

# ठोस अवस्था

## प्राक्कथन

यह भौतिक रसायन की वह शाखा है जिसमें आप क्रिस्टलों का अध्ययन, उनका वर्गीकरण, संरचना व गुणों का अध्ययन करेंगे। इस अध्याय में आप ठोसों के प्रकार, त्रिविम जालक, एकक कोष्ठिका सममिति तत्व तथा क्रिस्टल जालक का अध्ययन करेंगे। इस अध्याय के सफलतापूर्ण अध्ययन के पश्चात् आप विभिन्न प्रकार के क्रिस्टल संकुलन, क्रिस्टल दोष एवं ब्रैग समीकरण के बारे में जान सकेंगे।

यह पुस्तिका इस अध्याय में उपयोग होने वाली सभी संकल्पनात्मक (theory) तथा प्रायोगिक व्याख्याओं को सम्मिलित रखती है। प्रत्येक टॉपिक की थ्योरी के साथ उदाहरण दिये गये हैं। प्रत्येक टॉपिक के थ्योरी भाग के अन्त में सभी तरह के मिश्रित (miscellaneous) साधित (solved) उदाहरण दिये हुए हैं, जो इस अध्याय की सभी संकल्पनाओं के अनुप्रयोग को स्पष्ट करते हैं।

विद्यार्थियों को सलाह दी जाती है, कि प्रत्येक विद्यार्थी इन सभी हल किये उदाहरणों को अवश्य पढ़ें तथा समझें ऐसा करने से इनसे सम्बन्धित टॉपिक को अच्छी तरह समझने में मदद मिलेगी।

ठोस अवस्था के कुल प्रश्नों की संख्या :

(i) अध्याय में उदाहरणों की संख्या .....	06
(ii) दृष्टान्तीय उदाहरणों की संख्या .....	15
कुल प्रश्नों की संख्या.....	21

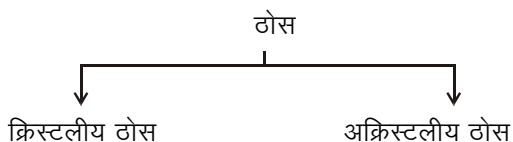
## 1. ठोस ::

ठोस, पदार्थ की वह अवस्था है जिसमें कण सघन संकुलित तथा एक दूसरे के साथ प्रबल अन्तराण्विक बल द्वारा बन्धे रहते हैं।

### 1.1 ठोस के गुण

- ठोस अवस्था में कण अनियमित (RANDOMLY) गति करने में सक्षम नहीं होते हैं।
- इनका आकार तथा आयतन निश्चित होता है।
- ठोसों में उच्च घनत्व होता है।
- ठोसों के गलनांक उच्च तथा तीखे (SHARP) होते हैं जो कि बन्धन ऊर्जा के मान या सामर्थ्य पर निर्भर करता है।
- अधिकांशतः असंपीड्य (IMCOMPRESSIBLE) होते हैं।
- ये अत्यन्त कम विसरण (DIFFUSION) दर्शाते हैं।

### 1.2 ठोसों के प्रकार



#### 1.2.1 क्रिस्टलीय ठोस

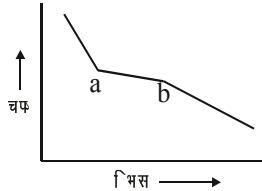
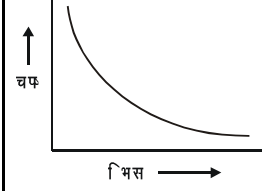
- इस प्रकार के ठोसों में परमाणुओं या अणुओं त्रिविम जाल में नियमित पेटर्न में व्यवस्थित होते हैं।

- इनमें सुस्पष्ट ज्यामिति तल, तीखे गलनांक, गलन की निश्चित ऊष्मा तथा विषमदैशिक गुण होते हैं।
- विषमदैशिकता (ANISOTROPIC) का अर्थ होता है कि ये सभी दिशाओं में भिन्न भौतिक गुण प्रदर्शित करते हैं।  
**जैसे :** विद्युत तथा तापीय चालकताएँ विभिन्न दिशाओं में भिन्न होती है।
- ये सामान्यतः असंपीड्य (INCOMPRESSIBLE) होते हैं।
- क्रिस्टलीय ठोसों के सामान्य उदाहरण हैं— क्वार्ट्ज, डायमण्ड इत्यादि।

#### 1.2.2 अक्रिस्टलीय ठोस

- इस प्रकार के ठोसों में, निर्माण संगठकों (BUILDING CONSTITUENTS) का विन्यास नियमित नहीं होता है।
- इन्हें उच्च श्यानता युक्त अतिशीतित द्रव माना जाता है जिसमें अणुओं का आकर्षण बल बहुत उच्च होता है, इसकी कारण पदार्थ दृढ़ हो जाता है लेकिन इसकी संरचना में कोई नियमितता नहीं होती है।
- इनके तीखे (SHARP) गलनांक नहीं होते।
- ये समदैशिक (ISOTROPIC) होते हैं अर्थात्, सभी दिशाओं में समान भौतिक गुण प्रदर्शित करते हैं।
- इन ठोसों के सामान्य उदाहरण हैं— काँच, रबर, प्लास्टिक, मोम, कागज, लकड़ी इत्यादि।

### 1.3 क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय ठोसों के बीच अन्तर

क्र.सं.	गुण	क्रिस्टलीय ठोस	अक्रिस्टलीय ठोस
1	आकृति	इनमें निश्चित तथा नियमित ज्यामिति रूप होता है।	इनमें निश्चित तथा नियमित ज्यामिति रूप नहीं होता है।
2	गलनांक	इनमें निश्चित गलनांक होते हैं।	इनमें निश्चित गलनांक नहीं होता।
3	गलन की ऊष्मा	इनमें एक निश्चित गलन की ऊष्मा होती है।	इनमें गलन की ऊष्मा निश्चित नहीं होती।
4	संपीड्यता	ये दृढ़ तथा असंपीड्य होते हैं।	ये किसी निश्चित सीमा तक संपीडित हो सकते हैं।
5	तीखी धार वाले औजार से काटना	ये विदलित होते हैं। ये समतल सतह युक्त दो टुकड़ों में टूट जाते हैं। 	ये अनियमित विदलित होते हैं तथा ये अनियमित सतहों युक्त दो टुकड़ों में टूटते हैं। 
6	समदैशिकता तथा विषमदैशिकता	ये विषमदैशिक होते हैं।	ये समदैशिक होते हैं।

## 2. क्रिस्टलों का अध्ययन ::

**2.1 क्रिस्टल:** एक क्रिस्टल ठोस पदार्थ का समांगी (homogenous) भाग होता है जो कि एक दूसरे के साथ निश्चित कोण बनाते हुए समतल सतह द्वारा बन्धित संरचनात्मक इकाइयों के नियमित तल द्वारा बना होता है।

**2.2 त्रिविम जालक (Space lattice):** त्रिविम में विभिन्न स्थलों में संगठकों जैसे परमाणु, आयन तथा अणुओं का विन्यास जालक कहलाता है।

**2.3 एकक कोष्ठिका :** त्रिविम जालक में सबसे छोटी पुनरावृत्ति इकाई, जो कि दिये गये पदार्थ के क्रिस्टल में निरन्तर पुनरावृत्ति करती है, एकक कोष्ठिका कहलाती है।

**2.4 फलक (Face) :** क्रिस्टल की समतल सतह फलक कहलाती है।

**2.5 किनारा (Edge) :** एक किनारा दो निकटवर्ती फलकों के संपर्क द्वारा बनता है।

**2.6 कोना (Corner) :** दो या अधिक किनारों के संपर्क बिन्दु को कोना कहते हैं।

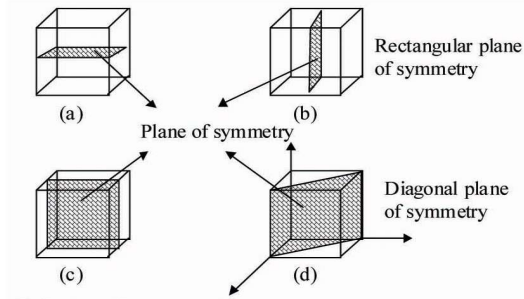
**2.7 अन्तराफलकीय कोण:** दो प्रतिच्छेदों के लम्बरूपों के बीच बना कोण अन्तराफलकीय कोण कहलाता है।

## 3. सममिति के प्रकार ::

एक क्रिस्टल में निम्न तीन प्रकार की सममिति होती है।

### 3.1 सममिति का तल (Plane of symmetry)

यह एक काल्पनिक तल है जो क्रिस्टल के केन्द्र से होकर जाता है तथा उसको दो समान भागों में इस प्रकार से विभाजित कर देता है कि एक भाग दूसरे का पूर्णरूप से दर्पण प्रतिबिम्ब हो।



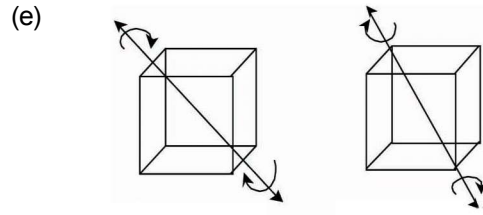
### 3.2 सममिति अक्ष (Axis of symmetry)

