

CONTENIDO DE UN PROGRAMA DE ESTADO SOLIDO

- Introducción. Configuración electrónica de los átomos*
- Estructura cristalina*
- Enlace. Estructura electrónica de los sólidos*
- Métodos de síntesis y reactividad de sólidos*
- Defectos y no estequiometría*
- Diagramas de fases*
- Técnicas de caracterización: difracción de rayos X, difracción de neutrones, microscopía electrónica técnicas espectroscópicas*
- Propiedades: ópticas, eléctricas, magnéticas*
- Aplicaciones*

Programa teórico de la asignatura

1. Introducción a la Química del Estado Sólido. Conceptos básicos y definiciones. Interdisciplinariedad. Estrategias en la búsqueda de nuevos materiales.

2. Preparación y reactividad de sólidos. Tipos de reacciones en estado sólido. Transiciones de fase. Métodos preparativos. Obtención de sólidos policristalinos: método cerámico y métodos alternativos. Síntesis a alta presión. Obtención de láminas delgadas: procesos CVD. Obtención de monocristales. Obtención de sólidos con tamaño de partícula controlada: nanomateriales.

3. Estructura electrónica de los sólidos. Introducción. Modelo de bandas: conductores electrónicos, semiconductores y aislantes. Aproximaciones de enlace fuerte y electrón cuasi-libre. Correlación electrónica. Sólidos tridimensionales: relaciones entre estructura cristalina y estructura electrónica. Modelo de Goodenough.

4. No estequiometría. Introducción. Defectos extensos composicionales. No estequiometría: aspectos termodinámicos y cinéticos. Series homólogas. Soluciones sólidas. Intercrecimientos. Influencia de la no-estequiometría en las propiedades fisicoquímicas de los sólidos.

5. Propiedades eléctricas de los sólidos. Introducción. Conductividad electrónica. Estado metálico. Semiconductores. Superconductores. Propiedades dieléctricas de los sólidos aislantes: ferroeléctricos, piroeléctricos y piezoeléctricos. Conductividad iónica. Electrolitos sólidos.

6. Propiedades magnéticas de sólidos. Interacciones magnéticas en estado sólido: tipos y mecanismos. Imanes permanentes. Magnetismo y nanomateriales. .Aplicaciones ;

7. Propiedades ópticas de los sólidos. Generalidades. Color. Pigmentos. Luminiscencia. Láseres de estado sólido. Fibras ópticas.

A.R. West, Solid State Chemistry and its applications, Wiley, 2014

Smart, L. E.; Moore, E. A.: *"Solid State Chemistry. An Introduction"*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton FL, 2005.

U.Muller, Inorganic structural chemistry, Wiley 2nn edition 1998

COMPLEMENTARIA:

Borg, R. J.; Dienes, G. J.: *"The Physical Chemistry of Solids"*, Academic Press, 1992.

Bruce, D. W.; O'Hare, D. (Eds.): *"Inorganic Materials"*, 2nd ed., John Wiley, 1996.

Cheetham, A. K.; Day, P. (Eds.): *"Solid State Chemistry. Compounds"*, Clarendon Press, Oxford, 1992.

Cox, P. A.: *"Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties"*, Oxford University Press, 1995.

Douglas, B. E.; Ho, S.-M.: *"Structure and Chemistry of Crystalline Solids"*, Springer Science, 2006.

Elliot, S. R.: *"The Physics and Chemistry of Solids"*, John Wiley and Sons, 1998.

Goodenough, J. B. (Ed.): *"Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides"*, Springer-Verlag, Berlin, 2001.

Kosuge, K.: *"Chemistry of Non-stoichiometric Compounds"*, Oxford Science Publications, 1994.

Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J.: *"New Directions in Solid State Chemistry"*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1997.

Rao, C. N. R.; Raveau, B.: *"Transition Metal Oxides. Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides"*, 2nd ed., Wiley-VCH, 1998.

Tilley, R. J. D. (Ed.): *"Understanding Solids: The Science of Materials"*, John Wiley, 2004.

Wold, A.; Dwight, K.: *"Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulphides"*, 1st ed., Chapman & Hall, 1993.

Además de los textos básicos y complementarios, puntualmente se podrá indicar a los estudiantes bibliografía específica para cada tema.

