

Capítulo 2

Organización Atómica



1.2. Celdas Unitarias – Parámetros Reticulares

1.2.1. Celdas Unitarias

La estructura atómica influye en la forma en que los átomos se unen entre sí; esto además nos ayuda a comprender la clasificación de los materiales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros y nos permite llegar a ciertas conclusiones generales referentes a propiedades mecánicas y comportamiento físico de estas cuatro clases de materiales.

La estructura electrónica del átomo, que queda descrita por cuatro números cuánticos ayuda a determinar la naturaleza de los enlaces atómicos y las propiedades físicas y mecánicas de los materiales.

- Enlace metálico: encontrado en los metales, los electrones de valencia se mueven con facilidad, en consecuencia, los metales son dúctiles y tienen alta conductividad eléctrica y térmica.
- El enlace covalente se encuentra en muchos materiales cerámicos, semiconductores y polímeros. Requiere que los átomos compartan electrones de valencia, los enlaces son fuertes y altamente direccionales, haciendo que estos materiales sean frágiles y tengan baja conductividad eléctrica y térmica.
- El enlace iónico encontrado en muchos cerámicos se produce cuando un átomo muy electropositivo dona un electrón a otro muy electronegativo generando un anión y un catión que se unen electrostáticamente. Al igual que los materiales enlazados covalentemente, estos tienden a ser frágiles y malos conductores.
- Fuerzas de Van der Waals unen principalmente a moléculas que tienen una distribución desigual de cargas o están polarizadas. Son de naturaleza electrostática y se encuentran en polímeros termoplásticos.

La energía de unión está relacionada con la fuerza de los enlaces y es alta en materiales unidos en forma iónica o covalente. Los materiales con energía de unión alta normalmente tienen:

- Alta temperatura de fusión
- Alto módulo de elasticidad
- Bajo coeficiente de expansión térmica.

Estructura Cristalina

El arreglo de los átomos juega un papel importante en la microestructura, comportamiento y propiedades de un material sólido.

En los metales, algunas disposiciones atómicas permiten una excepcional ductilidad, mientras que otras una gran resistencia.

Algunas propiedades físicas de las cerámicas dependen de el arreglo atómico.

Los transductores usados para producir una señal eléctrica en un estereo deben a su estructura cristalina la capacidad de producir caídas de carga permanente en el material.

Los diferentes comportamientos exhibidos por los polímeros como: gomas, plásticos y resinas epóxicas dependen de las diferencias en los arreglos atómicos.

En este capítulo se describirán los arreglos atómicos típicos que se encuentran en los materiales sólidos perfectos, así como también la nomenclatura para designar dichos arreglos.

Una vez conocidos estos aspectos, se estará preparado para entender como las imperfecciones que existen en los sólidos juegan un papel importante en la comprensión de la deformación y cambios que sufren muchos materiales.

Si en un material sólido se desprecian las imperfecciones (suponiéndolo perfecto), pueden encontrarse tres formas de arreglo atómico:

Sin ordenamiento: como por ejemplo en los gases nobles en donde los átomos se ubican al azar llenando completamente el espacio donde se encuentran confinados.

Ordenamiento corto: es característico de los materiales que presentan arreglos atómicos que se extienden desde un átomo en cuestión hasta su vecino más cercano. Por ejemplo en el vapor de agua el átomo de oxígeno está enlazado covalentemente a dos átomos de hidrógeno y fuera del sistema que compone una molécula de agua no existe un arreglo específico. Este tipo de arreglo es característico de polímeros y vidrios. En el polietileno es una cadena carbonada donde cada átomo de carbono está unido a dos de hidrógeno. Un caso similar es el vidrio en el cual cuatro átomos de oxígeno se unen a uno de silicio.

Estos materiales son considerados amorfos porque muestran buena resistencia y tenacidad además de comportamiento quebradizo. Además se caracterizan por poseer un arreglo atómico regular y predecible sólo en una corta distancia (uno o dos espacios atómicos).

Ordenamiento largo: está presente en metales, cerámicas, semiconductores y algunos polímeros. En estos materiales, el arreglo se extiende a través de todo el material. Los átomos forman un patrón regular y repetitivo llamado retículo. Un retículo está conformado por un conjunto de puntos o átomos llamados puntos reticulares los cuales se localizan ordenados siguiendo un patrón periódico, de manera que cada retículo está rodeado por otros retículos idénticos.

Los retículos varían de un material a otro tanto en tamaño como en forma dependiendo del tamaño de los átomos y de los enlaces entre ellos. La estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, forma y ordenamiento de los átomos en el retículo.

Celda Unitaria: es la subdivisión del retículo cristalino que retiene todas las características del mismo.

Existen 14 tipos de celdas unitarias contenidas en siete estructuras cristalinas o redes de Bravais.

Los puntos reticulares se sitúan en las esquinas de la celda y en algunos casos en los centros de las caras o en el centro de la misma celda. Una celda unitaria queda denotada completamente por los parámetros reticulares.

Los parámetros reticulares definen el tamaño y la forma de una celda unitaria. Estos incluyen las dimensiones de los lados de la celda y el ángulo entre ellos.

Por ejemplo, para la celda unitaria cúbica simple. El parámetro reticular es la longitud de uno de sus lados (ao). El ángulo y las demás aristas están sobreentendidos. Esta longitud se expresa en angstroms o nanómetros.

Celdas unitarias más complejas requieren un mayor número de parámetros reticulares para ser descritas. Por ejemplo, una celda unitaria ortorrómbica debe especificarse con tres parámetros reticulares que son las dimensiones de los tres lados.

Principales estructuras cristalinas metálicas:

La mayoría de los metales elementales alrededor del 90%, cristalizan en tres estructuras cristalinas densamente empaquetadas:

Cúbica centrada en el cuerpo BCC

Cúbica centrada en las caras FCC

Hexagonal compacta HCP

La razón de que se presenten este tipo de estructuras es que los ordenamientos compactos poseen menos energía.

A continuación se analizarán las tres estructuras cristalinas.

Estructura cúbica centrada en el cuerpo BCC

En esta celda el átomo central se encuentra rodeado de 8 vecinos más cercanos y se dice que tiene un número de coordinación de 8. Si se aísla la celda unidad de esferas rígidas obtendremos una celda con un equivalente de 2 átomos por celda.

1 átomo en el centro + $1/8$ de esfera por cada vértice

Si consideramos los átomos como esferas rígidas el factor de empaquetamiento atómico o la fracción de volumen ocupada por los átomos en la celda unidad está definido por:

$$\text{Factor de empaquetamiento} = \frac{\frac{\text{Nro de átomos}}{\text{celda}} \cdot \text{Volumen de cada átomo}}{\text{Volumen de la celda}}$$

Para la celda BCC:

$$V_{\text{átomos}} = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = 8,373R^3$$

$$V_{\text{celda}} = a^3 = \left(\frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3 = 12,32R^3$$

$$\text{Factor de empaquetamiento} = \frac{8,373R^3}{12,32R^3} = 0,68$$

Estructura cúbica centrada en las caras FCC

En esta celda hay un punto reticular en cada vértice del cubo y uno en el centro de cada cara del cubo.

Figura FCC

Una celda FCC tiene 4 átomos por celda unidad:

$$8 \cdot \frac{1}{8} \text{ en cada vértice} + 6 \cdot \frac{1}{2} \text{ en cada cara}$$

La relación entre el radio y el parámetro de red es $a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$

El factor de empaquetamiento es 0,74 y representa el máximo posible para átomos esféricos.

Estructura hexagonal compacta HCP

Esta celda posee un factor de empaquetamiento de 0,74 igual que FCC. En esta estructura cada átomo está rodeado de 12 átomos, por lo que el número de coordinación es 12.

La celda unidad HCP tiene dos átomos asociados a cada punto reticular: uno en cada vértice y otro centrado dentro de cada celda. De esta manera se tienen

$$4 \cdot \frac{1}{2} \text{ átomos centrados en la celda} + 4 \cdot \frac{1}{2} \text{ átomos en los vértices agudos} + 4 \cdot \frac{1}{6} \text{ en los vértices obtusos} = 2 \text{ at por celda}$$

La estructura HCP está integrada por 3 celdas para dar un total de 6 at. La relación c/a ideal es aquella que resulte de esferas tan próximas como sea posible y vale 1,633.

