

FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

Química del Estado Sólido

Primer semestre 2024

Objetivos

Química del Estado Sólido

- Empaquetamiento compacto de Esferas
- Sitios intersticiales
- Planos cristalográficos
- Densidad Planar
- Cristalografía de rayos X
- Materiales

Densidad Teórica (ρ)

- La densidad teórica de un material se puede calcular con las propiedades de su estructura cristalina

Ejemplo 1:

Determine la densidad del hierro (estructura BCC) en g/cm^3, si su constante de red (*a*) es 0,2866 nm y su masa atómica es 55,847 g/mol)

$$\boldsymbol{Densidad} = \frac{masa\ de\ átomos}{volumen\ de\ celda}$$

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{\frac{átomos}{celda} \times masa\ atómica}{(volumen\ de\ celda\ unitaria)(N_{avo\$adro})}$$

R: 7,882 g/cm³

1 nm = 1 x 10^{-7} cm

Densidad Teórica (ρ)

Ejemplo 2:

Determine la densidad del cobre (estructura FCC) en g/cm^3, si su radio atómico es de 0,128 nm y su masa atómica es 63,546 g/mol)

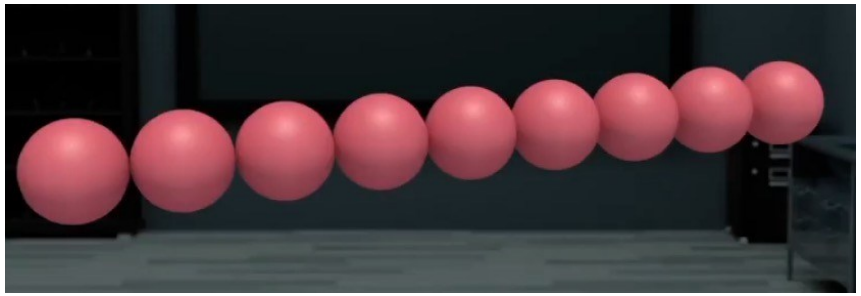
$$\boldsymbol{Densidad} = \frac{masa\ de\ átomos}{volumen\ de\ celda}$$

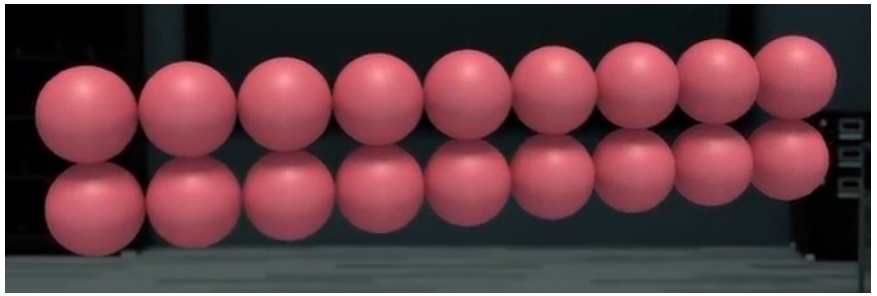
$$\boldsymbol{\rho} = \frac{\frac{átomos}{celda} \times masa\ atómica}{(volumen\ de\ celda\ unitaria)(N_{avo\$adro})}$$

R: 8,894 g/cm³

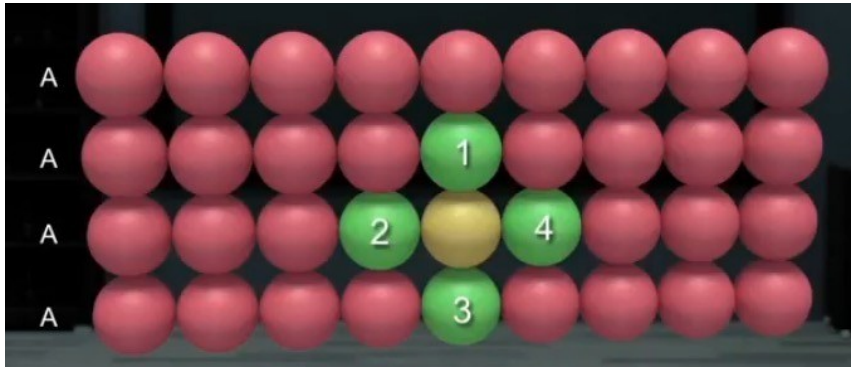
1 nm = 1 x 10^{-7} cm

Empaquetamiento Compacto y Celdas Unitarias: 2-D

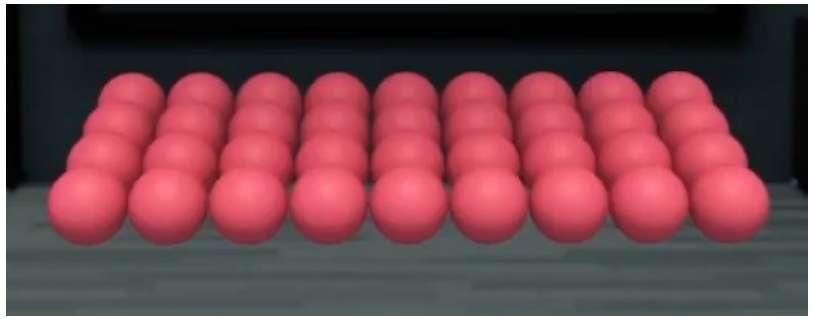




Cada fila de átomos está posicionada directamente sobre la fila anterior en una distribución regular. Cada átomo está en contacto con 4 átomos vecinos (# de coordinación igual a 4 para un arreglo en 2-D)

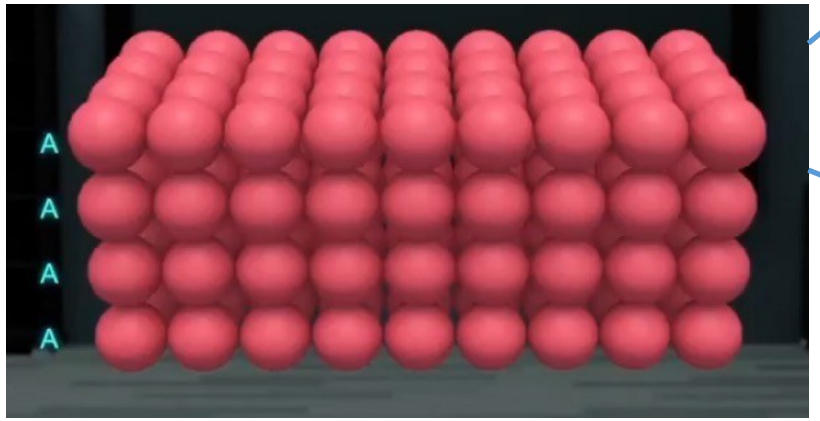


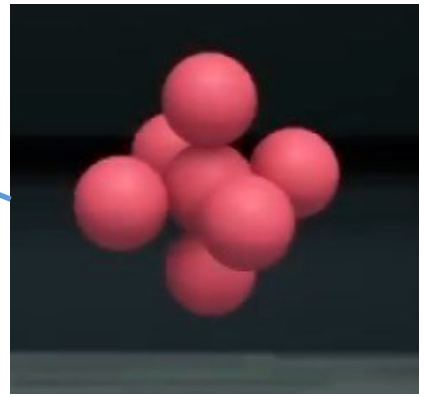
Empaquetamiento Compacto y Celdas Unitarias: 3-D





