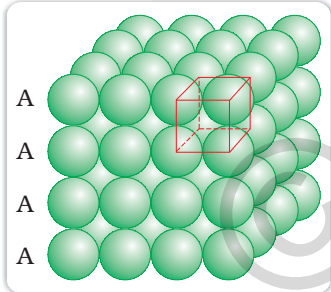


की व्यवस्था को 'A' प्रकार कहा जाए तो द्वितीय पंक्ति जो कि भिन्न है, उसे 'B' प्रकार कहा जा सकता है। जब तृतीय पंक्ति को द्वितीय के निकट सांतरित रूप से रखा जाता है तो उसके गोले प्रथम तल के गोलों से संरेखित होते हैं। अतः यह तल भी 'A' प्रकार का है। इसी प्रकार से रखे गए चौथी पंक्ति के गोले द्वितीय पंक्ति ('B' प्रकार) से संरेखित होते हैं। अतः यह व्यवस्था ABAB प्रकार की है। इस व्यवस्था में मुक्त स्थान कम होता है और इसमें संकुलन, वर्ग निविड संकुलन से अधिक दक्ष है। प्रत्येक गोला छः निकटवर्ती गोलों के संपर्क में रहता है और द्विविमीय उपसहसंयोजन संख्या छः है। इन छः गोलों के केंद्र सम-षट्कोण के कोनों पर हैं (चित्र 1.14 ख)। इस प्रकार इस संकुलन को **द्विविम षट्कोणीय निविड संकुलन** कहा जाता है। चित्र 1.14 (ख) में यह देखा जा सकता है कि इस तल में कुछ रिक्तियाँ (रिक्त स्थान) हैं। यह त्रिकोणीय आकृति की हैं। त्रिकोणीय रिक्तियाँ दो प्रकार की हैं। एक पंक्ति में त्रिकोण का शीर्ष ऊर्ध्वमुखी और अगली पंक्ति में अधोमुखी है।

(ग) त्रिविम में निविड संकुलन

सभी वास्तविक संरचनाएं त्रिविम संरचनाएं होती हैं। यह द्विविमीय परतों को एक-दूसरे के ऊपर रखने से प्राप्त की जा सकती हैं। पिछले खंड में हमने द्विविम में निविड संकुलन की विवेचना की जो कि दो प्रकार की हो सकती है; वर्ग निविड संकुलित और षट्कोणीय निविड संकुलित। आइए, हम देखते हैं कि इनसे कितने प्रकार के त्रिविमीय निविड संकुलन प्राप्त किए जा सकते हैं।

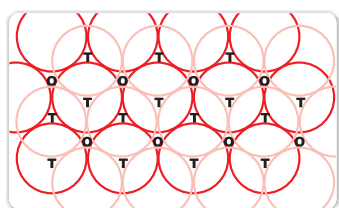
(i) **द्विविम वर्ग निविड संकुलित परतों से त्रिविम निविड संकुलन** – जब द्वितीय वर्ग निविड संकुलित परत को प्रथम के ऊपर रखा जाता है तब हम उसी नियम का अनुपालन करते हैं जिसका पालन हमने एक पंक्ति को दूसरी के निकट रखने में किया था। द्वितीय परत को प्रथम परत के ऊपर इस प्रकार रखा जाता है कि ऊपरी परत के गोले प्रथम परत के गोलों के ठीक ऊपर रहें। इस व्यवस्था में दोनों परतों के गोले पूर्णतया क्षैतिज तथा साथ ही ऊर्ध्वाधर रूप से सीध में होते हैं जैसा चित्र 1.15 में दिखाया गया है। इसी प्रकार से हम और परतों को एक-दूसरे के ऊपर रख सकते हैं। यदि प्रथम परत के गोलों की व्यवस्था को 'A' प्रकार कहा जाए तो सभी परतों में समान व्यवस्था होती है। इस प्रकार इस जालक में AAA प्रकार का पैटर्न है। इस प्रकार जनित होने वाला जालक सामान्य घनीय जालक और उसकी एकक कोष्ठिका आद्य-घनीय एकक कोष्ठिका है (चित्र 1.9)।



चित्र 1.15 – AAA... व्यवस्था से बनने वाला सरल घनीय जालक

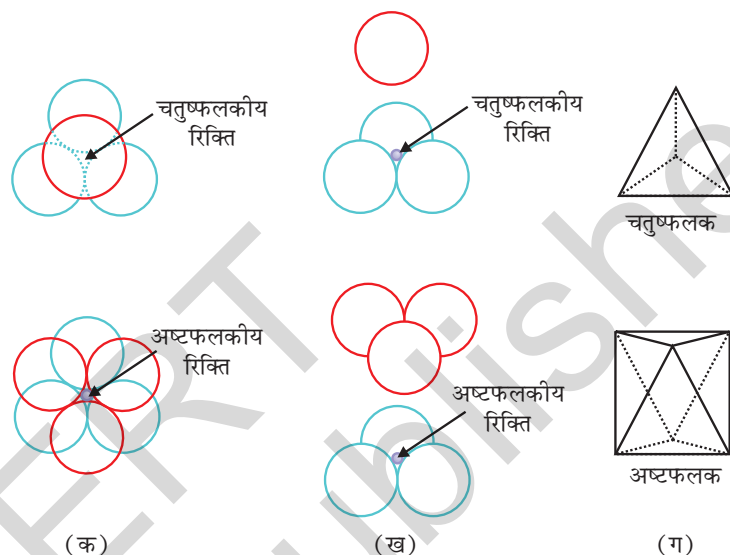
(ii) **द्विविम-षट्कोणीय निविड संकुलित परतों से त्रिविम निविड संकुलन** – इसमें परतों को एक-दूसरे पर रखकर त्रिविमीय निविड संकुलित संरचना निम्न प्रकार से जनित की जा सकती है।

(क) द्वितीय परत को प्रथम के ऊपर रखना – आइए, हम एक द्विविम-षट्कोणीय निविड संकुलित परत 'A' लेते हैं और एक वैसी ही परत उसके ऊपर इस प्रकार रखते हैं कि द्वितीय परत के गोले प्रथम परत के अवनमनों में आ जाते हैं। चूँकि दो परतों के गोले भिन्न प्रकार से संरेखित हैं, अतः द्वितीय परत को हम B परत कहते हैं। यह चित्र 1.16 में देखा जा सकता है कि प्रथम परत की सभी त्रिकोणीय रिक्तियाँ द्वितीय परत के गोलों से आवृत नहीं हैं। इससे अलग-अलग व्यवस्थाओं की उत्पत्ति होती है। जब भी द्वितीय परत का एक गोला प्रथम परत



चित्र 1.16— निविड संकुलित गोलों की दो परतों का एक स्तंभ और उनमें जनित होने वाली रिक्तियाँ।
T = चतुष्फलकीय रिक्ति
O = अष्टफलकीय रिक्ति

चित्र 1.17— चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय रिक्तियाँ
(क) ऊपरी दृश्य
(ख) खंडित पार्श्व दृश्य
(ग) रिक्ति का ज्यामितीय आकार



अन्य स्थानों पर, द्वितीय परत की त्रिकोणीय रिक्तियाँ, प्रथम परत की त्रिकोणीय रिक्तियों के ऊपर हैं और इनकी त्रिकोणीय आकृतियाँ अतिव्यापित नहीं होतीं। उनमें से एक में त्रिकोण का शीर्ष ऊर्ध्वमुखी और दूसरे में अधोमुखी होता है। इन रिक्तियों को चित्र 1.16 में 'O' से अंकित किया गया है। ऐसी रिक्तियाँ छः गोलों से घिरी होती हैं और इन्हें **अष्टफलकीय रिक्तियाँ** कहा जाता है। ऐसी एक रिक्ति को अलग से चित्र 1.17 में दिखाया गया है। इन दोनों प्रकार की रिक्तियों की संख्या निविड संकुलित गोलों की संख्या पर निर्भर करती है।

माना कि निविड संकुलित गोलों की संख्या N है, तब –

जनित अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या = N

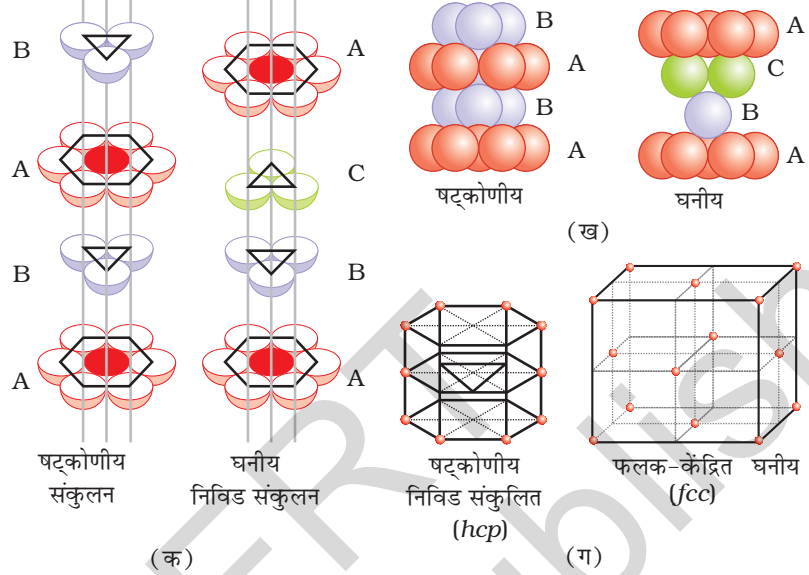
जनित चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या = 2N

(ख) तृतीय परत को द्वितीय परत पर रखना – जब तृतीय परत को द्वितीय परत पर रखा जाता है, तब दो संभावनाएं होती हैं।

(i) चतुष्फलकीय रिक्तियों का आच्छादन – द्वितीय परत की चतुष्फलकीय रिक्तियों को तृतीय परत के गोलों द्वारा आच्छादित किया जा सकता है। इस स्थिति में तृतीय परत के गोले प्रथम परत के गोलों के साथ पूर्णतः संरेखित होते हैं। इस प्रकार गोलों का पैटर्न एकांतर परतों में पुनरावृत्त होता है। इस पैटर्न को प्रायः ABAB... पैटर्न लिखा जाता है। इस संरचना