Química del Estado Sólido

Sólido Ideal

+

Defectos

⇓

Sólido Real

+

Propiedades

→

Magnéticas
Ópticas
Configuraciones electrónicas

⇓

Materiales

↓

Estados fundamentales

+

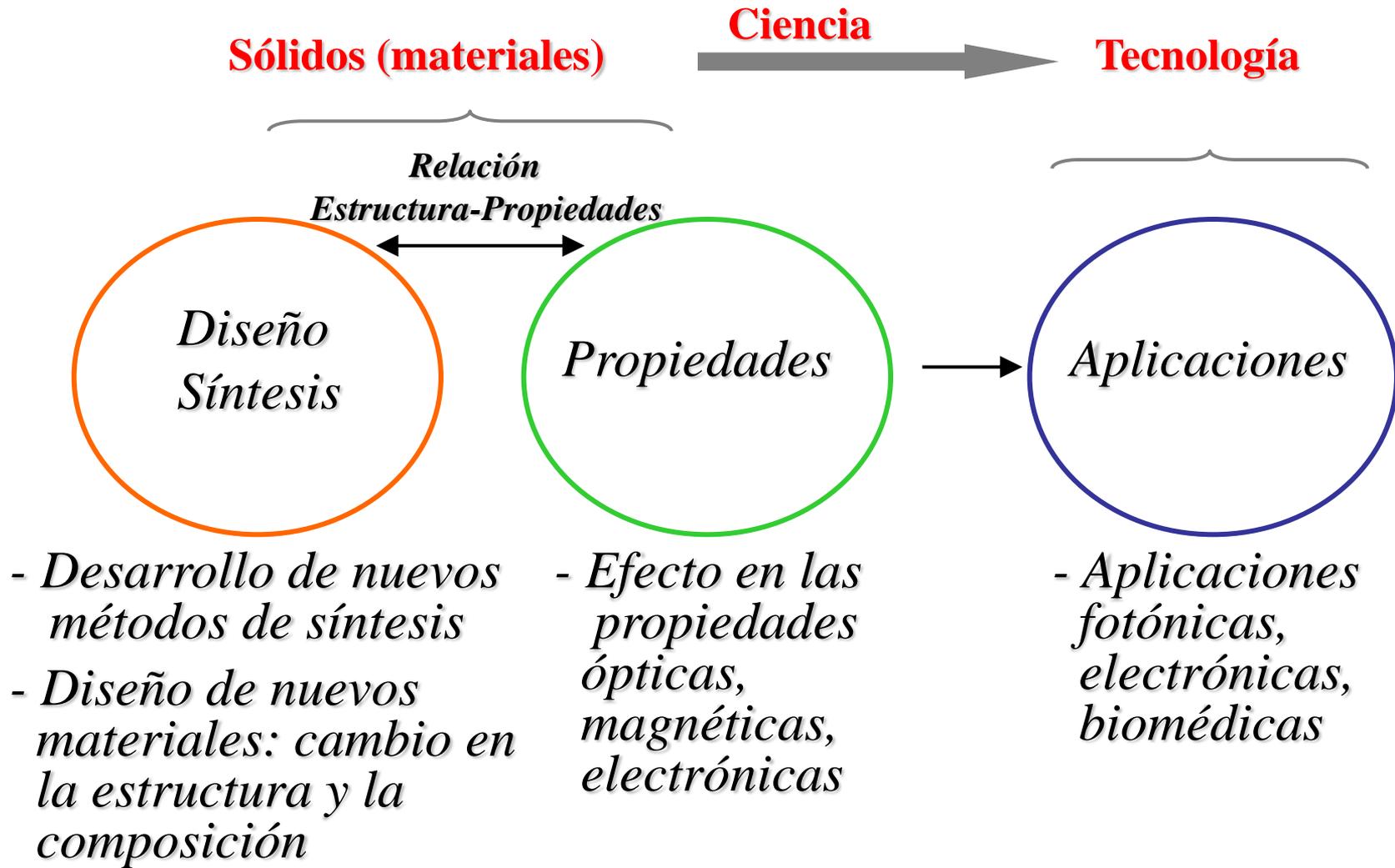
Procesado

⇓

Aplicaciones tecnológicas

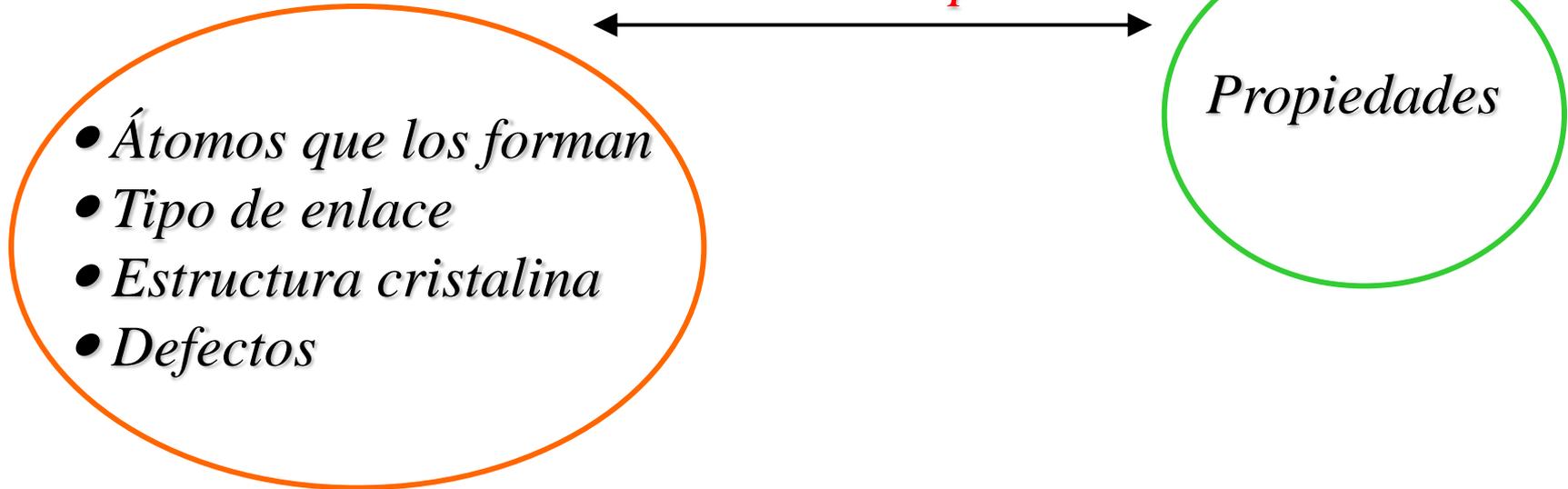
Química que presentan los sólidos en cuanto tales, i.e. por ser sólidos y no líquidos o gases

ESTADO SÓLIDO – CIENCIA DE MATERIALES



Relación

Estructura-Propiedades



- *Densidad electrónica externa de los átomos* → *Enlace*
 - *Composición*
 - *Relación de tamaños*
- } *Estructura*

Composición ↔ Estructura ↔ Enlace ↔ Propiedades

Tabla I: Tipos de Sólidos de acuerdo con el enlace que presentan

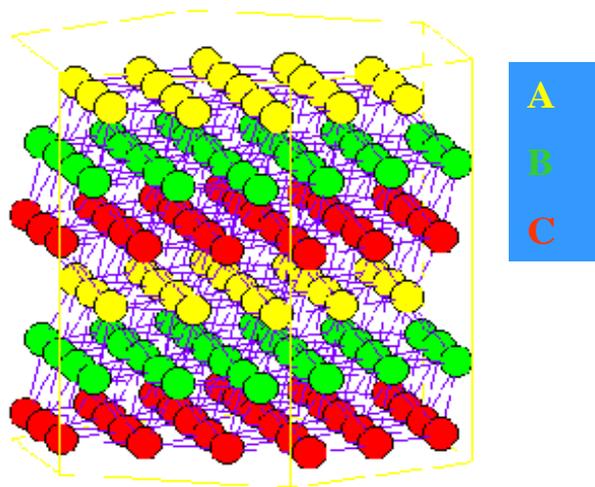
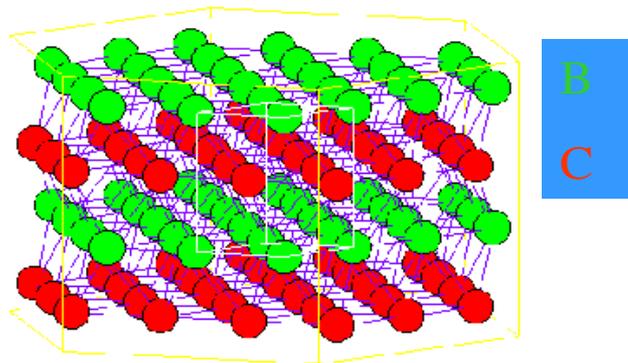
ENLACE	CARACTERÍSTICAS	EJEMPLO	PROPIEDADES ELÉCTRICAS
Van der Waals	Dipolos Cuadrupolos	He; Xe	Aislantes
Covalente molecular	Electrones localizados y compartidos	Cl₂; S₈; H₂O (Enlace de hidrógeno)	Aislantes
Covalente-No molecular: “Molécula Gigante”	Electrones localizados y compartidos	Diamante } SiO₂ } Si } GaAs }	Aislantes Semiconductores
Metálico	Electrones colectivos	Cu; Fe; Bronce	Metales
Iónicos	Iones; Electrones localizados	NaCl; MgO	Aislantes

Estructura cristalina

- *Conceptos básicos: celda unidad, sistemas cristalinos, planos cristalográficos, índices de Miller, espaciados-d*
- *Empaquetamientos compactos: ccp, hcp*
- *Sólidos que se pueden describir mediante estructuras compactas: metales y aleaciones*
- *Estructuras que se pueden describir a partir de empaquetamientos compactos por ocupación de huecos: sólidos iónicos, sólidos covalentes, sólidos moleculares*
- *Tipos estructurales*
- *Predicción de estructuras (razón de radios)*

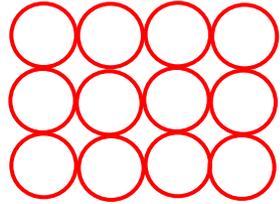
MODELO EMPAQUETAMIENTO COMPACTO DE ESFERAS

Empaquetamiento compacto de esferas

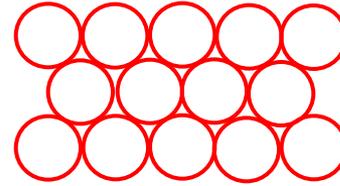


Tipos de empaquetamientos

En un plano

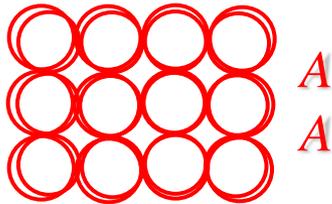


No compacto

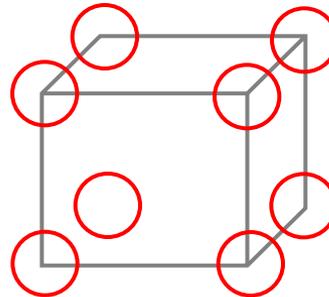


Compacto

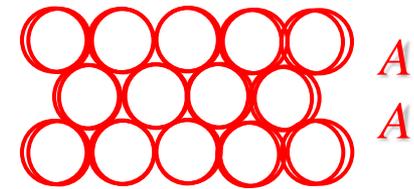
Disposición de planos: empaquetamientos no compactos



