय निविड संकुलन