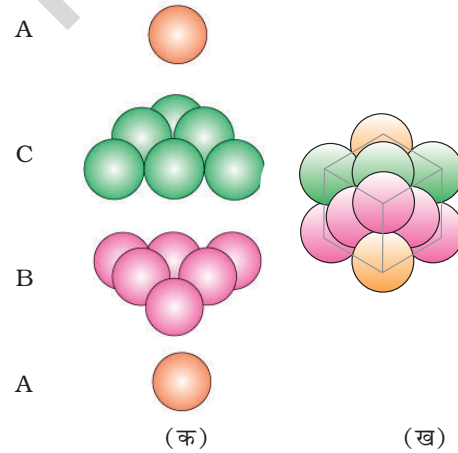
को षट्कोणीय निविड संकुलित (*hcp*) संरचना कहते हैं (चित्र 1.18)। इस प्रकार की परमाणुओं की व्यवस्था कई धातुओं जैसे मैग्नीशियम और ज़िंक में पाई जाती है।

चित्र 1.18—(क) षट्कोणीय घनीय निविड संकुलन का खंडित दृश्य गोलों की परतों का संकुलन दर्शाते हुए।
(ख) प्रत्येक स्थिति में चार परतें स्तंभ के रूप में
(ग) संकुलन की ज्यामिति



(ii) अष्टफलकीय रिक्तियों का आच्छादन – तीसरी परत दूसरी परत के ऊपर इस प्रकार रख सकते हैं कि उसके गोले अष्टफलकीय रिक्तियों को आच्छादित करते हों। इस प्रकार से रखने पर तीसरी परत के गोले प्रथम अथवा द्वितीय किसी भी परत के साथ संरेखित नहीं होते। इस व्यवस्था को 'C' प्रकार कहा जाता है। केवल चौथी परत रखने पर, उसके गोले प्रथम परत के गोलों के साथ संरेखित होते हैं जैसा चित्र 1.18 और 1.19 में दिखाया गया है।

चित्र 1.19—(क) परतों की ABCABC... व्यवस्था जब अष्टफलकीय रिक्तियाँ आच्छादित होती हैं।
(ख) इस व्यवस्था द्वारा निर्मित होने वाली संरचना का अंश जिसके परिणामस्वरूप घनीय निविड संकुलित (ccp) अथवा फलक-केंद्रित घनीय (fcc) संरचना बनती है।



इस प्रकार के पैटर्न को प्रायः ABCABC... लिखा जाता है। इस संरचना को घनीय निविड संकुलित संरचना (ccp) अथवा फलक केंद्रित घनीय (fcc) संरचना कहा जाता है। धातु, जैसे – ताँबा तथा चाँदी इस संरचना में क्रिस्टलित होते हैं।

ये दोनों प्रकार के निविड संकुलन अति उच्च क्षमता वाले होते हैं और क्रिस्टल का 74% स्थान संपूरित रहता है। इन दोनों में, प्रत्येक गोला बारह गोलों के संपर्क में रहता है। इस प्रकार इन दोनों संरचनाओं में उपसहसंयोजन संख्या 12 है।

1.6.1 यौगिक का सूत्र और संपूरित रिक्तियों की संख्या

हमने इससे पहले के खंड में सीखा कि जब कणों के निविड संकुलन से *ccp* अथवा *hcp* संरचना बनती है तो दो प्रकार की रिक्तियाँ जनित होती हैं तथा जालक में उपस्थित अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या निविड संकुलित कणों की संख्या के बराबर होती है, जबकि जनित चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या इस संख्या की द्विगुनी होती है। आयनी ठोसों में बृहत आयन (साधारणतः ऋणायन) निविड संकुलित संरचना बनाते हैं और लघुतर आयन (साधारणतः धनायन) रिक्तियों में भरते हैं। यदि धनायन पर्याप्त लघु हों तब चतुष्फलकीय रिक्तियाँ और यदि बृहत हों तो अष्टफलकीय रिक्तियाँ अध्यासित होती हैं। सभी चतुष्फलकीय अथवा अष्टफलकीय रिक्तियाँ अध्यासित नहीं होती। किसी दिए गए यौगिक में अष्टफलकीय अथवा चतुष्फलकीय रिक्तियों का अध्यासित होने वाला अंश यौगिक के रासायनिक सूत्र पर निर्भर करता है, जिसे निम्नलिखित उदाहरणों में देखा जा सकता है।

उदाहरण 1.1

एक यौगिक दो तत्वों X और Y से निर्मित है। Y तत्व के परमाणुओं (ऋणायन) से *ccp* बनता है और X तत्व के परमाणु (धनायन) सभी अष्टफलकीय रिक्तियों में भरे होते हैं। यौगिक का सूत्र क्या है?

हल

ccp जालक, तत्व Y से बनता है, जनित अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या उसमें उपस्थित Y परमाणुओं की संख्या के बराबर होगी। चूँकि सभी अष्टफलकीय रिक्तियाँ तत्व X के परमाणुओं से अध्यासित हैं, उनकी संख्या भी तत्व Y के परमाणुओं की संख्या के बराबर होगी। इस प्रकार तत्व X और Y के परमाणु बराबर संख्या अथवा 1:1 अनुपात में उपस्थित हैं। अतः यौगिक का सूत्र XY है।

उदाहरण 1.2

तत्व B के परमाणुओं से *hcp* जालक बनता है और तत्व A के परमाणु 2/3 चतुष्फलकीय रिक्तियों को भरते हैं। A और B तत्वों द्वारा बनने वाले यौगिक का सूत्र क्या है?

हल

जालक में बनने वाली चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या तत्व B के परमाणुओं की संख्या के दोगुने के बराबर होगी। केवल 2/3 रिक्तियाँ ही तत्व A के परमाणुओं से अध्यासित हैं। अतः A और B परमाणुओं की संख्या का अनुपात $2 \times (2/3):1$ अथवा 4:3 है इसलिए यौगिक का सूत्र A_4B_3 है।

1.7 संकुलन क्षमता

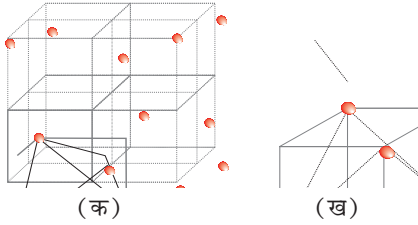
अवयवी कणों (परमाणुओं, अणुओं अथवा आयनों) के किसी भी प्रकार से संकुलित होने पर, रिक्तियों के रूप में कुछ मुक्त स्थान सर्वदा रहता है। **संकुलन क्षमता** कुल उपलब्ध स्थान का वह प्रतिशत है जो कणों द्वारा संपूरित होता है। आइए, हम विभिन्न प्रकार की संरचनाओं में संकुलन क्षमता का परिकलन करें।

1.7.1 *hcp* और *ccp* संरचनाओं में संकुलन क्षमता

दोनों प्रकार के निविड संकुलन (*hcp* और *ccp*) समान क्षमता वाले हैं। आइए, *ccp* संरचना में संकुलन क्षमता का परिकलन करें। चित्र 1.20 में, यदि एकक कोष्ठिका के कोर (Edge या किनारा) की लंबाई 'a' हो तथा फलक विकर्ण $AC = b$ हो, तो

चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय रिक्तियों का स्थान निर्धारित करना

हम जानते हैं कि निविड संकुलित संरचनाओं में चतुष्फलकीय और अष्टफलकीय, दोनों प्रकार की रिक्तियाँ होती हैं। आइए, हम *ccp* (अथवा *fcc*) संरचना लेकर उसमें इन रिक्तियों का स्थान निर्धारित करते हैं।



चित्र 1- (क) *ccp* संरचना के प्रति एकक कोष्ठिका में 8 चतुष्फलकीय रिक्तियाँ (ख) एक चतुष्फलकीय रिक्ति ज्यामिती प्रदर्शित करते हुए।

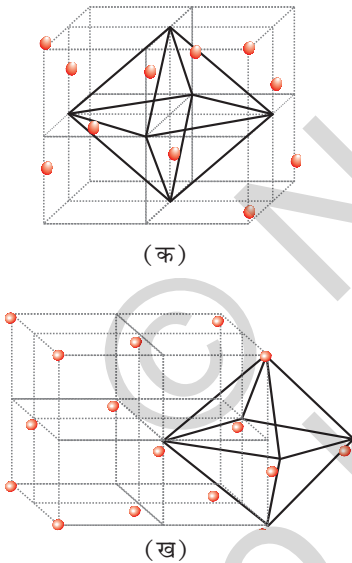
(क) चतुष्फलकीय रिक्तियों का स्थान निर्धारित करना

आइए, हम *ccp* अथवा *fcc* जालक की एकक कोष्ठिका पर विचार करते हैं (चित्र 1 क)। एकक कोष्ठिका को आठ लघु घनों में विभाजित करते हैं।

प्रत्येक लघु घन में परमाणु एकांतर कोनों पर हैं (चित्र 1 क)। कुल मिलाकर, प्रत्येक लघु घन में 4 परमाणु हैं। एक-दूसरे से जोड़ने पर यह एक समचतुष्फलक बनाते हैं। इस प्रकार प्रत्येक लघु घन में एक चतुष्फलकीय रिक्ति है और कुल आठ चतुष्फलकीय रिक्तियाँ हैं। *ccp* संरचना के एक एकक कोष्ठिका के आठों लघु घनों में से प्रत्येक में एक रिक्ति है। हम जानते हैं कि *ccp* संरचना में प्रति एकक कोष्ठिका में 4 परमाणु होते हैं। इस प्रकार चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या परमाणुओं की संख्या से दोगुनी होती है।

(ख) अष्टफलकीय रिक्तियों का स्थान निर्धारित करना

अब हम पुनः *ccp* अथवा *fcc* जालक की एकक कोष्ठिका पर विचार करते हैं (चित्र 2 क)। घन का अंतःकेंद्र अध्यासित नहीं है लेकिन यह फलक केंद्रों पर स्थित छः परमाणुओं से घिरा है। यदि इन फलक केंद्रों को जोड़ा जाए तो एक अष्टफलक जनित होता है। अतः इस एकक कोष्ठिका में एक अष्टफलकीय रिक्ति घन के अंतः केंद्र पर है।