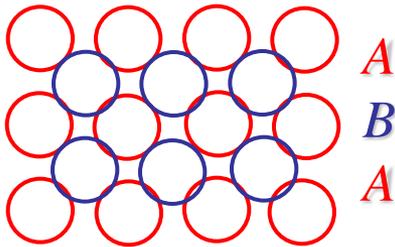
Simetría cúbica



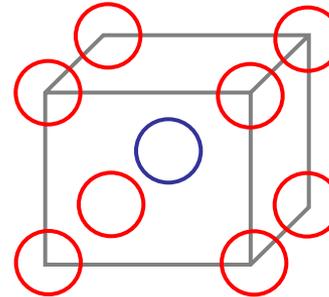
Celda cúbica simple



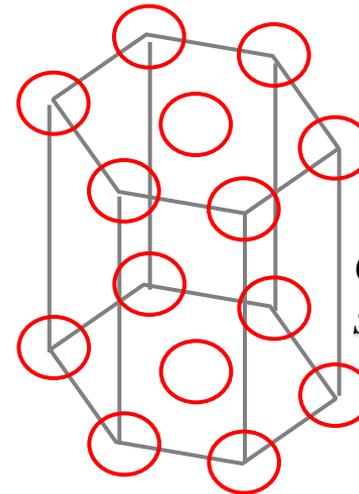
Simetría hexagonal



Simetría cúbica



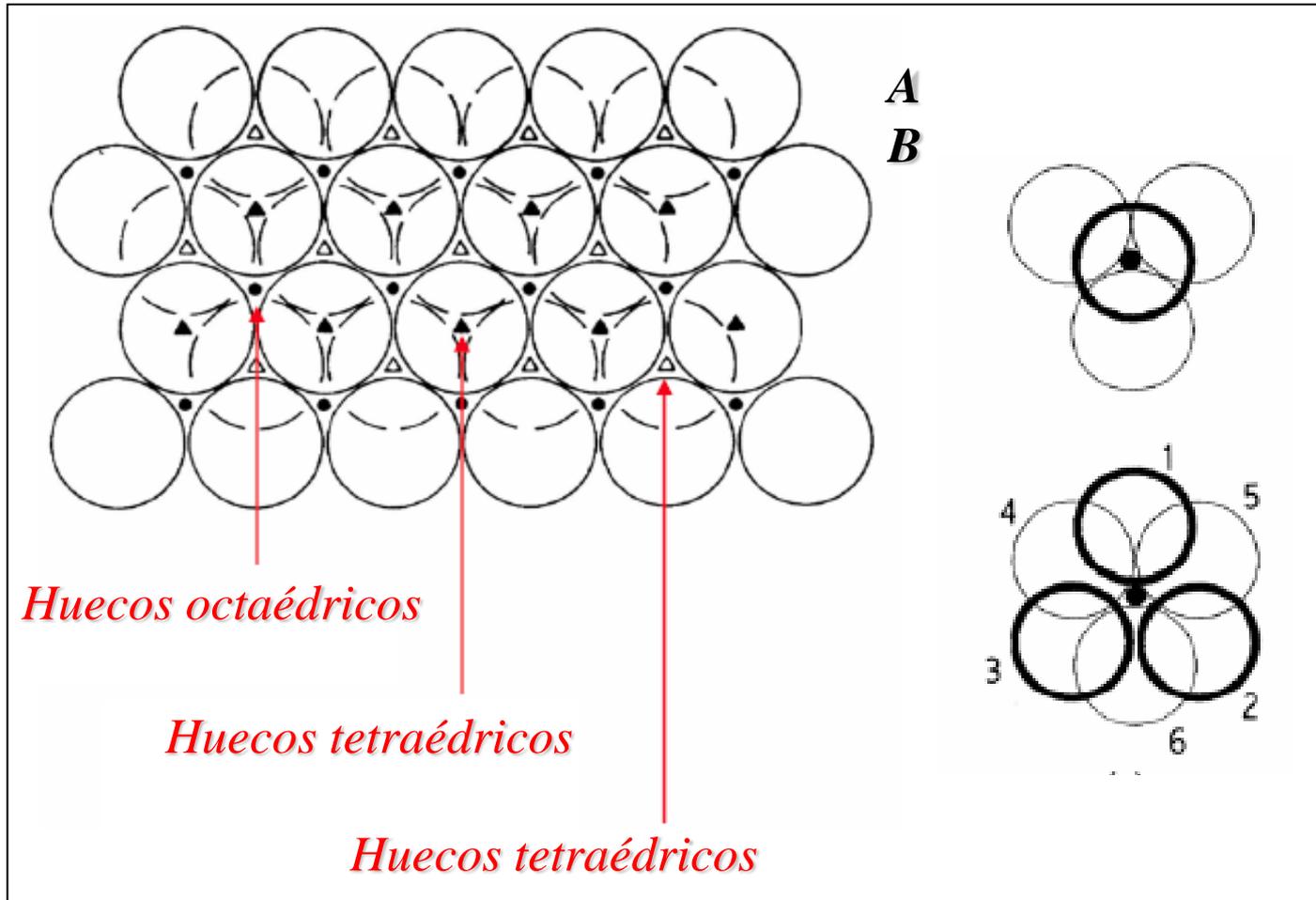
Celda cúbica centrada en el cuerpo



Celda hexagonal simple

Empaquetamientos compactos

Disposición de dos capas consecutivas



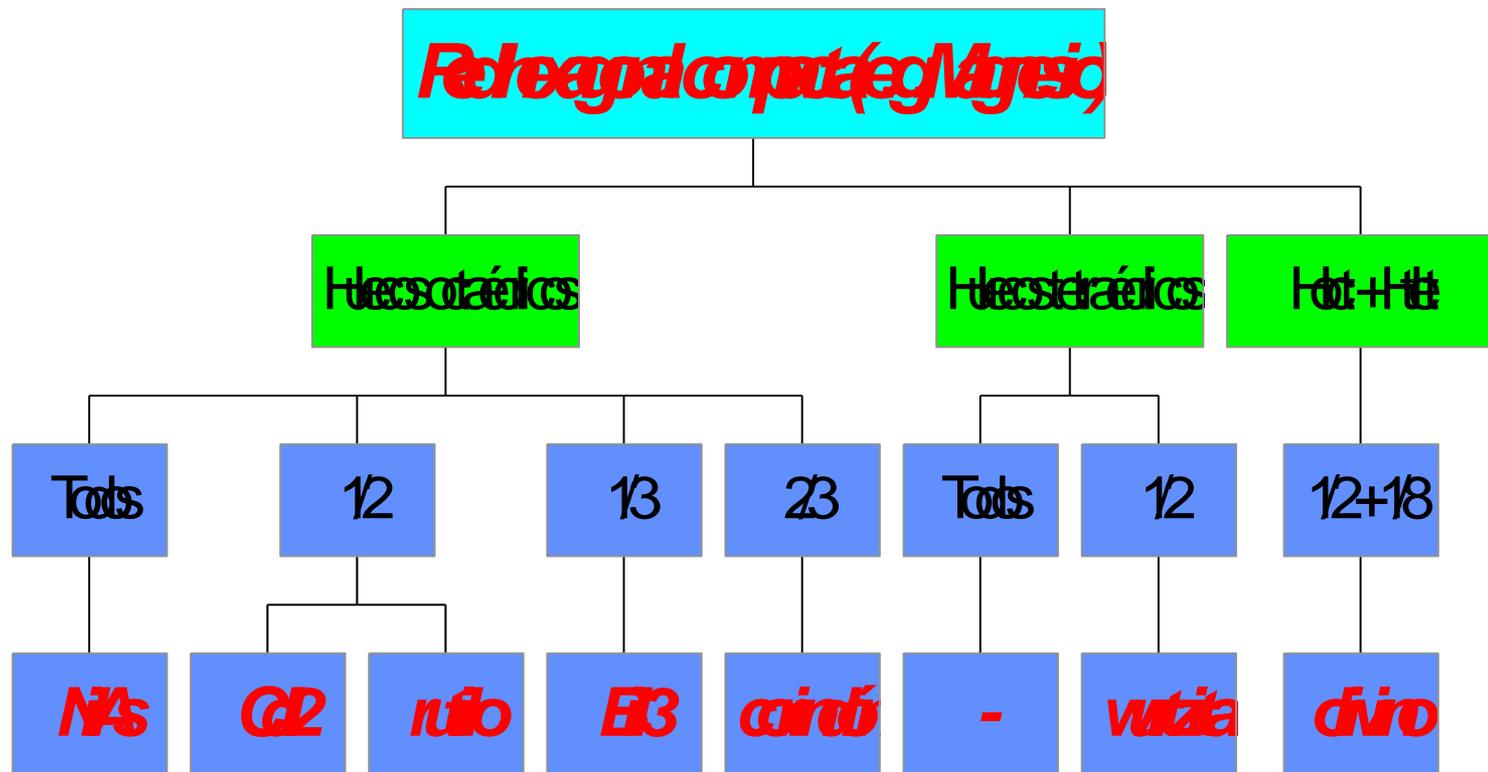
Sólidos que se pueden describir mediante estructuras compactas