(a) यह एक काल्पनिक रेखा होती है जिसके चारों ओर क्रिस्टल इस प्रकार से घूम सकता है कि  $360^\circ$  के पूर्ण परिक्रमण में अपना समान रूप एक से अधिक बार प्रदर्शित कर सके।

(b) सममिति अक्ष क्रमशः द्विक (diad), त्रिक (triad), चतुष्क (tetrad) तथा षष्टक (hexad) कहलाते हैं। यह वास्तविक प्रदर्शन होता है तथा एक परिक्रमण में दो बार ( $180^\circ$ ), तीन बार ( $120^\circ$ ), चार बार ( $90^\circ$ ) तथा छः बार ( $60^\circ$ ) दोहराता है।

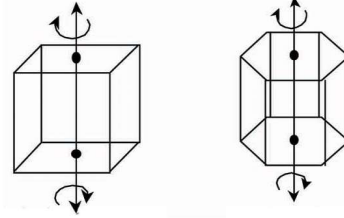
(c) ये सममिति अक्ष क्रमशः दो फोल्ड, तीन फोल्ड, चार फोल्ड तथा छः फोल्ड भी कहलाते हैं।

(d) क्रिस्टल में पाँच फोल्ड सममिति नहीं पायी जाती है।



(i) दो फोल्ड सममिति अक्ष

(ii) तीन फोल्ड सममिति अक्ष

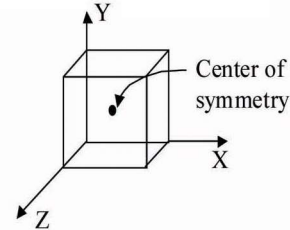


(iii) चार फोल्ड सममिति अक्ष

(iv) छः फोल्ड सममिति अक्ष

### 3.3 सममिति केन्द्र (Centre of symmetry)

(a) यह क्रिस्टल में वह बिन्दु है जिससे गुजरने वाली प्रत्येक रेखा क्रिस्टल पृष्ठ को दोनों ओर तथा समान दूरियों पर काटती है।



**नोट :** केवल सरल घनीय समुदाय में एक सममिति केन्द्र होता है। अन्य समुदाय में सममिति केन्द्र नहीं होता।

## 4. सममिति तत्व ::

(a) किसी क्रिस्टल में सममिति केन्द्र, अक्ष तथा तलों की कुल संख्या को सममिति तत्व कहते हैं।

(b) एक घनीय क्रिस्टल में कुल 23 सममिति तत्व होते हैं।

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| (i) सममिति तल        | $(3 + 6) = 9$      |
| (ii) सममिति अक्ष     | $(3 + 4 + 6) = 13$ |
| (iii) सममिति केन्द्र | $(1) = 1$          |

कुल सममिति तत्व = 23

## 5. क्रिस्टल तन्त्र ::

(a) ज्यामिति के आधार पर सैद्धान्तिक रूप से क्रिस्टल के सममिति तत्वों के 32 विभिन्न संयोजन हो सकते हैं।

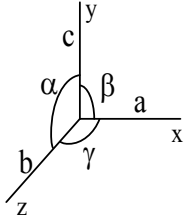
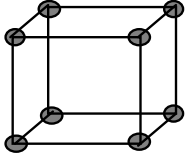
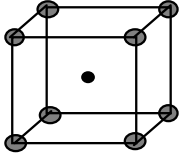
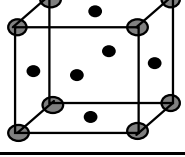
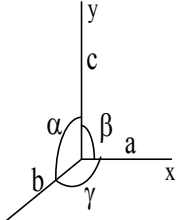
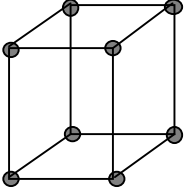
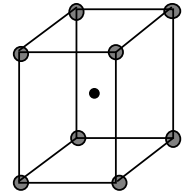
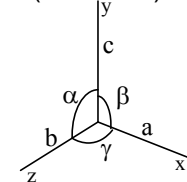
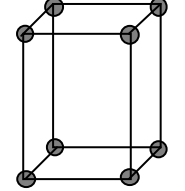
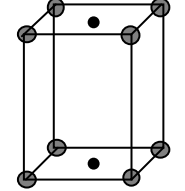
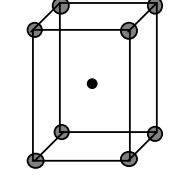
(b) लेकिन ब्रावैस (Bravais) के अनुसार केवल सात प्रकार में क्रिस्टलय समुदाय होते हैं।

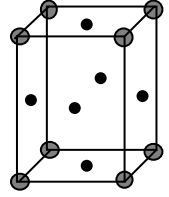
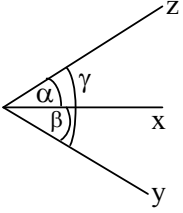
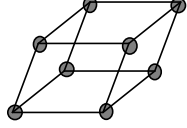
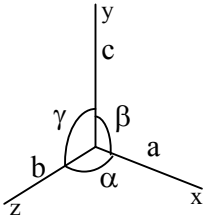
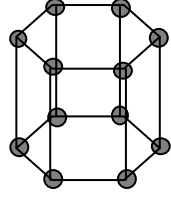
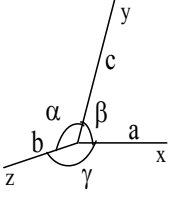
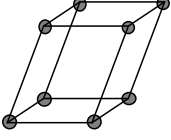
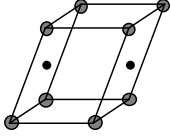
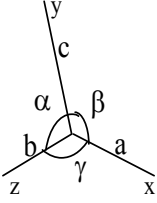
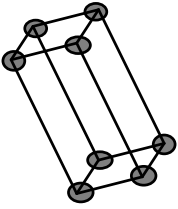
ये हैं :

- |                                     |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| (a) घनीय                            | (b) चतुष्कोणीय              |
| (c) अष्टसमचतुर्भुजीय (Orthorhombic) |                             |
| (d) चतुष्कभुजीय                     | (e) षटकोणीय                 |
| (d) एकन्ताक्ष                       | (e) त्रिानताक्ष (Triclinic) |

(c) सात क्रिस्टल तन्त्र में निम्न 14 ब्रावैस जालक होते हैं-

ब्रावैस जालक

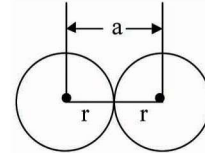
क्र.सं.	क्रिस्टल तन्त्र	अक्षीय दूरी	अक्षीय कोण	विभिन्न जालक	एकल कोष्ठिका
1.	घनीय 	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<p>a सरल : जालक बिन्दु एकक कोष्ठिका के आठ कोनों पर</p> <p>b. काय केन्द्रित : बिन्दु आठ कोनों पर तथा काय केन्द्रित पर</p> <p>c. फलक केन्द्रित : बिन्दु आठ कोनों पर तथा छः फलक केन्द्रों पर</p>	  
2.	चतुष्कोणिय 	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<p>d. सरल : बिन्दु एकक कोष्ठिका के आठ कोनों पर</p> <p>e. काय केन्द्रित : बिन्दु आठ कोनों पर तथा काय केन्द्र पर</p>	 
3.	अष्टसमचतुर्भुजीय (विषमलम्बाक्ष) 	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<p>f. सरल : बिन्दु एकक कोष्ठिका के आठ कोनों पर</p> <p>g. End centered : सतह केन्द्रिय अथवा (side centered) भी कहलाते हैं। आठों कोनों तथा दो विपरीत फलक केन्द्रों पर बिन्दु होते हैं।</p> <p>h. काय केन्द्रित : बिन्दु आठ कोनों पर तथा काय केन्द्र पर</p>	  

				i. फलक केन्द्रित : बिन्दु आठ कोनों पर तथा छः फलक केन्द्रों पर	
4.	चतुष्कभुजीय या त्रिकोणीय 	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	j. सरल : बिन्दु एकक कोशिका के आठ कोनों पर	
5.	षटकोणिय 	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	k. सरल : i. मोटी लाइन द्वारा बाह्य रेखित बिन्दु एकक कोशिका के बारह कोनों पर	
6.	एकन्ताक्ष 	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	l. सरल : बिन्दु एकक कोशिका के आठ कोनों पर  m. End centered : बिन्दु आठ कोनों पर तथा एक दूसरे विपरीत दो फलक केन्द्रों पर	 
7.	त्रिन्ताक्ष 	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	n. सरल: - बिन्दु एकक कोशिका के आठ कोनों पर	

क्र.सं.	क्रिस्टल तन्त्र	त्रिविम जालक	उदाहरण
1.	घनीय	सरल	Pb, Hg, Ag, Au, Cu, Diamond, NaCl, KCl, ZnS, Cu <sub>2</sub> O, CaF <sub>2</sub> and Alums.
2.	चतुष्कोणीय	सरल	SnO <sub>2</sub> , ZnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , NiSO <sub>4</sub> , ZrSiO <sub>4</sub> , PbWO <sub>4</sub> , White Sn.
3.	अष्टसमचतुर्भुजीय (Orthorhombic)	सरल	KNO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , PbCO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> , चतुष्क (Rhombic) sulphur, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O.
4.	चतुष्कभुजीय Rhombohedral	सरल	NaNO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> , Calcite, ICl, Quartz, As, Sb, Bi.
5.	षट्कोणीय	सरल	ZnO, PbI <sub>2</sub> , CdS, HgS, Graphite, Ice, Beryl, Mg, Zn, Cd.
6.	एकन्ताक्ष	सरल	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O, CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Monoclinic sulphur
7.	त्रिन्ताक्ष	सरल	CaSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> .

