

TEMA 8

Nucleación y crecimiento cristalino

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Termodinámica de la cristalización: equilibrio y sobresaturación

Para que se observe cristalización es necesario que exista un alejamiento de las condiciones de equilibrio (condición necesaria pero no suficiente)

Sobresaturación termodinámica

$$\sigma = \frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{(\mu_S - \mu_0)}{kT}$$

$\sigma > 0 \rightarrow$ sobresaturación

$\sigma < 0 \rightarrow$ subsaturación

$\sigma = 0 \rightarrow$ equilibrio

$\Delta\mu$: Diferencia de potencial químico.

μ_S : potencial químico de la sustancia en el medio sobresaturado.

μ_0 : potencial químico de la sustancia en el mismo medio cuando éste se encuentra en equilibrio con el cristal.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Sobresaturación en soluciones acuosas (sólidos iónicos)

$$\mu_S = kT \ln PAI$$

$$\mu_0 = kT \ln K_{sp}$$

PAI: producto de actividades iónicas

K_{sp} : producto de solubilidad termodinámico

T: temperatura

K: cte de Boltzmann

$$\sigma = \frac{\Delta\mu}{kT} = \ln PAI - \ln K_{sp} = \ln \beta$$

$$\beta = \frac{a(A^+)a(B^-)}{K_{sp}} \quad \leftarrow \text{Sólidos iónicos binarios}$$

Otras expresiones de sobresaturación

$$S_{\pm} = \left(\frac{a(B^+)^x a(A^-)^y}{K_{sp}} \right)^{1/(x+y)} = \beta^{1/(x+y)}$$

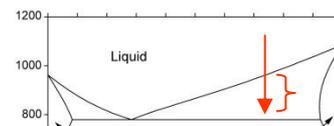
$$S_{\pm} = \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right)^{1/2} = \beta^{1/2} \quad (\text{sólidos binarios con relación iónica 1:1})$$

Fuerza conductora de concentración $\Delta C = C - C_0$

Razón de sobresaturación $S_R = \frac{C}{C_0}$

Sobreenfriamiento

$$\Delta T_i = T - T_s$$



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

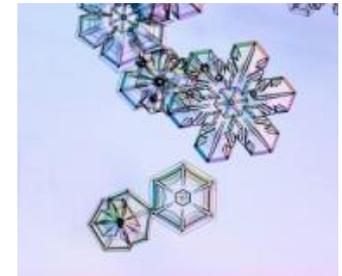
Nucleación: primera aparición de una fase dentro de otra cuando varían las condiciones termodinámicas

- Formación de burbujas de gas en el interior de un líquido



Ejemplo: burbujas en el champán (2 millones de burbujas por copa)

- Formación de un sólido cristalino en el interior de un gas



Ejemplo: Formación de nieve

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

- Formación de un sólido cristalino en el interior de un líquido



Ejemplo: Nucleación de Sulfato de cobre a partir de una solución acuosa sobresaturada

- Aparición del cristal cuyo posterior crecimiento se quiere estudiar
- Nucleación y crecimiento están íntimamente relacionados

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Ecuaciones fundamentales de la nucleación homogénea

$$\Delta G_{nuc}^* = \frac{16\pi \Omega^2 \sigma^3}{3k^2 T^2 (\ln S)^2}$$

$$r_c = \frac{2\Omega\alpha}{kT \ln S}$$

- Estas ecuaciones permiten tanto calcular la barrera energética que ha de ser superada para formar un núcleo, como determinar la variación de su radio con la sobresaturación.
- No proporcionan información alguna sobre la velocidad con que se forman los núcleos críticos en el seno de una solución con una sobresaturación dada.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

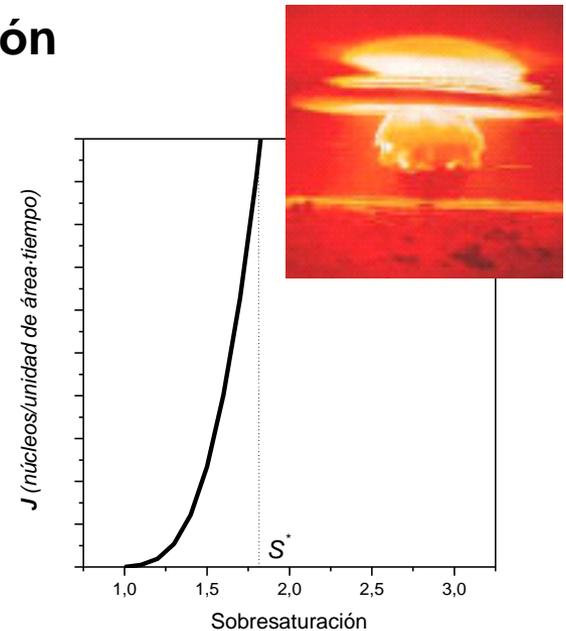
- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Ecuación de la velocidad de nucleación

$$J = F_v A^* N^*$$

$$J = \frac{kT}{h_p} \exp\left(\frac{-\Delta G_{dif}}{kT}\right) \cdot 4\pi r_c^2 \cdot N_0 \exp\left(-\frac{16\pi \Omega^2 \alpha^3}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right)$$



- Esta ecuación es fuertemente dependiente de la sobresaturación

Pequeño aumento de $S \rightarrow$ gran aumento de la velocidad de nucleación

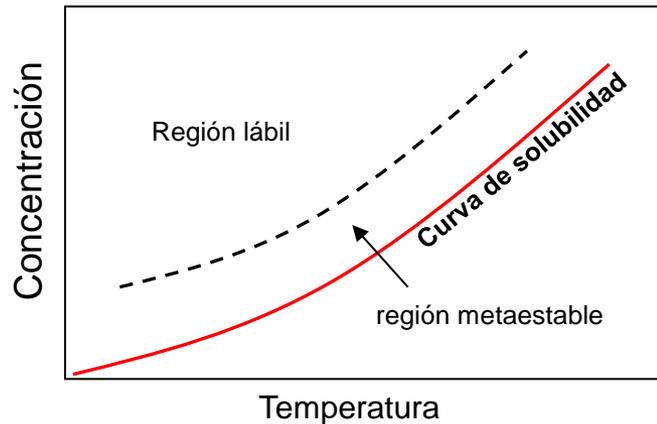


Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

- La existencia de una sobresaturación crítica permite separar estados metaestables de estados lábiles



Zona metaestable $S < S^*$ → probabilidad de nucleación muy baja

Zona lábil $S > S^*$ → nucleación catastrófica

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Nucleación heterogénea

- La nucleación espontánea suele inducirse por la presencia de impurezas en el medio de cristalización que actúan como catalizadores.

- Ejemplos:

Solución acuosa $\rightarrow >10^6$ partículas sólidas /cm³ con un tamaño $< 1\mu\text{m}$

Solución acuosa filtrada $\rightarrow <10^3$ partículas sólidas /cm³

Condensación de agua atmosférica debida a grandes partículas 1-10 μm

Cambio en la barrera energética para la nucleación

$$\Delta G_c^{het} = \varphi \Delta G_c^{hom} \quad \varphi < 1$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

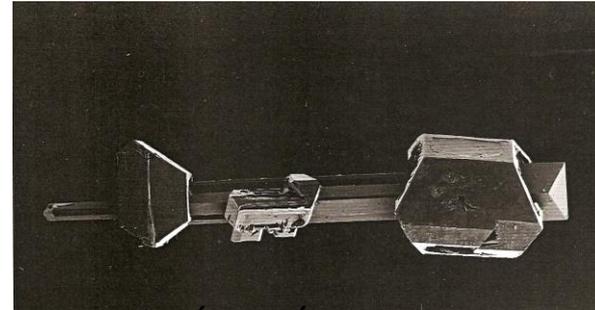
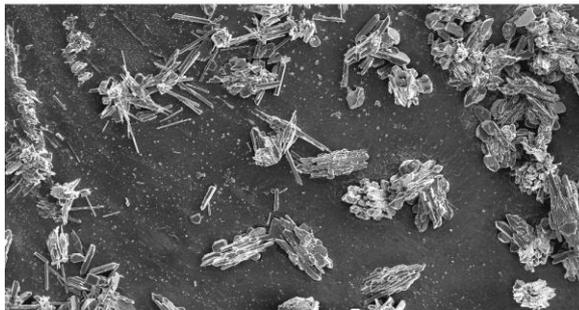
Ejemplos de nucleación heterogénea



Geoda de cuarzo



Drusa de amatista



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Introducción a la teoría del crecimiento cristalino

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

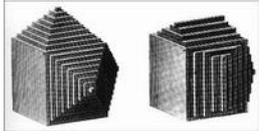
- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Análisis del cristal de Kossel.