- C.12 | Cúbica compacta
Hexagonal compacta

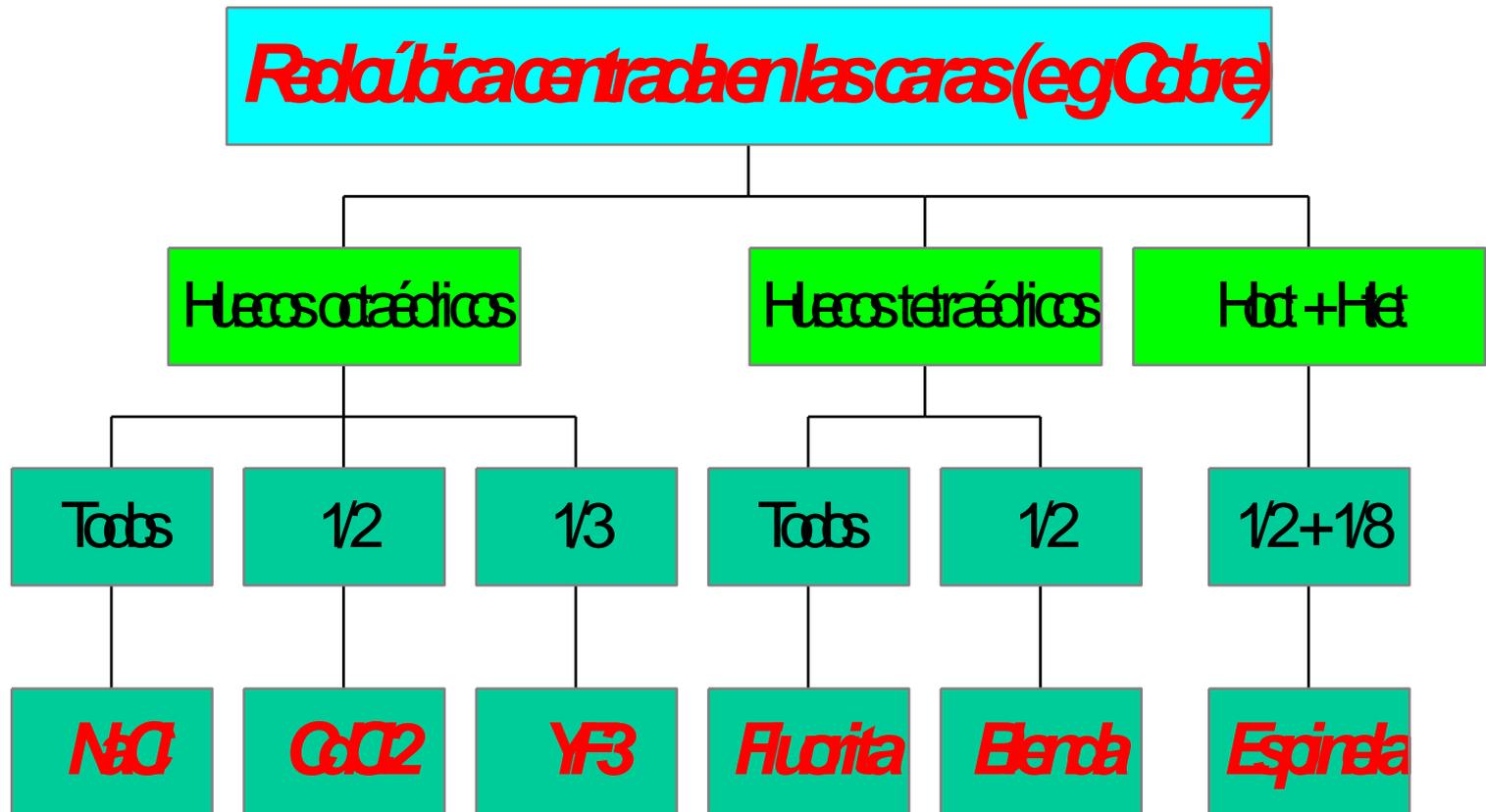
- C.8 | Cúbica centrada en el cuerpo

Li •	Be •																		
Na •	Mg •											Al •							
K •	Ca •	Sc •	Ti •	V •	Cr •	Mn •	Fe •	Co •	Ni •	Cu •	Zn •								
Rb •	Sr •	Y •	Zr •	Nb •	Mo •	Tc •	Ru •	Rh •	Pd •	Ag •	Cd •	In • *	Sn • *						
Cs •	Ba •	La •	Hf •	Ta •	W •	Re •	Os •	Ir •	Pt •	Au •	Hg •	Tl •	Pb •						

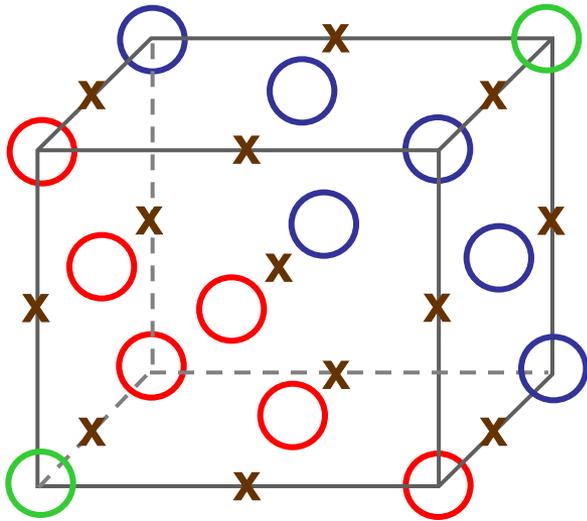
MODELO DE ESFERAS COMPACTAS Y OCUPACIÓN DE HUECOS



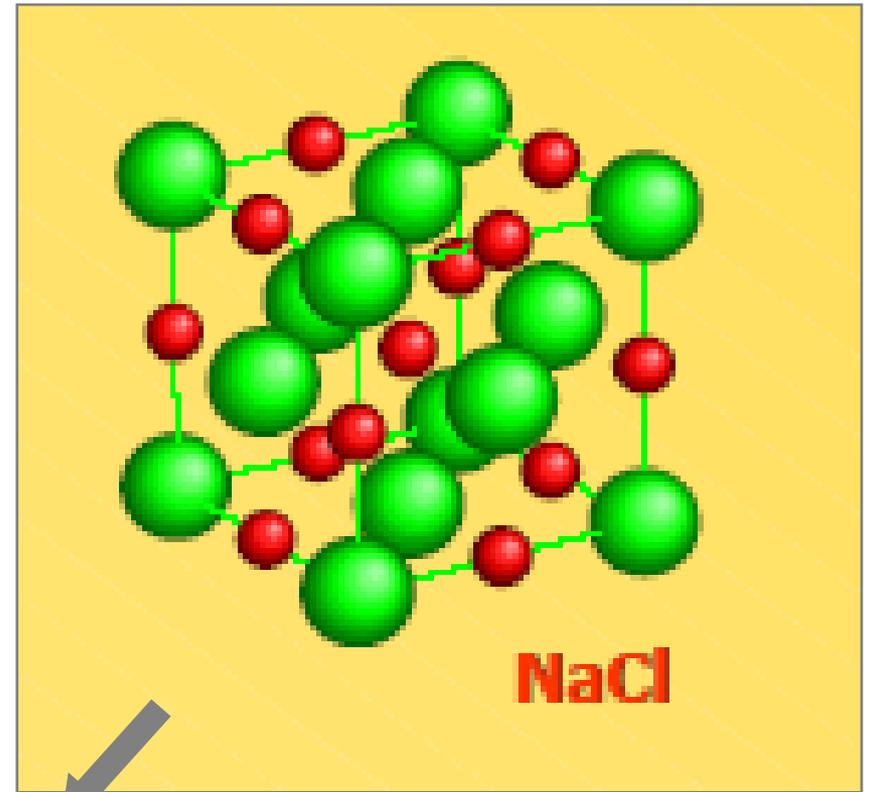
MODELO DE ESFERAS COMPACTAS Y OCUPACIÓN DE HUECOS



Tipo estructural NaCl



MX



Empaquetamiento cúbico compacto

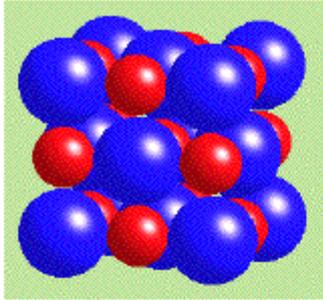
(x) : Huecos octaédricos

- *Aniones en posiciones de un ecc y cationes en huecos Oh*
- *Dos redes cúbicas F interpenetradas*

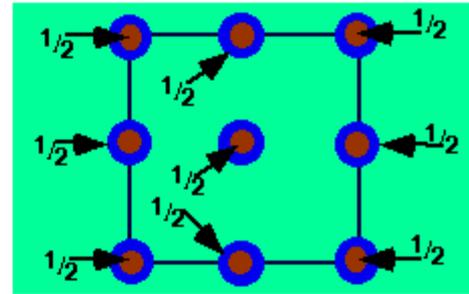
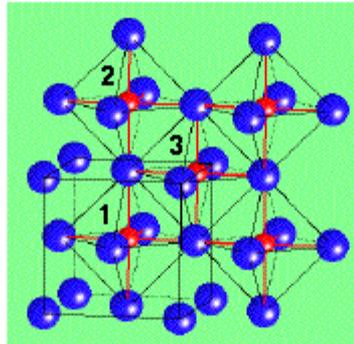
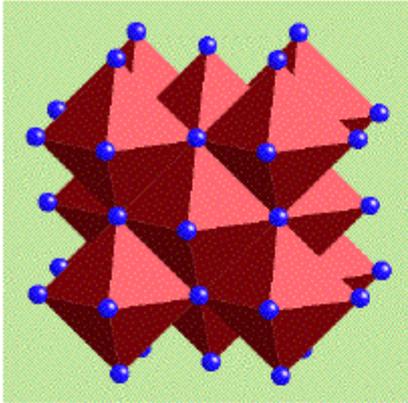
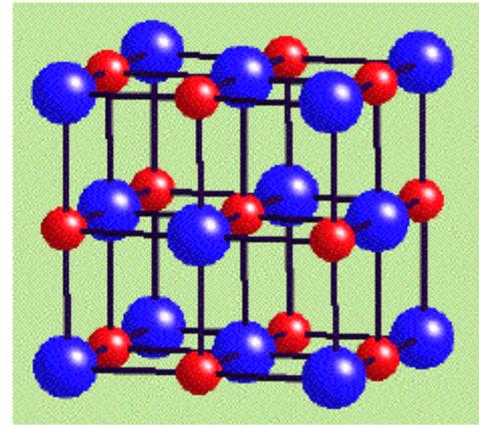
NaCl (1:1)