### 6. घनीय तन्त्रा का गणितीय विश्लेषण (प्रकार तथा विश्लेषण)

घनीय तन्त्रा में सरलतम क्रिस्टल तन्त्र का अध्ययन किया जाता है। तीन प्रकार के घनीय तन्त्रा निम्न है-



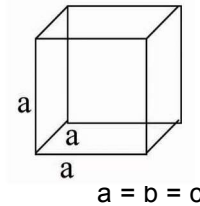
- (a) सरल घनीय (SC): परमाणु घन के कोनों पर व्यवस्थित होते हैं।
- (b) काय केन्द्रित घनीय (BCC): परमाणु घन के कोनों पर तथा घन केन्द्र पर व्यवस्थित होते हैं।
- (c) फलक केन्द्रित घनीय (FCC): परमाणु घन के कोनों पर तथा प्रत्येक फलक के केन्द्र पर व्यवस्थित होते हैं।

(b) फलक केन्द्रित घनीय संरचना (FCC) 'r' =  $\frac{a}{2\sqrt{2}}$

(c) काय केन्द्रित घनीय संरचना (BCC) 'r' =  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$

### 6.1 परमाण्वीय त्रिज्या

किसी क्रिस्टल में दो सबसे पास के परमाणुओं के बीच की दूरी का आधा मान परमाण्वीय त्रिज्या कहलाती है। इसे क्रिस्टल की एकक कोष्ठिका के कोर की लम्बाई (a) के रूप में व्यक्त करते हैं।



$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

### (a) सरल घनीय संरचना (S.C.)

परमाणु की त्रिज्या 'r' =  $\frac{a}{2}$

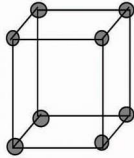
### 6.2 प्रति एकक कोष्ठिका परमाणुओं की संख्या

किसी सरल घन के लिए एकक कोष्ठिका में स्थित परमाणुओं की कुल संख्या एकक कोष्ठिका मात्रा (unit cell content) कहलाती है।

**(a) सरल घनीय संरचना (sc)**

∴ प्रत्येक कोने का परमाणु आठ घिरे हुए घनों द्वारा सहभाजित रहता है। इसलिए यह परमाणु के  $\frac{1}{8}$  भाग के लिए सहभाजित होता है।

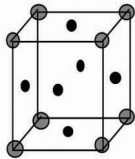
$$\therefore z = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$



**(b) फलक केन्द्रित घनीय संरचना (fcc)**

- (i) आठ कोने के परमाणु एक परमाणु के  $\frac{1}{8}$  के लिए सहभाजित रहते हैं तथा इस प्रकार एक परमाणु प्रति कोष्ठिका।
- (ii) छः फलक केन्द्रित परमाणुओं में से प्रत्येक दो पास-पास की एकक कोष्ठिकाओं द्वारा सहभाजित रहते हैं तथा इस प्रकार एक फलक केन्द्रित परमाणु इसके सहभाजन का आधा भाग होता है। अर्थात्

$$6 \times \frac{1}{2} = 3 \text{ परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका}$$



(iii) अतः, कुल परमाणु  $Z = 3 + 1 = 4$  परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका

**(c) काय केन्द्रित घनीय संरचना(bcc)**

- (i) प्रत्येक कोने का परमाणु एक परमाणु प्रति कोष्ठिका हिस्सा देता है।
- (ii) केन्द्र का परमाणु एक परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका हिस्सा देता है।
- (iii) अतः, कुल परमाणु  $1 + 1 = 2$  परमाणु प्रति एकक कोष्ठिका

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

**एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की संख्या**

इसे निम्न सरलतम सम्बन्ध द्वारा निर्धारित किया जा सकता है

$$= \frac{n_c}{8} + \frac{n_f}{2} + \frac{n_i}{1}$$

जहाँ  $n_c$  = घन के कोनों पर परमाणुओं की संख्या = 8

$n_f$  = घन के फलकों पर परमाणुओं की संख्या = 6

$n_i$  = घन केन्द्र पर परमाणुओं की संख्या = 1

घनीय एकक कोशिका	$n_c$	$n_f$	$n_i$	प्रति एकक कोष्ठिका में कुल परमाणु
1. सरल घनीय	8	0	0	1
2. काय केन्द्रित घनीय	8	0	1	2
3. फलक केन्द्रित घनीय	8	6	0	4

**6.3 उप सहसंयोजन संख्या (C.N.)**

- (a) किसी क्रिस्टल में उपस्थित सबसे समीपस्थ या अन्य कणों के साथ स्पर्श करते कणों की संख्या इसकी उपसहसंयोजन संख्या कहलाती है—
- (b) यह क्रिस्टल की संरचना पर निर्भर करती है
- (c) सरल घनीय तन्त्रा के लिए CN = 6.
- (d) bcc के लिए CN = 8.
- (e) fcc के लिए CN = 12.

**6.4 घनीय एकक कोष्ठिका का घनत्व**

- (a) प्रति एक कोष्ठिका संहति (mass) तथा एकक कोष्ठिका कुल आयतन के अनुपात के रूप में परिभाषित किया जाता है।
- (b) यह क्रिस्टल की संरचना पर निर्भर करती है

$$\frac{\text{mass per unit cell}}{\text{volume of unit cell}} = \frac{Z \times \text{At. wt.}}{N \times \text{volume of unit cell}}$$

जहाँ Z प्रति एकक कोष्ठिका परमाणुओं की संख्या है तथा N आवोगाद्रो संख्या है।

**6.5 संकुलन भिन्न (Packing fraction) (P.F.)**

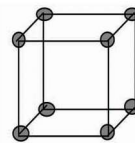
एकक कोष्ठिका में व्यवस्थित गोलों द्वारा घरे गये आयतन एवं कोष्ठिका के कुल आयतन का परस्पर अनुपात "संकुलन भिन्न" कहलाता है।

**(a) सरल घनीय एकक कोष्ठिका**

माना संकुलन में परमाणु की त्रिज्या = r

परमाणु घन के कोनों पर स्थित होते हैं, आठ कोनों पर उपस्थित प्रत्येक परमाणु आठ एकक कोष्ठिकाओं में सह भाजित होते हैं।

अतः प्रति एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की संख्या =  $8 \times \frac{1}{8} = 1$



पुनः  $r = \frac{a}{2}$

इसलिए P.F. =  $\frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{(2r)^3} = 0.52$

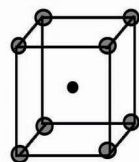
$$\% \text{ P.F.} = 52\%$$

$$\text{रिक्तिका (void) का \%} = 100 - 52 = 48 \%$$

**(b) काय केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका**

प्रति एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की संख्या

$$= 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$



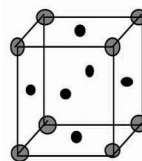
$$r = \frac{\sqrt{3} a}{4}$$

$$\text{P.F.} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = 0.68$$

$$\% \text{ P.F.} = 68 \%$$

$$\text{रिक्तिका (void) का \%} = 100 - 68 = 32 \%$$

**(c) फलक केन्द्रित घनीय एकक कोष्ठिका**



प्रति एकक कोष्ठिका में परमाणुओं की संख्या = 4

$$\text{P.F.} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = 0.74$$

$$\% \text{ P.F.} = 74 \%$$

$$\text{रिक्तिका (void) का \%} = 100 - 74 = 26\%$$

**कुछ घनीय आयनिक ठोसों की क्रिस्टलीय संरचना**

क्रिस्टलीय संरचना	संक्षिप्त विवरण तथा उदाहरण उपसहसंयोजी	संख्या सूत्र	इकाईयाँ प्रति इकाई
1. रॉक साल्ट (NaCl - प्रकार)	Cl <sup>-</sup> आयन C.C.P संरचना दर्शाते हैं व Na <sup>+</sup> आयन अष्टफलकीय रिक्तियों में पाये जाते हैं। उदाहरण: Li, Na, K तथा Rb के हैलाइड AgCl, AgBr, NH <sub>4</sub> Cl इत्यादि।	Na <sup>+</sup> - 6 Cl <sup>-</sup> - 6	4
2. CsCl - प्रकार	Cl <sup>-</sup> आयन घन के किनारों पर तथा Cs <sup>+</sup> आयन घन केन्द्र पर अर्थात् B.C.C संरचना। उदाहरण: CsCl, CsBr, CsI इत्यादि।	Cs <sup>+</sup> - 8 Cl <sup>-</sup> - 8	1
3. जिंक ब्लेंड (ZnS प्रकार)	S <sup>-2</sup> आयन C.C.P., संरचना दर्शाते हैं। Zn <sup>+2</sup> आयन एकान्तर चतुष्फलकीय रिक्तियों में पाये जाते हैं। अर्थात् चतुष्फलकीय रिक्तियों का आधा भाग भरा जाता है। उदाहरण: ZnS, CuCl, CuBr, CuI, AgI इत्यादि।	Zn <sup>+2</sup> - 4 S <sup>-2</sup> - 4	4
4. फ्लोराइट संरचना (CaF <sub>2</sub> - प्रकार)	Ca <sup>+2</sup> आयन C.C.P. संरचना में तथा F <sup>-</sup> आयन सभी चतुष्फलकीय रिक्तियों में पाया जाता है। उदाहरण: CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub> इत्यादि।	Ca <sup>+2</sup> - 8 F <sup>-</sup> - 4	4
5. एन्टीफ्लोराइट संरचना (Li <sub>2</sub> O प्रकार)	ऋणात्मक आयन अर्थात् O <sup>-2</sup> CCP संरचना में तथा धनात्मक Li <sup>+</sup> आयन सभी चतुष्फलकीय रिक्तियों में पाये जाते हैं। उदाहरण: Na <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup> - 4 O <sup>-2</sup> - 8	4