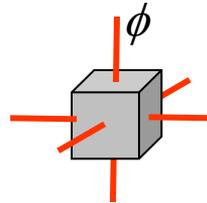
• Un cristal de Kossel es una idealización de la estructura cristalina que permite llevar a cabo un análisis energético de sus superficies en relación a su crecimiento.

• Idea en cierto modo heredada de la visión que tenía Haüy (1784) de un cristal

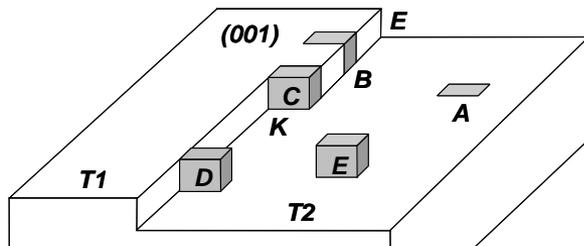


• Estructura cúbica simple.

• Enlaces no direccionales con energía ϕ



• Energía total del cristal (interacciones entre primeros vecinos): 6ϕ



Posición A: $5\phi \rightarrow 1\phi$ } Se reduce la energía de la configuración inicial pero son posiciones limitadas
 Posición B: $4\phi \rightarrow 2\phi$ }

Posición C: $3\phi \rightarrow 3\phi$

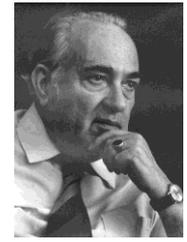
Posición D: $2\phi \rightarrow 4\phi$ } Aumenta la energía de la



Walter Kossel



Iwan N. Stranski



Rostislaw Kaischew

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Una vez que se ha formado un núcleo cristalino, su crecimiento posterior se produce por incorporación de unidades de crecimiento (átomos, iones, moléculas) a las superficies del núcleo que, en principio, se considerarán planas (caras cristalinas)

Condiciones generales para que se produzca el crecimiento de un cristal

- 1.- El medio de crecimiento ha de estar sobresaturado con respecto al cristal. La fuerza conductora del crecimiento cristalino es la **sobresaturación**
- 2.- El crecimiento tiene lugar por incorporación de unidades de crecimiento (iones, átomos o moléculas) en posiciones específicas (**posiciones de rincón o "kink sites"**) existentes a lo largo de monoescalones sobre la superficie del cristal.
- 3.- A lo largo de los escalones debe existir una cantidad relativamente elevada de posiciones de rincón. Debe existir un mecanismo de **generación de posiciones de rincón**.
- 4.- Debe existir un mecanismo de **generación continua de escalones**.
- 5.- La velocidad de crecimiento de una cara cristalina es el resultado de dos contribuciones:

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

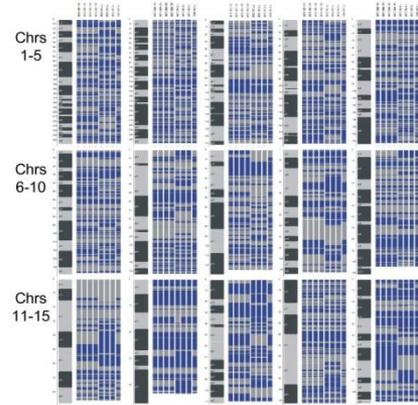
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Sistemas modelo en biología

Drosophila melanogaster

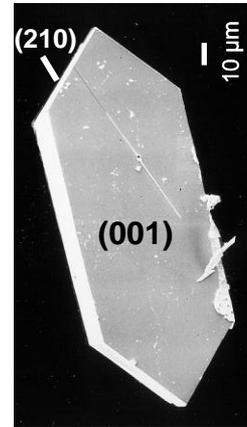


Rata de laboratorio

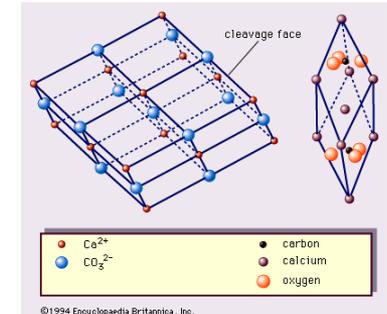
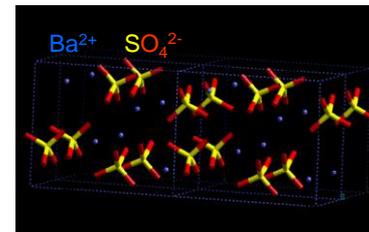
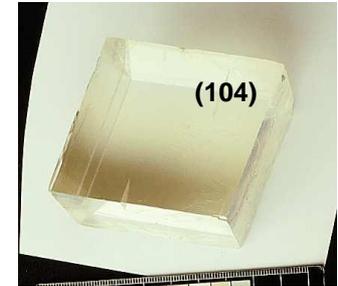


Sistemas modelo en crecimiento cristalino

Barita (BaSO₄)



Calcita (CaCO₃)



©1994 Encyclopaedia Britannica, Inc.

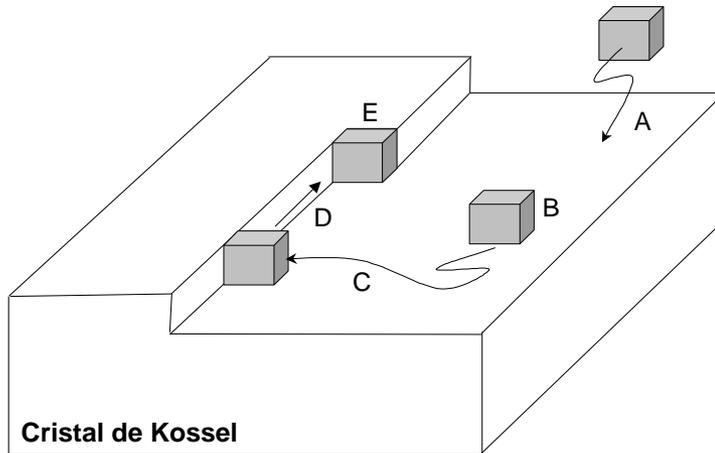


Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Incorporación de una unidad de crecimiento a una superficie cristalina



Cristal de Kossel

A : transporte desde el medio a la superficie del cristal

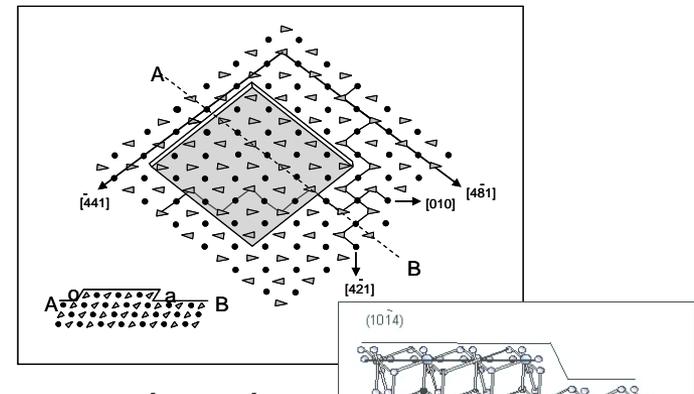
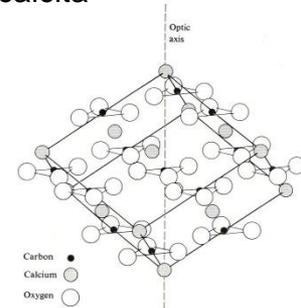
B : Adsorción