I.C.(M⁺): 6

I.C.(X⁻): 6

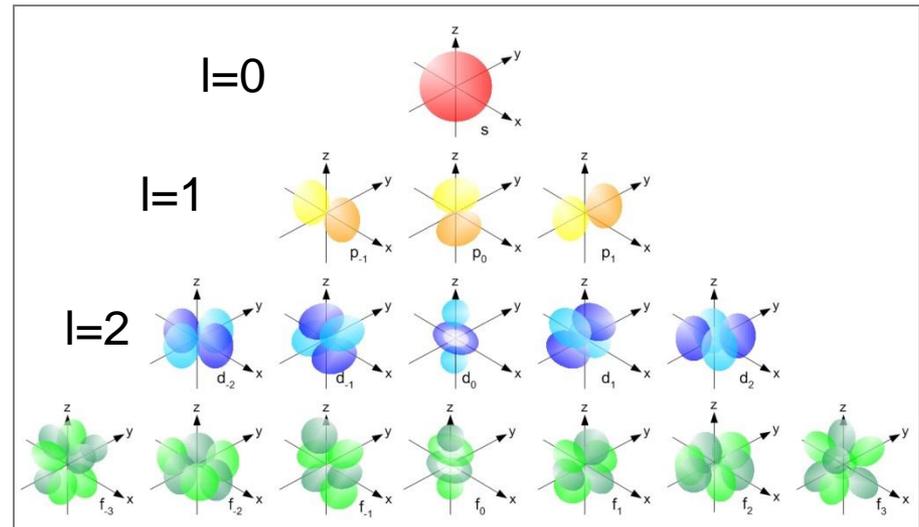
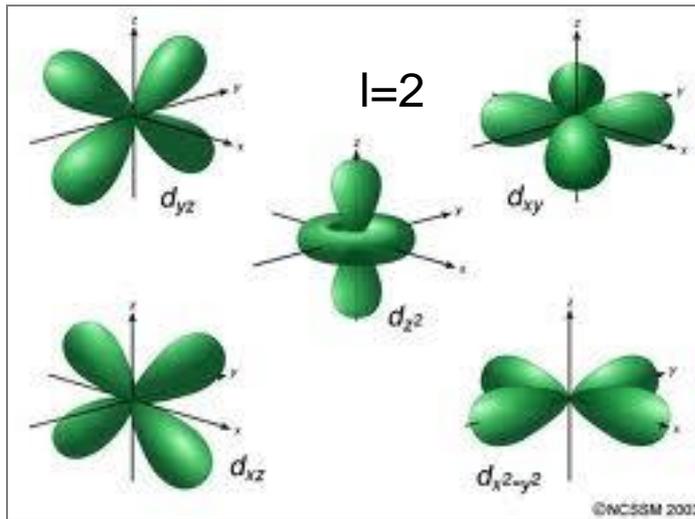


NaCl
Rock Salt
(Halite)

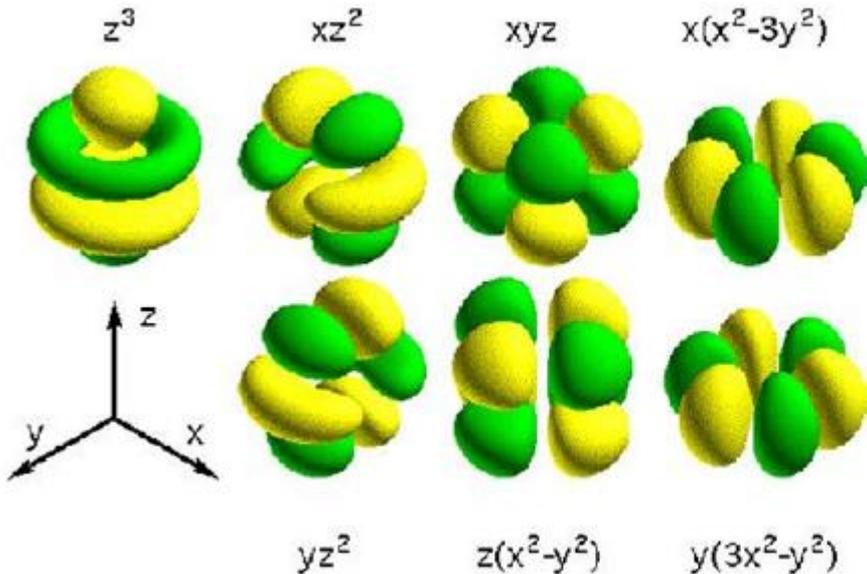


Empaquetamiento ccc de aniones
Todos los huecos octaédricos ocupados
Todos los huecos tetraédricos vacíos

FORMA DE LOS ORBITALES Y CONFIGURACION ELECTRONICA

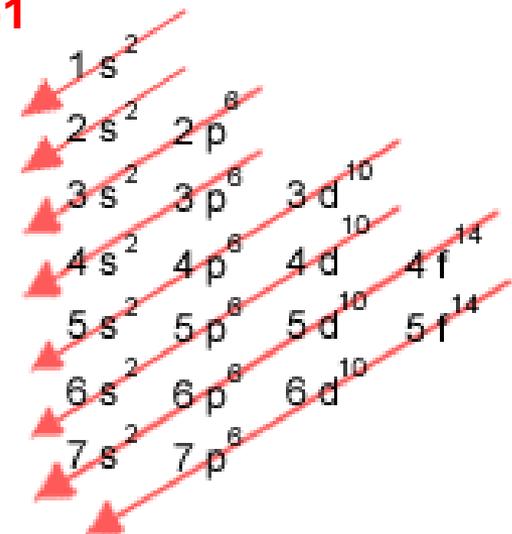


Multiplicidad = $2l+1$



$l=3$

f-orbitals



Llenado de orbitales

DETERMINACION ESTADO FUNDAMENTAL

¿Cómo se calculan S, L y J? **REGLAS DE HUND**

1. Dibujar un conjunto de cajas correspondientes a los orbitales disponibles: 7 para lantánido y 5 en metales de transición.
2. Numerar cada caja con un valor de m_l , mayor izda menor a la dcha. Para lantanidos 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3. En metales de transición 2, 1, 0, -1, -2.
3. Rellenar las cajas con electrones de izda a derecha. Cuando todas contengan 1 electron empezar de nuevo por la izda.
4. Sumar los m_s de cada electron, $+1/2$ or $-1/2$. Esta suma da S.
5. Sumar los m_l de cada electrón da L.
6. Calcular los valores de J, $J = L + S$, a $J = L - S$. El estado fundamental es el de menor J hasta llenar la mitad de la capa y el de mayor J cuando se llena mas de la mitad.

TEORIA CUANTICA : DETERMINACIÓN DEL ESTADO FUNDAMENTAL

Desarrollo de la teoría cuántica para justificar los momentos magnéticos de los iones de elementos de transición d y f.

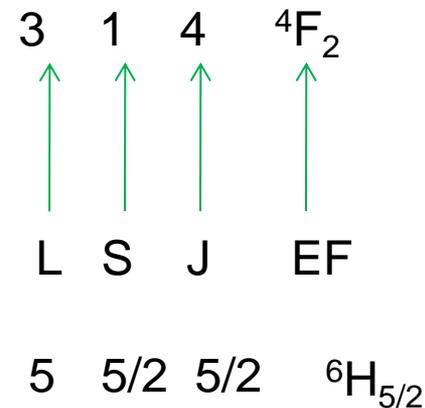
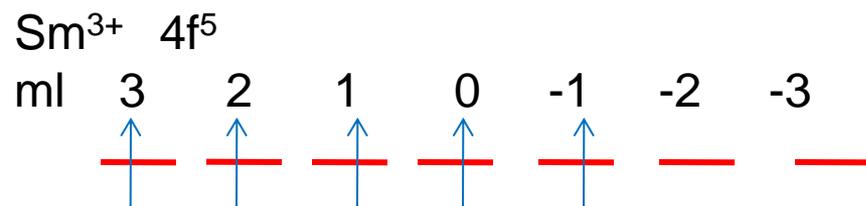
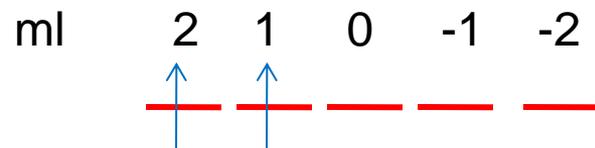
Estado fundamental es el estado de mínima energía. A partir de los valores de los números cuánticos asociados al estado fundamental es posible determinar los momentos magnéticos asociados a cada ión .

Reglas de Hund para la determinación de los n^os cuánticos del estado fundamental.

1^a Los n^os cuánticos L y S adoptan los valores máximos posibles

2^a El n^o cuántico J (L+S) es el resultante de la suma L-S cuando se tiene menos de media capa llena y L+S cuando es mayor.