La densidad teórica de un metal se puede calcular usando las propiedades de la estructura cristalina:

$$\rho = \frac{\text{masa celda}}{\text{Volumen celda}} = \frac{\text{N}^\circ \text{ atomos} \cdot \frac{\text{masa atomos}}{\text{at-g atomos}} \cdot \frac{1 \text{ at-g atomos}}{6,024 \cdot 10^{23} \text{ atomos}}}{\text{Volumen celda}}$$

Transformaciones alotrópicas o polimórficas

Los materiales que pueden tener más de una estructura cristalina se llaman alotrópicos o polimórficos. El término alotropía se reserva para este comportamiento en elementos puros, mientras que polimorfismo es más general. En la tabla se ve como el hierro y el titanio pueden tener más de una estructura cristalina; a bajas temperaturas el hierro es BCC pero a temperaturas más altas se convierte en FCC.

Muchos cerámicos como el SiO2 son polimórficos. La transformación puede venir acompañada de un cambio de volumen durante el calentamiento o enfriamiento. De no estar controlada correctamente, este cambio hará que el material se agriete y falle.

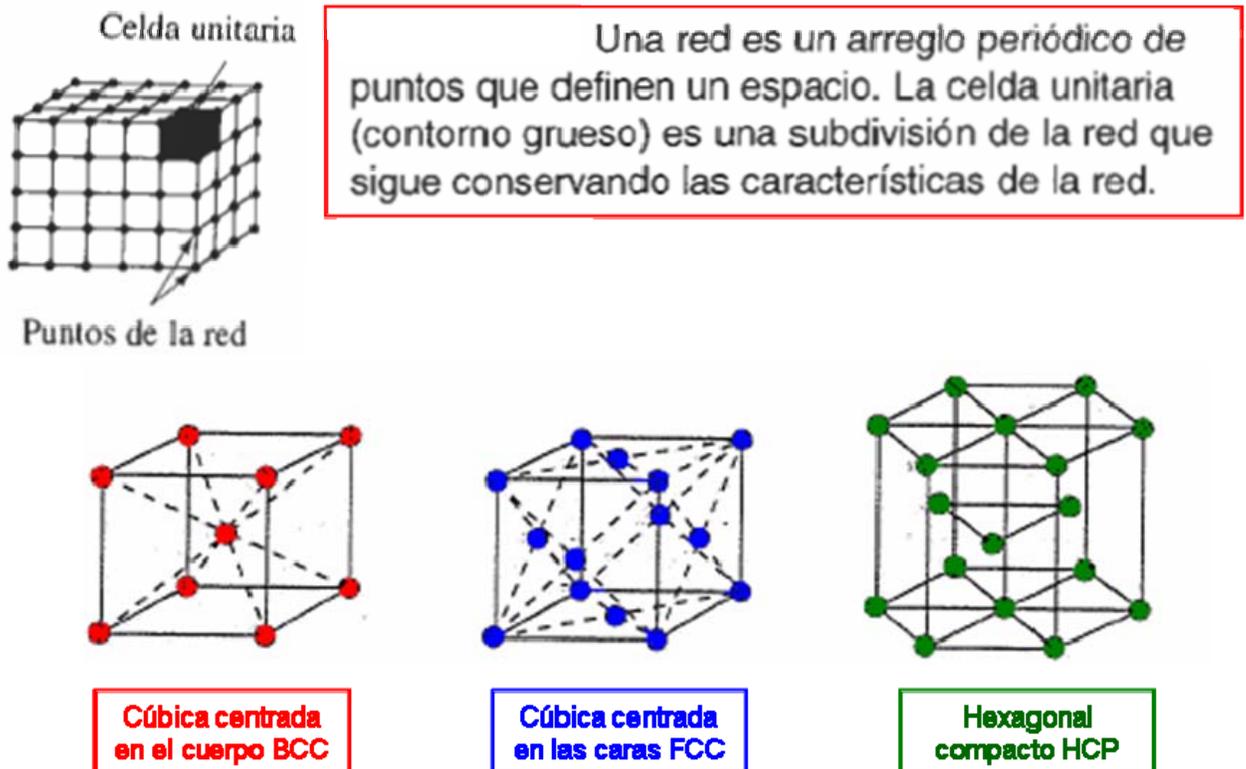


Figura 12 Celdas Unitarias comunes (Askeland, 1998)

Celdas unitarias

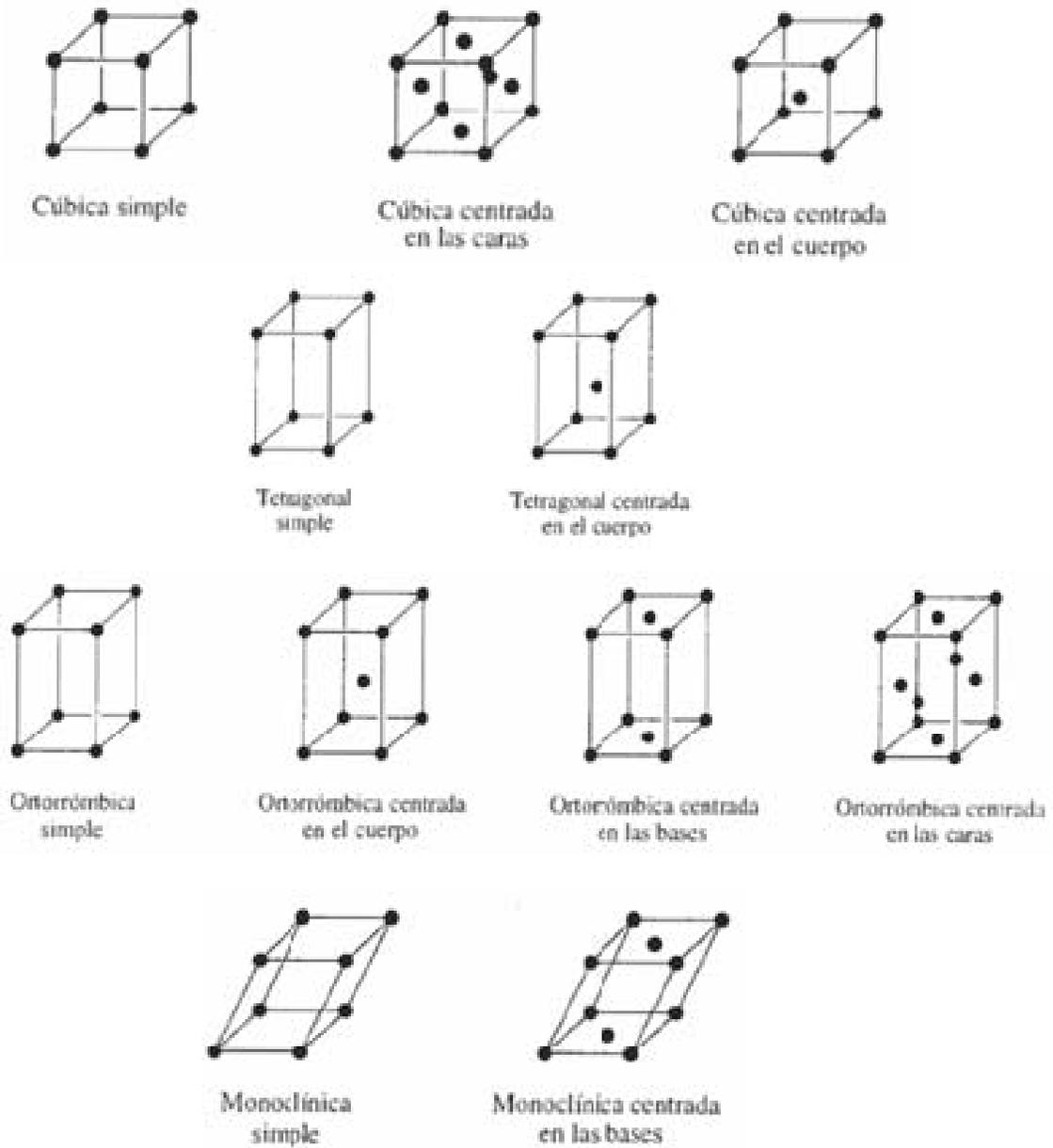


Figura 13 Tipos de Celdas Unitarias (Askeland, 1998)

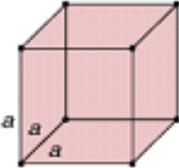
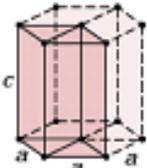
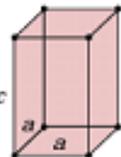
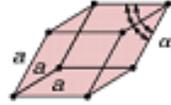
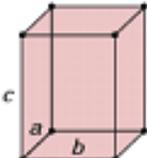
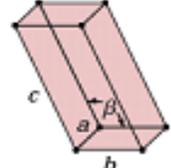
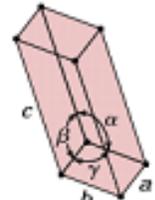
<i>Crystal System</i>	<i>Axial Relationships</i>	<i>Interaxial Angles</i>	<i>Unit Cell Geometry</i>
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Figura 14 Parámetros reticulares (Callister, 2001)