C : Difusión sobre la superficie hasta alcanzar un escalón

Cristalografía de los rincones

La geometría (energía) de las posiciones de rincón en cada escalón sobre cada superficie de un cristal es diferente

Ejemplo: cara (104) de la calcita

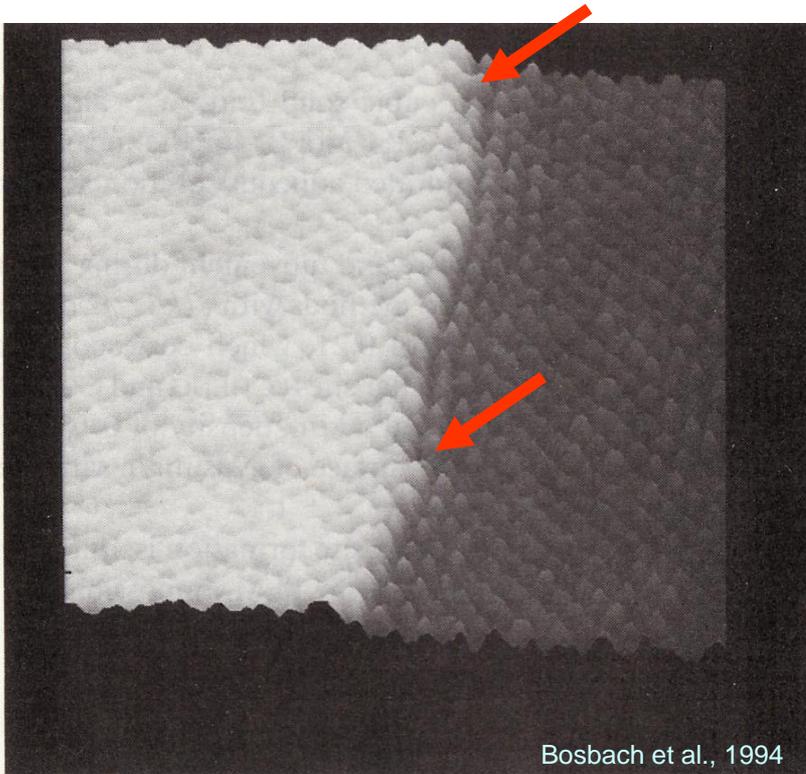


Cartagena99

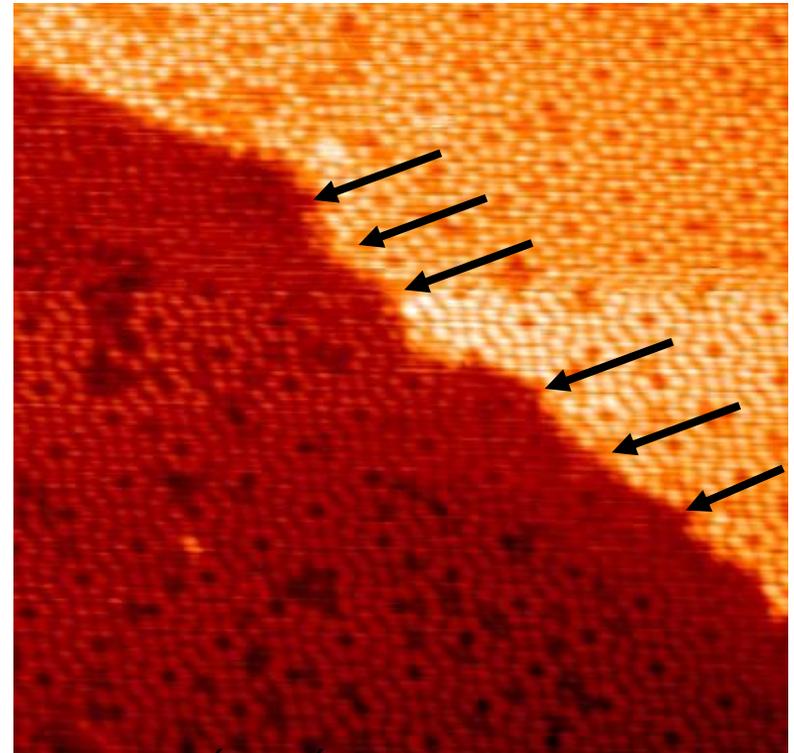
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Las imágenes de AFM y STM de alta resolución de superficies muestran en ocasiones escalones y posiciones de rincón



Bosbach et al., 1994



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Número de rincones a lo largo de un escalón

Frenkel (1945) y Burton & Cabrera (1949) demostraron teóricamente que cualquier escalón en la superficie de un metal en equilibrio posee un número de posiciones para las cuales la energía necesaria para extraer un átomo desde el cristal a la fase vapor es igual a la energía de sublimación

$$\rho_k = e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}$$

ρ_k : densidad de posiciones de rincón
 X_0 : distancia media entre posiciones de rincón
 ε : energía de formación de la posición de rincón
 k : constante de Boltzmann
 T : temperatura absoluta
 c : tamaño de la unidad de crecimiento medida perpendicularmente al escalón

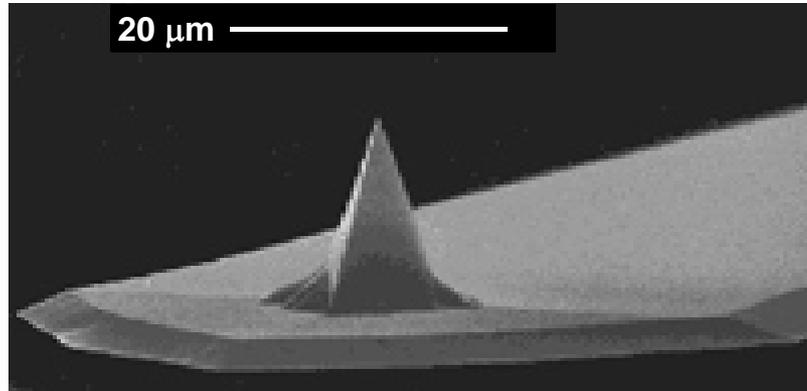
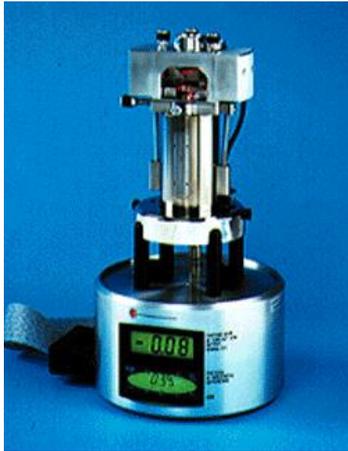
Cualquier escalón de un metal en contacto con un medio sobresaturado, aunque sea infinitesimalmente, crecerá (Burton & Cabrera, 1949).

Cartagena99

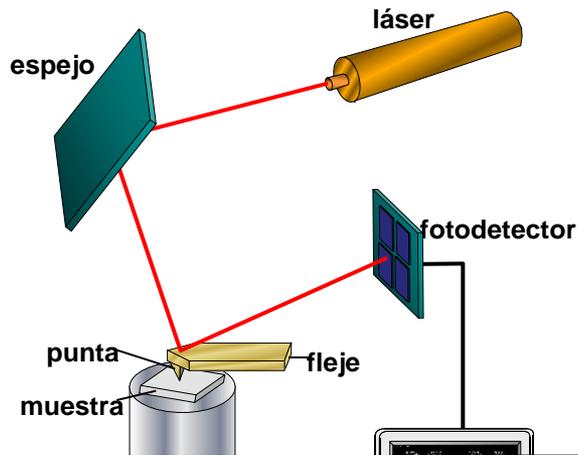
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica

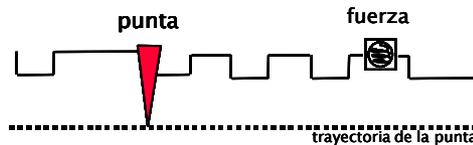


Si_3N_4



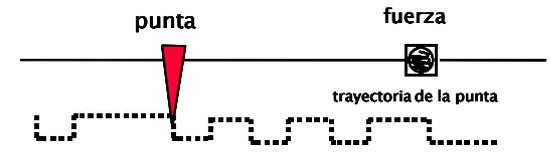
a

altura constante



b

fuerza constante

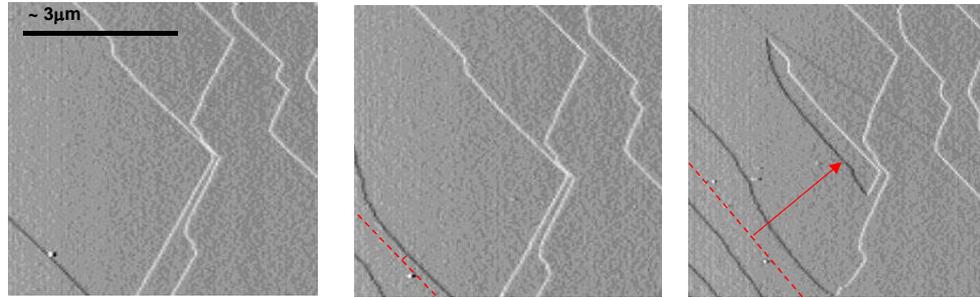


Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

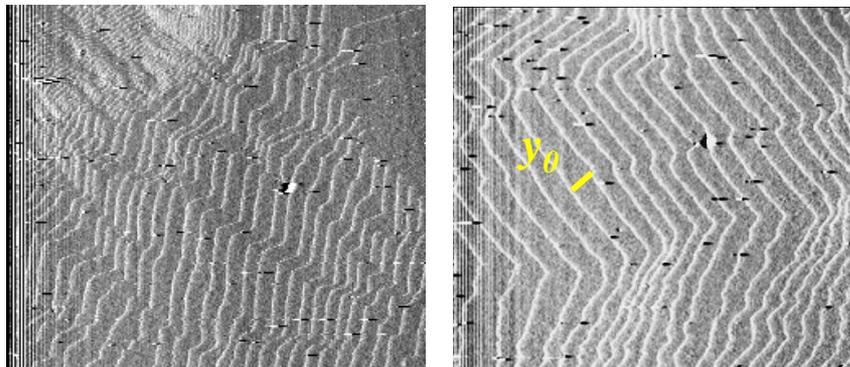
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Velocidad de avance de un escalón sencillo



Avance de un escalón sencillo sobre una superficie (104) de calcita

Velocidad de avance de un escalón perteneciente a una familia de escalones paralelos



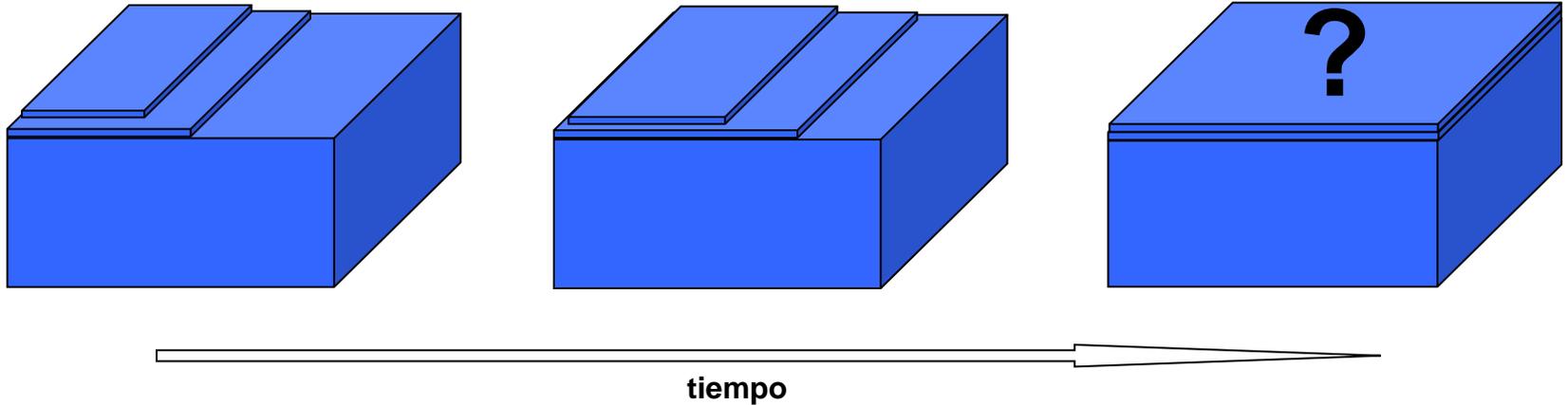
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Primer problema fundamental del crecimiento cristalino:

Una vez que los escalones alcanzan el borde del cristal el crecimiento se detiene



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Primer mecanismo de generación de escalones:



Max Volmer



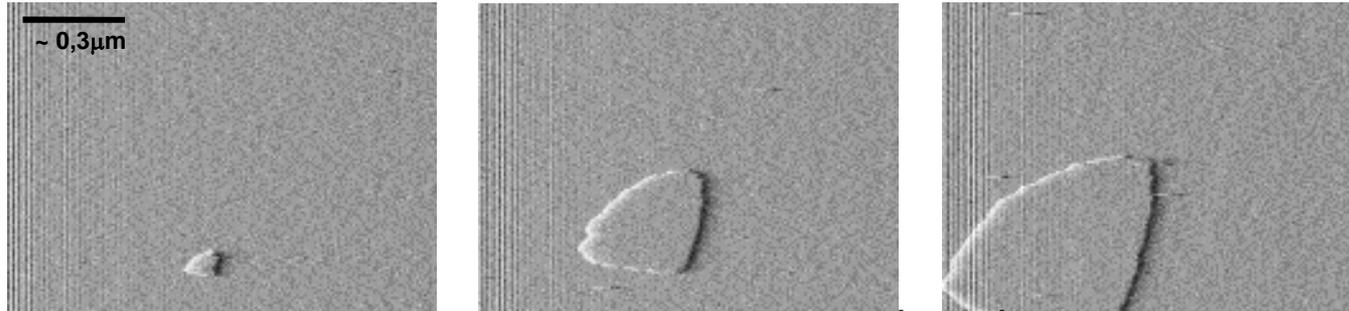
Walter Kossel



Iwan N. Stranski

La nucleación bidimensional

- Mecanismo propuesto entre 1922 y 1928
- Los núcleos bidimensionales aparecen de manera espontánea sobre las superficies cristalinas cuando la sobresaturación es lo suficientemente alta.
- Una vez formado un núcleo bidimensional crítico este crece hasta cubrir toda la superficie del cristal
- La nucleación repetida proporciona un mecanismo de generación continua de escalones



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Ecuaciones fundamentales de la nucleación bidimensional

$$\Delta G_{2D}^* = \frac{\pi \alpha^2 \Omega h}{kT \ln S}$$

$$r_{2D}^* = \frac{\alpha \Omega}{kT \ln S}$$

Ecuaciones de la nucleación homogénea

$$\Delta G_{nuc}^* = \frac{16\pi \Omega^2 \sigma^3}{3k^2 T^2 (\ln S)^2}$$

$$r_c = \frac{2\Omega\alpha}{kT \ln S}$$

Tanto el radio crítico como la barrera energética para la nucleación bidimensional varían de forma inversamente proporcional a la sobresaturación.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Mecanismo de crecimiento por nucleación bidimensional

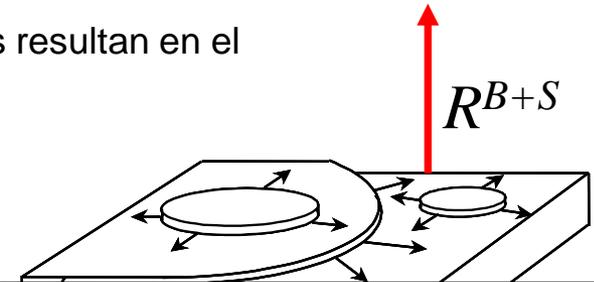
(Kossel, Volmer and Stranski, 1927)