## 7. आयनिक त्रिज्या ::

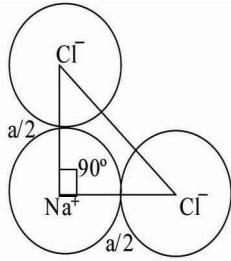
X-ray विवर्तन या इलेक्ट्रॉन विवर्तन विधियाँ एकक कोष्ठिका के बारे में विभिन्न जानकारी देती हैं। अतः एकक कोष्ठिका के विभिन्न मानों से किसी भी क्रिस्टल की आयनिक त्रिज्या की जा सकती है।

माना कि किसी घन की घन कोर की लम्बाई 'a' है तथा इसमें धनायन व ऋणायन NaCl प्रकार के हैं।

$$\text{तब } r_c + r_a = a/2$$

जहाँ  $r_c$  तथा  $r_a$  क्रमशः धनायन तथा ऋणायन की त्रिज्याएँ हैं।

$$\text{अतः } Cl^- \text{ की त्रिज्या} = \frac{\sqrt{(a/2)^2 + (a/2)^2}}{2} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$



इसी प्रकार CsCl प्रकार में (BCC संरचना में)

$$r_c + r_a = \frac{\sqrt{3}a}{2}$$

सीमित त्रिज्या अनुपात तथा संरचना

सीमित त्रिज्या अनुपात ( $r_+$ / ( $r_+$ - $r_-$ ))	C.N.	आकृति
< 0.155	2	रेखिय
0.155 - 0.225	3	समतलीय त्रिकोणीय
0.225 - 0.414	4	चतुष्फलकीय
0.414 - 0.732	4	वर्ग समतलीय
0.414 - 0.732	6	अष्टफलकीय
0.732 - 0.999	8	काय केन्द्रित घनीय

Examples based on

घनीय तन्त्र के अभिलक्षणों पर आधारित

**उदा.1** एक धात्विक तत्व घनीय जालक प्रदर्शित करता है। एकक कोष्ठिका का प्रत्येक कोना 2.88 Å है। धातु का घनत्व 7.20 ग्राम सेमी<sup>-3</sup> है। 100 ग्राम धातु में कितनी एकक कोष्ठिकाएँ (unit cell) उपस्थित हैं—

- (A)  $6.85 \times 10^2$  (B)  $5.82 \times 10^{23}$   
(C)  $4.37 \times 10^5$  (D)  $2.12 \times 10^6$

हल. (B)

एकक कोष्ठिका का आयतन

$$= (2.88 \text{ Å})^3 = 23.9 \times 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

$$100 \text{ ग्राम धातु का आयतन} = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{7.20} = 13.9 \text{ cm}^3.$$

इस आयतन में एकक कोष्ठिकाओं की संख्या

$$= \frac{13.9 \text{ cm}^3}{23.9 \times 10^{-24} \text{ cm}^3} = 5.82 \times 10^{23}$$

**उदा.2** सरल घन में परमाणुओं द्वारा घेरे गये कुल आयतन की भिन्न है -

- (A)  $\frac{\pi}{2}$  (B)  $\frac{\sqrt{3}\pi}{8}$   
(C)  $\frac{\sqrt{2}\pi}{6}$  (D)  $\frac{\pi}{6}$

हल. (D)

सरल घनीय तन्त्र में परमाणुओं की संख्या

$$a = 2r$$

∴ संकुलित भिन्न

$$= \frac{\text{Volume occupied by one atom}}{\text{Volume of unit cell}}$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6}$$

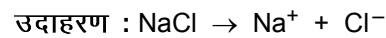
## 8. क्रिस्टलों का वर्गीकरण ::

वे बल जो क्रिस्टलीय कणों को परस्पर बाँधे रखते हैं प्रायः पाँच प्रकार के होते हैं। इन बलों के कारण, क्रिस्टल के अवयव कणों को बाँधे रखने वाले बन्धों के आधार पर हम क्रिस्टलों को पाँच प्रकार से वर्गीकृत करते हैं—

### 8.1 आयनिक क्रिस्टल

(a) आयनिक क्रिस्टलों में एकान्तर इकाईयाँ धनावेशित तथा ऋणावेशित कण समान मात्रा में होते हैं जो इस तरह से व्यवस्थित होते हैं कि आयनों की स्थितिज ऊर्जा जालक में सबसे कम हो जाये।

(a) ऐसे क्रिस्टल साधारणतया आयनिक यौगिक में पाये जाते हैं।



### 8.2 सहसंयोजी क्रिस्टल

(a) सहसंयोजक क्रिस्टल में परमाणु जालक केन्द्रों पर इलेक्ट्रॉन के आपस में साझे द्वारा उपस्थित होते हैं।

(b) सहसंयोजी क्रिस्टलों में, परमाणु एक दूसरे से सहसंयोजी बंधों द्वारा जुड़े रहते हैं जिससे एक बड़े जाल की उत्पत्ति होती है। इन क्रिस्टलों में बन्ध, केवल तीनों दिशाओं में ही बनाते हैं, उसका मुख्य कारण सहसंयोजी बन्ध का दिष्टीय गुण है।

उदाहरण: हीरा, ग्राफाइट इत्यादि।

### 8.3 आण्विक क्रिस्टल

- (a) आण्विक क्रिस्टलों में पुनावृत्तित इकाईयां रासायनिक रूप से अभिनिर्धारित परमाणु या अणु होते हैं जिन पर कोई नेट विद्युत आवेश उपस्थित नहीं होता है।
- (b) आण्विक बन्ध वे ही तत्व या यौगिक बनाते हैं जिनका कि इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस तरह का हो कि उनमें इलेक्ट्रॉन का विनिमय बहुत ही कम हो सकें।  
उदाहरण: अक्रिय गैसें।
- (c) अणु जिसमें N, O या F पर H-परमाणु जुड़े होते हैं। हाइड्रोजन बन्धों का क्रिस्टल बनाते हैं। क्रिस्टल जालक में हाइड्रोजन बन्ध का अस्तित्व पूर्ण रूप से ज्ञान नहीं है  
उदाहरण : बर्फ, क्रिस्टल इत्यादि।

### 8.4 धात्विक क्रिस्टल

- धात्विक क्रिस्टल जालक ऐसे धनात्मक आयनों के समुच्चय द्वारा निर्मित होता है जो गतिशील इलेक्ट्रॉनों के समुद्र में डूबे रहते हैं, बन्धन बल निम्न के कारण होता है-
- (a) धनात्मक आयन या धातु के आयन कोर तथा इलेक्ट्रॉन अन्न के मध्य आकर्षण।
- (b) मुक्त इलेक्ट्रॉन के मध्य परस्पर प्रतिकर्षण।
- (c) आयनकोर के मध्य परस्पर प्रतिकर्षण।

Examples based on

### क्रिस्टलों के प्रकार पर आधारित

उदा.3 आयोडीन क्रिस्टल होते हैं-

- (A) धात्विक ठोस (B) आयनिक ठोस  
(C) आण्विक ठोस (D) सहसंयोजी ठोस

हल. (C)

आण्विक ठोस वह पदार्थ है जिसमें बन्धन बल या हाइड्रोजन बन्ध प्रकार के अन्तराण्विक बल युक्त अणु संगठक इकाइयों के रूप में होते हैं।

उदा.4 निम्न में से कौनसा आण्विक क्रिस्टल है-

- (A) नोबल गैस (B) बर्फ  
(C) A व B दोनों (D) कोई नहीं।

हल. सही उत्तर (C) है।

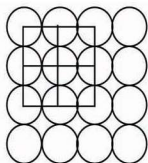
### 9. क्रिस्टलों में संगठनों का संकुलन ::

यह दो प्रकार का होता है।

9.1 द्विविमीय बन्द संकुलन (परमाणुओं की एक परतीय व्यवस्था)

द्विविमीय बन्द संकुलन में दो व्यवस्थाएँ सम्भव हैं।

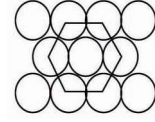
9.1.1 वर्गाकार बन्द संकुलन (Square close packing)



एक समतल सतह पर गोलाकार परमाणुओं को परस्पर स्पर्श करते हुए इस प्रकार व्यवस्थित करते हैं कि एक पंक्ति के पीछे

इसी प्रकार की बहुत सी पंक्तियां बनें और प्रत्येक गोलाकार परमाणु दो परस्पर लम्बवत् पंक्तियों का सदस्य हो। इस प्रकार की व्यवस्था में प्रत्येक गोले को अन्य चार गोले स्पर्श करते हुए घेरे रहते हैं। इन चारों गोलों के केन्द्रों को मिलाने पर एक वर्ग बनता है। इसलिए ही यह संरचना वर्गाकार बन्द संकुलन कहलाती है।