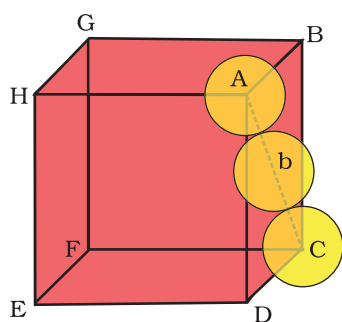
चित्र 2- *ccp* अथवा *fcc* जालक में प्रति एकक कोष्ठिका में अष्टफलकीय रिक्तियों की स्थिति का निर्धारण (क) घन के अंतःकेंद्र पर (ख) प्रत्येक कोर (edge) के केंद्र पर (केवल एक ऐसी रिक्ति को प्रदर्शित किया गया है)

अंतः केंद्र के अतिरिक्त, 12 किनारों में से प्रत्येक के केंद्र में एक अष्टफलकीय रिक्ति है (चित्र 2 ख)। यह छः परमाणुओं से घिरा रहता है, जिनमें चार उसी एकक कोष्ठिका से (2 कोनों पर और 2 फलक केंद्र पर) और दो निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं से संबंधित होते हैं। चूँकि घन का प्रत्येक किनारा चार निकटवर्ती एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित होता है, इसी प्रकार उस पर स्थित अष्टफलकीय रिक्ति भी सहभाजित होती है। प्रत्येक रिक्ति का केवल $1/4$ भाग ही एक विशिष्ट एकक कोष्ठिका से संबंधित होता है। इस प्रकार घनीय सुसंकुलित संरचना में घन के अंतः केंद्र पर अष्टफलकीय रिक्ति = 1

12 अष्टफलकीय रिक्तियाँ प्रत्येक किनारे पर स्थित हैं और चार एकक कोष्ठिकाओं के मध्य सहभाजित हैं $= 12 \times \frac{1}{4} = 3$

कुल अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या = 4

हम जानते हैं कि *ccp* संरचना में प्रत्येक एकक कोष्ठिका में 4 परमाणु होते हैं। इस प्रकार अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या इस संख्या के बराबर है।



चित्र 1.20—घनीय निविड संकुलित संरचना स्पष्ट करने हेतु दूसरे कोनों में गोलकों को नहीं रखा गया है।

ΔABC में,

$$AC^2 = b^2 = BC^2 + AB^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

या $b =$

यदि गोले का अर्धव्यास r हो, तो

$$b = 4r = \sqrt{2}a$$

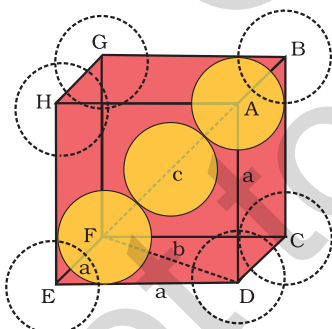
$$\text{या } a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r$$

(हम ऐसे भी लिख सकते हैं, $r = \frac{a}{2\sqrt{2}}$)

हम जानते हैं कि *ccp* संरचना में प्रभावी रूप से, प्रति एकक कोष्ठिका 4 गोले होते हैं। चार गोलों का कुल आयतन $4 \times (4/3)\pi r^3$ के बराबर होता है और घन का आयतन a^3 या $(2\sqrt{2}r)^3$ होता है। अतः

$$\begin{aligned} \text{संकुलन क्षमता} &= \frac{\text{एकक कोष्ठिका में चारों गोलों द्वारा अध्यासित आयतन} \times 100}{\text{एकक कोष्ठिका का कुल आयतन}} \% \\ &= \frac{4 \times (4/3)\pi r^3 \times 100}{(2\sqrt{2}r)^3} \% \\ &= \frac{(16/3)\pi r^3 \times 100}{16\sqrt{2}r^3} \% = 74\% \end{aligned}$$

1.7.2 अंतःकेंद्रित घनीय संरचनाओं में संकुलन क्षमता



चित्र 1.21—अंत्य-केंद्रित घनीय एकक कोष्ठिका (काय विकर्ण पर उपस्थित गोलों को ठोस परिसीमा द्वारा दर्शाया गया है)।

चित्र 1.21 से यह स्पष्ट है कि केंद्र पर स्थित परमाणु विकर्ण पर व्यवस्थित अन्य दो परमाणुओं के संपर्क में हैं।

ΔEFD में,

$$b^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$b = \sqrt{2}a$$

अब ΔAFD में,

$$c^2 = a^2 + b^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$

$$c = \sqrt{3}a$$

काय विकर्ण 'c' की लंबाई $4r$ के बराबर है, जहाँ r गोले (परमाणु) का अर्धव्यास है, क्योंकि विकर्ण पर उपस्थित तीनों गोले एक-दूसरे के संपर्क में हैं। अतः

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

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

अतः यह भी लिख सकते हैं कि, $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

इस प्रकार की संरचना में परमाणु की कुल संख्या 2 है तथा उनका आयतन $2 \times (4/3)\pi r^3$ है

घन का आयतन a^3 , $\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3$ के बराबर होगा अथवा $a^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3$ अतः

$$\text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका में दो गोलों द्वारा अध्यासित आयतन} \times 100}{\text{एकक कोष्ठिका का कुल आयतन}} \%$$

$$= \frac{2 \times (4/3)\pi r^3 \times 100}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3} \%$$

$$= \frac{(8/3)\pi r^3 \times 100}{64/(3\sqrt{3})r^3} \% = 68\%$$

1.7.3 सरल घनीय जालक में संकुलन क्षमता

एक सरल घनीय जालक में परमाणु केवल घन के कोनों पर उपस्थित होते हैं। घन के किनारों (कोरों) पर कण एक-दूसरे के सम्पर्क में होते हैं। (चित्र 1.22)।

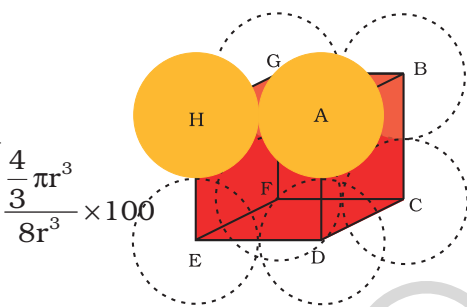
इसलिए घन के कोर अथवा भुजा की लंबाई 'a' और प्रत्येक कण का अर्धव्यास, r निम्न प्रकार से संबंधित है –

$$a = 2r$$

$$\text{घनीय एकक कोष्ठिका का आयतन} = a^3 = (2r)^3 = 8r^3$$

चूँकि सरल घनीय एकक कोष्ठिका में केवल 1 परमाणु होता है। अतः

$$\text{अध्यासित दिक्स्थान का आयतन} = \frac{4}{3}\pi r^3$$



चित्र 1.22 – सरल घनीय एकक कोष्ठिका। घन के कोर की दिशा में गोले एक-दूसरे के संपर्क में हैं।

$$\therefore \text{संकुलन क्षमता} = \frac{\text{एक परमाणु का आयतन}}{\text{घनीय एकक कोष्ठिका का आयतन}} \times 100 \%$$

$$=$$

$$= \frac{\pi}{6} \times 100$$

$$= 52.36\% = 52.4 \%$$

इस प्रकार हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि ccp और hcp संरचनाओं में अधिकतम संकुलन क्षमता है।

1.8 एकक कोष्ठिका विमा संबंधी गणनाएं

एकक कोष्ठिका विमाओं की सहायता से एकक कोष्ठिका के आयतन की गणना करना संभव है। धातु का घनत्व ज्ञात होने पर हम एकक कोष्ठिका के परमाणुओं के द्रव्यमान की गणना कर सकते हैं। एक परमाणु का द्रव्यमान ज्ञात होने पर आवोगाद्रो स्थिरांक का मान प्राप्त करने की परिशुद्ध विधि मिल जाती है। माना कि एक्स-किरण विवर्तन से ज्ञात घनीय क्रिस्टल की

एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई a , ठोस पदार्थ का घनत्व d तथा मोलर द्रव्यमान M है। तब घनीय क्रिस्टल में –

एकक कोष्ठिका का आयतन $= a^3$

एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान $= \frac{\text{एकक कोष्ठिका में एक परमाणु का द्रव्यमान}}{\text{परमाणु की संख्या}} = z \times m$

(यहाँ z एक एकक कोष्ठिका में उपस्थित परमाणुओं की संख्या है तथा m एक परमाणु का द्रव्यमान है।)

एकक कोष्ठिका में उपस्थित एक परमाणु का द्रव्यमान –

$$m = \frac{M}{N_A} \quad (M \text{ मोलर द्रव्यमान है})$$

$$\begin{aligned} \text{अतः एकक कोष्ठिका का घनत्व, } d &= \frac{\text{एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान}}{\text{एकक कोष्ठिका का आयतन}} \\ &= \frac{z \cdot m}{a^3} \\ &= \frac{z \cdot M}{a^3 \cdot N_A} \\ \text{या } d &= \frac{zM}{a^3 N_A} \end{aligned}$$

याद रहे कि एकक कोष्ठिका एवं पदार्थ का घनत्व बराबर होता है। ठोस पदार्थ का घनत्व अन्य विधियों से भी निकाला जा सकता है। पाँच पैरामीटरों (d, z, M, a , तथा N_A) में से यदि कोई भी चार ज्ञात हों, तो पाँचवें को ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 1.3

एक तत्व की कोष्ठिका की संरचना अंतःकेंद्रित घन (bcc) है कोष्ठिका के कोर की लंबाई 288 pm है तथा तत्व का घनत्व 7.2 g/cm^3 है। ज्ञात कीजिए कि 208 ग्राम तत्व में कितने परमाणु हैं?