Celda unitaria cúbica simple

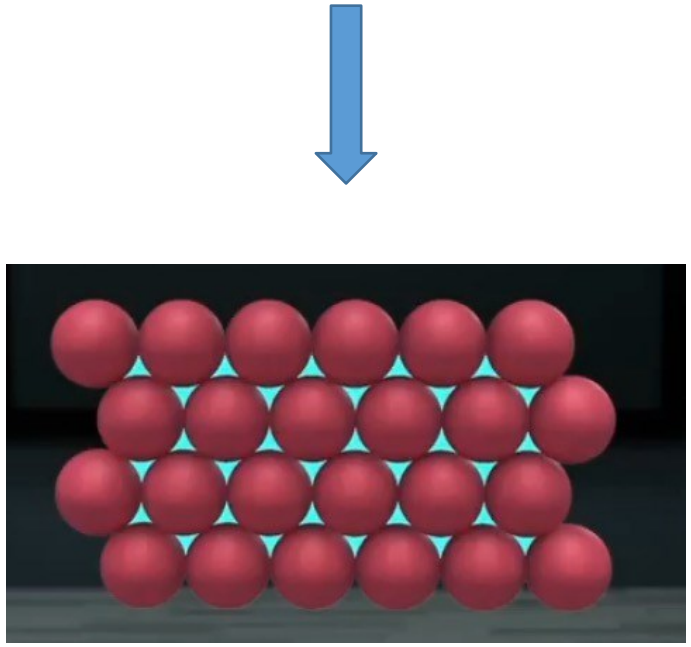




Cada átomo en la red está en contacto con 6 átomos

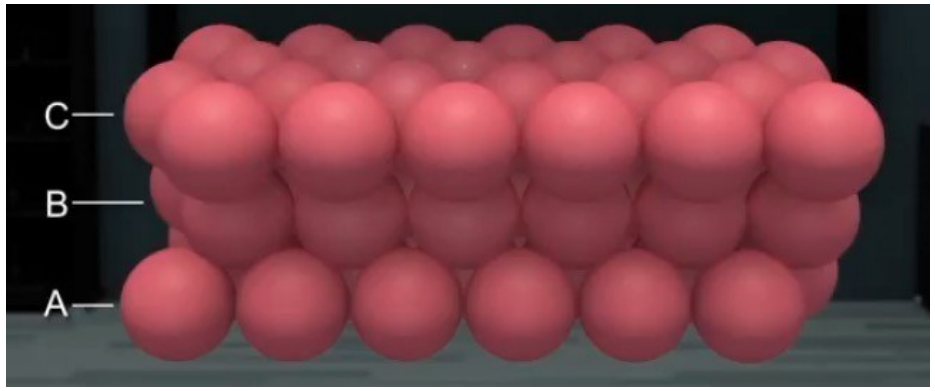
Empaquetamiento Compacto: y Celda Cúbica Centrada en las caras

Segunda opción: Esferas se posicionan no directamente una sobre otras, sino que desplazadas



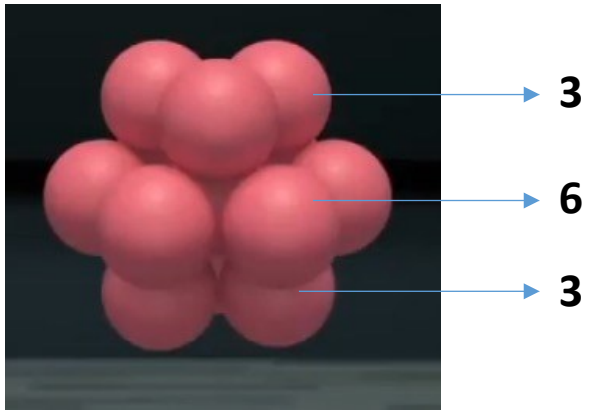


https://www.ibiblio.org/e-notes/Cryst/Cryst.htm



empaquetamiento
ABC-ABC-ABC
“cúbico compacto”

Cúbico Centrado en las Caras (FCC)

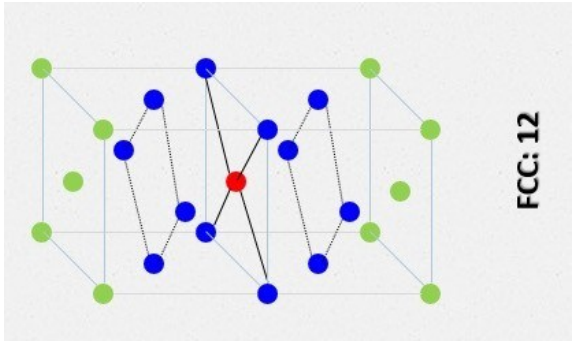


3

6

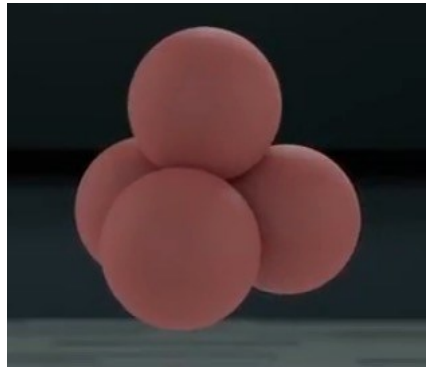
3

 # de coordinación = 12

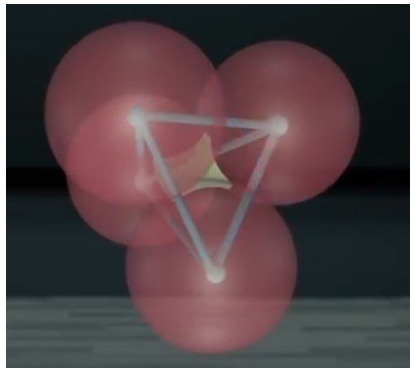


Sitios Intersticiales

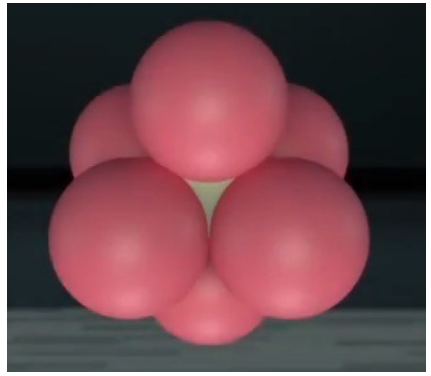
- En el ordenamiento de empaquetamiento compacto se producen 2 tipos de huecos denominados sitios intersticiales