Por encima de una sobresaturación crítica los escalones se generan sobre las superficies de los cristales por formación espontánea de islas monomoleculares

Modelo “Birth and Spread” (Ohara and Reid, 1973)

- La islas bidimensionales nuclean aleatoriamente sobre las superficies cristalinas
- La islas se propagan isotrópamente (islas con forma de disco).
- No es posible el intercrecimiento entre islas.
- La coalescencia de las islas da lugar a una monocapa
- La nucleación repetida y la propagación de las islas bidimensionales resultan en el avance de las caras cristalinas.

$$R^{B+S} = C \cdot S^{5/6} \cdot e^{\left(\frac{-D}{3 \cdot T^2 \cdot S}\right)}$$



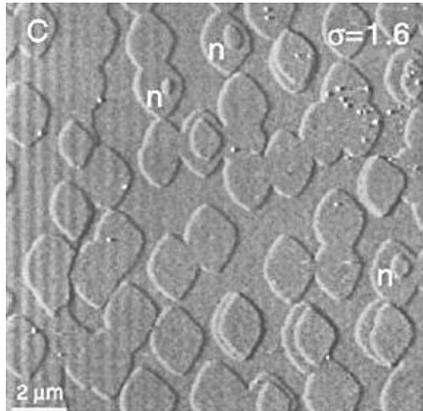
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

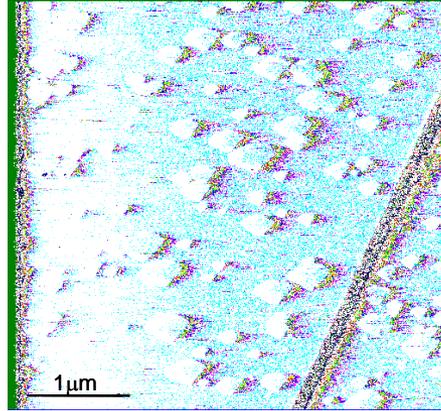
Ejemplos de funcionamiento del mecanismo *Birth and Spread*

CaCO₃ (104)

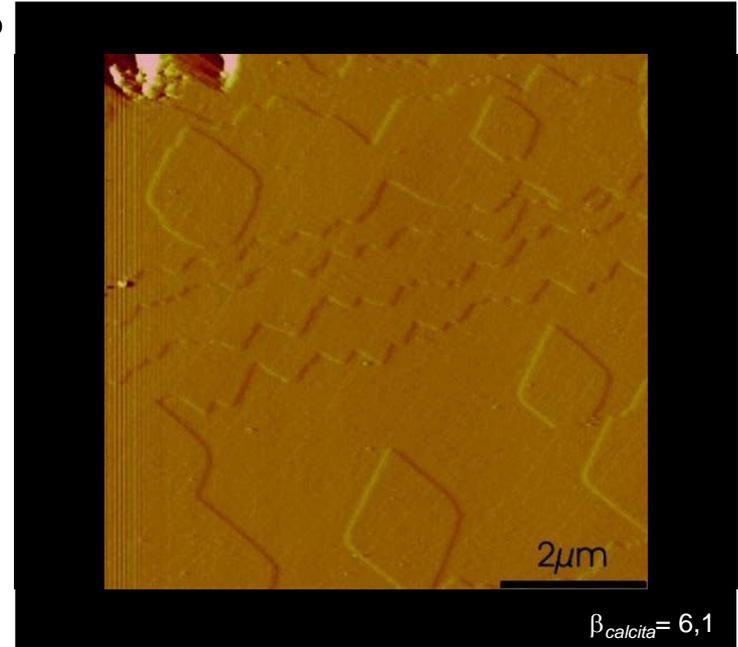


Teng et al., 2000

BaSO₄ (001)

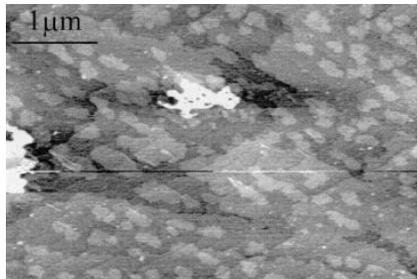


Pina et al., 1998

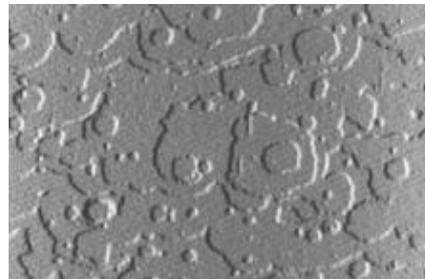


Nucleación bidimensional sobre calcita (104)

Ba(NO₃)₂ (001)



Thaumatococcus



- Barrera energética ✓
- Nucleación aleatoria ✓
- Velocidades de nucleación ✓

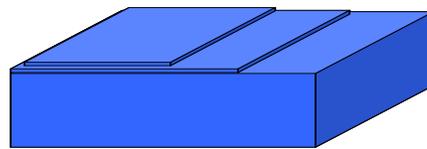
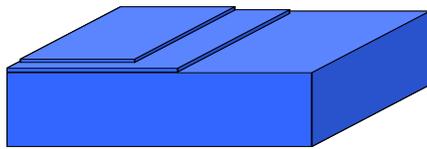
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Segundo problema fundamental del crecimiento cristalino:

La formación de islas bidimensionales sobre la superficie de un cristal requiere una sobresaturación mínima (25%). Sin embargo, se ha observado que las caras cristalinas crecen incluso en condiciones muy próximas al equilibrio



Es necesario un mecanismo de generación de escalones alternativo al de la nucleación

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

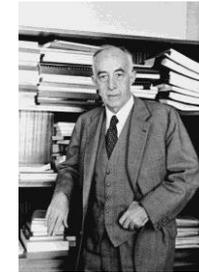
Segundo mecanismo de generación de escalones:

Espirales sobre dislocaciones helicoidales

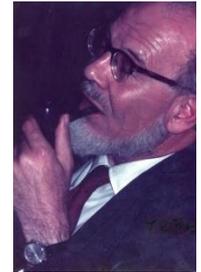
- Mecanismo propuesto en 1949
- Burton W.K., Cabrera N. and Frank F.C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structures of their surfaces. *Phil. Trans. R. Soc.* **243** pp. 299-358.
- El modelo se basa en la idea de que los puntos de emergencia de una dislocación helicoidal proporcionan una posición de rincón



W. K Burton



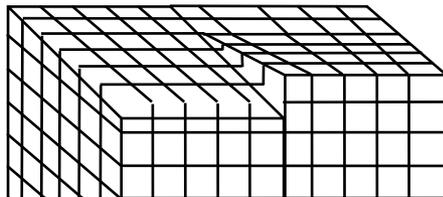
Nicolás Cabrera



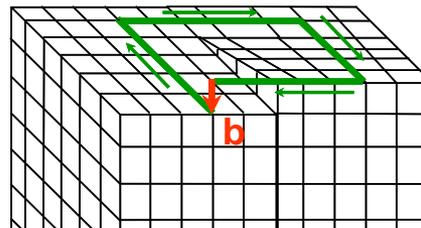
F. Charles Frank

Posición C: $3\phi \rightarrow 3\phi$

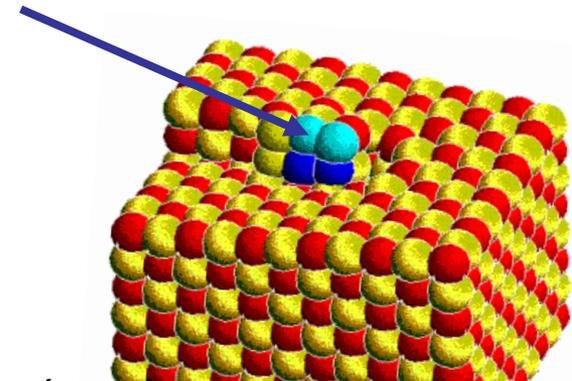
Dislocación helicoidal



Circuito de Burgers



Incorporación de unidades de crecimiento



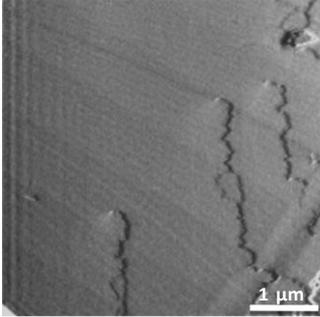
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