हल

$$\begin{aligned} \text{एकक कोष्ठिका का आयतन} &= (288 \text{ pm})^3 = (288 \times 10^{-12} \text{ m})^3 \\ &= (288 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \\ &= 2.39 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$208 \text{ g तत्व का आयतन} = \frac{\text{द्रव्यमान}}{\text{घनत्व}} = \frac{208 \text{ g}}{7.2 \text{ g cm}^{-3}} = 28.88 \text{ cm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{इस आयतन में एकक कोष्ठिकाओं की संख्या} &= \frac{28.88 \text{ cm}^3}{2.39 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 / \text{एकक कोष्ठिका}} \\ &= 12.08 \times 10^{23} \text{ एकक कोष्ठिकाएं} \end{aligned}$$

चूँकि प्रत्येक bcc एकक कोष्ठिका में 2 परमाणु होते हैं अतः $208 \text{ ग्राम तत्व में परमाणुओं की संख्या} = 2 (\text{परमाणु/एकक कोष्ठिका}) \times 12.08 \times 10^{23} \text{ एकक कोष्ठिका}$
 $= 24.16 \times 10^{23} \text{ परमाणु}$

उदाहरण 1.4

एक्स-किरण विवर्तन अध्ययन द्वारा पता चला कि ताँबा 3.608×10^{-8} कोष्ठिका कोर के साथ fcc एकक कोष्ठिका के रूप में क्रिस्टलीकृत होता है। एक दूसरे प्रयोग में ताँबे का घनत्व 8.92 g/cm^3 ज्ञात किया गया। ताँबे के परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।

हल fcc जालक में प्रति एकक कोष्ठिका परमाणुओं की संख्या, $z = 4$

$$\begin{aligned}\text{अतः } M &= \frac{d N_A a^3}{z} \\ &= \frac{8.92 \text{ g cm}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ atoms mol}^{-1} \times (3.608 \times 10^{-8} \text{ cm})^3}{4 \text{ atoms}} \\ &= 63.1 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

ताँबे का परमाण्विक द्रव्यमान = 63.1 u

उदाहरण 1.5

सिल्वर ccp जालक बनाता है। एक्स-किरण विवर्तन अध्ययन द्वारा पता चला कि इसकी एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई 408.6 pm है। सिल्वर के घनत्व की गणना कीजिए। (परमाण्विक द्रव्यमान = 107.9 u)

हल चूँकि ccp जालक में प्रति एकक कोष्ठिका में सिल्वर परमाणुओं की संख्या, $z = 4$

सिल्वर का मोलर द्रव्यमान = $107.9 \text{ g mol}^{-1} = 107.9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$

एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई = $a = 408.6 \text{ pm} = 408.6 \times 10^{-12} \text{ m}$

$$\begin{aligned}\text{घनत्व, } d &= \frac{z \cdot M}{a^3 \cdot N_A} = \frac{4 \times (107.9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(408.6 \times 10^{-12} \text{ m})^3 (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \\ &= 10.5 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \\ &= 10.5 \text{ g cm}^{-3}\end{aligned}$$

पाठ्यनिहित प्रश्न

- 1.14 एक अणु की वर्ग निविड संकुलित परत में द्विविमीय उपसहसंयोजन संख्या क्या है?
- 1.15 एक यौगिक षट्कोणीय निविड संकुलित संरचना बनाता है। इसके 0.5 मोल में कुल रिक्तियों की संख्या कितनी है? उनमें से कितनी रिक्तियाँ चतुष्फलकीय हैं?
- 1.16 एक यौगिक, दो तत्वों M और N से बना है। तत्व N, ccp संरचना बनाता है और M के परमाणु चतुष्फलकीय रिक्तियों के $1/3$ भाग को अध्यासित करते हैं। यौगिक का सूत्र क्या है?
- 1.17 निम्नलिखित में से किस जालक में उच्चतम संकुलन क्षमता है?
(i) सरल घनीय, (ii) अंतः केंद्रित घन और (iii) षट्कोणीय निविड संकुलित जालक
- 1.18 एक तत्व का मोलर द्रव्यमान $2.7 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}$ है, यह 405 pm लंबाई की भुजा वाली घनीय एकक कोष्ठिका बनाता है। यदि उसका घनत्व $2.7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ है तो घनीय एकक कोष्ठिका की प्रकृति क्या है?

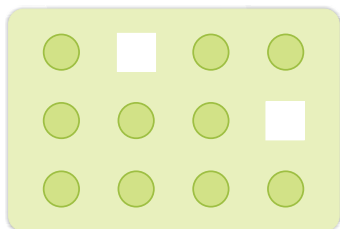
1.9 ठोसों में अपूर्णताएं

यद्यपि क्रिस्टलीय ठोसों के अवयवी कणों की व्यवस्था में लघु परास के साथ-साथ दीर्घ परास क्रम भी होता है, फिर भी क्रिस्टल परिपूर्ण नहीं होते। साधारणतः ठोस अत्यधिक संख्या में लघु क्रिस्टलों का पुंज होता है। इन लघु क्रिस्टलों में दोष होते हैं। यह तब होता है जब क्रिस्टलीकरण की प्रक्रिया तीव्र अथवा साधारण गति से होती है। जब क्रिस्टलीकरण की प्रक्रिया अत्यंत मंद गति से होती है तब एकल क्रिस्टल बनता है। ये क्रिस्टल भी दोषमुक्त नहीं होते। ये दोष मूलतः अवयवी कणों की व्यवस्था में अनियमितताएं हैं। व्यापक रूप से ये दोष दो प्रकार के होते हैं यानी **बिंदु दोष** और **रेखीय दोष**। एक क्रिस्टलीय पदार्थ में एक बिंदु अथवा एक परमाणु के चारों ओर की आदर्श व्यवस्था में अनियमितताएं अथवा विचलन, **बिंदु दोष** होते हैं, जबकि जालक बिंदुओं की पूर्ण पंक्तियों की आदर्श व्यवस्था में अनियमितताएं अथवा विचलन **रेखीय दोष** होते हैं। इन अनियमितताओं को **क्रिस्टल दोष** कहते हैं। हम अपना विवेचन केवल बिंदु दोष तक ही सीमित रखेंगे।

1.9.1 बिंदु दोषों के प्रकार

बिंदु दोषों को तीन प्रकारों में वर्गीकृत किया जा सकता है -

(क) स्टॉइकियोमीट्री दोष (ख) अशुद्धता दोष और (ग) नानस्टॉइकियोमीट्री दोष।

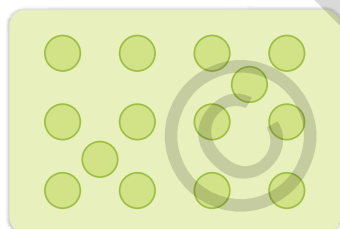


चित्र 1.23- रिक्तिका दोष

(क) स्टॉइकियोमीट्री दोष

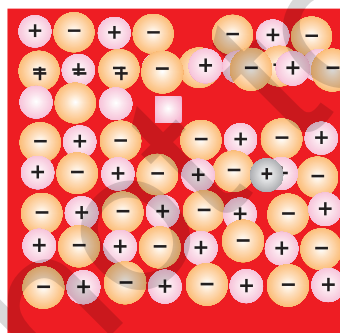
ये वे बिंदु दोष हैं जो ठोस की स्टॉइकियोमीट्री को विक्षुब्ध नहीं करते। इन्हें **आंतर** अथवा **ऊष्मागतिकी दोष** भी कहा जाता है। आधारभूत रूप से यह दो प्रकार के होते हैं। रिक्तिका दोष और अंतराकाशी दोष।

(i) **रिक्तिका दोष** - जब कुछ जालक स्थल रिक्त हों, तब कहा जाता है कि क्रिस्टल में रिक्तिका दोष है (चित्र 1.23)। यह पदार्थ के घनत्व को कम कर देता है। पदार्थ को गरम करने पर भी इस प्रकार का दोष उत्पन्न हो सकता है।



चित्र 1.24- अंतराकाशी दोष

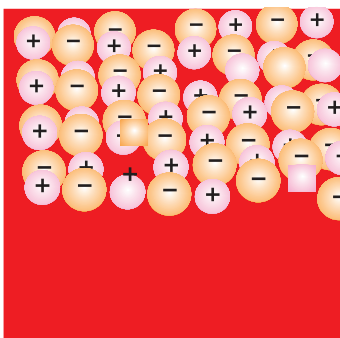
(ii) **अंतराकाशी दोष** - जब कुछ अवयवी कण (परमाणु अथवा अणु) अंतराकाशी स्थल पर पाए जाते हैं, तब कहा जाता है कि क्रिस्टल में **अंतराकाशी दोष** है (चित्र 1.24)। यह दोष पदार्थ के घनत्व को बढ़ाता है। ऊपर समझाए गए रिक्तिका और अंतराकाशी दोष अनआयनिक (non-ionic) ठोसों में दिखाई पड़ते हैं। आयनिक ठोसों में सदैव विद्युत उदासीनता बनी रहनी चाहिए। यह इन दोषों को सरल रिक्तिका अथवा अंतराकाशी दोषों की बजाय, फ्रेंकेल और शॉट्की दोषों की तरह दिखाते हैं।



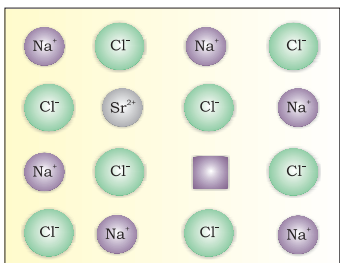
चित्र 1.25- फ्रेंकेल दोष

(iii) **फ्रेंकेल दोष** - यह दोष आयनिक ठोसों द्वारा दिखाया जाता है। लघुतर आयन (साधारणतः धनायन) अपने वास्तविक स्थान से विस्थापित होकर अंतराकाश स्थान में चला जाता है (चित्र 1.25)। यह वास्तविक स्थान पर रिक्तिका दोष और नए स्थान पर अंतराकाशी दोष उत्पन्न करता है। फ्रेंकेल दोष को **विस्थापन दोष** भी कहते हैं। यह ठोस के घनत्व को परिवर्तित नहीं करता। फ्रेंकेल दोष उन आयनिक पदार्थ द्वारा दिखाया जाता है जिनमें आयनों के आकार में अधिक अंतर होता है, उदाहरण के लिए ZnS , AgCl , AgBr और AgI में यह दोष Zn^{2+} और Ag^+ आयन के लघु आकार के कारण होता है।

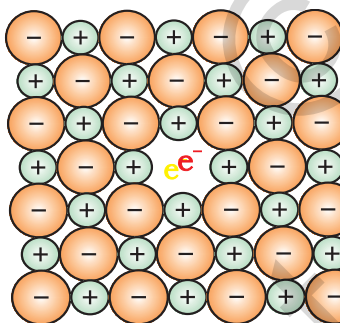
(iv) **शॉट्की दोष** - यह आधारभूत रूप से आयनिक ठोसों का रिक्तिका दोष है। विद्युत उदासीनता को बनाए रखने के लिए लुप्त होने वाले धनायनों और ऋणायनों की संख्या बराबर होती है (चित्र 1.26)।