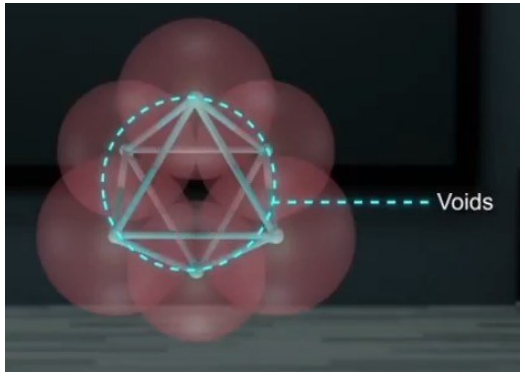




Hueco está posicionado en el centro de 4 átomos que forman un tetraedro

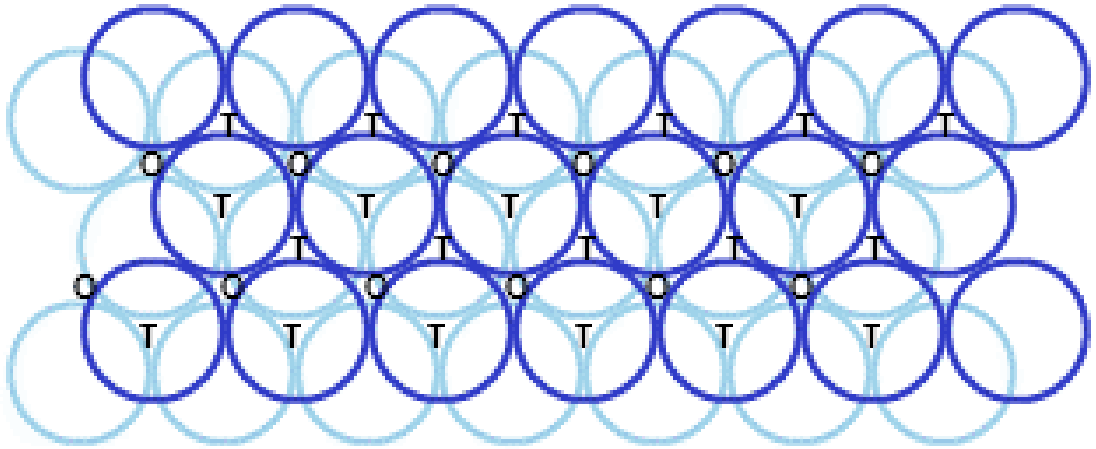






Hueco está posicionado en el centro de 6 átomos que forman un octaedro

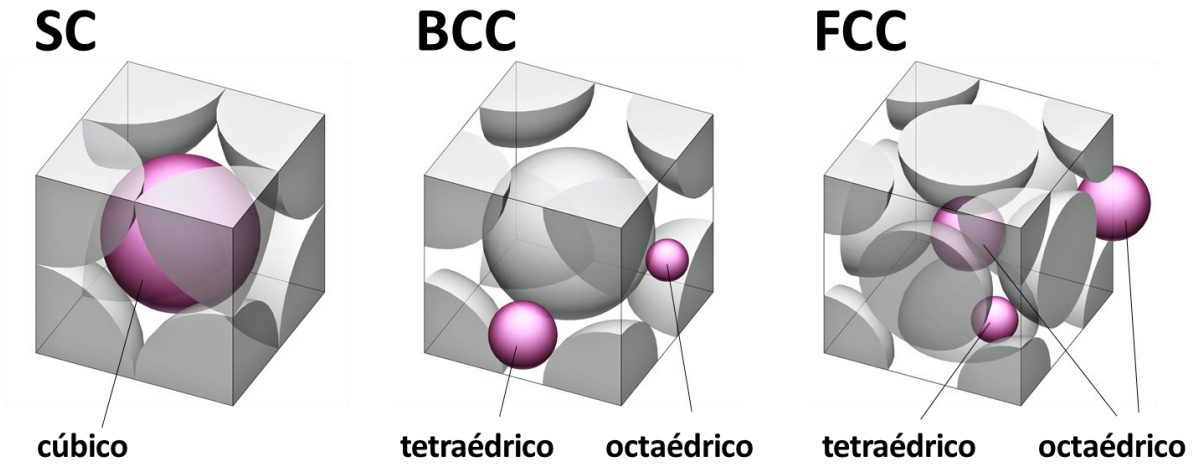
Vista Aérea de Sitios Intersticiales



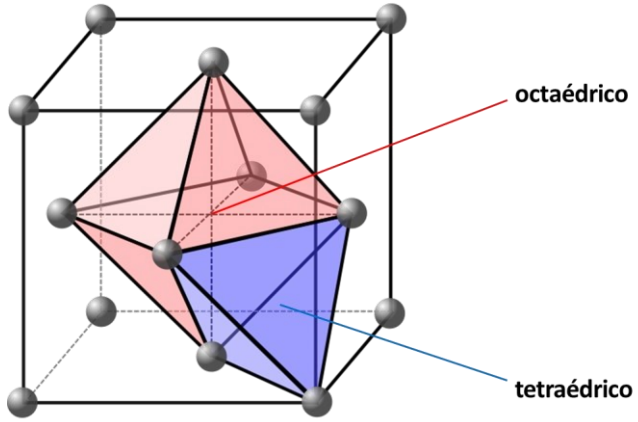
T = Sitio Intersticial Tetraédrico

O = Sitio Intersticial Octaédrico

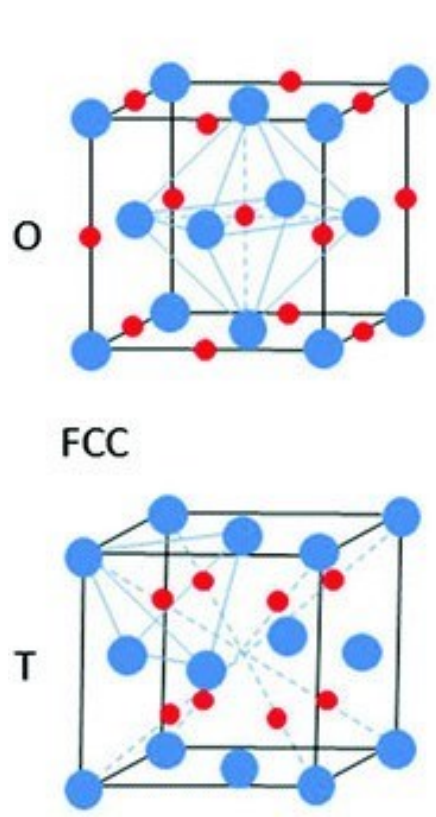
Sitios Intersticiales y Celdas Cúbicas

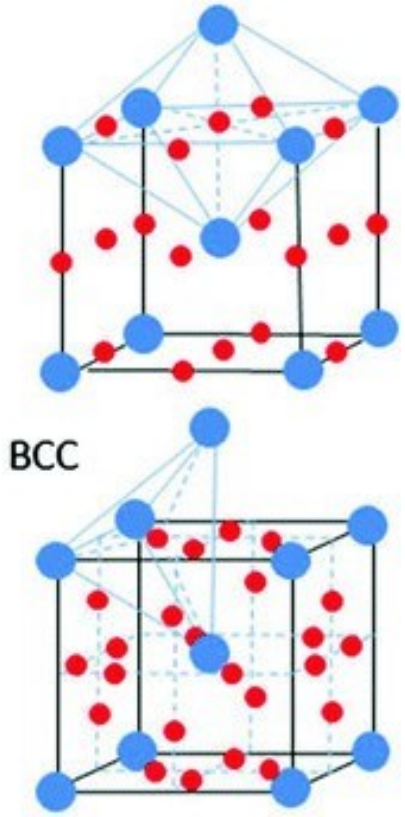


Celda Cúbica Centrada en las Caras (FCC)