9.1.2 षटकोणीय बन्द संकुलन (Hexagonal close packing)



समतल सतह पर गोलाकार परमाणुओं को इस प्रकार व्यवस्थित करते हैं कि प्रत्येक गोला अन्य छः गोलों से घिरा है। इन छः गोलों के केन्द्रों को मिलाने पर षट्भुज बनता है। इसलिए इसे षटकोणीय जालक कहते हैं।

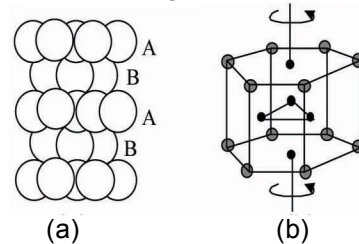
षटकोणीय बन्द संकुलन व वर्गीय बन्द संकुलन में तुलना

- 1 षटकोणीय बन्द संकुलन का घनत्व वर्गाकार बन्द संकुलन की तुलना में अधिक होता है।
2. षटकोणीय बन्द संकुलन में 60.4% भाग गोलों से घिरा रहता है। जबकि वर्गाकार बन्द संकुलन में 52.4% भाग गोलों से घिरा रहता है।
3. वर्गाकार बन्द संकुलन में तीन परस्पर स्पर्श करते हुए गोलों के केन्द्रों को मिलाने पर एक समबाहु त्रिभुज बनता है। प्रत्येक गोले के चारों ओर छः छिद्र होते हैं जिनके मध्य रिक्त स्थान को त्रिभुजीय रिक्तियाँ कहते हैं।

9.2 त्रिविमीय बन्द संकुलन (परमाणुओं की बहु परतीय व्यवस्था)

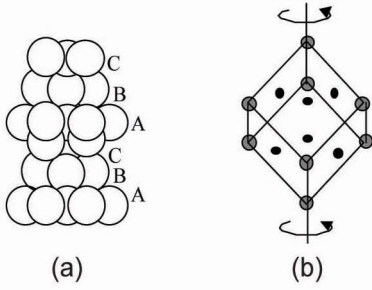
त्रिविमीय बन्द संकुलन तीन प्रकार का होता है -

9.2.1 षटकोणीय बन्द संकुलन



षटकोणीय बन्द संकुलन में द्वितीय परत (B), प्रथम परत (A) के ऊपर इस प्रकार से होती है कि द्वितीय परत का प्रत्येक गोला, प्रथम तल A में स्थित तीन गोलों के सम्पर्क में रहता है। द्वितीय परत के गोले, प्रथम परत की रिक्तियों में समायोजित हो जाते हैं तथा प्रथम परत के गोलों के मध्य अंतराल के ऊपर होते हैं। यदि तृतीय परत में प्रत्येक गोलक, प्रथम परत के गोले के एकदम ऊपर स्थित होता है तो संकुलन, षटकोणीय कहलाता है। तथा इसको AB AB AB ..... द्वारा दर्शाया जा सकता है। यह पूर्व व्यवस्था छः सममित परतों में होती है।

## 9.2.2 घन बन्द संकुलन

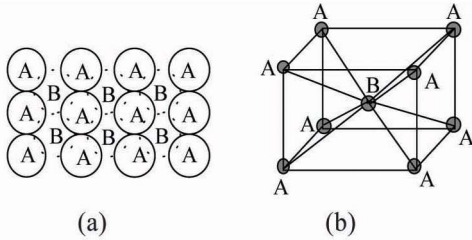


यदि प्रथम व तृतीय परतों के गोलों, समान अंतरालों के स्थान पर विभिन्न अंतरालों में स्थित होते हैं तो संकुलन घन बन्द संकुलन कहलाता है। जो ABC ABC ABC ..... द्वारा दर्शाया जाता है।

तृतीय परत A तथा B परतों में से किसी भी परत के एकदम ऊपर स्थित नहीं होती है।

## 9.2.3 काय केन्द्रित घन संरचना (BCC)

यह संरचना वर्गाकार बन्द संकुलन व्यवस्था से प्राप्त होती है, जब वर्गाकार बन्द संकुलन से प्राप्त एक सतह के ऊपर दूसरी सतह इस प्रकार बने कि उसके गोलाकार परमाणु पहली सतह के छिद्रों में स्थान प्राप्त करें, तथा तीसरी सतह के गोलाकार परमाणु दूसरी सतह के छिद्रों में स्थान प्राप्त करें। अतः पहली और तीसरी सतह का एक गोला एक के ऊपर एक हो अर्थात् तीसरी सतह पहली की पुनरावृत्ति हो। इस प्रकार की संरचना में प्रत्येक गोला अपनी ऊपरी तथा निचली सतह के चार-चार गोलों से घिरा रहता है। अतः प्रत्येक गोला अन्य आठ गोलो को स्पर्श करता है।



## 10. ठोसों के दोष

ऐसे अनेकों क्रिस्टल हैं जो घटक कणों की व्यवस्था में परिपूर्णता की अनुपस्थिति को दर्शाते हैं। उनको दोष (defects) या अपरिपूर्णतायें कहते हैं। कभी-कभी इन दोषों को ऊष्मागतिकी दोष भी कहते हैं। क्योंकि यह दोष वस्तु के ताप पर निर्भर करते हैं। क्रिस्टलों में कुछ अन्य दोष भी पाये जाते हैं जो कि उसमें उपस्थित अशुद्धता के कारण होते हैं।

अपरिपूर्णता या दोष न केवल ठोसों के गुणों को बदल देते हैं बल्कि कुछ नए गुण भी उत्पन्न कर देते हैं।

## 10.1 इलेक्ट्रॉनिक अपरिपूर्णताएँ या दोष

साधारणतया इलेक्ट्रॉन हमेशा पूर्णपूरित निम्न ऊर्जा अवस्था में रहता है लेकिन जैसे-जैसे तापमान बढ़ता है इलेक्ट्रॉन उच्च ऊर्जा स्तर में पहुँच जाता है वो किस ऊर्जा स्तर में जायेगा इसका मान तापमान पर निर्भर करता है।

**उदाहरण:** शुद्ध Si या Ge के क्रिस्टल में इलेक्ट्रॉन ऊष्मीय आधार पर मुक्त होते हैं। जैसे-जैसे तापमान 0 K से बढ़ाते हैं या बढ़ता है इलेक्ट्रॉन सहसंयोजक बंध तोड़कर बाहर निकल जाते हैं। यह इलेक्ट्रॉन क्रिस्टल में कहीं भी गति करने के लिए मुक्त होते हैं व इनके कारण विद्युत का चालन भी होता है। इलेक्ट्रॉन मुक्त होने के कारण इलेक्ट्रॉन न्यून बंध बनता है जिसे हॉल या छिद्र कहते हैं। विद्युत क्षेत्र की उपस्थिति में ये छिद्र इलेक्ट्रॉनों के गमन की विपरीत दिशा में संचरण करते हैं जिनके कारण विद्युत का चालन होता है।

## 10.2 परमाण्वीय अपरिपूर्णताएँ या दोष

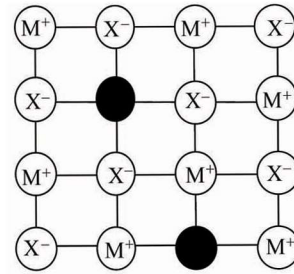
वह दोष जो आयनों या परमाणुओं के अव्यवस्थित ढंग से जमाये जाने के कारण होता है परमाण्वीय दोष कहलाते हैं। यदि दोष जालक बिन्दुओं की कमी के कारण उत्पन्न होता है तो इसे बिन्दु दोष कहते हैं।

### 10.2.1. रससमीकरणमितीय दोष (Stoichiometric Defect)

वह यौगिक जिसमें धनायन तथा ऋणायन की संख्या का अनुपात बराबर होता है। रससमीकरणमितीय (stoichiometric) यौगिक कहलाते हैं जैसे NaCl (1 : 1)

यह दो प्रकार का होता है-

#### (a) शॉटकी दोष



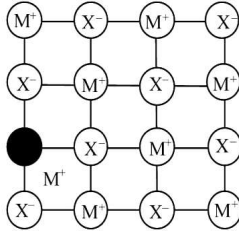
Schottky Defect

जब किसी जालक में एक धनायन तथा ऋणायन अनुपस्थित होता है तो आयनिक यौगिक के क्रिस्टल जालक में दो छिद्र उत्पन्न हो जाते हैं अतः आयनिक क्रिस्टल में धनायन की रिक्ति के साथ एक ऋणायन की भी रिक्तियाँ होती है। इस प्रकार के दोष युग्मित रिक्ति या शॉटकी दोष कहलाते हैं। ऐसा दोष क्रिस्टल की वैद्युत उदासीनता को बनाये रखता है क्योंकि इसमें धनायन तथा ऋणायन की बराबर की संख्या अनुपस्थित होती है। शॉटकी दोष उच्च सहसंयोजी संख्या वाले आयनिक यौगिकों में तथा जिनमें धनायन व ऋणायनों का आकार लगभग समान होता है, में पाया जाता है। क्रिस्टल में अत्यधिक संख्या में शॉटकी दोष की उपस्थिति से घनत्व घटता है।

**उदाहरण:** NaCl, KCl, CsCl, KBr इत्यादि.

(b) **अन्तराकाशी दोष** : यह दोष क्रिस्टल के अन्तराकाशी क्षेत्र में आयनों की उपस्थिति के कारण पाया जाता है।