चित्र 1.26— शॉट्की दोष



चित्र 1.27— NaCl में Na^+ के Sr^{2+} द्वारा प्रतिस्थापन से धनायन रिक्तिका उत्पन्न होना



चित्र 1.28— क्रिस्टल में एक F- केंद्र

सरल रिक्तिका दोष की भाँति, शॉट्की दोष भी पदार्थ के घनत्व को घटाता है। आयनिक ठोसों में ऐसे दोषों की संख्या निश्चित रूप से महत्वपूर्ण है। उदाहरण के लिए NaCl में कमरे के ताप पर लगभग 10^6 शॉट्की युगल प्रति cm^3 होते हैं। एक cm^3 में करीब 10^{22} आयन होते हैं। इस प्रकार प्रति 10^{16} आयनों में एक शॉट्की दोष होता है। शॉट्की दोष उन आयनिक पदार्थों द्वारा दिखाया जाता है जिनमें धनायन और ऋणायन लगभग समान आकार के होते हैं। उदाहरण के लिए NaCl, KCl, CsCl और AgBr. यह ध्यान देने योग्य है कि AgBr फ्रेंकेल तथा शॉट्की दोनों ही दोष दिखाता है।

(ख) अशुद्धता दोष

यदि अल्प मात्रा में SrCl_2 युक्त गलित NaCl को क्रिस्टलीकृत किया जाए, तो Na^+ के कुछ स्थान Sr^{2+} द्वारा घेर लिए जाते हैं (चित्र 1.27)। प्रत्येक Sr^{2+} दो Na^+ आयनों को प्रतिस्थापित करता है। यह एक आयन का स्थान ग्रहण करता है और दूसरा स्थान रिक्त रहता है। इस प्रकार उत्पन्न धनायन रिक्तिकाओं की संख्या Sr^{2+} आयनों की संख्या के बराबर होती है। दूसरा इसी प्रकार का उदाहरण CdCl_2 तथा AgCl का ठोस विलयन है।

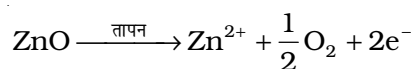
(ग) नानस्टॉइकियोमीट्री दोष

अब तक वर्णित दोष क्रिस्टलीय पदार्थ की स्टॉइकियोमीट्री को विक्षुब्ध नहीं करते फिर भी अत्यधिक संख्या में नानस्टॉइकियोमीट्री अकार्बनिक ठोस ज्ञात हैं, जिनमें क्रिस्टल संरचनाओं में दोष के कारण अवयवी तत्व नानस्टॉइकियोमीट्री अनुपात में पाए जाते हैं। ये दोष दो प्रकार के होते हैं— (i) धातु आधिक्य दोष एवं (ii) धातु न्यूनता दोष

(i) धातु आधिक्य दोष

- ऋणायनिक रिक्तिका के कारण धातु आधिक्य दोष – क्षारकीय हैलाइड, जैसे NaCl और KCl, इस प्रकार का दोष दर्शाते हैं। जब NaCl के क्रिस्टल को सोडियम वाष्प के वातावरण में गरम किया जाता है, तो सोडियम परमाणु क्रिस्टल की सतह पर जम जाते हैं। Cl^- आयन क्रिस्टल की सतह में विसरित हो जाते हैं और Na परमाणुओं के साथ जुड़कर NaCl देते हैं। ऐसा Na^+ आयन बनाने के लिए Na परमाणु से एक इलेक्ट्रॉन के निकल जाने से होता है। निर्मुक्त इलेक्ट्रॉन विसरित होकर क्रिस्टल के ऋणायनिक स्थान को अध्यासित करते हैं (चित्र 1.28)। परिणामस्वरूप अब क्रिस्टल में सोडियम का आधिक्य होता है। अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरी ऋणायनिक रिक्तिकाओं को F-केंद्र कहते हैं (रंग केंद्र के लिए जर्मन शब्द फारबेनजेनटर से)। ये NaCl के क्रिस्टलों को पीला रंग प्रदान करते हैं। यह रंग, इन इलेक्ट्रॉनों द्वारा क्रिस्टल पर पड़ने वाले प्रकाश से ऊर्जा अवशोषित करके उत्तेजित होने के परिणामस्वरूप दिखता है। इसी प्रकार लीथियम का आधिक्य LiCl क्रिस्टल को गुलाबी बनाता है और पोटैशियम का आधिक्य KCl क्रिस्टल को बैंगनी (अथवा लाइलैक) बनाता है।

- अतिरिक्त धनायनों की अंतराकाशी स्थलों पर उपस्थिति से धातु आधिक्य दोष – कमरे के ताप पर जिंक ऑक्साइड सफ़ेद रंग का होता है। गरम करने पर इसमें से ऑक्सीजन निकलती है तथा यह पीले रंग का हो जाता है।



अब क्रिस्टल में जिंक का आधिक्य होता है तथा इसका सूत्र $Zn_{1+x}O$ बन जाता है। आधिक्य में उपस्थित Zn^{2+} आयन अंतराकाशी स्थलों में, और इलेक्ट्रॉन निकटवर्ती अंतराकाशी स्थलों में चले जाते हैं।

(ii) धातु न्यूनता दोष – कई ऐसे भी ठोस हैं जिन्हें स्टॉइकियोमीट्री संघटन में बनाना कठिन होता है एवं इनमें स्टॉइकियोमीट्री अनुपात की तुलना में धातु की मात्रा कम होती है। इस प्रकार का एक विशिष्ट उदाहरण FeO है यह अधिकतर $Fe_{0.95}O$ संघटन में पाया जाता है। यह वास्तव में $Fe_{0.93}O$ से $Fe_{0.96}O$ की परास में हो सकता है। FeO के क्रिस्टल में से कुछ Fe^{2+} धनायन लुप्त हो जाते हैं और धनावेश की क्षतिपूर्ति Fe^{3+} आयनों की आवश्यक संख्या से हो जाती है।

1.10 विद्युतीय गुण

ठोस विद्युत चालकता में अद्भुत विविधता दर्शाते हैं जिनके परिमाणों का परास 10^{-20} से लेकर $10^7 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ तक लगभग 27 कोटियों में फैला होता है। चालकता के आधार पर ठोसों को तीन वर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है।

(i) चालक

वे ठोस जिनकी चालकता का परास 10^4 से $10^7 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ के मध्य हो चालक कहलाते हैं। धातुओं की चालकता की कोटि $10^7 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ होती है और ये उत्तम चालक होते हैं।

(ii) विद्युतरोधी

ये वे ठोस हैं जिनकी चालकता बहुत कम, 10^{-20} से $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ के परास के मध्य होती है।

(iii) अर्धचालक

ये वे ठोस होते हैं जिनकी चालकता 10^{-6} से $10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ तक के मध्यवर्ती परास में होती है।

1.10.1 धातुओं में विद्युत चालन

चालकों में विद्युत का चालन इलेक्ट्रॉनों अथवा आयनों के गमन द्वारा होता है। धात्विक चालक पहले संवर्ग में (इलेक्ट्रॉनों द्वारा चालन) और विद्युतअघट्य पिछले संवर्ग (आयनों द्वारा चालन) में आते हैं।

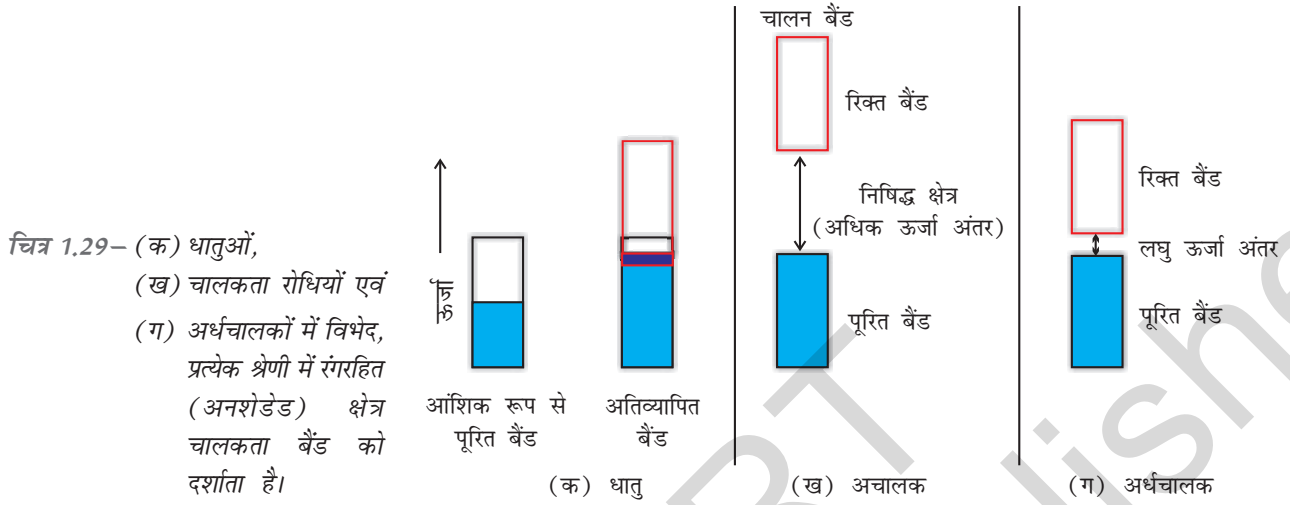
धातु ठोस एवं गलित दोनों अवस्थाओं में विद्युत का चालन करती हैं। धातुओं की चालकता प्रति परमाणु संयोजी इलेक्ट्रॉनों की संख्या पर निर्भर करती है। धातु परमाणुओं के परमाण्विक कक्षकों से आण्विक कक्षक बनते हैं जिनकी ऊर्जा इतनी पास-पास होती है कि वे बैंड बना लेते हैं। यदि यह बैंड आंशिक रूप से भरा हो अथवा यह एक उच्च ऊर्जा वाले रिक्त चालकता बैंड के साथ अतिव्यापन करता हो तो विद्युत क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन आसानी से प्रवाहित हो सकते हैं जिससे धातु चालकता दर्शाती है (चित्र 1.29 क)।

यदि पूरित संयोजक बैंड एवं आगामी उच्च रिक्त बैंड (चालकता बैंड) के मध्य अंतराल अधिक होता है तो इलेक्ट्रॉन उसमें नहीं लाँघ सकते और ऐसे पदार्थों की चालकता बहुत कम होती है तथा यह एक विद्युतरोधी के समान व्यवहार करते हैं (चित्र 1.29 ख)।