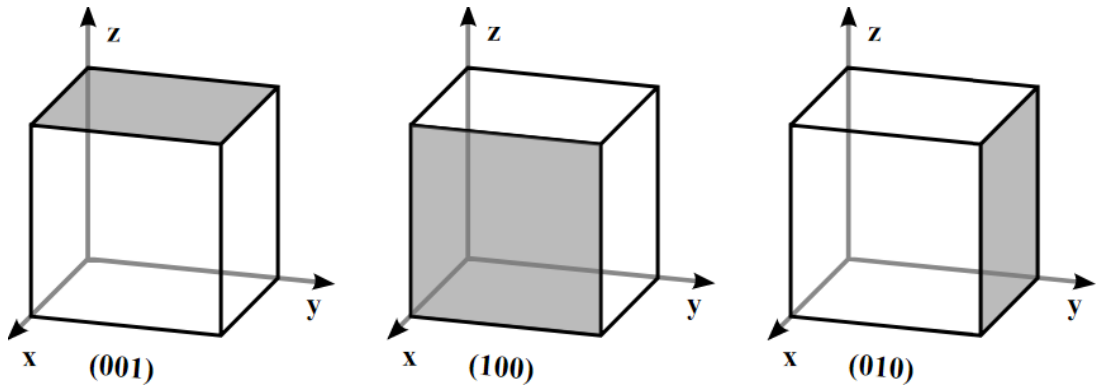
Sitios Intersticiales y Celdas Cúbicas





Planos Cristalográficos

- Un plano es un conjunto de átomos unidos en un área determinada



- Los índices de **Miller**, denotados por las letras (*hkl*), sirven para identificar planos específicos de una estructura cristalina

- Este sistema sirve para identificar planos de deformación o de deslizamiento y para determinar el sentido de crecimiento de cristales en algunos materiales

Procedimiento para determinar los Planos

1. Los planos cristalográficos se expresan como un conjunto de números enteros, conocidos como índices de Miller (*hkl*). Dos planos paralelos son equivalentes y tienen índices idénticos

2. Si el plano pasa por el origen, se traza otro plano paralelo con una adecuada traslación dentro de la celda unitaria o se escoge un nuevo origen en el vértice de otra celda unitaria.

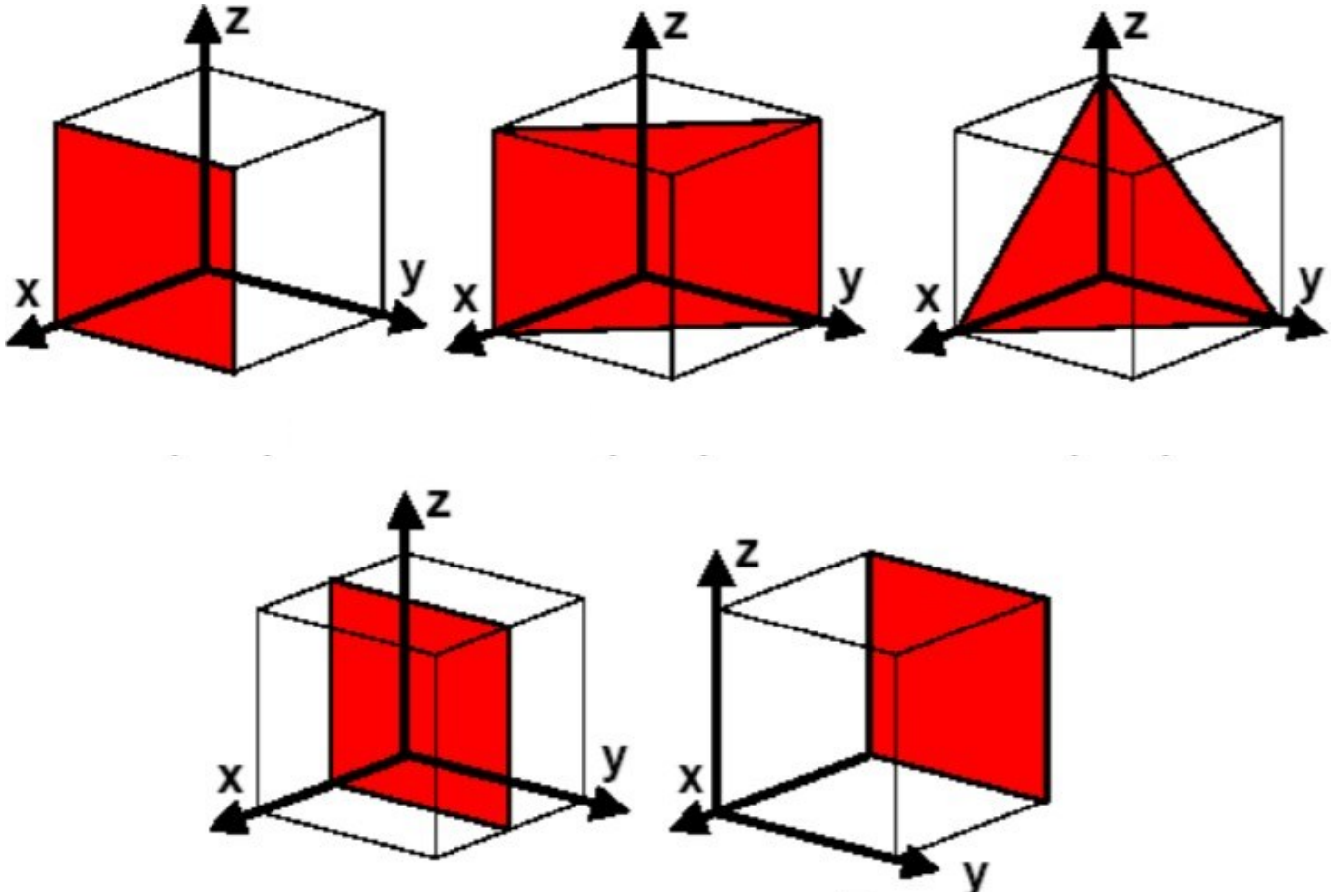
3. El plano cristalográfico o bien corta, o bien es paralelo a cada uno de los tres ejes. La longitud de los segmentos de los ejes se determina en función de los parámetros de red a, b y c.

4. Se escriben los números recíprocos de estos valores. Un plano paralelo a un eje se considera que lo corta en el infinito y, por lo tanto, el índice es cero.