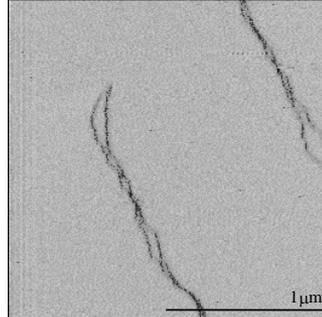
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

submúltiplos y múltiplos sencillos

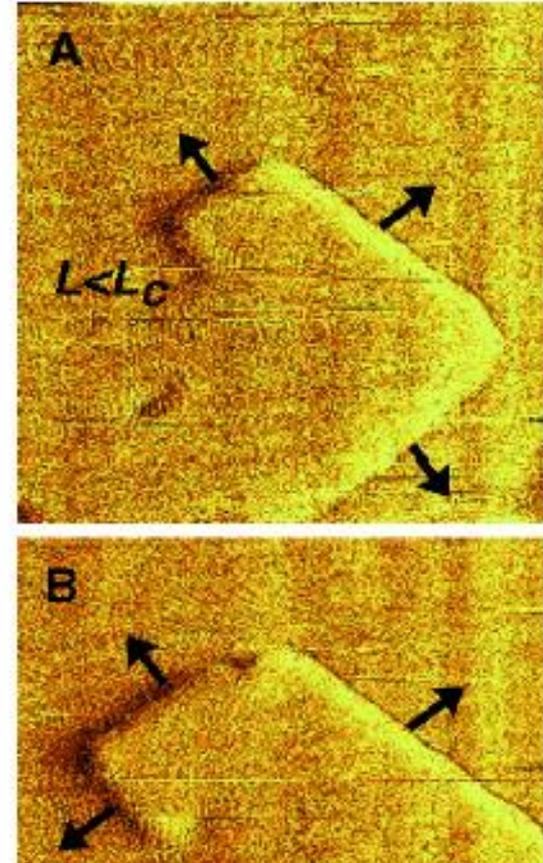
Dislocaciones helicoidales en ceelstina (001)



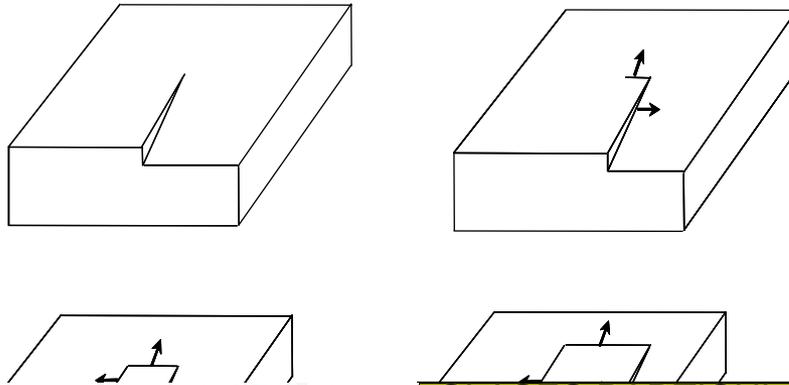
Dislocación helicoidal en barita (001)



Primeros estadios de formación de una espiral sobre la superficie (001) de un cristal de calcita (1 x 1 μm²)



Desarrollo de una espiral de crecimiento



Cartagena99

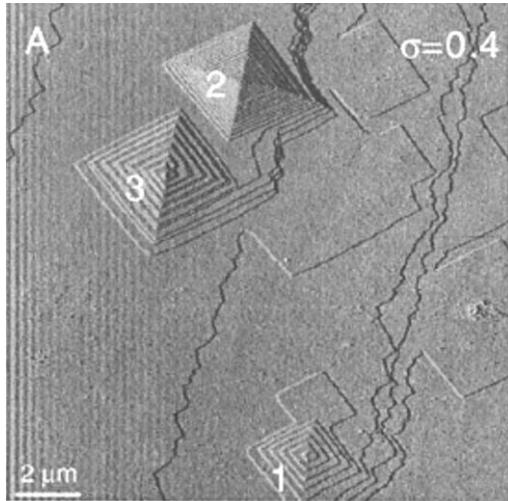
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Teng et al, (1998) Science

Espirales de Arquímedes o poligonales

CaCO₃ (104)



Teng et al. (2000) GCA

Lysozima



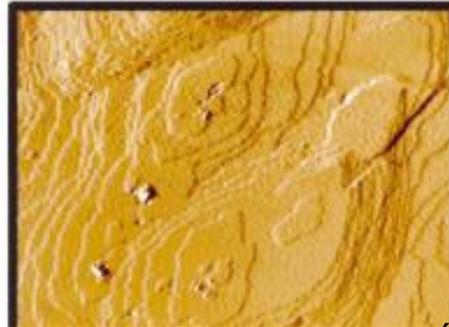
Espirales de t-ARN



a



b



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

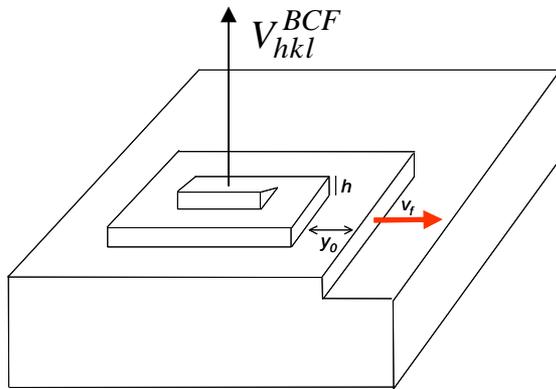
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Malkin et al., 2000

Ecuaciones del mecanismo de crecimiento en espiral

Modelo BCF

•Burton W.K., Cabrera N. and Frank F.C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structures of their surfaces. *Phil. Trans. R. Soc.* **243** pp. 299-358.



$$V_{hkl}^{BCF} = \frac{v_f h}{y_0}$$

NOTA: La distancia entre escalones se relaciona con el radio crítico bidimensional y, por lo tanto, es inversamente proporcional a la sobresaturación

V_{hkl}^{BCF}

Cartagena99

$$V_{hkl}^{BCF} = A \cdot T \cdot S^2 \cdot \tanh\left(\frac{B}{T \cdot S}\right)$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

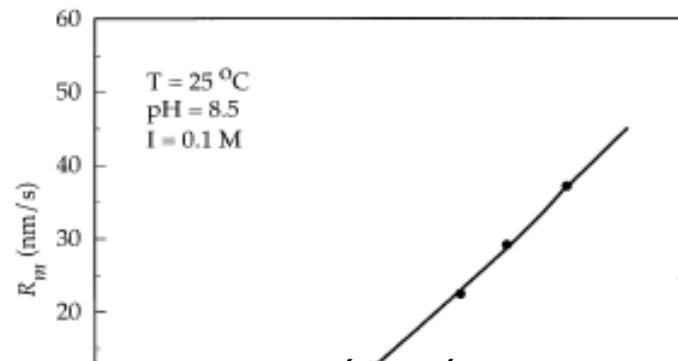
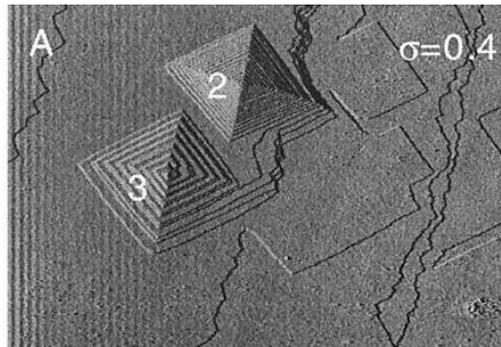
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Comprobación experimental del modelo BCF

- Comprobaciones indirectas mediante experimentos macroscópicos → velocidades de cristalización proporcionales a S^2
- Comprobaciones directas mediante experimentos a nanoescala → medidas directas de avance de escalones monomoleculares, distancias entre escalones y alturas de las espirales.