1.10.2 अर्धचालकों में विद्युत चालन

अर्धचालकों में संयोजक बैंड एवं चालक बैंड के मध्य अंतराल कम होता है (चित्र 1.29 ग)। अतः कुछ इलेक्ट्रॉन चालक बैंड में लाँघ सकते हैं और अल्प चालकता दिखा सकते हैं। ताप बढ़ने के साथ अर्धचालकों में विद्युत चालकता बढ़ती है, क्योंकि अधिक संख्या में इलेक्ट्रॉन चालक बैंड में जा सकते हैं। सिलिकन एवं जर्मेनियम

जैसे पदार्थ इस प्रकार का व्यवहार प्रदर्शित करते हैं तथा इन्हें नैज-अर्धचालक (Intrinsic-semiconductors) कहते हैं।



इन नैज-अर्धचालकों की चालकता व्यवहारिक उपयोग के लिए बहुत ही कम होती है। उचित अशुद्धि को उपयुक्त मात्रा में मिलाने से इनकी चालकता बढ़ जाती है। इस विधि को अपमिश्रण कहते हैं। अपमिश्रण उस अशुद्धि द्वारा किया जा सकता है जो नैज-अर्धचालक सिलिकन अथवा जर्मेनियम की तुलना में इलेक्ट्रॉन धनी या इलेक्ट्रॉन न्यून हो। ऐसी अशुद्धियों से उनमें इलेक्ट्रॉनीय दोष उत्पन्न हो जाता है।

(क) इलेक्ट्रॉन-धनी अशुद्धियाँ

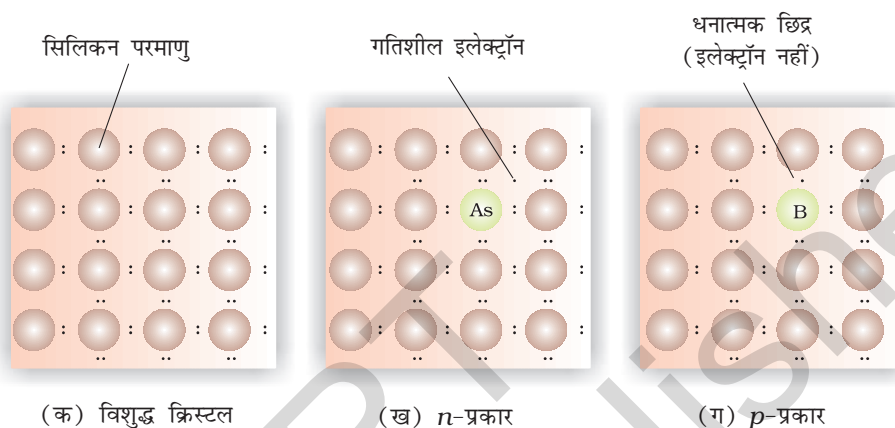
सिलिकन और जर्मेनियम आवर्तसारणी के चौदहवें वर्ग से संबंधित हैं और प्रत्येक में चार संयोजक इलेक्ट्रॉन हैं। क्रिस्टलों में इनका प्रत्येक परमाणु अपने निकटस्थ परमाणुओं के साथ चार सहसंयोजक बंध बनाता है (चित्र 1.30 क)। जब पंद्रहवें वर्ग के तत्व जैसे P अथवा As, जिनमें पाँच संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं, को अपमिश्रित किया जाता है, तो यह सिलिकन अथवा जर्मेनियम के क्रिस्टल में कुछ जालक स्थलों में आ जाते हैं (चित्र 1.30 ख)। पाँच में से चार इलेक्ट्रॉनों का उपयोग चार सन्निकट सिलिकन परमाणुओं के साथ चार सहसंयोजक बंध बनाने में होता है। पाँचवाँ अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन विस्थानित हो जाता है। यह विस्थानित इलेक्ट्रॉन अपमिश्रित सिलिकन (अथवा जर्मेनियम) की चालकता में वृद्धि करते हैं। यहाँ चालकता में वृद्धि ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन के कारण होती है, अतः इलेक्ट्रॉन-धनी अशुद्धि से अपमिश्रित सिलिकन को n -प्रकार का अर्धचालक कहा जाता है।

(ख) इलेक्ट्रॉन-न्यून अशुद्धियाँ

सिलिकन अथवा जर्मेनियम को वर्ग 13 के तत्वों जैसे B, Al अथवा Ga के साथ भी अपमिश्रित किया जा सकता है जिनमें केवल तीन संयोजक इलेक्ट्रॉन होते हैं। वह स्थान जहाँ चौथा इलेक्ट्रॉन नहीं होता, इलेक्ट्रॉन रिक्त या इलेक्ट्रॉन छिद्र कहलाता है (चित्र 1.30 ग)। निकटवर्ती परमाणु से इलेक्ट्रॉन आकर इलेक्ट्रॉन छिद्र को भर सकता है, परंतु ऐसा करने पर वह अपने मूल स्थान पर इलेक्ट्रॉन छिद्र छोड़ जाता है। यदि ऐसा हो तो यह प्रतीत होगा जैसे

कि इलेक्ट्रॉन छिद्र, जिस इलेक्ट्रॉन द्वारा यह भरा गया है उसके विपरीत दिशा में चल रहा है। विद्युत क्षेत्र के प्रभाव में इलेक्ट्रॉन, इलेक्ट्रॉन छिद्रों में से धनावेशित प्लेट की ओर चलेंगे, परंतु ऐसा प्रतीत होगा; जैसे इलेक्ट्रॉन छिद्र धनावेशित हैं और ऋणावेशित प्लेट की ओर चल रहे हैं। इस प्रकार के अर्धचालकों को *p*-प्रकार के अर्धचालक कहते हैं।

चित्र 1.30—वर्ग 13 और 15 के तत्वों को अपमिश्रित करके *n*-और *p*-प्रकार के अर्धचालकों की सृष्टि



n-प्रकार और *p*-प्रकार के अर्धचालकों के अनुप्रयोग

n-प्रकार और *p*-प्रकार के अर्धचालकों के विभिन्न संयोजनों को इलेक्ट्रॉनिक अवयव बनाने में उपयोग किया जाता है। डायोड *n*-प्रकार और *p*-प्रकार के अर्धचालकों का एक संयोजन है और परिशोधक के रूप में उपयोग किया जाता है। ट्रांजिस्टर एक प्रकार के अर्धचालक की परत को अन्य प्रकार के अर्धचालक की दो परतों के मध्य अंतर्द्विभाजित (सैंडविच) करके बनाए जाते हैं। *npn* और *pnp* प्रकार के ट्रांजिस्टरों को रेडियो अथवा श्राव्य संकेतों के पहचान और प्रवर्धन में उपयोग किया जाता है। सौर सेल एक दक्ष फोटो-डायोड है जिसका उपयोग प्रकाश-ऊर्जा को विद्युत-ऊर्जा में बदलने के लिए किया जाता है।

जर्मैनियम तथा सिलिकन वर्ग 14 के तत्व हैं अतः इनकी अभिलाक्षणिक संयोजकता चार है तथा चार बंध बनते हैं, जैसे हीरे में। वर्ग 13 एवं 15 अथवा वर्ग 12 तथा 16 के तत्वों के सम्मिश्रण से अनेक प्रकार के ठोस पदार्थ बनाए गए हैं जिनकी औसत संयोजकता Ge या Si के समान चार है। इनमें से वर्ग 13–15 के विशिष्ट यौगिक InSb, AlP तथा GaAs हैं। गैलियम आर्सेनाइड (GaAs) अर्धचालक त्वरित प्रतिसंवेदी होते हैं; इन्होंने अर्धचालक युक्तियों के निर्माण में क्रांतिकारी हलचल ला दी है। ZnS, CdS, CdSe तथा HgTe, वर्ग 12–16 के यौगिकों के उदाहरण हैं। इन यौगिकों में बंध पूर्णतया सहसंयोजक नहीं होते तथा इनके आयनिक गुण इनमें उपस्थित दोनों तत्वों की विद्युत ऋणात्मकता पर निर्भर करते हैं।

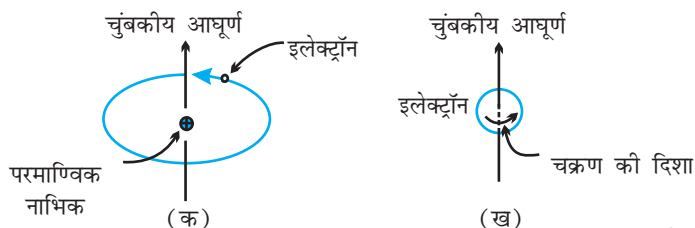
यह जानना बहुत रोचक होगा कि संक्रमण धातु ऑक्साइडों के वैद्युतीय गुणों में बहुत अधिक अंतर होता है। TiO, CrO₂ तथा ReO₃ धातु के समान व्यवहार करते हैं। चालकता में तथा दिखने में ReO₃ कॉपर धातु की तरह प्रतीत होता है। कुछ अन्य ऑक्साइड जैसे VO, VO₂ VO₃ तथा TiO₃ के धात्विक एवं रोधी गुण ताप पर निर्भर होते हैं।

1.11 चुंबकीय गुण

सभी पदार्थों के साथ कुछ चुंबकीय गुण संबंधित होते हैं। इन गुणों की उत्पत्ति इलेक्ट्रॉनों के कारण होती है। एक परमाणु में प्रत्येक इलेक्ट्रॉन एक सूक्ष्म चुंबक की तरह व्यवहार करता है। उसका चुंबकीय आघूर्ण दो प्रकार की गतियों से उत्पन्न होता है (i) उसकी नाभिक के चारों ओर कक्षक गति और (ii) उसका अपने अक्ष पर चारों ओर चक्रण (चित्र 1.31)।