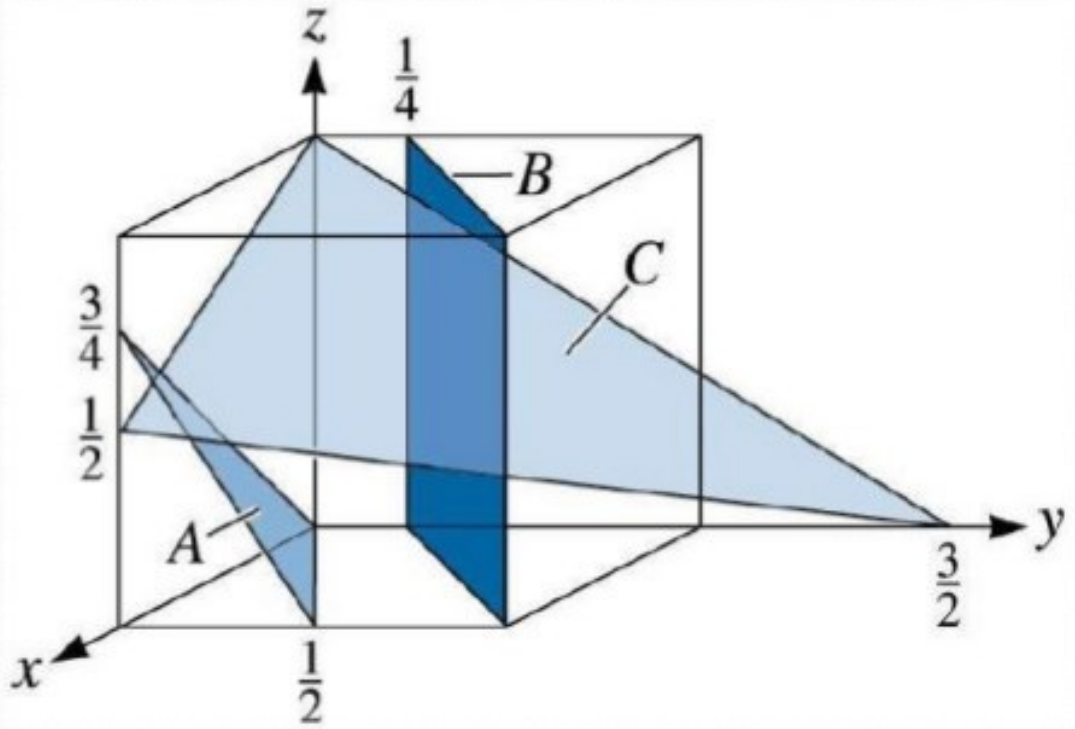
5. Estos tres números se multiplican o dividen por un factor común.

6. Finalmente, se escriben juntos los índices enteros dentro de un paréntesis: (*hkl*)

Planos Cristalográficos



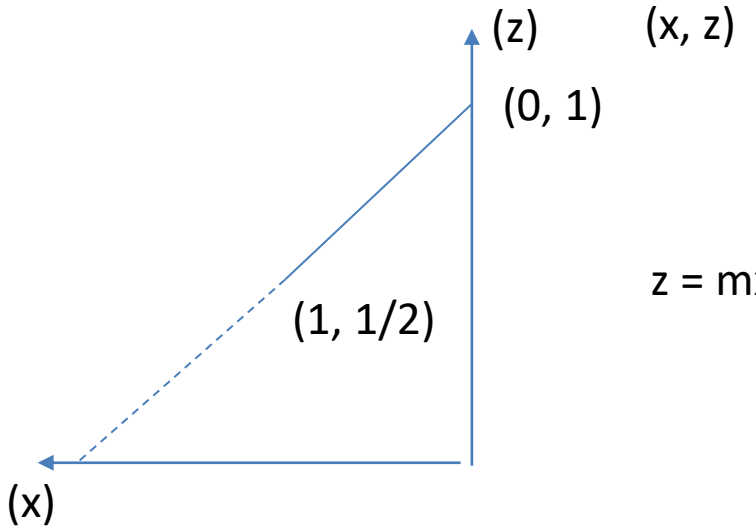
Identificar los siguientes planos cristalográficos por medio de los índices de Miller:



Coordenadas (2, 3/2, 1)

Índice de Miller (1/2 2/3 1) * 6

Índice de Miller (3 4 6)



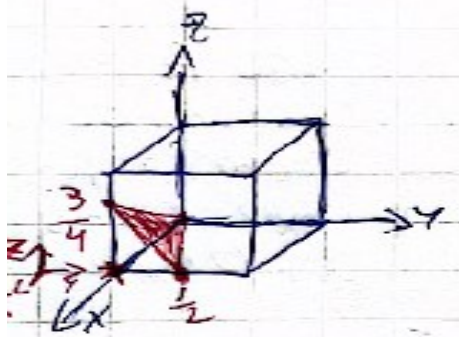
z = mx +n

$m = \frac{\frac{1}{2} - 1}{1-0} = -\frac{1}{2}$

$z = -\frac{1}{2}x + 1$

Si z = 0 y x =2

Planos Cristalográficos



Plano A

Para conocer los índices de miller del plano puedo buscar el punto de la celda unitaria y usarlo como mi coordenada de referencia

* = usaré este punto como referencia para determinar los índices del plano. en X, Y, Z

¿Cuanto me muevo en X? −1, debido a que mi sistema de referencia se encuentra en 1 y para llegar al otro lado debo retroceder

¿Qué valor hay para Y, Z? $\frac{3}{4}$ en Y $\frac{1}{2}$ en Y

Por lo tanto en coordenadas de Millel $\left(-1 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{3}{4}\right)$

no puedo tener fracciones, así que debo obtener los recíprocos

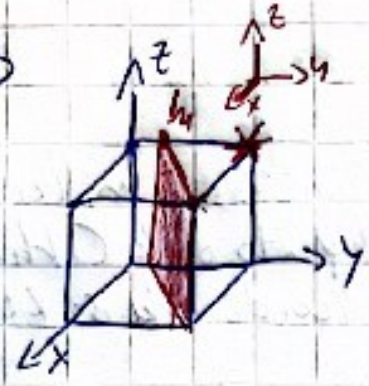
$\left(-1 \quad 2 \quad \frac{4}{3}\right)$ *Aún queda una fracción pero puedo multiplicar por x 3

$\left(-1 \quad 2 \quad \frac{4}{3}\right) \times 3$

$(-3 \quad 6 \quad 4)$ → no puedo tener valores negativos

$(\bar{3} \quad 6 \quad 4)$

Plano B



Al igual que en el plano A, debo cambiar mi punto de referencia

* Si consideramos ahora este punto como nuestro punto inicial veremos cuales son los índices de Miller

En este punto $x=1$ a nuestro punto de referencia y el plano es paralelo por lo no habrá corte en $z \rightarrow \infty$

en y pasamos de 0 a $1/4$

$\therefore 1 - \frac{1}{4} = \frac{3}{4}$ y nos movemos hacia valores negativos $\therefore -\frac{3}{4}$