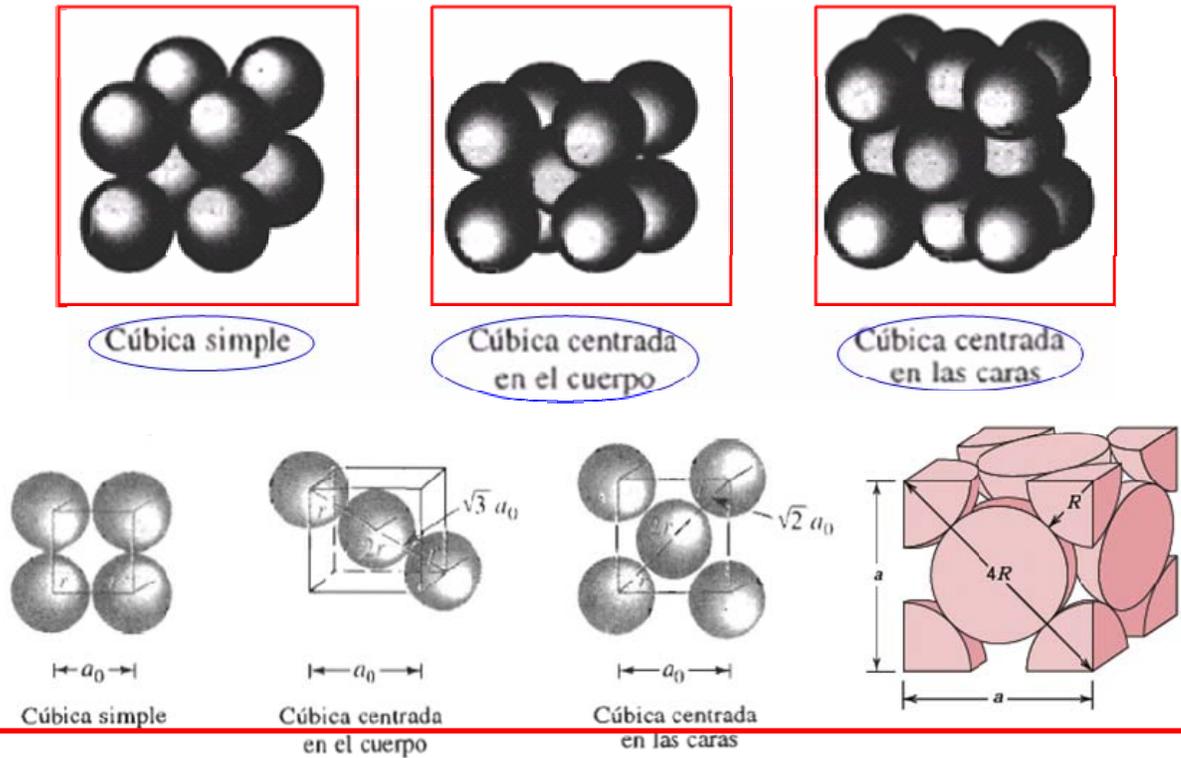


Figura 15 Relación entre el radio atómico y el parámetro de red en sistemas cúbicos

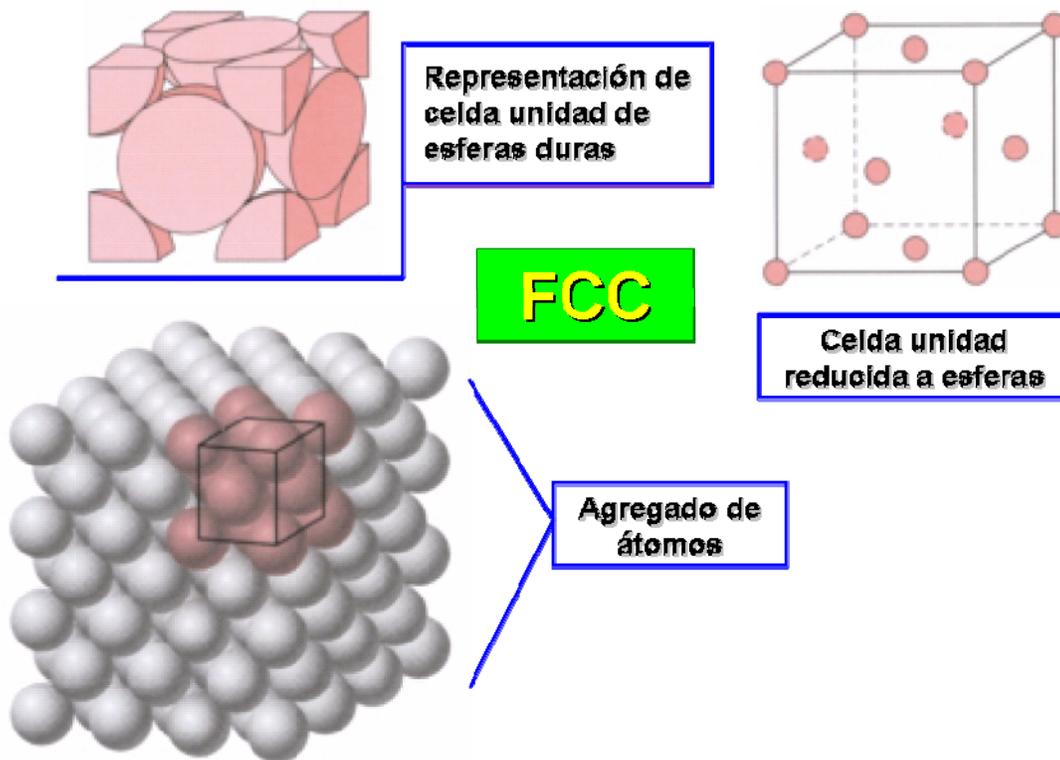


Figura 16 Estructura cúbica centrada en las caras (Callister, 2001)

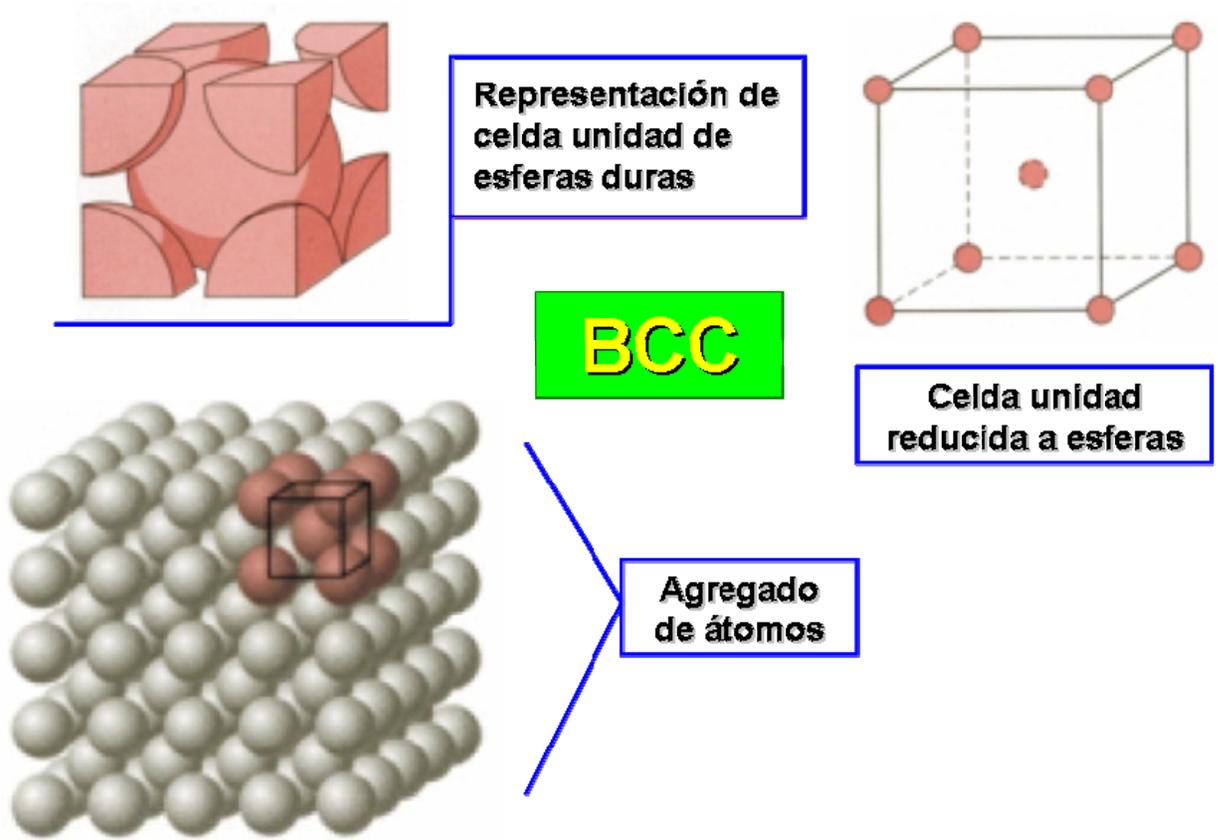


Figura 17 Estructura cúbica centrada en el cuerpo (Callister, 2001)