चित्र 1.31—(क) इलेक्ट्रॉन की कक्षीय गति,

(ख) इलेक्ट्रॉन की चक्रण गति के साथ संयुक्त चुंबकीय आघूर्ण का निदर्शन



इलेक्ट्रॉन एक आवेशित कण होने के कारण एवं इस प्रकार की गतियों के कारण एक छोटे विद्युत परिपथ के रूप में समझा जा सकता है जिसमें चुंबकीय आघूर्ण पाया जाता है। इस प्रकार प्रत्येक इलेक्ट्रॉन के साथ स्थायी चक्रण और कक्षक चुंबकीय आघूर्ण संयुक्त रहता है। इस चुंबकीय आघूर्ण का परिमाण बहुत कम होता है इसे मापे जाने वाली इकाई को बोर मैग्नेटॉन, μ_B कहा जाता है। यह $9.27 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$ के बराबर होता है।

पदार्थों को उनके चुंबकीय गुणों के आधार पर पाँच संवर्गों में वर्गीकृत किया जा सकता है — (i) अनुचुंबकीय (ii) प्रतिचुंबकीय (iii) लोहचुंबकीय (iv) प्रतिलोहचुंबकीय (v) फेरीचुंबकीय

(i) अनुचुंबकत्व

अनुचुंबकीय पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र की ओर दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं। ये चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में ही चुंबकित हो जाते हैं। ये चुंबकीय क्षेत्र की अनुपस्थिति में अपना चुंबकत्व खो देते हैं। अनुचुंबकत्व का कारण एक अथवा अधिक अयुगलित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति है, जो कि चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित होते हैं। O_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ऐसे पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं।

(ii) प्रतिचुंबकत्व

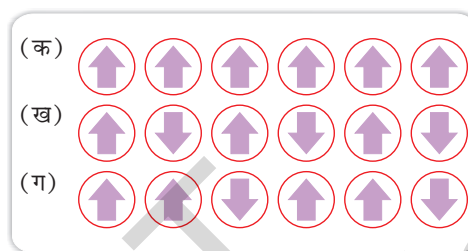
प्रतिचुंबकीय पदार्थ चुंबकीय क्षेत्र से दुर्बल रूप से प्रतिकर्षित होते हैं। H_2O , NaCl और C_6H_6 ऐसे पदार्थों के कुछ उदाहरण हैं। ये चुंबकीय क्षेत्र की विपरीत दिशा में दुर्बल रूप से चुंबकित होते हैं। प्रतिचुंबकत्व उन पदार्थों द्वारा दर्शाया जाता है जिनमें सभी इलेक्ट्रॉन युगलित होते हैं और इनमें अयुगलित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं। इलेक्ट्रॉनों का युगलित होना उनके चुंबकीय आघूर्ण को आपस में निरस्त कर देता है और वे चुंबकीय गुण नहीं दर्शाते।

(iii) लोहचुंबकत्व

कुछ पदार्थ, जैसे— लोहा, कोबाल्ट, निकैल, गैडोलिनियम और CrO_2 बहुत प्रबलता से चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित होते हैं। ऐसे पदार्थों को लोहचुंबकीय पदार्थ कहा जाता है। प्रबल आकर्षणों के अतिरिक्त ये स्थायी रूप से चुंबकित किए जा सकते हैं। ठोस अवस्था में, लोहचुंबकीय पदार्थों के धातु आयन छोटे खंडों में एक साथ समूहित हो जाते हैं इन्हें डोमेन

कहा जाता है। इस प्रकार प्रत्येक डोमेन एक छोटे चुंबक की तरह व्यवहार करता है। लोहचुंबकीय पदार्थ के अचुंबकीय टुकड़े में डोमेन अनियमित रूप से अभिविन्यासित होते हैं और उनका चुंबकीय आघूर्ण निरस्त हो जाता है। पदार्थ को चुंबकीय क्षेत्र में रखने पर सभी डोमेन चुंबकीय क्षेत्र की दिशा में अभिविन्यासित हो जाते हैं (चित्र 1.32 क) और प्रबल चुंबकीय प्रभाव उत्पन्न होता है। चुंबकीय क्षेत्र को हटा लेने पर भी डोमेनों का क्रम बना रहता है और लौहचुंबकीय पदार्थ स्थायी चुंबक बन जाते हैं।

चित्र 1.32 – चुंबकीय आघूर्ण का व्यवस्थित संरेखण (क) लोहचुंबकीय, (ख) प्रतिलोहचुंबकीय और (ग) फेरीचुंबकीय



(iv) प्रतिलोहचुंबकत्व

प्रतिलोहचुंबकत्व प्रदर्शित करने वाले पदार्थ जैसे MnO में डोमेन संरचना लोहचुंबकीय पदार्थ के सदृश होती है, परंतु उनके डोमेन एक दूसरे के विपरीत अभिविन्यासित होते हैं तथा एक दूसरे के चुंबकीय आघूर्ण को निरस्त कर देते हैं (चित्र 1.32 ख)।

(v) फेरीचुंबकत्व

जब पदार्थ में डोमेनों के चुंबकीय आघूर्णों का संरेखण समानांतर एवं प्रतिसमानांतर दिशाओं में असमान होता है तब पदार्थ में फेरीचुंबकत्व देखा जाता है (चित्र 1.32 ग)। ये लौहचुंबकत्व की तुलना में चुंबकीय क्षेत्र द्वारा दुर्बल रूप से आकर्षित होते हैं। Fe_3O_4 (मैग्नेटाइट) और फेराइट जैसे MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 ऐसे पदार्थों के उदाहरण हैं। ये पदार्थ भी गरम करने पर फेरीचुंबकत्व खो देते हैं और अनुचुंबकीय बन जाते हैं।

पाठ्यनिहित प्रश्न

- 1.19 जब एक ठोस को गरम किया जाता है तो किस प्रकार का दोष उत्पन्न हो सकता है? इससे कौन से भौतिक गुण प्रभावित होते हैं और किस प्रकार?
- 1.20 निम्नलिखित किस प्रकार का स्टॉइकियोमीट्री दोष दर्शाते हैं?
(i) ZnS (ii) AgBr
- 1.21 समझाइए कि एक उच्च संयोजी धनायन को अशुद्धि की तरह मिलाने पर आयनिक ठोस में रिक्तिकाएं किस प्रकार प्रविष्ट होती हैं।
- 1.22 जिन आयनिक ठोसों में धातु आधिक्य दोष के कारण ऋणायनिक रिक्तिका होती है, वे रंगीन होते हैं। इसे उपयुक्त उदाहरण की सहायता से समझाइए।
- 1.23 वर्ग 14 के तत्व को n - प्रकार के अर्धचालक में उपयुक्त अशुद्धि द्वारा अपमिश्रित करके रूपांतरित करना है। यह अशुद्धि किस वर्ग से संबंधित होनी चाहिए?
- 1.24 किस प्रकार के पदार्थों से अच्छे स्थायी चुंबक बनाए जा सकते हैं, लोहचुंबकीय अथवा फेरीचुंबकीय? अपने उत्तर का औचित्य बताइए।

सारांश

ठोसों का द्रव्यमान, आयतन और आकार निश्चित होता है। यह उनके कणों की नियत स्थिति, उनके मध्य लघु दूरी और उनके बीच प्रबल अन्योन्यक्रियाओं के कारण होता है। **अक्रिस्टलीय** ठोसों के अवयवी कणों की व्यवस्था केवल **लघु परासी** होती है जिसके परिणामस्वरूप ये **अतिशीतित द्रवों** के समान व्यवहार करते हैं। गलनांक सुस्पष्ट नहीं होता और समदैशिक प्रकृति के होते हैं। **क्रिस्टलीय ठोसों** के अवयवी कणों की व्यवस्था दीर्घ परासी होती है। इनका गलनांक सुस्पष्ट होता है, विषमदैशिक प्रकृति के होते हैं और उनके कणों की विशिष्ट आकृतियाँ होती हैं। क्रिस्टलीय ठोसों के गुण उनके अवयवी कणों के मध्य अन्योन्यक्रिया की प्रकृति पर निर्भर करते हैं। इस आधार पर इन्हें **आण्विक, आयनिक, धात्विक और सहसंयोजक** ठोस नामक चार संवर्गों में विभाजित किया जा सकता है। ये गुणों में व्यापक रूप से भिन्न होते हैं।

क्रिस्टलीय ठोसों में अवयवी कण नियमित क्रम में व्यवस्थित होते हैं जो पूरे क्रिस्टल में विस्तारित होता है। यह व्यवस्था प्रायः बिंदुओं के त्रिविमीय क्रम-विन्यास द्वारा चित्रित की जाती है, जिसे क्रिस्टल जालक कहा जाता है। प्रत्येक **जालक बिंदु** दिक्स्थान में एक कण की स्थिति बताता है। कुल मिलाकर विभिन्न प्रकार के चौदह जालक संभव हैं जिन्हें **ब्रेवे जालक** कहा जाता है। जालक का लघु अभिलक्षणिक भाग जिसे **एकक कोष्ठिका** कहा जाता है, की पुनरावृत्ति से प्रत्येक जालक जनित किया जा सकता है। किसी एकक कोष्ठिका की विशेषताएं उसकी कोर-लंबाई और इन कोरों के मध्य तीन कोणों द्वारा बताई जा सकती हैं। एकक कोष्ठिकाएं **आद्य**, जिनमें कण केवल कोनों पर स्थित हैं, अथवा **केंद्रित** हो सकती हैं। केंद्रित एकक कोष्ठिकाओं में अतिरिक्त कण उनके अंतःकेंद्र (अंतःकेंद्रित), प्रत्येक फलक के केंद्र पर (**फलक-केंद्रित**) अथवा दो विपरीत फलकों के केंद्रों पर (**अंत्य-केंद्रित**) होते हैं। सात प्रकार की आद्य एकक कोष्ठिकाएं होती हैं। केंद्रित एकक कोष्ठिकाओं को मिलाकर कुल चौदह प्रकार की एकक कोष्ठिकाएं होती हैं जिनके परिणामस्वरूप चौदह **ब्रेवे जालक** बनते हैं।

कणों के **निविड संकुलन** के परिणामस्वरूप दो उच्च क्षमता के जालक, **षट्कोणीय निविड संकुलित (hcp)** और **घनीय निविड संकुलित (ccp)** प्राप्त होते हैं। घनीय निविड संकुलित (ccp) को फलक-केंद्रित घनीय (fcc) जालक भी कहा जाता है। इन दोनों संकुलनों में 74% स्थान संपूरित होता है। शेष स्थान दो प्रकार की रिक्तिकाओं के रूप में उपस्थित होता है – अष्टफलकीय रिक्ति और चतुष्फलकीय रिक्ति। अन्य प्रकार के संकुलन निविड संकुलन नहीं हैं उनमें कणों की संकुलन दक्षता कम होती है। जबकि **अंतःकेंद्रित घन जालक (bcc)** में 68% स्थान और सरल घनीय जालक में केवल 52.4% स्थान ही संपूरित रहता है।