Ejemplo: cálculo de EF para el V³⁺ (3d²)



L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
S, P, D, F, G, H, I

EJEMPLOS

Determine la configuración electrónica y los valores S, J, L para el estado fundamental del Mn^{3+} ($Z=25$)

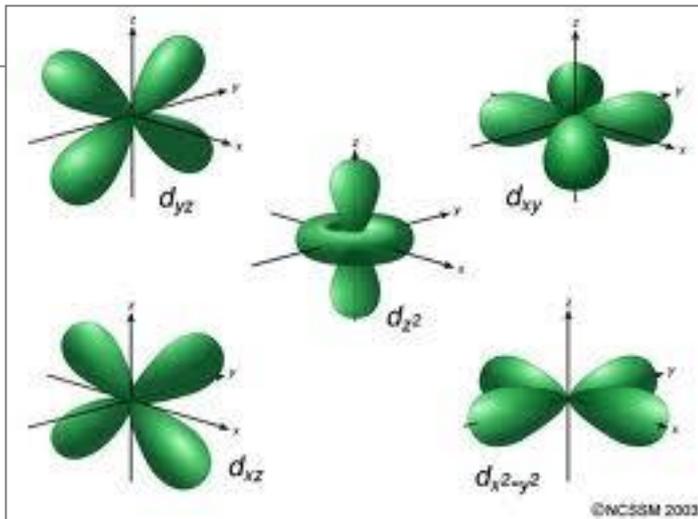
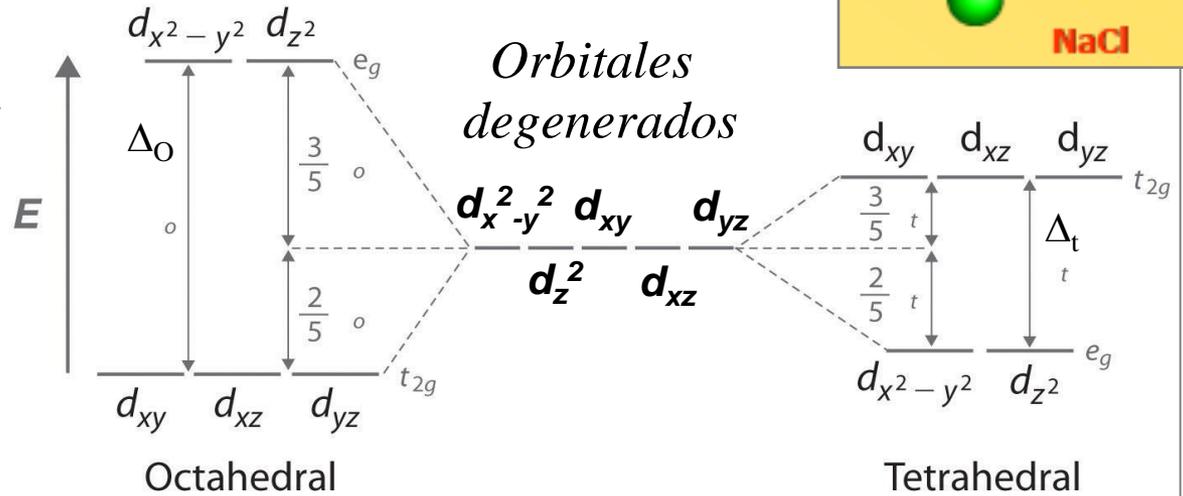
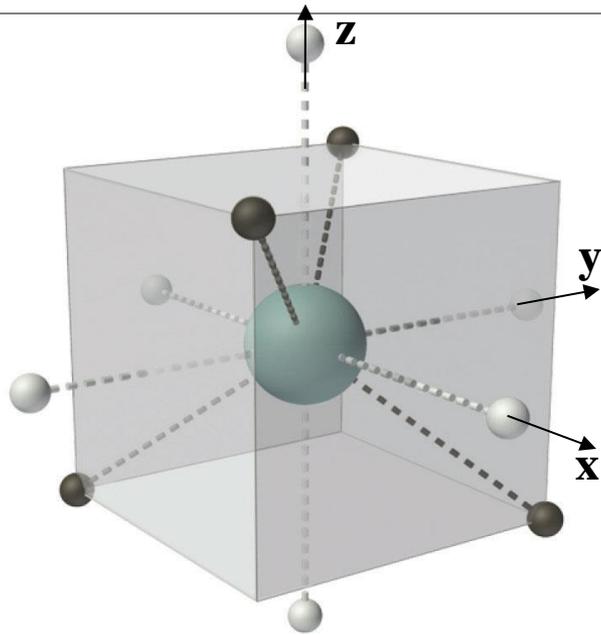
-Determine la configuración electrónica y los valores S, J, L para el estado fundamental del Nd^{3+} ($Z=60$)

Determine la configuración electrónica y los valores S, J, L para el estado fundamental del Yb^{3+} ($Z=71$)

Determine la configuración electrónica y los valores S, J, L para el estado fundamental del Ni^{2+} ($Z=60$)

-Determine configuración electrónica y los valores S, J, L para el estado fundamental del Gd^{3+} ($Z=64$)

Campo del cristal: efecto sobre los orbitales d

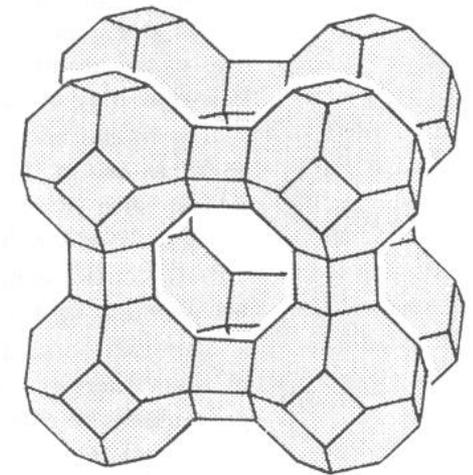


- En campo Oh los orbitales t_{2g} se estabilizan frente a los e_g dirigidos hacia los aniones
- En un campo Th los orbitales t_{2g} dirigidos hacia las aristas del cubo se desestabilizan frente a los orbitales e_g dirigidos hacia los centros de las caras

ESTRATEGIA EN LA BUSQUEDA DE NUEVOS MATERIALES

Material: A useful solid with a high added-value
e.g.: Silicon, YSZ, GaN, KDP, Zeolites...

Giant Crystals of KDP(C&E News, February, 21st, 2000)



zeolite A

ESTRATEGIA EN LA BÚSQUEDA DE MATERIALES

I.- Síntesis de nuevas composiciones

II.- Cambios de estructura a composición constante

III.- Cambios de composición manteniendo la estructura

IV.- Materiales Compuestos (“Composites”)

V. Tamaño de partícula: nanomateriales

A STRATEGY IN THE SEARCH FOR MATERIALS

I.- SYNTHESIS OF NEW FORMULATIONS

Temperature driven

Chemical reaction for spinel formation



Pressure driven

Clathrate formation in the methane-water system



A STRATEGY IN THE SEARCH FOR MATERIALS

II.- STRUCTURAL CHANGES AT CONSTANT COMPOSITION

**Phase
Transitions**

Temperature driven

Pressure driven

**Temperature & pressure
driven**

Phase Transitions

Ionic Conductor \longleftrightarrow Semiconductor

α -AgI \leftrightarrow β -AgI

Temperature driven

α -AgI

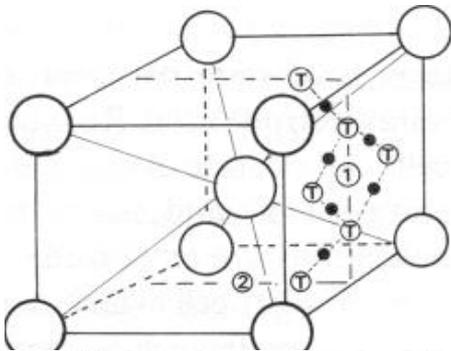
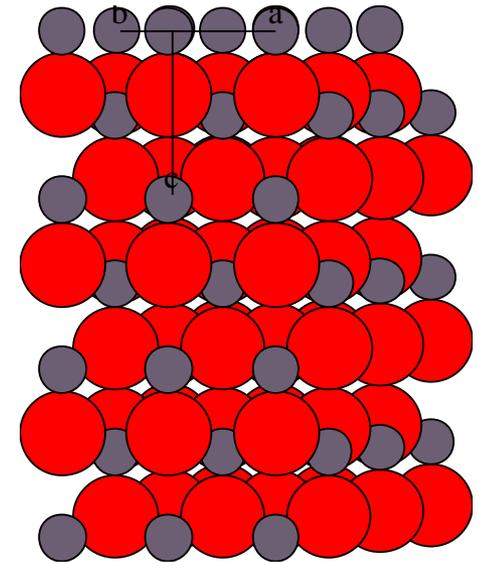


Figure 9-2 The body-centred cubic structure showing some of the distorted octahedral sites (1 and 2); tetrahedral sites, T ; and trigonal sites (\bullet)