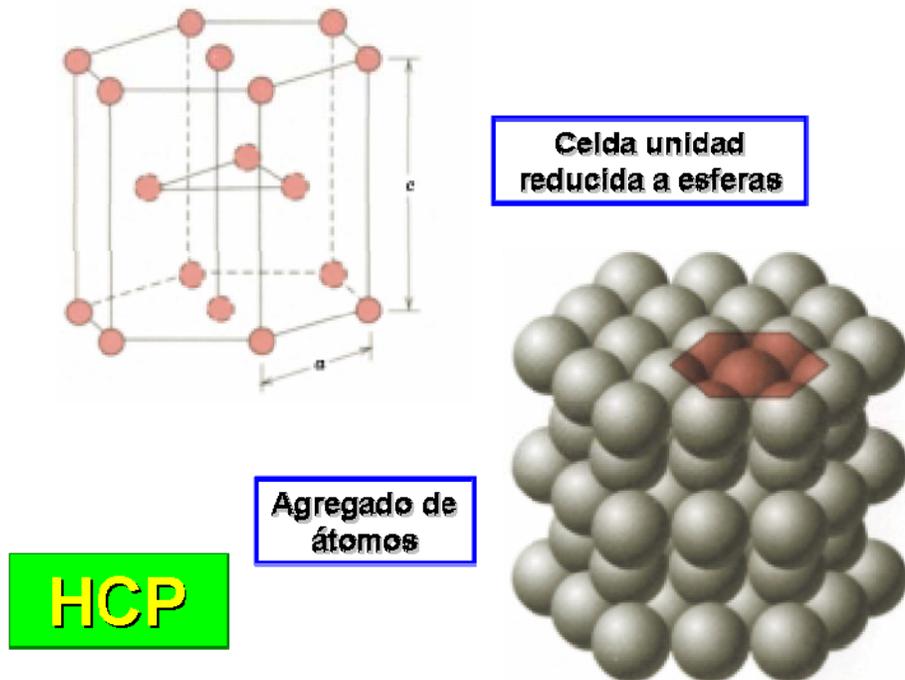


Figura 18 Estructura hexagonal compacta (Callister, 2001)

Tabla 6 Parámetros reticulares de metales (Askeland, 1998)

Estructura	a_0 en función de r	Átomos por celda	Número de coordinación	Factor de empaquetamiento	Metales típicos
Cúbica simple (CS)	$a_0 = 2r$	1	6	0.52	Ninguno
Cúbica centrada en el cuerpo (CC)	$a_0 = 4r/\sqrt{3}$	2	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Nb, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
Cúbica centrada en las caras (CCC)	$a_0 = 4r/\sqrt{2}$	4	12	0.74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
Hexagonal compacta (HC)	$a_0 = 2r$ $c_0 = 1.633 a_0$	2	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Cd

Puntos, direcciones y planos en una celda unitaria:

Coordenadas de puntos: se emplean para localizar las posiciones de los átomos en la red o dentro de la celda unitaria. La distancia se mide en parámetros de red usando un sistema cartesiano.

Direcciones en la celda: Algunas direcciones son de particular importancia. Los metales se deforman a lo largo de aquellas direcciones a través de las cuales los átomos están en contacto más estrecho. Estas direcciones se abrevian usando los índices de Miller. El procedimiento es el que sigue:

1. Usando el sistema de coordenadas ubique dos puntos que estén contenidos en esa dirección.
2. Preste a las coordenadas del punto final las del inicial.
3. Reduzca las fracciones o resultados obtenidos a mínimos enteros, encierre los tres números entre corchetes y de haber algún negativo colóquelo como una barra sobre el número.

Los índices de Miller para las direcciones tienen las siguientes características:

1. Una dirección y su negativo no son iguales, representan una misma línea con direcciones opuestas.
2. Una dirección y sus múltiplos son idénticas sólo falta reducirlas a sus mínimos enteros.
3. Ciertos grupos de direcciones son equivalentes. Sus índices particulares dependen de cómo se construyen las coordenadas. Estas pueden representarse como familias de dirección encerrados entre paréntesis angulares.

La densidad lineal es el número de puntos de red por unidad de longitud a lo largo de una dirección.

También podría calcularse el factor de empaquetamiento lineal en una dirección particular, es decir, la fracción verdaderamente cubierta por átomos.

Fracción de empaquetamiento lineal = densidad lineal * Longitud ocupada por los átomos en la dirección

Planos en la celda unitaria: algunos planos de átomos son significativos. Los metales se deforman a lo largo de los planos de empaquetamiento más compacto. La determinación de los índices de Miller se hace de la siguiente manera:

1. Identifique los puntos en los cuales el plano interseca los ejes coordenados. Si el plano pasa a través del origen el origen debe moverse.
2. Tome los recíprocos de las intersecciones.
3. Elimine las fracciones pero no reduzca a mínimos enteros.
4. Encierre los números resultantes entre paréntesis (). Los números negativos se escriben con una barra.

En relación a los índices de Miller de los planos es importante:

1. Los planos y sus negativos son idénticos.
2. Los planos y sus múltiplos no son idénticos.

Para demostrar lo anterior se recurre a la densidad planar: es el número de átomos por unidad de superficie cuyo centro está sobre el plano. De la misma forma, la fracción de empaquetamiento, es el área sobre el plano cubierta por átomos.

3. Para una celda unitaria los planos de una familia se representan encerrándolos entre llaves { }

Índices de Miller para celdas unitarias hexagonales: El sistema usa cuatro ejes en lugar de tres con un eje redundante. El procedimiento para localizar los índices de los planos requiere cuatro intersecciones.

Comportamiento isotrópico y anisotrópico

Un material es anisotrópico si el valor de las propiedades depende de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual se mide la propiedad. Por el contrario, si el valor de la propiedad es el mismo en todas las direcciones en las que se mide, el material es isotrópico.

Distancia interplanar: la distancia entre dos planos de átomos, paralelos y adyacentes con los mismos índices de Miller se conoce como distancia interplanar. La distancia interplanar para materiales cúbicos está dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + l^2 + k^2}}$$

En donde a_o es el parámetro de red y h, l, k , representan los índices de Miller de los planos adyacentes considerados.

Sitios intersticiales

En cualquiera de las estructuras que han sido descritas, existen pequeños huecos entre los átomos de la red que pueden ser ocupados por átomos más pequeños. Estos espacios se conocen como sitios intersticiales.

El átomo intersticial tiene un número de coordinación igual al número de átomos que toca. Existe el sitio cúbico con un número de coordinación de 8, el tetraédrico con número de coordinación de 4 y el octaédrico con número de coordinación de 6.

Difracción de rayos X (λ 0,5 y 2,5 angstrom)

Cuando un haz monocromático con una longitud de onda del mismo orden de magnitud que los espacios interatómicos del material golpea al mismo se produce la dispersión de la mayor parte de la radiación.

Sin embargo, los rayos x que golpean los planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este reforzamiento ocurre siempre que las condiciones satisfagan la Ley de Bragg

$$\text{sen}(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

θ es la mitad del ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos empleados, d_{hkl} es la distancia interplanar del reforzamiento constructivo del haz.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrán algunas partículas de polvo cuyos planos h, k, l, queden orientados en el ángulo θ para satisfacer la ley de Bragg.

En un difractómetro, un detector móvil de rayos x registra los ángulos 2θ , dando un patrón característico de difracción.