(c) **फ्रेन्कल दोष** : जब जालक में कोई स्थान रिक्त रह जाता है तथा कण अंतराली स्थिति में चला जाता है तो इस प्रकार का दोष फ्रेन्कल दोष कहलाता है। ये दोष क्रिस्टल की वैद्युत उदासीनता को भी बनाये रखते हैं। क्योंकि ऋणायनों की अपेक्षा धनायन छोटे होते हैं। इसलिए ये धनायन, अंतराली स्थिति में पाये जाते हैं।



Frenkel Defect

फ्रेन्कल दोष सामान्यतः उन आयनिक यौगिकों में पाया जाता है जिनमें निम्न सहसंयोजन संख्या तथा जिनमें धनायन तथा ऋणायन के आकार में बहुत अधिक अन्तर होता है।

उदाहरण: ZnS, AgCl, AgBr, AgI इत्यादि।

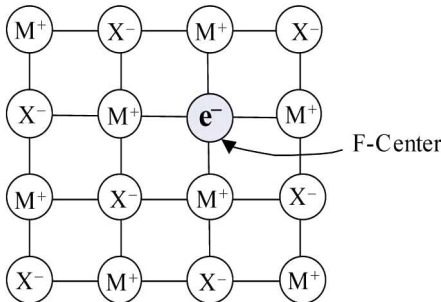
### 10.2.2 अरससमीकरणमितीय यौगिकों के दोष

ऐसे कई प्रकार के यौगिक हैं। जिनमें धनात्मक तथा ऋणात्मक आयनों की संख्या रासायनिक सूत्रा द्वारा निर्देशित अनुपात में नहीं होती है। इस प्रकार के यौगिक अरससमीकरणमितीय यौगिक कहलाते हैं। उदाहरण :  $VO_x$

जहाँ  $x$  0.6 से 1.3 के बीच हो सकता है। इन यौगिकों में धनात्मक तथा ऋणात्मक आवेशों का संतुलन अतिरिक्त इलेक्ट्रॉनों या अतिरिक्त आवेश द्वारा बनाये रखा जाता है जिससे वैद्युत उदासीनता भी बनी रहती है।

इस आधार पर यह दोष निम्न प्रकार का है—

(a) **ऋणायन रिक्त के कारण धातु आधिक्य दोष**



Metal excess defects due to anion vacancies

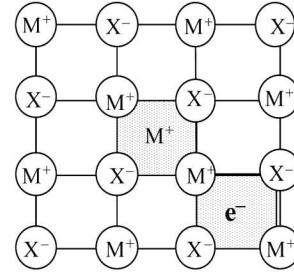
यदि जालक में से ऋणात्मक आयन लोप हो जाये तथा उसके स्थान पर वैद्युत उदासीनता को बनाये रखने के लिए एक इलेक्ट्रॉन आ जाये। इन छिद्रों को इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरा जाता है इसलिए इन्हें F- केन्द्र भी कहते हैं तथा यौगिक के रंग के लिए उत्तरदायी होता है।

उदाहरण : (1) NaCl में Na के आधिक्य के कारण क्रिस्टल पीला दिखाई देता है।

(2) KCl में K के आधिक्य के कारण क्रिस्टल बैंगनी दिखाई देता है।

(3) LiCl में Li के आधिक्य के कारण क्रिस्टल गुलाबी दिखाई देता है। जितने अधिक F- केन्द्र होंगे रंग की तीव्रता उतनी ही अधिक होगी। इस प्रकार का दोष उन क्रिस्टल में पाया जाता है जिनमें शॉटकी दोष होता है।

(b) **अन्तराली धनायन के कारण धातु आधिक्य दोष**

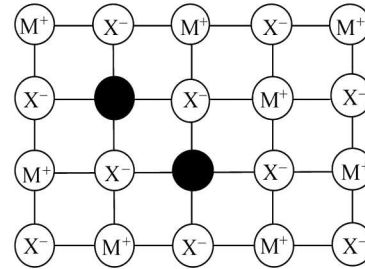


Metal excess defects due to interstitial cations

जालक में एक अतिरिक्त धनात्मक आयन अंतराली स्थिति पर आ जाये तथा अन्तराली स्थिति में उपस्थित इलेक्ट्रॉन वैद्युत उदासीनता को बनाये रखे। इस प्रकार का दोष फ्रेन्कल दोष का धोतक है।

उदाहरण : ZnS का पीला रंग।

(c) **धातु में कमी दोष, धनायन रिक्त के कारण**



Metal deficiency due to cation vacancies

अरससमीकरणमितीय यौगिकों में इसके जालक से धातु आयन की अनुपस्थिति के कारण धातु की कमी हो सकती है आवेश का संतुलन पास वाले उच्च धनात्मक आवेश वाले आयन द्वारा किया जाता है।

इस प्रकार का दोष सामान्यतः संक्रमण धातुओं के यौगिकों द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

Examples based on

दोसों में दोष पर आधारित

उदा.5 किसी क्रिस्टल में दोनों आयन समान संख्या में अपने सामान्य स्थल से हट जाते हैं, यह किसका उदाहरण है—

- (A) F - केन्द्र (B) अन्तराली दोष  
(C) फ्रेन्कल दोष (D) शॉट की दोष

**हल. (D)** शॉटकी दोष तब उत्पन्न होता है जब एक धनायन तथा एक ऋणायन एक जोड़ी छिद्र को छोड़ते हुए खो जाते हैं। यह दोष उच्च सहसंयोजन संख्या युक्त आयनिक यौगिकों में पाया जाता है, तथा धनायन व ऋणायन के आकार लगभग समान होते हैं।

**उदा.6** फ्रेन्कल दोष किसमें पाया जाता है -

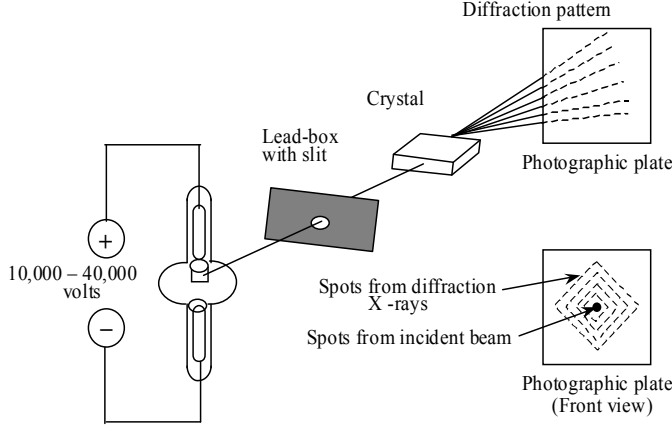
- (A) AgBr (B) ZnS  
(C) AgI (D) AlI

**हल. (D)** फ्रेन्कल दोष तब उत्पन्न होता है जब धनायन इनके जालक से खो जाते हो तथा अन्तराली स्थान ग्रहण कर लेते हैं। फ्रेन्कल दोष के परिणामस्वरूप घनत्व अपरिवर्तित रहता है लेकिन द्विविद्युतांक बढ़ता है।

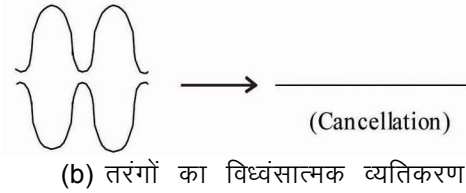
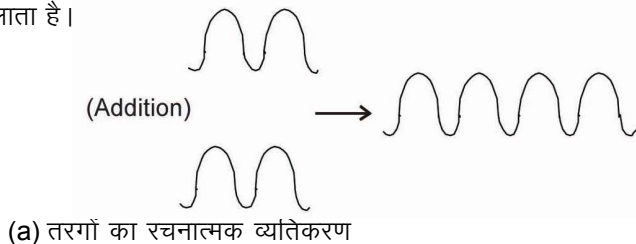
### 11. क्रिस्टल संरचना को निर्धारित करने की प्रयोगशाला

**विधि** क्रिस्टल संरचना ठोसों द्वारा X- किरण के विवर्तन पर अध्ययन द्वारा प्राप्त की जाती है। त्रिविम क्रम में बहुत कम दूरियों पर तल में विन्यासित संगठक कणों युक्त क्रिस्टल, X- किरणों के लिए विवर्तन ग्रेटिंग के रूप में कार्य करता है जिसकी तरंगदैर्घ्य क्रिस्टल स्थान के समान क्रम की होती है।

इस प्रकार X- किरण विवर्तन परमाणुओं या आयनों के नियमित विन्यास द्वारा X- किरणों के प्रकीर्णन के परिणामस्वरूप होता है।

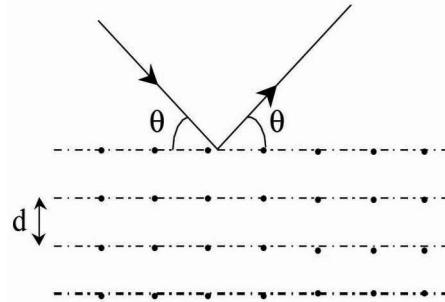


जब X-किरणों का पुंज क्रिस्टलीय ठोस से गुजरता है, तो पुंज का प्रत्येक परमाणु कुछ न कुछ विकिरण उत्सर्जित करता है। यदि उत्सर्जित तरंगों का आयाम (Amplitude) तथा कोण एक दूसरे से मिलान रखते हो तो इस प्रकार का व्यतिकरण रचनात्मक व्यतिकरण कहलाता है, अगर तरंगों का आयाम व कोण एक दूसरे से मिलान नहीं रखते हैं तो इस प्रकार का व्यतिकरण विनाशक व्यतिकरण कहलाता है।