6 Oct. + 6 tet + 12 Trig = 24

β -AgI



Wurtzite

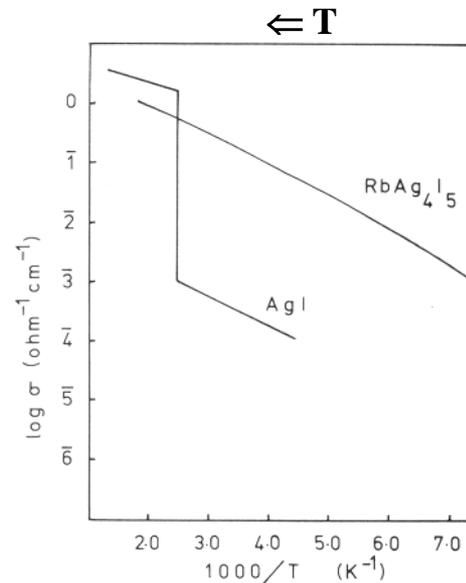


Fig. 13.16 Conductivity of Ag^+ in AgI and RbAg_4I_5

Phase Transitions

Pressure induced Electronic Transitions

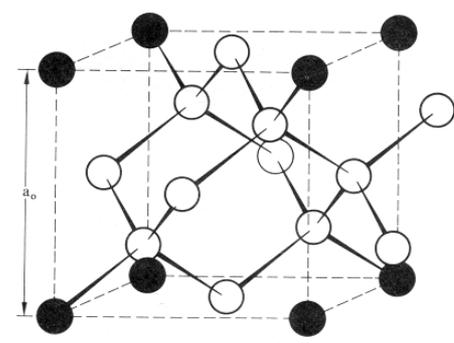
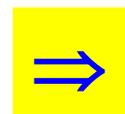
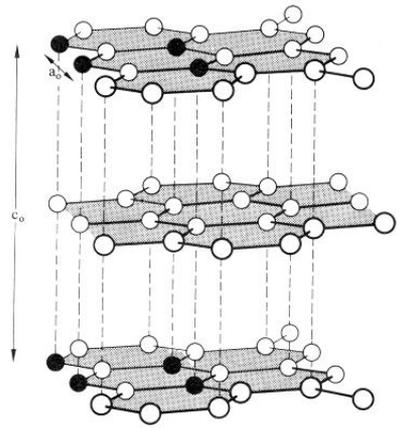
P & T driven

With Structural Change

a) Graphite
"Metal"

\Rightarrow
(P + T)

Diamond
Insulator

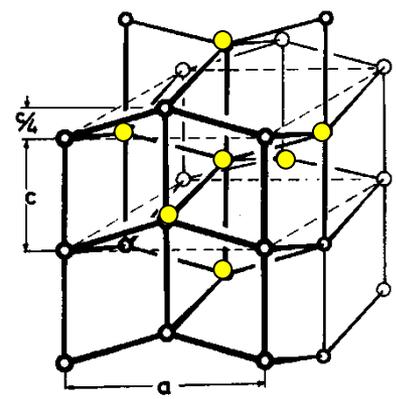
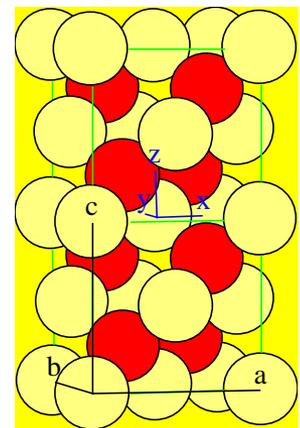


b) ^{iv}Si (diamond structure)
Insulator (semiconductor)

\Rightarrow
(P + T)

^{vi}Si (white Sn structure)
Metal & Superconductor

Diamond structure

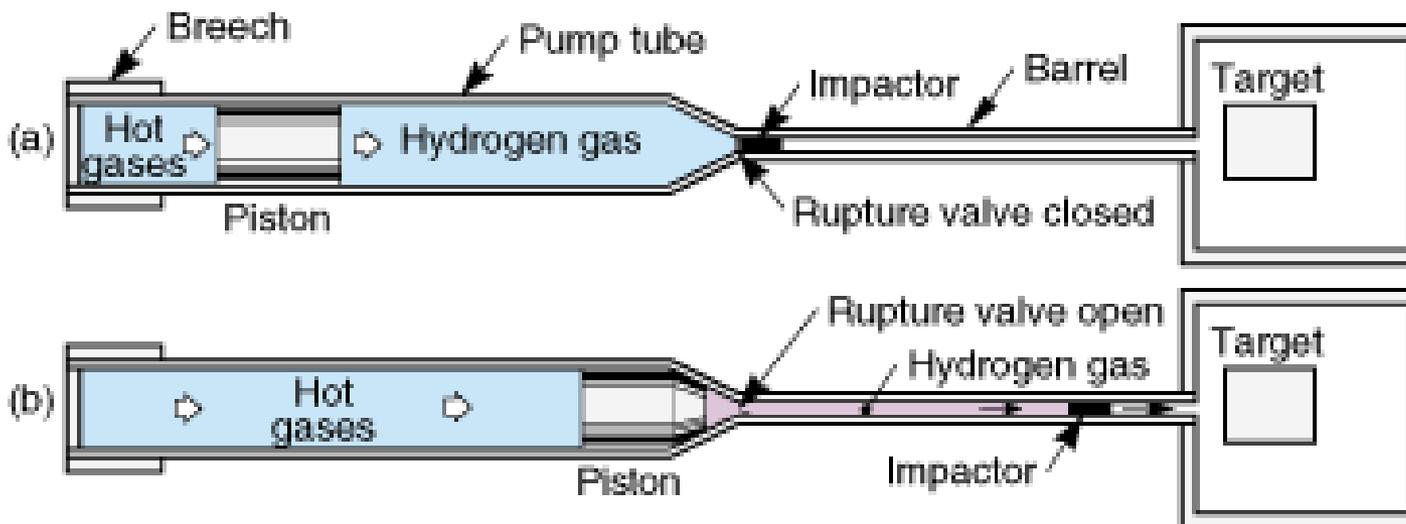


β -Tin structure

Phase Transitions

Metallic hydrogen

Pressure driven



(a) In the first stage of the gas gun (blue shading), hot-burning gases from gunpowder drive a piston, which in turn compresses hydrogen gas. (b) In the second stage (pink shading), the high-pressure gas eventually ruptures a second-stage valve, accelerating the impactor down the barrel toward its target.

Phase Transitions

Metallic Hydrogen

Pressure driven

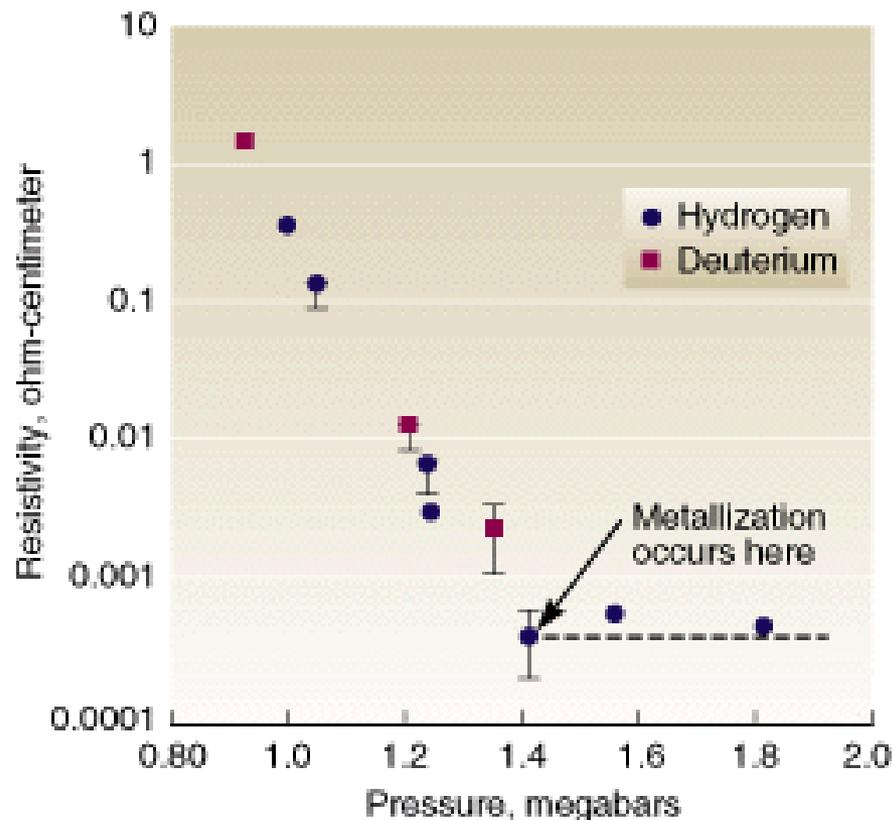


Figure 2. As shock compression increases pressure, liquid molecular hydrogen's electrical resistivity falls dramatically, a decrease of almost four orders of magnitude from 0.9 to 1.4 megabars before plateauing between 1.4 and 1.8 megabars where resistivity (and conversely, conductivity) is essentially constant at a value typical of that of a liquid metal. Our experiments used molecular hydrogen and deuterium, which have different densities.