Ejemplo : espirales sobre la superficie (104) de calcita

Teng H.H., Dove P.M. & DeYoreo J.J. (2000): Kinetics of calcite growth: surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**:2255–2266.

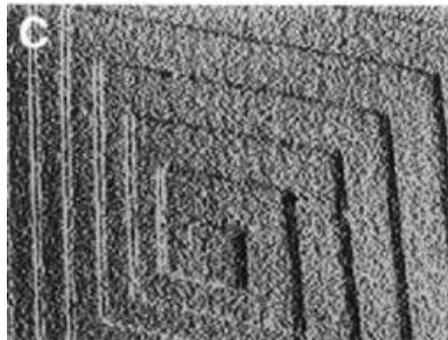
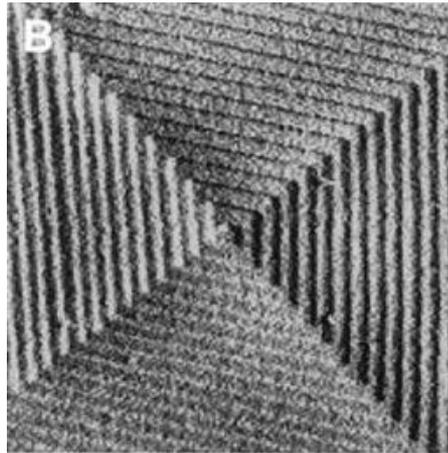


Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

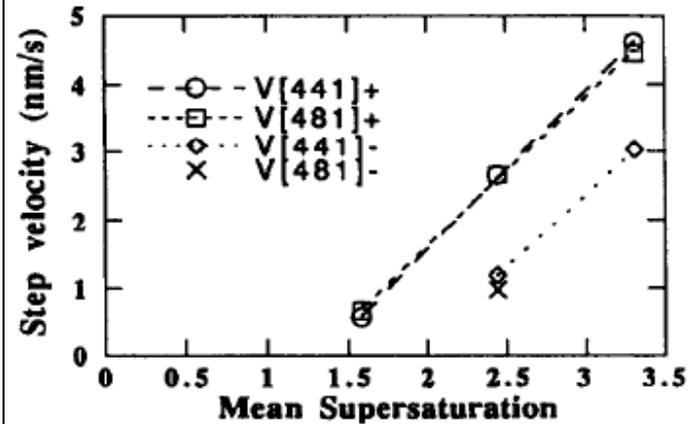
Disminución de la distancia entre escalones al aumentar la sobresaturación



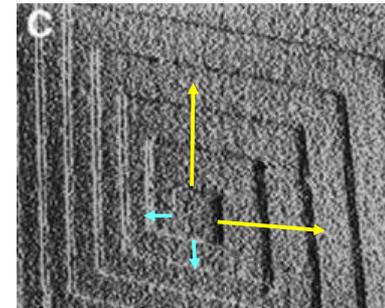
SOBRESATURACIÓN

$$y_0 = 19r_2^*D = \frac{19\Omega\alpha}{kT \ln S}$$

Anisotropía de la velocidad de avance de los escalones



Gratz et al., 1993



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

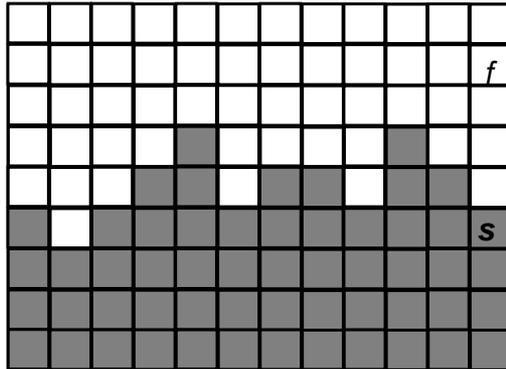
(Este no contemplado por el medio DDT)

Crecimiento difusivo o continuo

Rugosidad termodinámica: temperatura de transición

Para cualquier temperatura por encima del cero absoluto la superficie de un cristal posee una cierta rugosidad que se debe a la migración de átomos desde el interior del cristal (o desde la fase fluida con la que se encuentra en equilibrio)

Factor de Jackson (entropía de superficie)



Modelo bidimensional de Ising

$$\alpha = \frac{4\omega}{kT}$$

Cálculos para la cara (001) de un cristal e Kossel

$\alpha < 3$ superficies rugosas

$\alpha > 3$ superficies lisas

energía de enlace generalizada

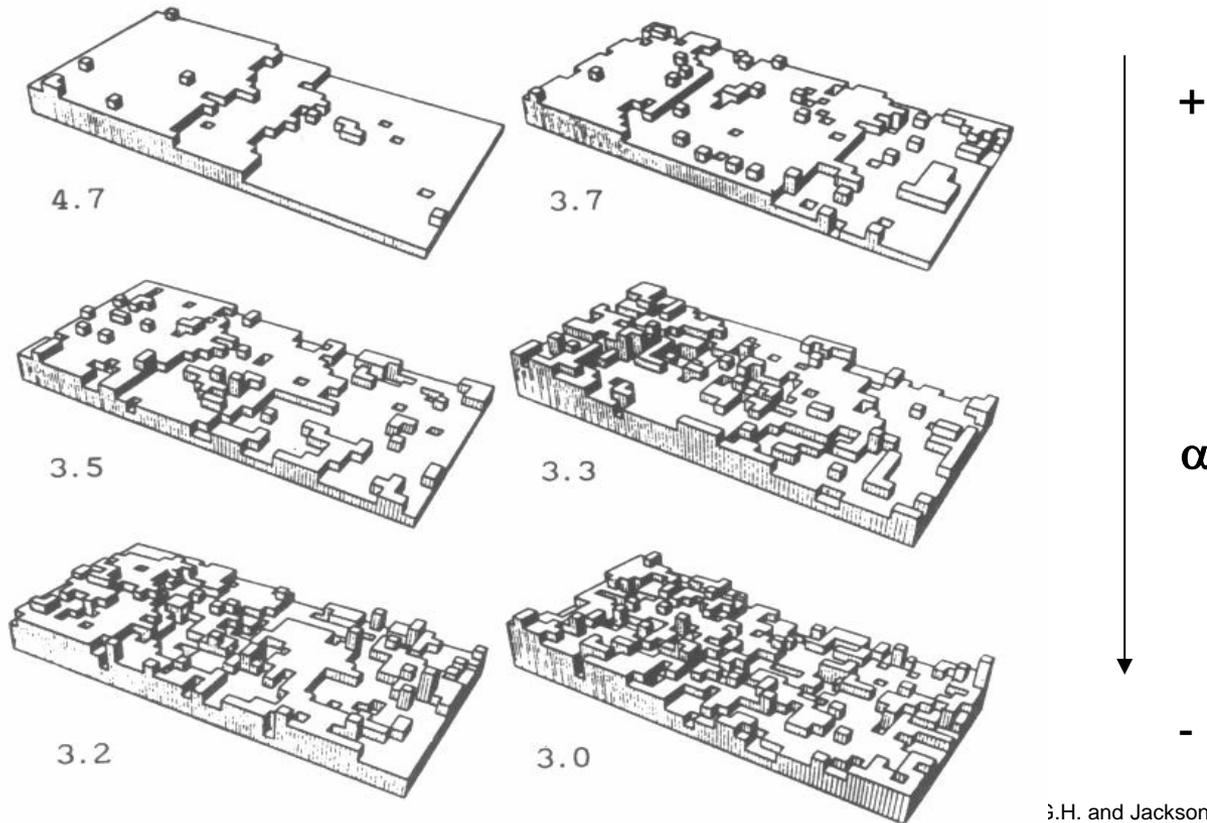
$$\omega = \phi_{sf} - \left[\frac{\phi_{ss} + \phi_{ff}}{2} \right]$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Simulación de la rugosidad



J.H. and Jackson K.A. (1977)

- Al disminuir el factor α de Jackson aumenta la rugosidad de la superficie.