Para identificar la estructura cristalina de un material cúbico:

$$\text{sen}(2\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

En los cúbicos simples: $h^2 + k^2 + l^2$ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8

En los cúbicos centrados en el cuerpo: $h^2 + k^2 + l^2$ 2, 4, 6

En los cúbicos centrados en las caras: $h^2 + k^2 + l^2$ 3, 4, 8, 11, 12, 16

$$\text{BCC } (1\ 1\ 0) \text{ y } (2\ 0\ 0) \quad \frac{\text{sen}^2\theta_1}{\text{sen}^2\theta_2} = 0,5$$

$$\text{FCC } (1\ 1\ 1) \text{ y } (2\ 0\ 0) \frac{\text{sen}^2\theta_1}{\text{sen}^2\theta_2} = 0,75$$

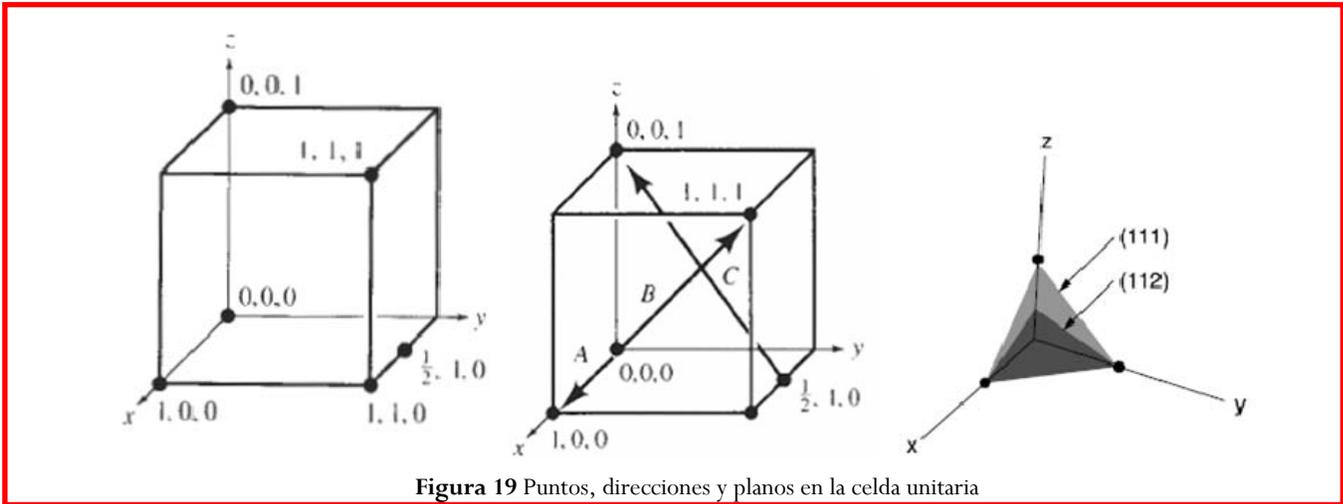


Figura 19 Puntos, direcciones y planos en la celda unitaria

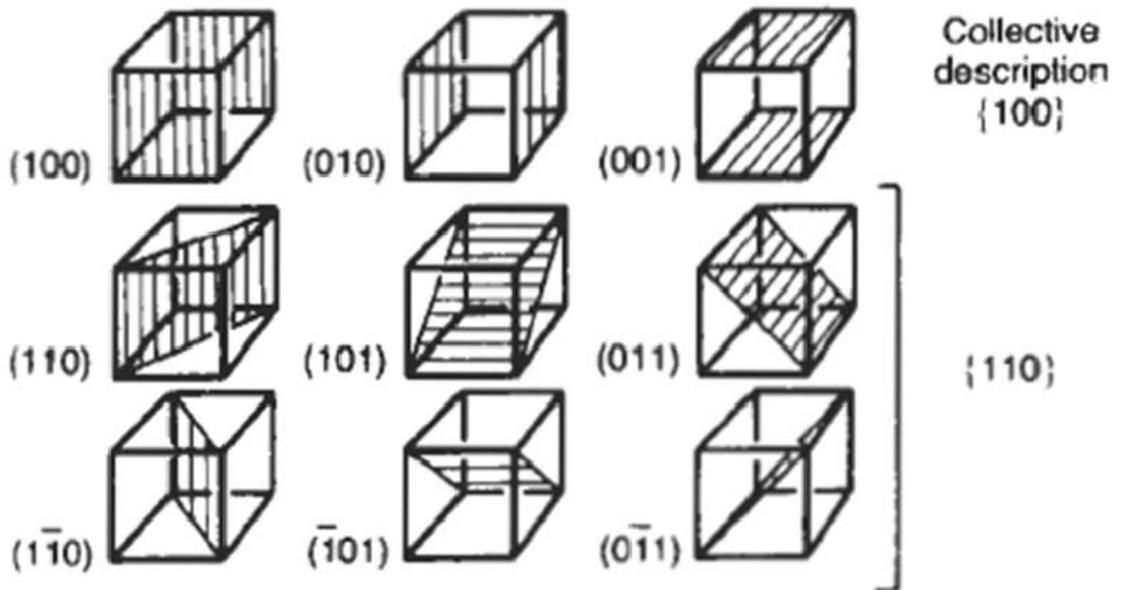


Figura 20 Familia de planos {100} {110}

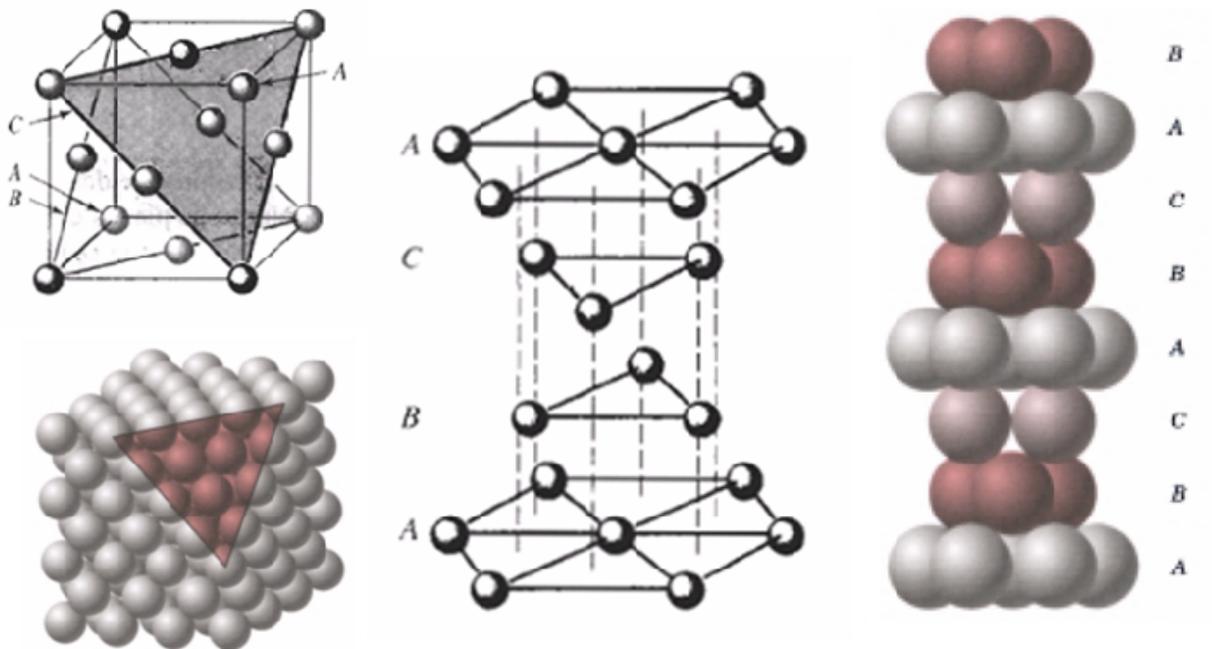


Figura 21 La secuencia de apilamiento ABCABCABC de los planos compactos produce la estructura FCC