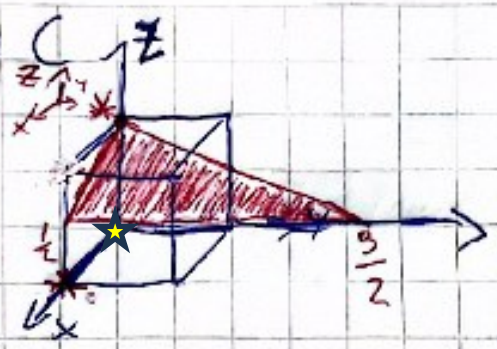
$(1 \; -\frac{3}{4} \; \infty)$ Recíproco

$(1 \; -4/3 \; \frac{1}{\infty}) \times 3$

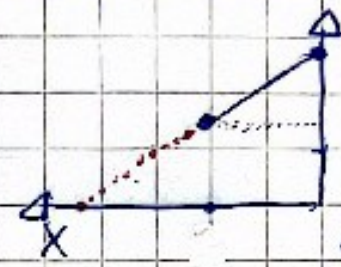
$(3 \; -4 \; 0)$

$(3 \; 4 \; 0)$

Plano C



Nos ubicamos en un nuevo punto de referencia para obtener los índices de Miller
(será nuestra coordenada inicial
¿Donde corta el plano en ese X?
ahora lo veremos:



(X,Z) → (0,1)
(X,Z) → (1, 1/2)
→ plantearemos la ecuación de la recta para ver hasta donde llega X. $z = mx + n$.
→ Calculamos la pendiente

$$m = \frac{(\frac{1}{2} - 1)}{1 - 0} = -\frac{1}{2} \; ; n = 1$$

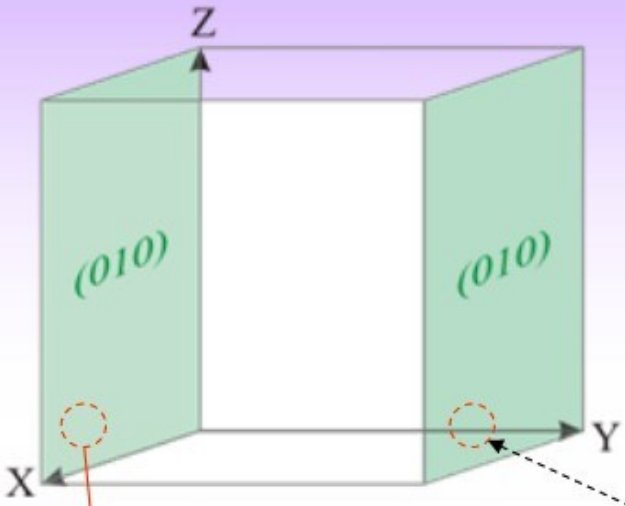
$z = -\frac{1}{2}x + 1$ ¡cuando $z = 0 \Rightarrow x = 2$

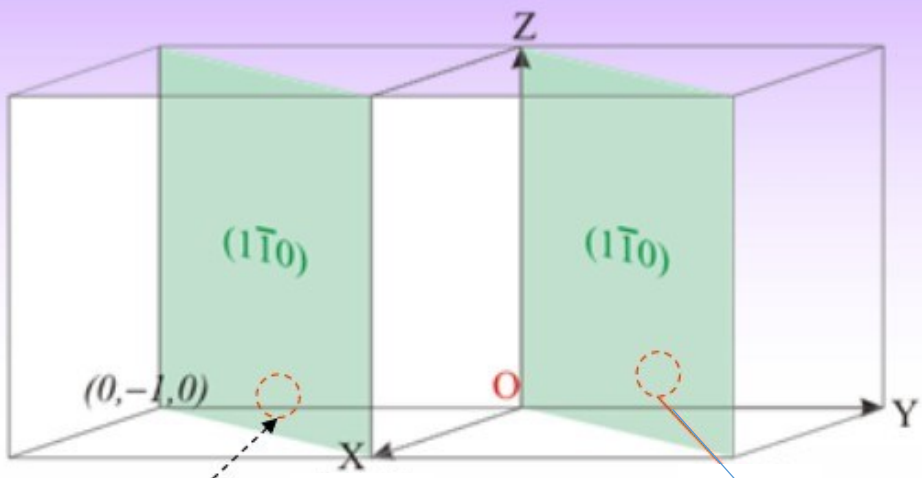
¿$z = 0$? Así es, para ver donde intersecta X

Por lo tanto los índices de Miller $(2\ \frac{3}{2}\ 1)$ reducc

$(\frac{1}{2}\ \frac{2}{3}\ 1) \times 6$

(3 4 6)