### 11.1 ब्रेग का नियम

X- किरणें लघु तरंगदैर्घ्य की विद्युत चुम्बकीय तरंगें होती हैं तथा उचित विवर्तित केन्द्र द्वारा विवर्तित हो सकती हैं। ठोस क्रिस्टलों में, परमाणु 0.1 nm क्रम के अन्तराण्विक स्थान युक्त नियमित तल में व्यवस्थित होते हैं। सामान्य नमक क्रिस्टलीय ठोस का एक उदाहरण है। लगभग सभी धातुएँ सामान्य ताप पर क्रिस्टलीय होती हैं। ये धातुएँ X- किरणों के विवर्तन के लिए प्राकृतिक त्रिविम ग्रेटिंग के रूप में कार्य करती हैं।



किसी ठोस की संरचना को d दूरियों द्वारा पृथक परमाणुओं के समानान्तर तल की श्रृंखला के रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है। माना, एक X- किरण पुंज किसी ठोस पर डाला जाता है जो कि परमाणुओं के तल के साथ theta कोण बनाता है। ये X- किरणें विभिन्न परमाणुओं द्वारा विवर्तित होती हैं तथा व्यतिकरण रचनात्मक होता है तथा हमें प्रबल परावर्तित X- किरण प्राप्त होती है। यह विश्लेषण प्रदर्शित करता है कि यदि

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

होगा तभी प्रबल परावर्तित X- किरण पुंज होगा जहाँ 'n' एक गुणज (integer) है। मोनोक्रोमेटिक के लिए X- किरणें निश्चित होती हैं तथा  $n = 1, 2, 3, \dots$  इत्यादि के तुल्य उपरोक्त समीकरण में कुछ विशिष्ट कोण  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  इत्यादि होते हैं। इस प्रकार यदि X- किरणें इनमें से किसी एक पर डाली जाती हैं तो ये परावर्तित होती हैं, अन्यथा अवशोषित हो जाती हैं जब ये परावर्तित होती हैं तो परावर्तन के नियम का पालन करती हैं जैसे (a) परिघटना का कोण परावर्तन के कोण के बराबर होता है तथा (b) डाली गयी किरण, परावर्तित किरण तथा परावर्तित तल से सामान्य समतलीय होते हैं।

एकवर्णीय X- किरण पुंज के उपयोग द्वारा तथा प्रबल परावर्तन के कोई कोण नहीं द्वारा ठोस की संरचना के बारे में विभिन्न सूचनाएँ तथा अन्तरातलीय स्थान d प्राप्त किया जा सकता है।

## 12. क्रिस्टल के चुम्बकीय गुण ::

गुण	विवरण	चुम्बकीय रेखांकन	उदाहरण	अनुप्रयोग
1. प्रतिचुम्बकीय	चुम्बकीय क्षेत्र में दुर्बल रूप से प्रतिकर्षित होते हैं। ऐसे ठोसों में केवल युग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं।	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	बेन्जीन, NaCl, TiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , इत्यादि	कुचालक
2. अनुचुम्बकीय	इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं; चुम्बकीय क्षेत्रों में दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं। इनको स्थायी रूप से चुम्बकित नहीं किया जा सकता।	$\uparrow \downarrow \rightarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	O <sub>2</sub> , VO, CuO, TiO	विद्युत युक्तियां
3. लौहचुम्बकीय	इनमें भी अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं। चुम्बकीय क्षेत्रों में प्रबलता से आकर्षित होते हैं। ऐसे ठोसों को स्थायी रूप से चुम्बकित किया जा सकता। क्यूरी ताप पर गर्म करने से ये ठोस अनुचुम्बकीय ठोसों में परिवर्तित हो जाते हैं।	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	Fe, Ni, Co, CrO <sub>2</sub>	CrO <sub>2</sub> का ओडियो, विडियो टेप में उपयोग होता है
4. प्रतिलौहचुम्बकीय	इन ठोसों में इलेक्ट्रॉन स्वयं इस तरह स्थिति परिवर्तित करते हैं कि परिणामी चुम्बकीय आघूर्ण शून्य हो जाये।	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, MnO <sub>2</sub>	उपकरणों में चुम्बकीय संभावना को ज्ञात करने में प्रयुक्त किया जाता है।
5. फ़ेरीचुम्बकीय	अयुग्मित इलेक्ट्रॉन स्वयं इस तरह स्थित हो जाते हैं कि उनका net चुम्बकीय आघूर्ण हो।	$\uparrow\downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ सम $\uparrow\uparrow \downarrow\downarrow \uparrow\uparrow$ $\downarrow\downarrow \uparrow\uparrow$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , फेराइट	

## 13. क्रिस्टल के वैद्युतीय गुण ::

गुण	विवरण	चुम्बकीय रेखांकन	उदाहरण	अनुप्रयोग
1. पीजियो विद्युत (piezoelectricity)	जब एक परावैद्युतांक क्रिस्टल यांत्रिक विकृति से संबंधित होता है। तब निम्न परिमाण की धारा उत्पन्न होती है। इसे प्रत्यक्ष दाब विद्युत प्रभाव कहते हैं।	क्रिस्टल के किसी भाग में आवेश उत्पन्न होना	क्वार्टज व रोशेल लवण	यांत्रिक ट्रांसड्यूसर (रिकार्ड प्लेयर) में प्रयुक्त करते हैं। प्रत्यक्ष निर्देशों का स्थानान्तरण, समुन्द्री गहराईयों की ध्वनि में।
2. एण्टी पीजियो विद्युत (Anti piezoelectricity)	कुछ ठोसों में विद्युत क्षेत्र, यांत्रिक प्रभाव बढ़ाता है।	विद्युत क्षेत्र में क्रिस्टल का प्रत्यास्थ विघटन होता है।	-	
3. फेरोविद्युत (ferroelectricity)	पीजियो विद्युत क्रिस्टल में स्थायी द्विध्रुव होते हैं। इसे फेरोविद्युत कहा जाता है।	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	BaTiO <sub>3</sub> , KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> रोशेल लवण	विद्युत चुम्बकीय युक्तियाँ
4. एण्टी फेरोविद्युत (Anti ferroelectricity)	शून्य द्विध्रुव युक्त पीजियोविद्युत क्रिस्टल को एण्टीफेरोविद्युत कहा जाता है।	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	PbZrO <sub>3</sub> लेड जिर्कोनेट	
5. फेरोमैग्नेटिक	कुछ ध्रुवीय क्रिस्टल गर्म करने पर विद्युत आवेग (impulse) उत्पन्न करते हैं।	-	टार्टरिक अम्ल के क्रिस्टल	थर्मोसेट, अग्नि सुचना देने में

## हल सहित उदाहरण

**उदा.1** ग्रेफाइट किसका उदाहरण है-

- (A) आयनिक ठोस (B) सहसंयोजी ठोस  
(C) बन्डर वाल क्रिस्टल (D) धात्विक क्रिस्टल

**हल. (B)** ग्रेफाइट  $sp^2$  संकरित कार्बन युक्त सहसंयोजी ठोस है।

**उदा.2** निम्न में से कौन अक्रिस्टलीय ठोस है-

- (A) रबर (B) प्लास्टिक  
(C) कांच (D) सभी

**हल. (D)** अक्रिस्टलीय ठोसों में न तो कोई क्रमित विन्यास पाया जाता है (जैसे कोई निश्चित आकार नहीं) और न ही क्रिस्टलों के तरह इनके गलनांक तीखे होते हैं लेकिन जब गर्म किया जाता है, तो ये लचीले हो जाते हैं जब तक कि द्रव न हों। इसलिये ये अतिशीत द्रव कहलाते हैं।

**उदा.3** जीनॉन फलक केन्द्र घनीय जालक में क्रिस्टलीकृत होता है तथा एकक कोष्ठिका के किनारे की लम्बाई 620 PM है, तो जीनॉन परमाणु की त्रिज्या है-

- (A) 219.20 PM (B) 438.5 PM  
(C) 265.5 PM (D) 536.94 PM

**हल. (A)** fcc जालक के लिए

जहाँ  $a = 620$  PM

$$r = \frac{1}{2\sqrt{2}} \times a$$

हल करने पर  $r = 219.20$  PM.