CAMBIO DE COMPOSICION MANTENIENDO LA ESTRUCTURA

ISOESTRUCTURAL OXIDES :

Some counter-Examples

Rutile Type(MO_2)

TiO_2 Diamagnetic & insulator: colorless (Transparent)

CrO_2 Ferromagnetic & metálic: black

Tipo Espinela (AB_2X_4)

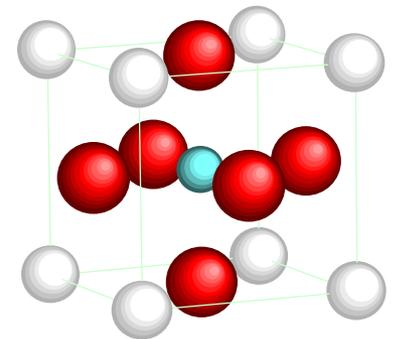
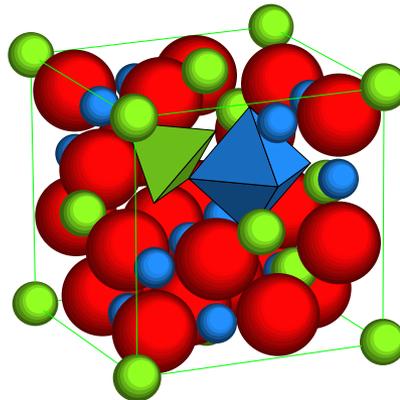
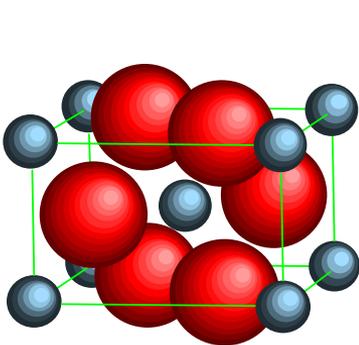
MgAl_2O_4 : Diamagnetic & insulator: colorless (Transparent)

FeFe_2O_4 : Ferrimagnetic & metálic: black

Tipo Perovskita (ABX_3)

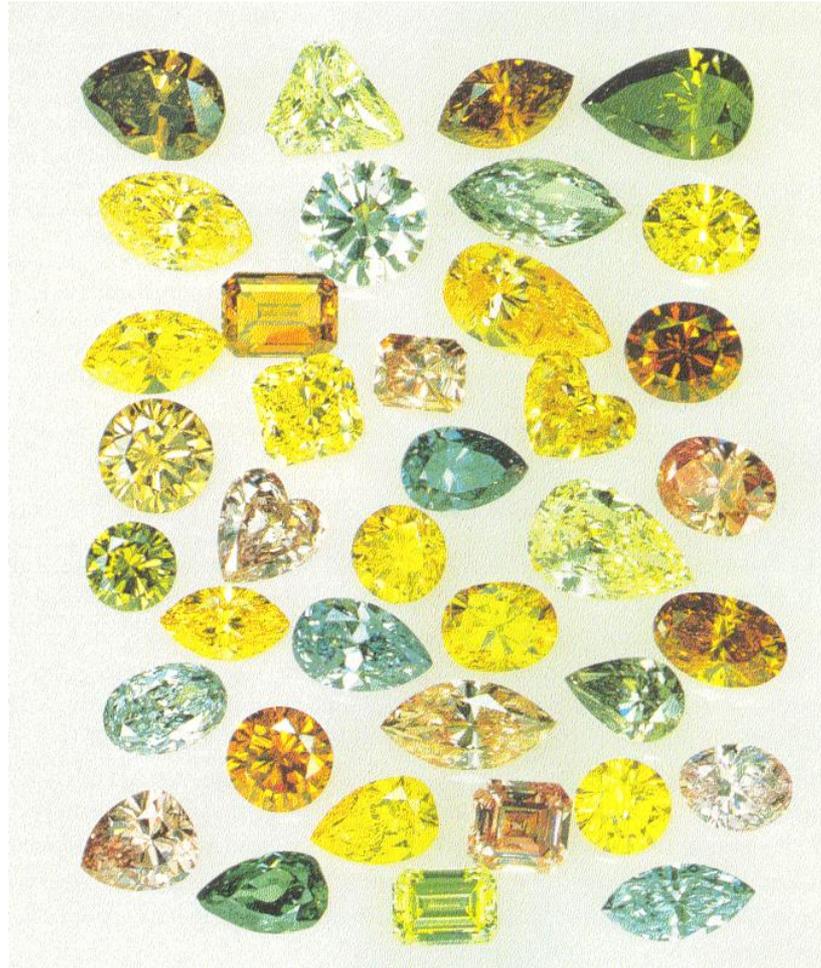
BaTiO_3 : Diamagnetic & insulator, ferroelectric, colourless

M_xWO_3 : Metallic, Pauli paramagnet



2nd Paradigm :Structure / properties / composition relations;

III.- COMPOSITIONAL CHANGES IN A COMMON STRUCTURE



The Aurora collection of natural diamonds

III.- CAMBIOS DE COMPOSICIÓN MANTENIENDO LA ESTRUCTURA

III. A) Cambio de **TODOS** los átomos de un tipo

MANTENIENDO el número de sitios: **FAMILIAS.**

Rutilos, MO_2 ; Perovskitas, ABX_3 ; III-V; II-VI, etc.

III. B) Cambio de **ALGUNOS** átomos de un tipo, **MANTENIENDO** el número de sitios: **SOLUCIÓN SÓLIDA VERDADERA.**



III. C) Cambio de **ALGUNOS** átomos de un tipo, **CAMBIANDO** el número de sitios: **SOLUCIÓN SÓLIDA ANÓMALA.** Fluorita: m



III. D) Cambio de **ALGUNOS** átomos de un tipo, **CAMBIANDO** el número de sitios: **COMPUESTO NO-ESTEQUIOMÉTRICO.**



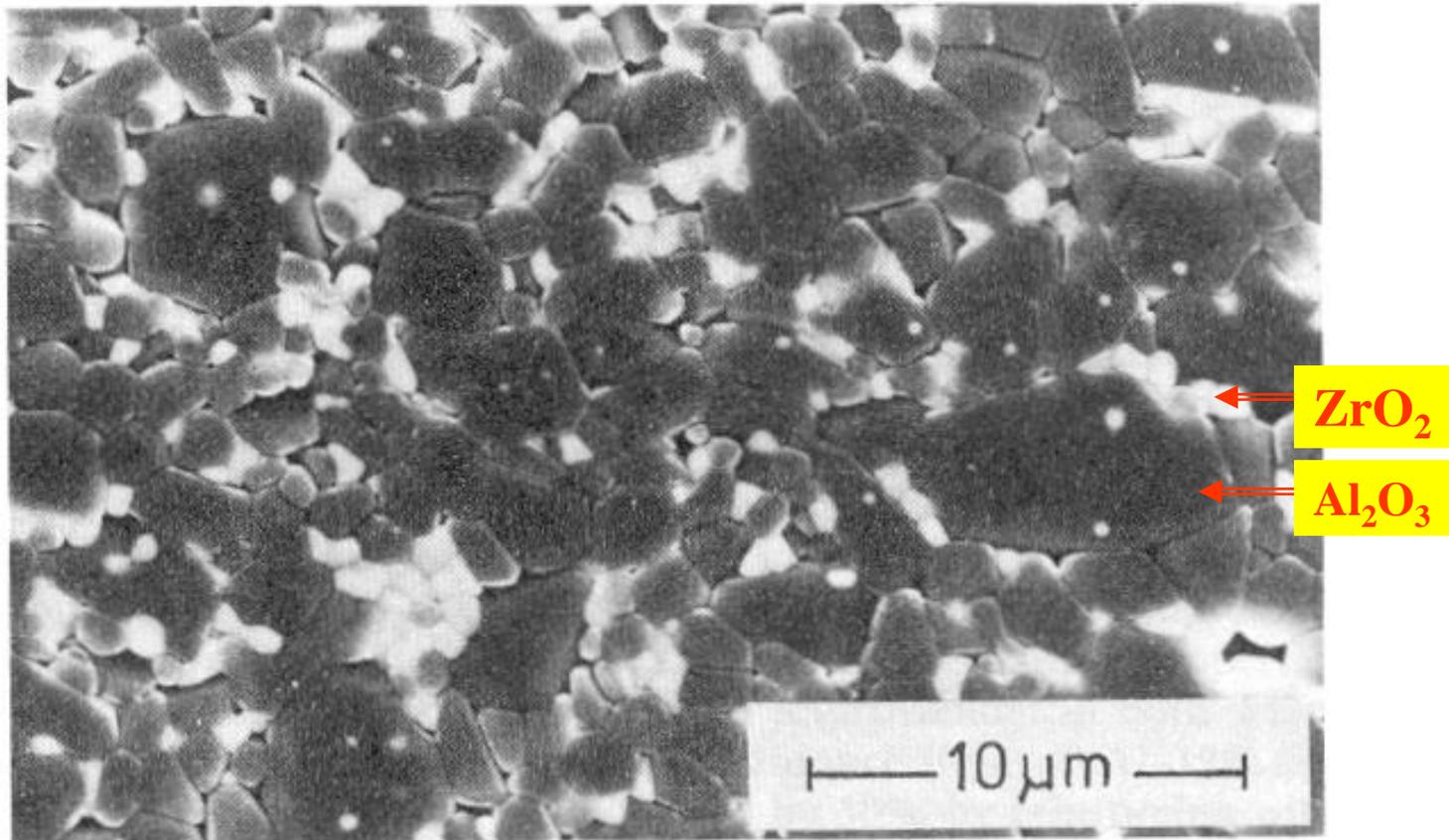


Fig. 11-40 Scanning electron micrograph of zirconia-toughened alumina showing a fine dispersion of small metastable tetragonal zirconia particles (white) in a coarser polycrystalline alumina matrix (dark)