Plano pasa a través del origen

Plano pasa a través del origen

$Intercepts \rightarrow \infty\ 0\ \infty$

$Plane \rightarrow (0\ \infty\ 0)$

Use este plano en vez

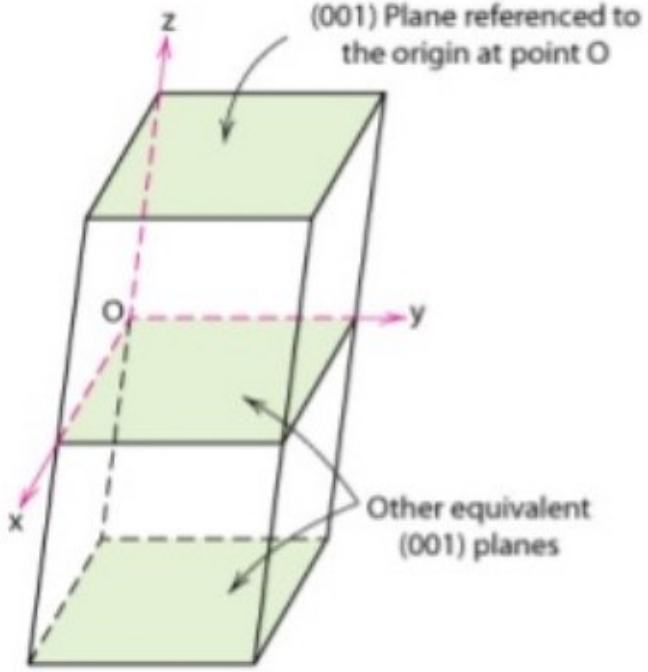
$Intercepts \rightarrow 0\ 0\ \infty$

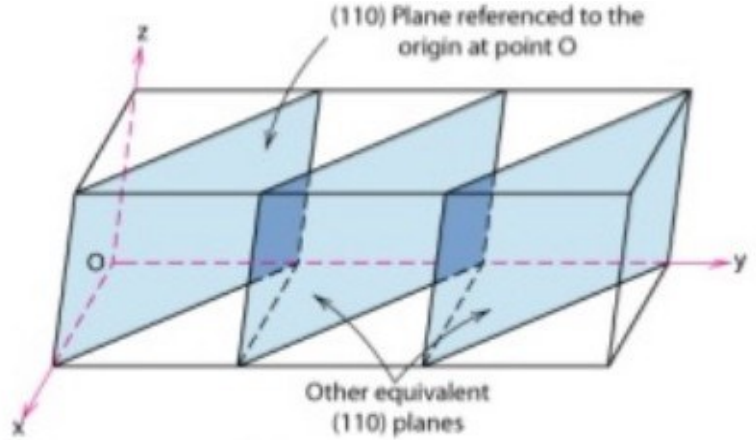
$Plane \rightarrow (\infty\ \infty\ 0)$

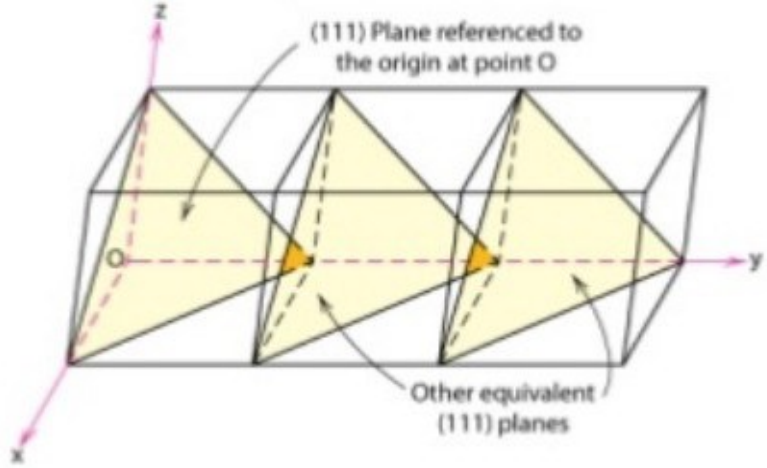
Queremos evitar infinitos en los índices de Miller

En estos casos el plano se traslada por una unidad de distancia a través del eje y los nuevos índices de Miller son usados

Planos Equivalentes







Familias de planos cristalográficos

En los sistemas cúbicos se da una situación particular: Planos que tienen los mismos índices, no importa en que orden o con qué signo, son equivalentes. A eso le llamamos una familia de planos y se denotan con corchetes de las forma { }

Planos de la familia { 1 1 0 } en sistemas cúbicos

$$\{110\} = \begin{cases} (110) \\ (101) \\ (011) \\ (1\bar{1}0) \\ (10\bar{1}) \\ (01\bar{1}) \end{cases}$$

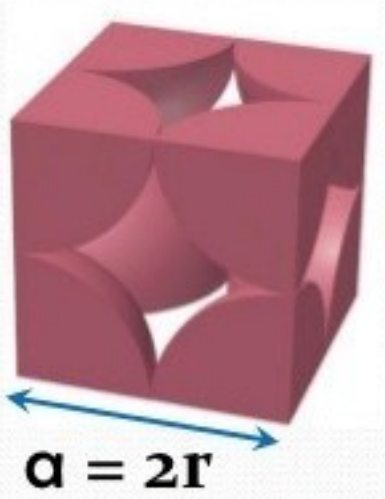
Tarea: Dibuje todos lo planos cristalográficos de la familia {110}.

Densidad Planar

- La densidad planar es simplemente la fracción del área del plano cristalográfico ocupada por átomos

$$\rho_p = \frac{número\ de\ átomos\ dentro\ del\ plano\ cristalográfico}{área\ del\ plano\ cristalográfico}$$

- Ejemplo: Calcular la densidad planar del plano (100) en una celda CS de Polonio, cuyo radio es de 0,167 nm

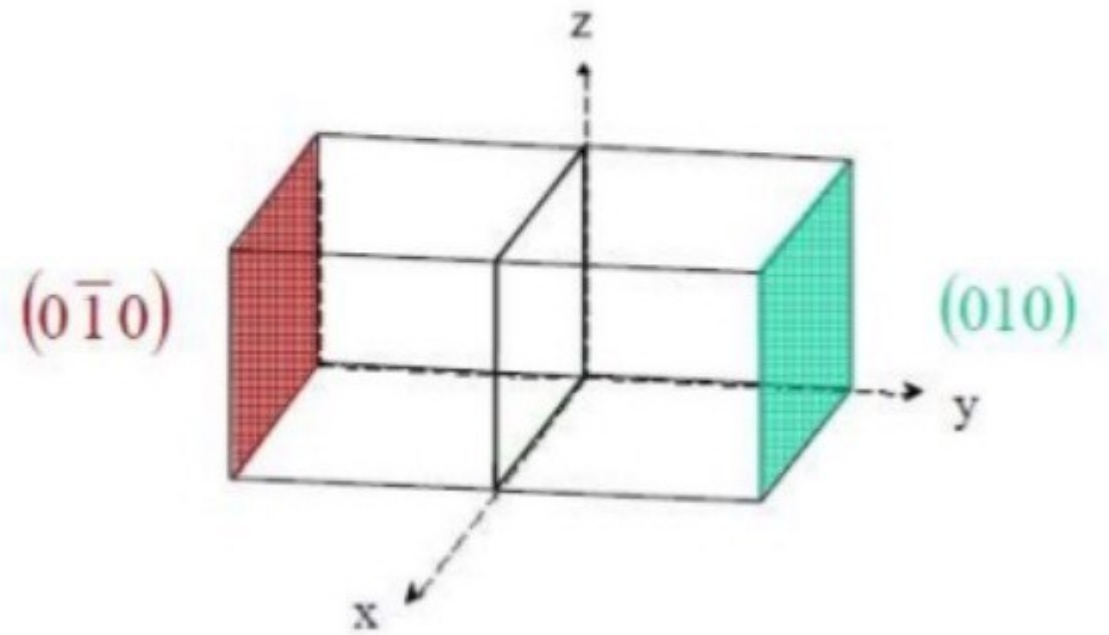


$$\rho_p = \frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right) * 4\right)}{(2r)^2}$$