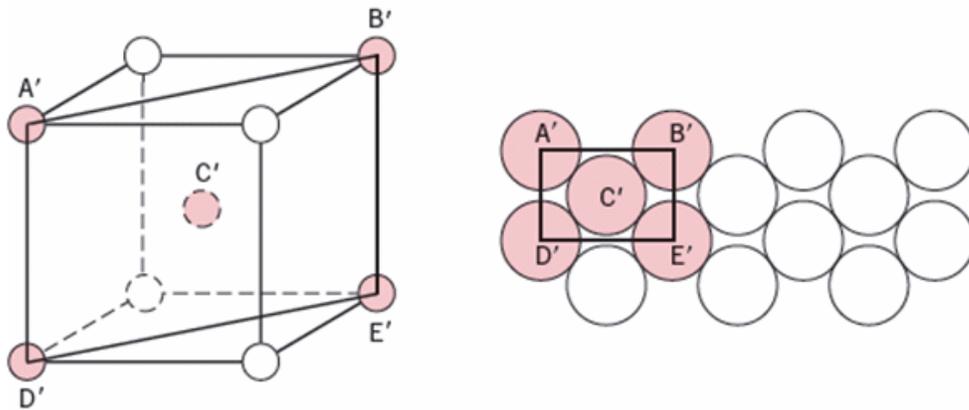


Figura 22 Planos compactos de la estructura BCC

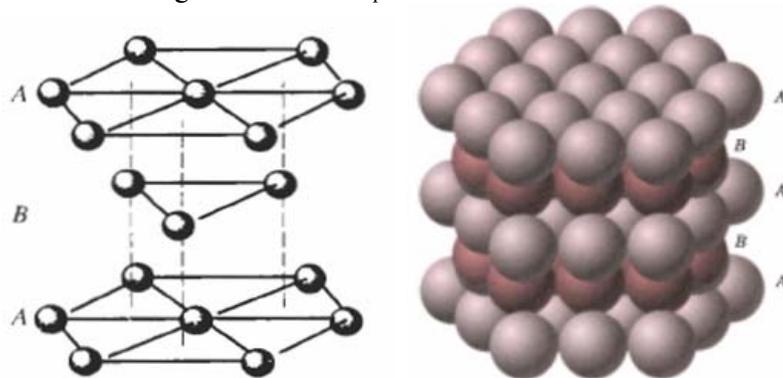


Figura 23 La secuencia de apilamiento ABABAB de planos compactos produce la estructura HCP

1.2.2. Sitios intersticiales

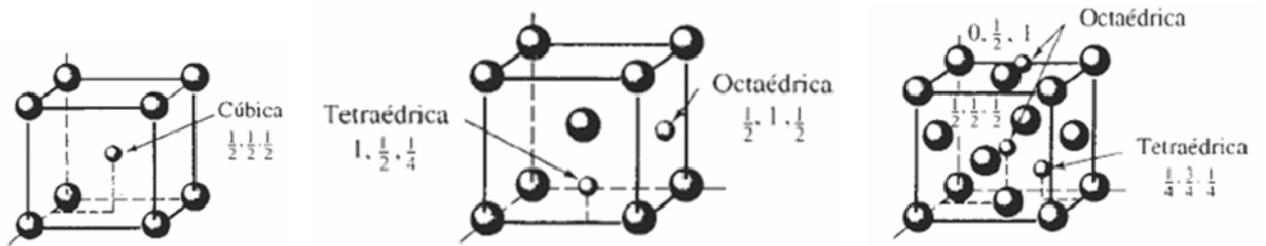


Figura 24 Localización de los sitios intersticiales en celdas unitarias cúbicas, solo se muestran sitios representativos

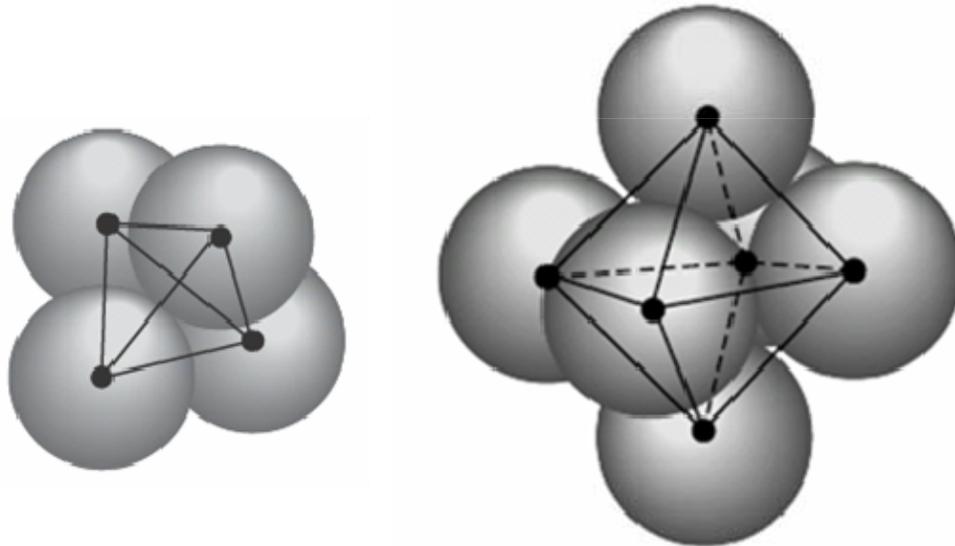


Figura 25 Sitios intersticiales: Izq. Tetraédrico. Der. Octaédrico. (Mitchell, 2004)

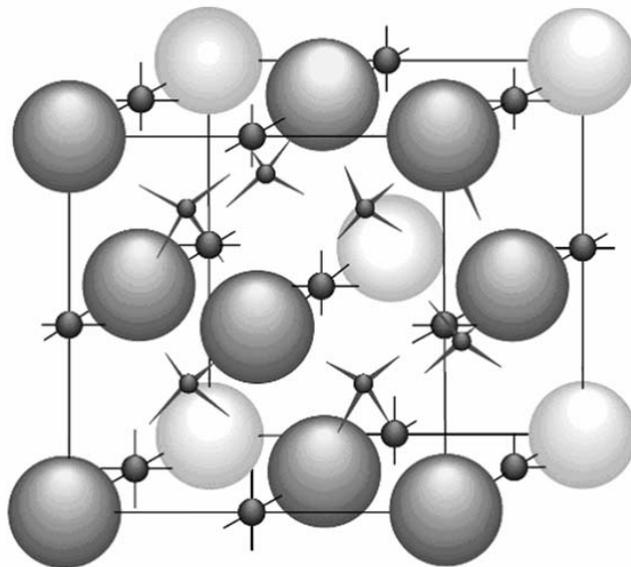
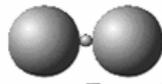
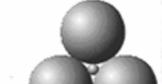
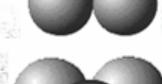
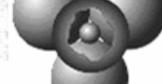
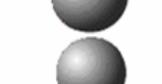


Figura 26 Localización de los sitios intersticiales en FCC (Mitchell, 2004)

Tabla 7 Número de coordinación y correlación de radio en sitios intersticiales (Askeland, 1998)

Número de coordinación	Localización del sitio intersticial	Relación del radio	Representación
2	Lineal	0-0.155	
3	Centro del triángulo	0.155-0.225	
4	Centro del tetraedro	0.225-0.414	
6	Centro del octaedro	0.414-0.732	
8	Centro del cubo	0.732-1.000	

1.2.3. Celdas unitarias de materiales cerámicos y poliméricos

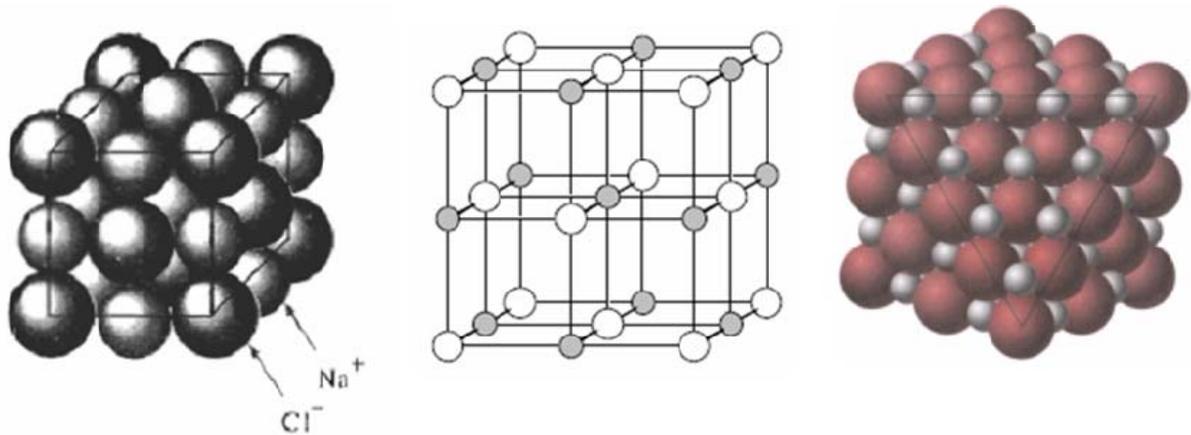


Figura 27 Estructura del cloruro de sodio, una celda unitaria CCC con dos iones ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) por punto de red