ठोसों की संरचनाएं परिपूर्ण नहीं होतीं। उनमें विभिन्न प्रकार की **अपूर्णताएं** अथवा **दोष** होते हैं। बिंदु दोष और रेखीय दोष सामान्य प्रकार के दोष हैं। बिंदु दोष तीन प्रकार के हैं – **स्टॉइकियोमीट्री दोष**, **अशुद्धि दोष** और **नानस्टॉइकियोमीट्री दोष**। **रिक्तिका दोष** और **अंतराकाशी दोष** दो आधारभूत प्रकार के स्टॉइकियोमीट्री बिंदु दोष हैं। आयनिक ठोसों में यह दोष **शॉटकी** और **फ्रेंकेल दोष** के रूप में उपस्थित होते हैं। अशुद्धि दोष क्रिस्टल में अशुद्धि की उपस्थिति से उत्पन्न होते हैं। आयनिक ठोसों में जब आयन-अशुद्धि की संयोजकता मूल यौगिक के वैसे ही आयन से भिन्न होती है तब कुछ रिक्तियाँ उत्पन्न हो जाती हैं। नानस्टॉइकियोमीट्री दोष, **धातु-आधिक्य** और **धातु-न्यून** प्रकार के होते हैं। कभी-कभी अशुद्धियों की परिकलित मात्राओं का अचालकों में डोपन करने से उनके विद्युतीय गुणों में परिवर्तन आ जाता है। इलेक्ट्रॉनिकी उद्योगों में ऐसे पदार्थों का व्यापक रूप से उपयोग किया जाता है। ठोस कई प्रकार के चुंबकीय गुण प्रदर्शित करते हैं जैसे **अनुचुंबकत्व**, **प्रतिचुंबकत्व**, **लोहचुंबकत्व**, **प्रतिलोहचुंबकत्व** और **फेरीचुंबकत्व**। इन गुणों को श्रव्य, दृश्य-श्रव्य और अन्य अभिलेखीय यंत्रों में उपयोग किया जाता है। इन सभी गुणों को उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और संरचनाओं से सहसंबंधित किया जा सकता है।

अभ्यास

- 1.1 'अक्रिस्टलीय' पद को परिभाषित कीजिए। अक्रिस्टलीय ठोसों के कुछ उदाहरण दीजिए।
- 1.2 काँच, क्वार्ट्ज जैसे ठोस से किस प्रकार भिन्न है? किन परिस्थितियों में क्वार्ट्ज को काँच में रूपांतरित किया जा सकता है?
- 1.3 निम्नलिखित ठोसों का वर्गीकरण आयनिक, धात्विक, आण्विक, सहसंयोजक या अक्रिस्टलीय में कीजिए।

(i) टेट्राफॉस्फोरस डेकॉक्साइड (P_4O_{10})	(v) P_4	(ix) Rb
(ii) अमोनियम फॉस्फेट, $(NH_4)_3PO_4$	(vi) प्लास्टिक	(x) LiBr
(iii) SiC	(vii) ग्रेफाइट	(xi) Si
(iv) I_2	(viii) पीतल	
- 1.4 (i) उपसहसंयोजन संख्या का क्या अर्थ है?
 (ii) निम्नलिखित परमाणुओं की उपसहसंयोजन संख्या क्या होती है?
 (क) एक घनीय निविड संकुलित संरचना
 (ख) एक अंतःकेंद्रित घनीय संरचना
- 1.5 यदि आपको किसी अज्ञात धातु का घनत्व एवं एकक कोष्ठिका की विमाएं ज्ञात हैं तो क्या आप उसके परमाण्विक द्रव्यमान की गणना कर सकते हैं? स्पष्ट कीजिए।
- 1.6 'किसी क्रिस्टल की स्थिरता उसके गलनांक के परिमाण द्वारा प्रकट होती है', टिप्पणी कीजिए। किसी आँकड़ा पुस्तक से जल, एथिल ऐल्कोहॉल, डाइएथिल ईथर तथा मैथेन के गलनांक एकत्र करें। इन अणुओं के मध्य अंतराआण्विक बलों के बारे में आप क्या कह सकते हैं?
- 1.7 निम्नलिखित युग्मों के पदों में कैसे विभेद करेंगे?
 (i) षट्कोणीय निविड संकुलन एवं घनीय निविड संकुलन
 (ii) क्रिस्टल जालक एवं एकक कोष्ठिका
 (iii) चतुष्फलकीय रिक्ति एवं अष्टफलकीय रिक्ति
- 1.8 निम्नलिखित जालकों में से प्रत्येक की एकक कोष्ठिका में कितने जालक बिंदु होते हैं?
 (i) फलक-केंद्रित घनीय, (ii) फलक-केंद्रित चतुष्कोणीय, (iii) अंतःकेंद्रित
- 1.9 समझाइए—
 (i) धात्विक एवं आयनिक क्रिस्टलों में समानता एवं विभेद का आधार।
 (ii) आयनिक ठोस कठोर एवं भंगुर होते हैं।
- 1.10 निम्नलिखित के लिए धातु के क्रिस्टल में संकुलन क्षमता की गणना कीजिए।
 (i) सरल घनीय, (ii) अंतःकेंद्रित घनीय, (iii) फलक-केंद्रित घनीय।
 (यह मानते हुए कि परमाणु एक-दूसरे के संपर्क में हैं।)
- 1.11 चाँदी का क्रिस्टलीकरण fcc जालक में होता है। यदि इसकी कोष्ठिका के कोरों की लंबाई $4.07 \times 10^{-8} \text{ cm}$ तथा घनत्व 10.5 g cm^{-3} हो तो चाँदी का परमाण्विक द्रव्यमान ज्ञात कीजिए।
- 1.12 एक घनीय ठोस दो तत्वों P एवं Q से बना है। घन के कोनों पर Q परमाणु एवं अंतः केंद्र पर P परमाणु स्थित हैं। इस यौगिक का सूत्र क्या है? P एवं Q की उपसहसंयोजन संख्या क्या है?
- 1.13 नायोबियम का क्रिस्टलीकरण अंतःकेंद्रित घनीय संरचना में होता है। यदि इसका घनत्व 8.55 g cm^{-3} हो तो इसके परमाण्विक द्रव्यमान 93 u का प्रयोग करके परमाणु त्रिज्या की गणना कीजिए।
- 1.14 यदि अष्टफलकीय रिक्ति की त्रिज्या r हो तथा निविड संकुलन में परमाणुओं की त्रिज्या R हो तो r एवं R में संबंध स्थापित कीजिए।
- 1.15 कॉपर fcc जालक रूप में क्रिस्टलीकृत होता है जिसके कोर की लंबाई $3.61 \times 10^{-8} \text{ cm}$ है। यह दर्शाइए कि गणना किए गए घनत्व के मान तथा मापे गए घनत्व 8.92 g cm^{-3} में समानता है।

- 1.16 विश्लेषण द्वारा ज्ञात हुआ कि निकैल ऑक्साइड का सूत्र $\text{Ni}_{0.98}\text{O}_{1.00}$ है। निकैल आयनों का कितना अंश Ni^{2+} और Ni^{3+} के रूप में विद्यमान है?
- 1.17 अर्धचालक क्या होते हैं? दो मुख्य अर्धचालकों का वर्णन कीजिए एवं उनकी चालकता-क्रियाविधि में विभेद कीजिए।
- 1.18 नानोस्ट्रक्चर क्यूप्रस ऑक्साइड, Cu_2O , प्रयोगशाला में बनाया जा सकता है। इसमें कॉपर तथा ऑक्सीजन का अनुपात 2:1 से कुछ कम है। क्या आप इस तथ्य की व्याख्या कर सकते हैं कि यह पदार्थ p -प्रकार का अर्धचालक है?
- 1.19 फेरिक ऑक्साइड, आक्साइड आयन के षट्कोणीय निविड संकुलन में क्रिस्टलीकृत होता है जिसकी तीन अष्टफलकीय रिक्तियों में से दो पर फेरिक आयन होते हैं। फेरिक ऑक्साइड का सूत्र ज्ञात कीजिए।
- 1.20 निम्नलिखित को p -प्रकार या n -प्रकार के अर्धचालकों में वर्गीकृत कीजिए –
(i) In से डोपित Ge (ii) B से डोपित Si
- 1.21 सोना (परमाणु त्रिज्या = 0.144 nm) फलक-केंद्रित एकक कोष्ठिका में क्रिस्टलीकृत होता है। इसकी कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।
- 1.22 बैंड सिद्धांत के आधार पर (i) चालक एवं रोधी (ii) चालक एवं अर्धचालक में क्या अंतर होता है?
- 1.23 उचित उदाहरणों द्वारा निम्नलिखित पदों को परिभाषित कीजिए –
(i) शॉट्की दोष, (ii) फ्रेंकेल दोष, (iii) अंतराकाशी, (iv) F-केंद्र।
- 1.24 ऐलुमिनियम घनीय निविड संकुलित संरचना में क्रिस्टलीकृत होता है। इसका धात्विक अर्धव्यास 125 pm है।
(i) एकक कोष्ठिका के कोर की लंबाई ज्ञात कीजिए।
(ii) 1.0 cm^3 ऐलुमिनियम में कितनी एकक कोष्ठिकाएं होंगी?
- 1.25 यदि NaCl को SrCl_2 के 10^{-3} मोल % से डोपित किया जाए तो धनायनों की रिक्तियों का सांद्रण क्या होगा?
- 1.26 निम्नलिखित को उचित उदाहरणों से समझाइए –
(i) लोहचुंबकत्व
(ii) अनुचुंबकत्व
(iii) फेरीचुंबकत्व
(iv) प्रतिलोहचुंबकत्व
(v) 12–16 और 13–15 वर्गों के यौगिक

कुछ पाठ्यनिहित प्रश्नों के उत्तर

- 1.14 4
- 1.15 कुल रिक्तियों की संख्या = 9.033×10^{23}
चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या = 6.022×10^{23}
- 1.16 M_2N_3
- 1.18 ccp