**उदा.4** घन के किनारे (edge) की लम्बाई 400 PM है। इसका काय विकर्ण (body diagonal) होगा-

- (A) 500 PM (B) 693 PM  
(C) 600 PM (D) 566 PM

**हल. (B)** चूंकि काय केन्द्र घन में, काय विकर्ण (body diagonal)

$$\begin{aligned} &= \sqrt{3} a \\ &= \sqrt{3} \times 400 \text{ PM} \\ &= 692.82 \text{ PM or say } 693 \text{ PM} \end{aligned}$$

**उदा.5** किसी ठोस का सरलतम सूत्र क्या है जिसकी घनीय एकक कोष्ठिका में परमाणु A प्रत्येक कोने पर, परमाणु B फलक केन्द्र पर तथा परमाणु C काय केन्द्र पर हो -

- (A)  $AB_2C$  (B)  $A_2BC$   
(C)  $AB_3C$  (D)  $ABC_3$

**हल. (C)** घन के कोने पर स्थित 8 परमाणु एकक कोशिकाओं द्वारा सहभाजित होता है। जैसा कि किसी घन में 8 कोने होते हैं। प्रति एकक कोशिका होने के परमाणु (A) की संख्या

$$= 8 \times \frac{1}{8} = 1.$$

किसी घन में फलक-केन्द्रित परमाणु दो एकक कोशिकाओं द्वारा सहभाजित रहता है। जैसा कि घन में 6 फलक होते हैं, प्रति एकक कोष्ठिका फलक केन्द्रित परमाणु (B) की

$$\text{संख्या} = 6 \times \frac{1}{2} = 3.$$

घन के काय में स्थित परमाणु अन्य कोष्ठिकाओं द्वारा सहभाजित नहीं होता।

∴ प्रति एकक कोष्ठिका काय केन्द्र पर परमाणुओं (C) की संख्या = 1.

अतः ठोस का सूत्र  $AB_3C$  है।

**उदा.6** गोल्ड तथा कॉपर की मिश्रधातु यौगिक घन जालक में क्रिस्टलीकृत होता है जिसमें गोल्ड परमाणु घन के कोनों पर ग्रहण करता है तथा कॉपर घन फलक के प्रत्येक केन्द्र को ग्रहण करता है इस यौगिक का सूत्र है -

- (A) AuCu (B)  $AuCu_2$   
(C)  $AuCu_3$  (D) कोई नहीं

**हल. (C)** यौगिक की एकक कोष्ठिका में प्रत्येक कोने के परमाणु

(Au) का  $\frac{1}{8}$  तथा प्रत्येक केन्द्रित परमाणु (Cu) का  $\frac{1}{2}$  भाग होता है।

इस प्रकार, प्रति एकक कोष्ठिका Au परमाणुओं की संख्या  $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$  तथा

प्रति एकक कोष्ठिका Cu परमाणुओं की संख्या  $= 6 \times \frac{1}{2} = 3$ . यौगिक का सूत्र  $AuCu_3$  है।

**उदा.7** सत्य कथनों को चुनिए-

(a) चतुष्फलकीय छिद्र द्वारा ग्रहण किये धनायन की C.N. 4 है

(b) अष्टफलकीय छिद्र द्वारा ग्रहण किये धनायन की C.N. 6 है

(c) शॉटकी दोष में, जालक का धनत्व घटता है।

- (A) a, b (B) b, c  
(C) a, b, c (D) a, c

**हल. (C)** चूंकि चतुष्फलकीय छिद्र 4 निकटतम पड़ोसियों द्वारा घिरा रहा है। इसलिए चतुष्फलकीय छिद्र द्वारा ग्रहण किये धनायन की उपसहसंयोजी संख्या 4 है। चूंकि अष्टफलकीय छिद्र 6 निकटतम पड़ोसियों द्वारा घिरा रहता है। इसलिए अष्टफलकीय छिद्र द्वारा ग्रहण किये धनायन की

उपसहसंयोजिता संख्या (C.N.) 6 है। शॉटकी दोष में ऋणायन तथा धनायन का युग्म जालक छोड़ता है इसलिए जालक का घनत्व घटता है।

**उदा.8** लीथियम बोरोहाइड्राइड ( $\text{LiBH}_4$ ), एक विषमलम्बास (orthorhombic) तन्त्र में प्रति एकक कोष्ठिका 4 अणुओं सहित क्रिस्टलीकृत होता है। एकक कोष्ठिका विमाएँ हैं :  $a = 6.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.43 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.17 \text{ \AA}$ . यदि  $\text{LiBH}_4$  का मोलर द्रव्यमान  $21.76 \text{ ग्राम मोल}^{-1}$  है, तो क्रिस्टल का घनत्व है-

- (A)  $.668 \text{ g cm}^{-3}$  (B)  $.585 \text{ g cm}^{-3}$   
(C)  $1.23 \text{ g cm}^{-3}$  (D) इनमें से कोई नहीं

**हल. (A)** हम जानते हैं कि -

$$\rho = \frac{ZM}{NV} \text{ जहाँ } V = a \times b \times c$$

$$= \frac{4 \times (21.76 \text{ gmol}^{-1})}{(6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (6.81 \times 4.43 \times 7.17 \times 10^{-24} \text{ cm}^3)}$$

$$= 0.668 \text{ g cm}^{-3}$$

**उदा.9** परमाणु भार के  $10^8$  एवं घनत्व  $10.5 \text{ g/cm}^3$  वाले धात्विक परमाणु ईकाई कोष्ठिका के घन के किनारे की लम्बाई 409 PM है। क्रिस्टलीय जालक की संरचना होगी-

- (A) fcc (B) bcc  
(C) hcp (D) कोई नहीं

**हल. (A)**  $\rho = \frac{Z \times M}{N \times a^3}$

यहाँ,  $M = 108$ ,  $N_A = 6.023 \times 10^{23}$

यह मान समीकरण में रखने एवं इसे हल करने पर हम पाते हैं कि-

$$a = 409 \text{ PM} = 4.09 \times 10^{-8} \text{ cm}, \rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$$

$n = 4 =$  प्रति ईकाई कोष्ठिका में परमाणुओं की संख्या  
अतः क्रिस्टल जालक की संरचना fcc है।

**उदा.10** निम्न प्रकार की रिक्तियों (voids) में कौनसी सबसे बड़ी रिक्ति है-

- (A) त्रिकोणिय तन्त्र (B) चतुष्कोणिय तन्त्र  
(C) एकनताक्ष तन्त्र (D) अष्टफलकीय तन्त्र

**हल. (D)** बन्द सकुलित संरचना में गोलों के मध्य रिक्त स्थान को रिक्ति (void) कहते हैं। रिक्तियाँ दो प्रकार की होती हैं चतुष्फलकीय रिक्तियाँ तथा अष्टफलकीय रिक्तियाँ चतुष्फलकीय रिक्तियाँ तथा अष्टफलकीय रिक्तियाँ की त्रिज्याएँ क्रमशः  $r_{\text{void}} = 0.225 \times r_{\text{sphere}}$  तथा  $r_{\text{void}} = 0.411 \times r_{\text{sphere}}$  हैं। इस प्रकार अष्टफलकीय रिक्ति, चतुष्फलकीय रिक्ति की अपेक्षा बड़ी होती है।

**उदा.11** बन्द सकुलन निम्न प्रकार के क्रिस्टल में अधिकतम होता है-

- (A) सरल घन (B) bcc  
(C) fcc (D) कोई नहीं

**हल. (C)** सरल घनीय bcc, तथा fcc के लिए क्रिस्टल में बन्द सकुलन क्रमशः 0.52, 0.68 तथा 0.74 है। जैसा कि fcc में बन्द सकुलन अधिकतम है।

**उदा.12** ब्रेग की समीकरण है-

- (A)  $n\lambda = 2\theta \sin \theta$  (B)  $n\lambda = 2d \sin \theta$   
(C)  $2n\lambda = d \sin \theta$  (D)  $\lambda = (2d/n) \sin \theta$

**हल. (B)** ब्रेग की समीकरण  $n\lambda = 2d \sin \theta$  है।

**उदा.13** कॉपर धातु की एकक कोष्ठिका लम्बाई 0.361 nm युक्त फलक केन्द्रित घनीय संरचना है, कॉपर आयन की स्पष्ट त्रिज्या है-

- (A) 0.128 (B) 1.42  
(C) 3.22 (D) 4.22

**हल. (A)** फलक केन्द्रित घन के लिए, हम जानते हैं,

$$\text{त्रिज्या} = \frac{\sqrt{2} a}{4} = \frac{\sqrt{2} \times 0.361}{4} \text{ nm} = 0.128.$$

**उदा.14** घनीय एकक कोष्ठिका की रेंक 4 है। कोष्ठिका का प्रकार है-

- (A) काय केन्द्रित (B) फलक केन्द्रित  
(C) आदिका (D) कोई नहीं

**हल. (B)** sc, fcc तथा bcc एकक कोष्ठिकाओं में उपस्थित परमाणुओं की संख्या क्रमशः 1, 4, 2 है।

**उदा.15** कमरे के ताप पर, सोडियम  $a = 4.24 \text{ \AA}$  सहित काय केन्द्रित घनीय कोशिका में क्रिस्टलीकृत होता है सोडियम का सैद्धांतिक घनत्व है --(सोडियम का परमाण्विक द्रव्यमान =  $23.0 \text{ g mol}^{-1}$ )

- (A)  $2.05 \text{ g cm}^{-3}$  (B)  $3.45 \text{ g cm}^{-3}$   
(C)  $1.00 \text{ g cm}^{-3}$  (D)  $3.55 \text{ g cm}^{-3}$

**हल. (C)** bcc एकक कोष्ठिका के लिए z का मान 2 है।

$$\text{आयतन } V = (4.24 \text{ \AA})^3$$

$$\therefore \rho = \frac{ZM}{NV}$$

$$= \frac{2 \times 23}{(6.023 \times 10^{23}) \times (4.24 \times 10^{-8})^3}$$

$$= 1.00 \text{ g / cm}^3$$