$$\rho_p = \frac{1}{(2r)^2} = 8.96\ \text{átomos/nm}^2$$

Planos cristalográficos: Extra Material

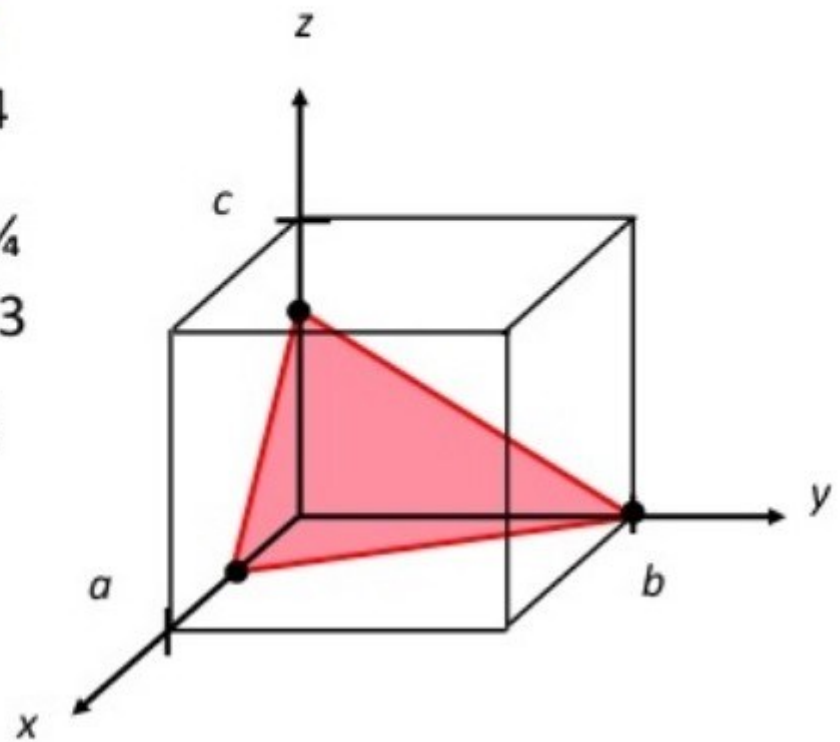
Planes and their negatives are equivalent



Crystallographic Planes

example

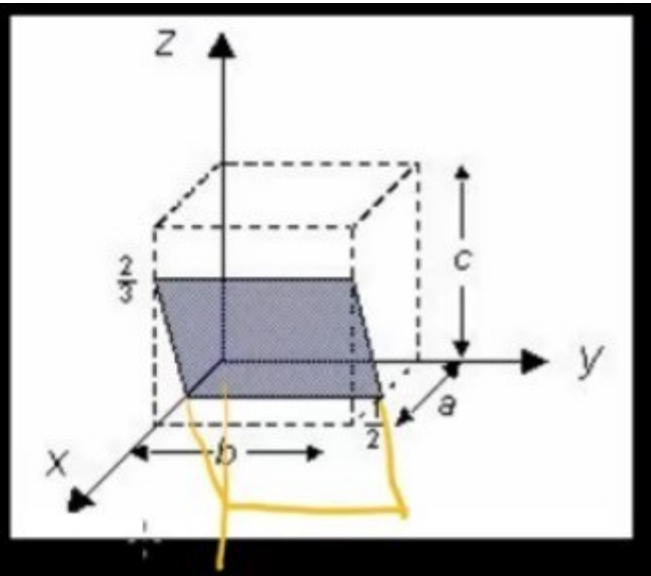
		a	b	c
1.	Intercepts	1/2	1	3/4
2.	Reciprocals	1/½	1/1	1/¾
		2	1	4/3
3.	Reduction	6	3	4
4.	Miller Indices	(634)		



① Intercepts

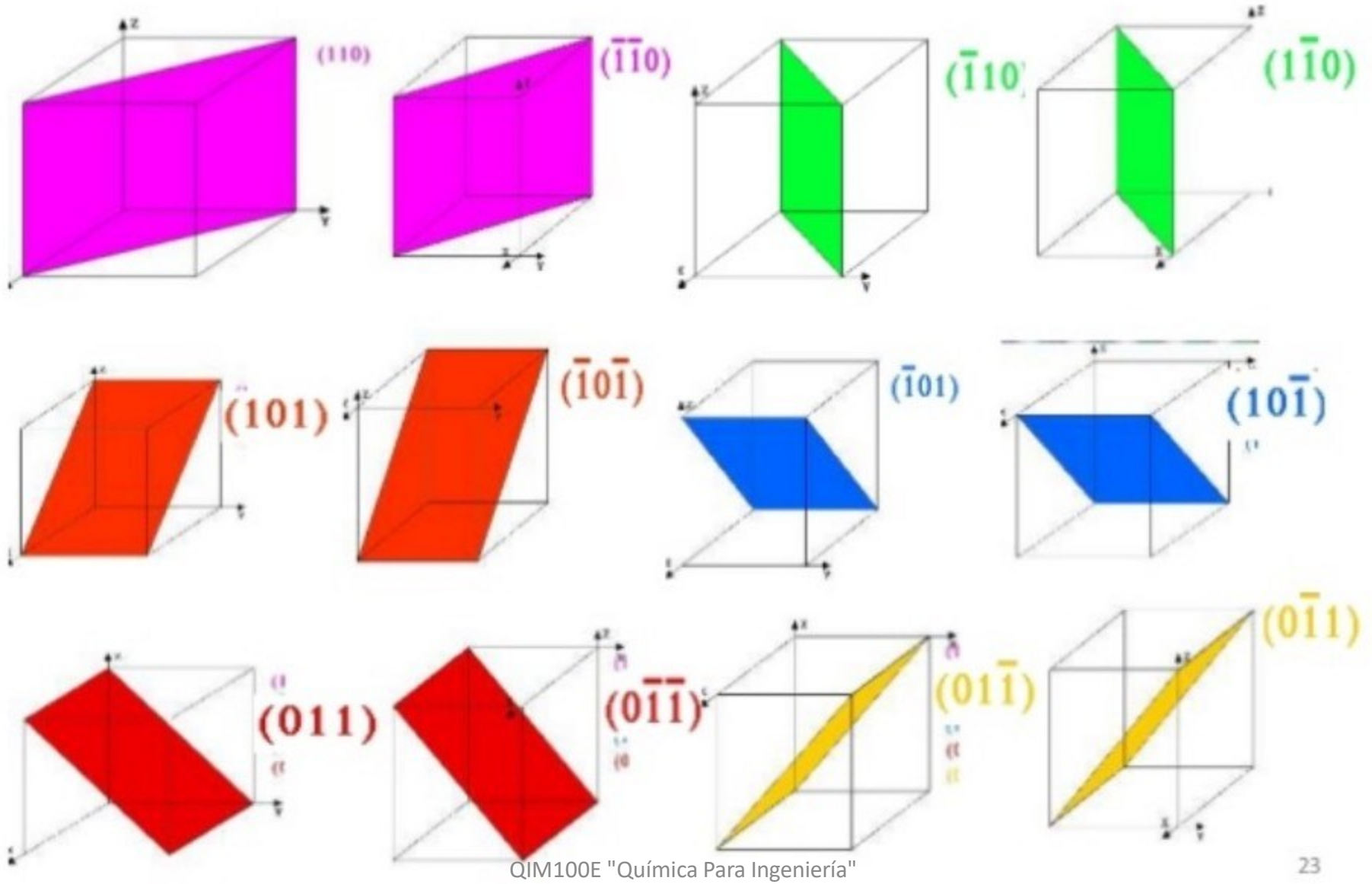
② Reciprocal ⇒

③ Reduce - Int.



	x	y	z
① Int.	1/2	0	-2/3
② Recp.	2	0	-3/2
③ Red	[4	0	-3] ⇒ (40$\bar{3}$)

Family of planes{110}



Bibliografía

- Askeland, Donald R. (2004) La ciencias e ingeniería de los materiales, 3er edición. Capitulo 2.

- Callister, W. Ciencia e ingeniería de los materiales, tomo 1 (1996). Reverte. Capitulo 2.