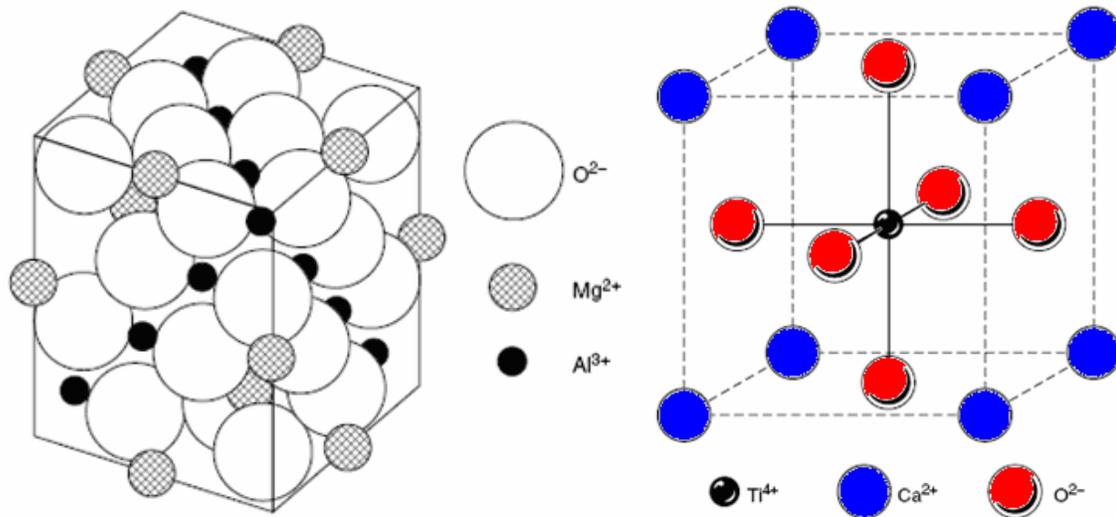


Figura 28 Izq. La estructura cristalina de espinel del MgAl₂O₄. Der. La estructura cristalina de perovskita del CaTiO₃

Tabla 8 Algunas estructuras iónicas simples y sus correspondientes números de coordinación

Anion Packing	Coordination Number of M and O	Sites by Cations	Structure Name	Examples
Cubic close-packed	6:6 MO	All oct.	Rock salt	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
Cubic close-packed	4:4 MO	1/2 tet.	Zinc blende	ZnS, BeO, SiC
Cubic close-packed	4:8 M ₂ O	All tet.	Antifluorite	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, sulfides
Distorted cubic close-packed	6:3 MO ₂	1/2 oct.	Rutile	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
Cubic close-packed	12:6:6 ABO ₃	1/4 oct. (B)	Perovskite	CoTiO ₃ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ , SrZrO ₃ , SrHfO ₃ , BaTiO ₃
Cubic close-packed	4:6:4 AB ₂ O ₄	1/8 tet. (A) 1/2 oct. (B)	Spinel	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄
Cubic close-packed	4:6:4 B(AB) ₂ O ₄	1/8 tet. (B) 1/2 oct. (A, B)	Spinel (inverse)	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄
Hexagonal close-packed	4:4 MO	1/2 tet.	Wurtzite	ZnS, ZnO, SiC
Hexagonal close-packed	6:6 MO	All oct.	Nickel arsenide	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
Hexagonal close-packed	6:4 M ₂ O ₃	2/3 oct.	Corundum	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃
Hexagonal close-packed	6:6:4 ABO ₃	2/3 oct. (A, B)	Ilmenite	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
Hexagonal close-packed	6:4:4 A ₂ BO ₄	1/2 oct. (A) 1/8 tet. (B)	Olivine	Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
Simple cubic	8:8 MO	All cubic	CsCl	CsCl, CsBr, CsI
Simple cubic	8:4 MO ₂	1/2 cubic	Fluorite	ThO ₂ , CeO ₂ , PrO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ , AmO ₂
Connected tetrahedra	4:2 MO ₂	—	Silica types	SiO ₂ , GeO ₂

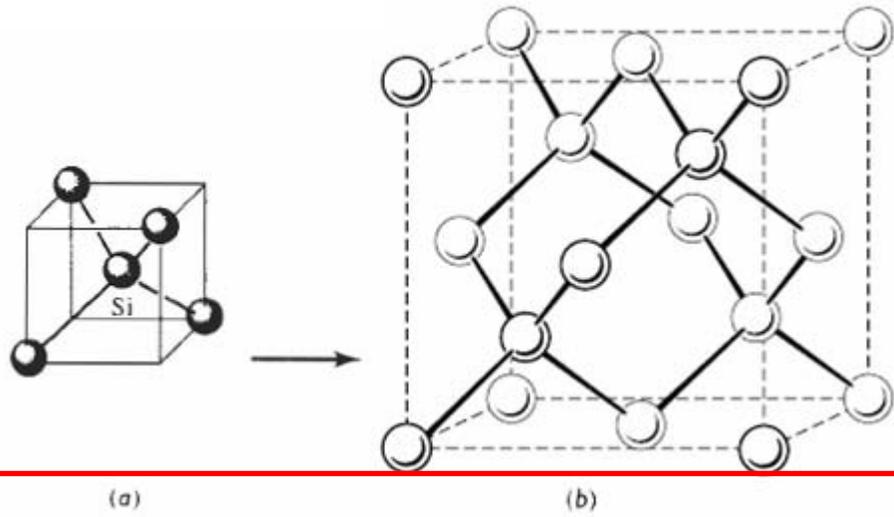


Figura 29 (a) Celda unitaria tetraédrica y (b) estructura cúbica de diamante (blenda de zinc).

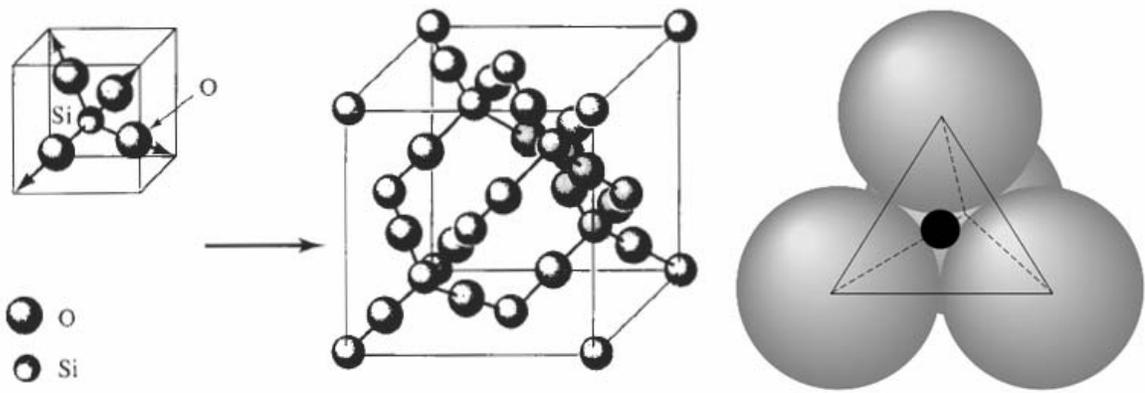


Figura 30 Los tetraedros de silicio-oxígeno y su combinación para formar la cristobalita β del sílice

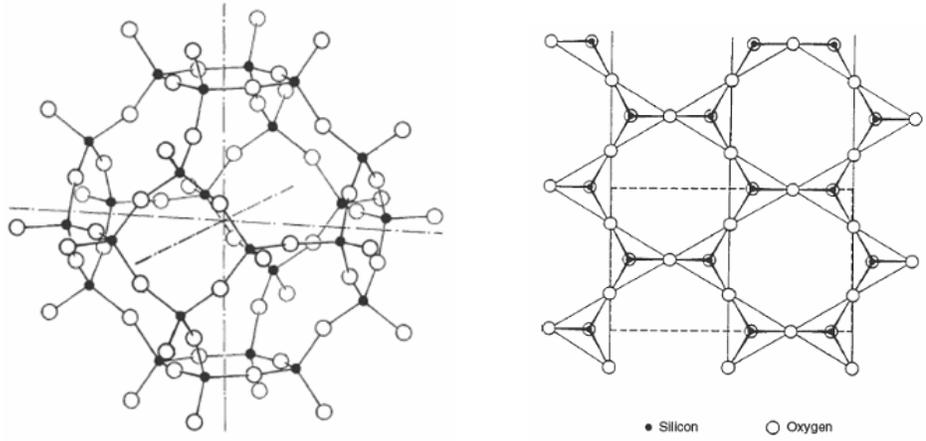


Figura 31 Izq. Estructura del cuarzo, mostrando la red tridimensional de tetrahedros de SiO_4 . Der. Vista superior de una estructura laminar de silicato que resulta de la unión de tres vértices del tetraedro de SiO_4 .

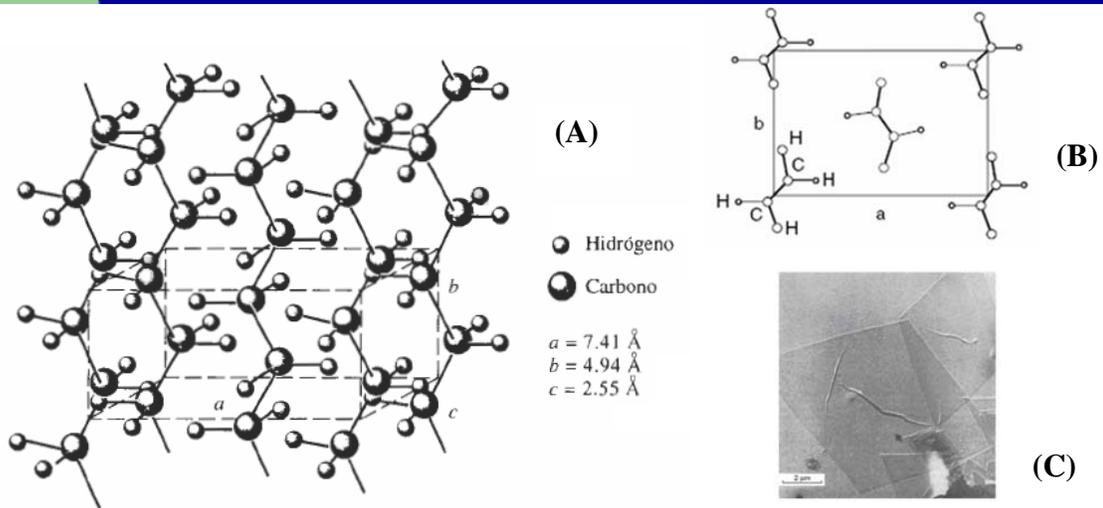


Figura 32 Estructura del polietileno. (A) Celda unitaria del polietileno cristalino. (B) Vista superior. (C) Microfotografía de cristales de polietileno

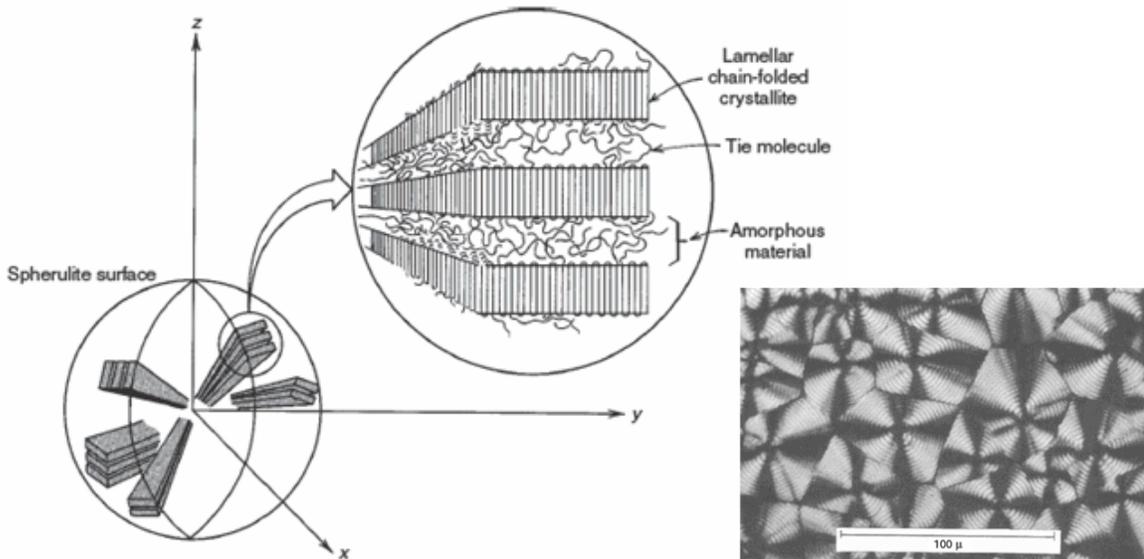


Figura 33 Izq. Representación esquemática de ordenamiento de cadenas que llevan a la formación de cristales líquidos y arreglos de cristales que forman esferulitas. Der. Microfotografía de polarizadores cruzados de polietileno mostrando la estructura esferulítica.

1.2.4. Ley de Bragg

Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg,

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz

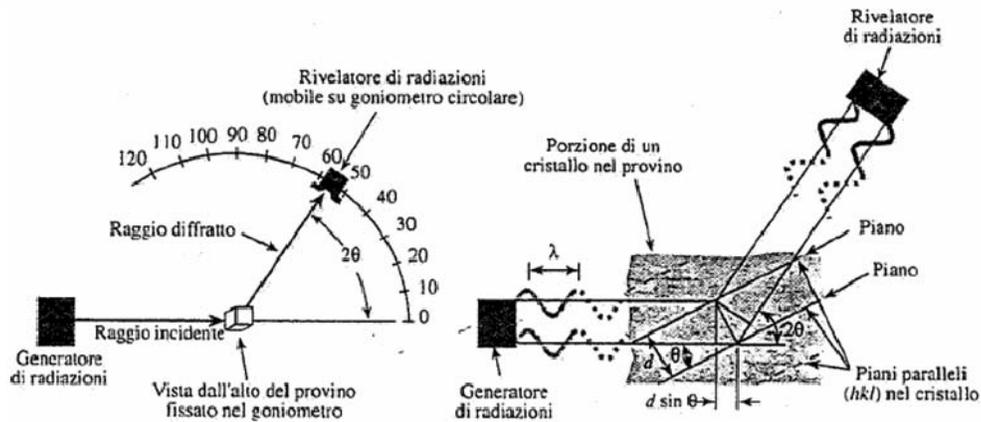


Figura 34 Ley de Bragg:Izq. Difracción de luz láser. Der. Ángulo de difracción y distancia entre planos

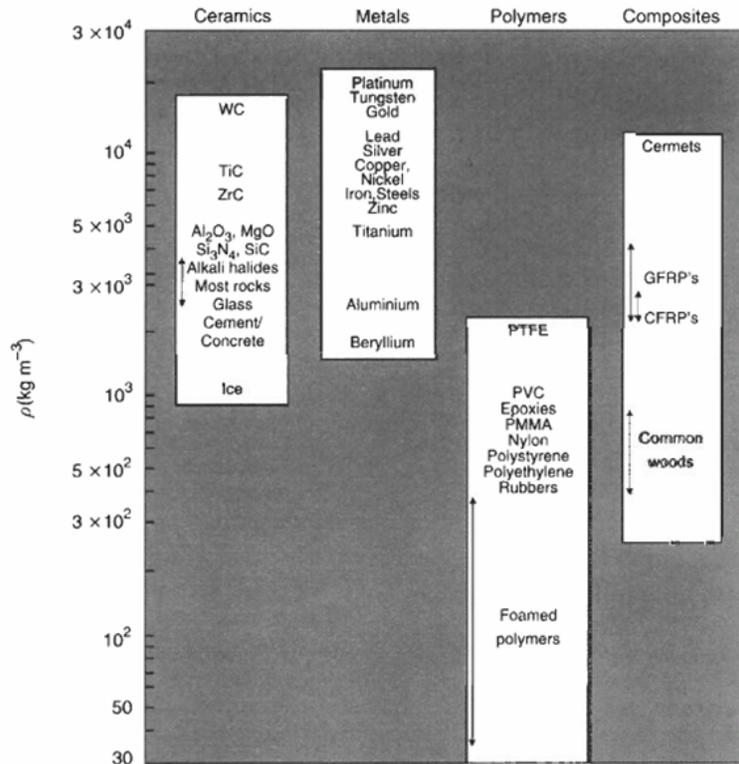


Figura 35 Densidad de materiales (Mitchell, 2004)