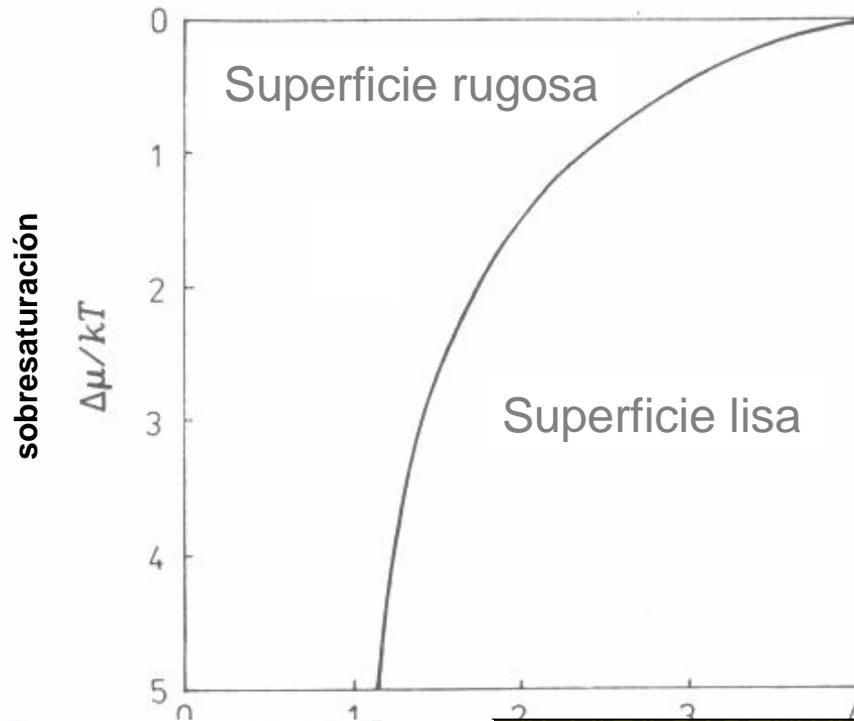
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Rugosidad cinética

La rugosidad de una superficie cristalina puede verse modificada considerablemente cuando se produce un alejamiento del equilibrio, es decir, al generar de algún modo una sobresaturación.



**DOS REGÍMENES DE CRECIMIENTO
CRISTALINO: RUGOSO Y LISO**

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Ecuación para el crecimiento difusivo

$$V_{hkl}^{Ing} = k_c \Omega_{UC} C_{EV} S_V$$

Ω_{UC} volumen de la unidad de crecimiento

k_c : coeficiente cinético de transferencia

S_v = sobresaturación en el volumen de la solución: $S-1$

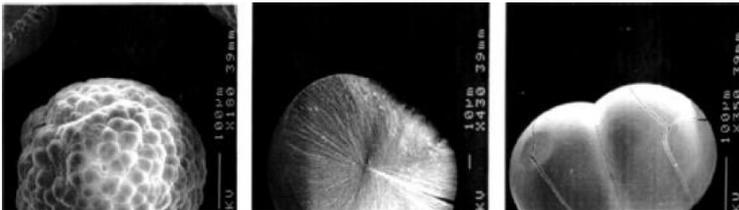
C_{EV} : concentración de equilibrio

- Velocidad de crecimiento directamente proporcional a la sobresaturación
- El control cristalográfico del proceso de crecimiento será muy reducido y la simetría externa de los cristales resultantes quedará claramente marcada por la geometría del aporte y por las inestabilidades de la interfase fluido-cristal

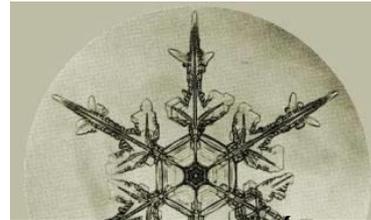
Ejemplos de crecimiento difusivo

Esférulas de Scheelita CaWO_4 crecidas en gel

$\beta_{sch} > 10000$



Cristal de hielo



Pirolusita (MnO_2)



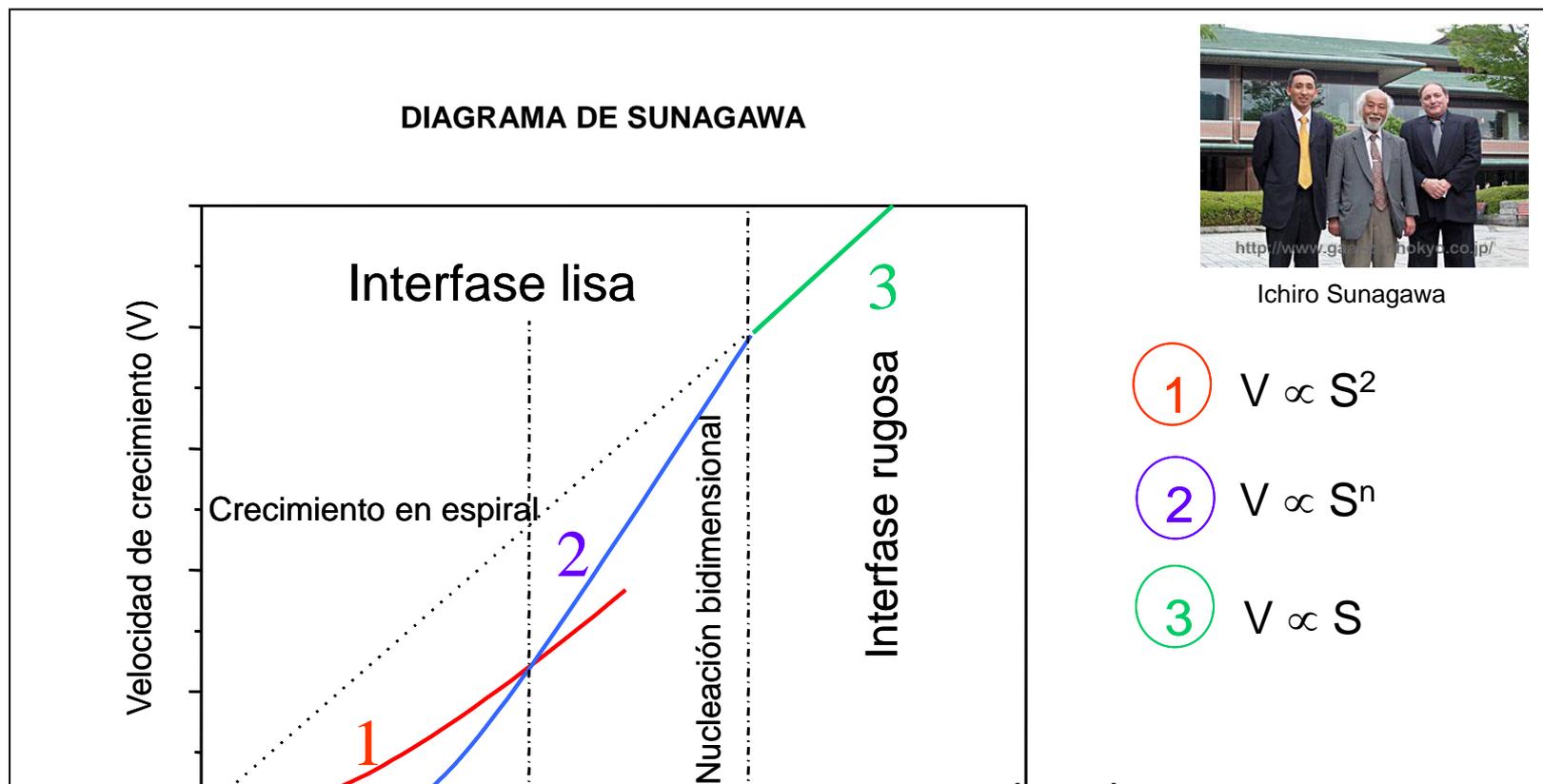
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Transiciones entre mecanismos de crecimiento

- Al variar la sobresaturación, el mecanismo de crecimiento de una cara cristalina puede cambiar.

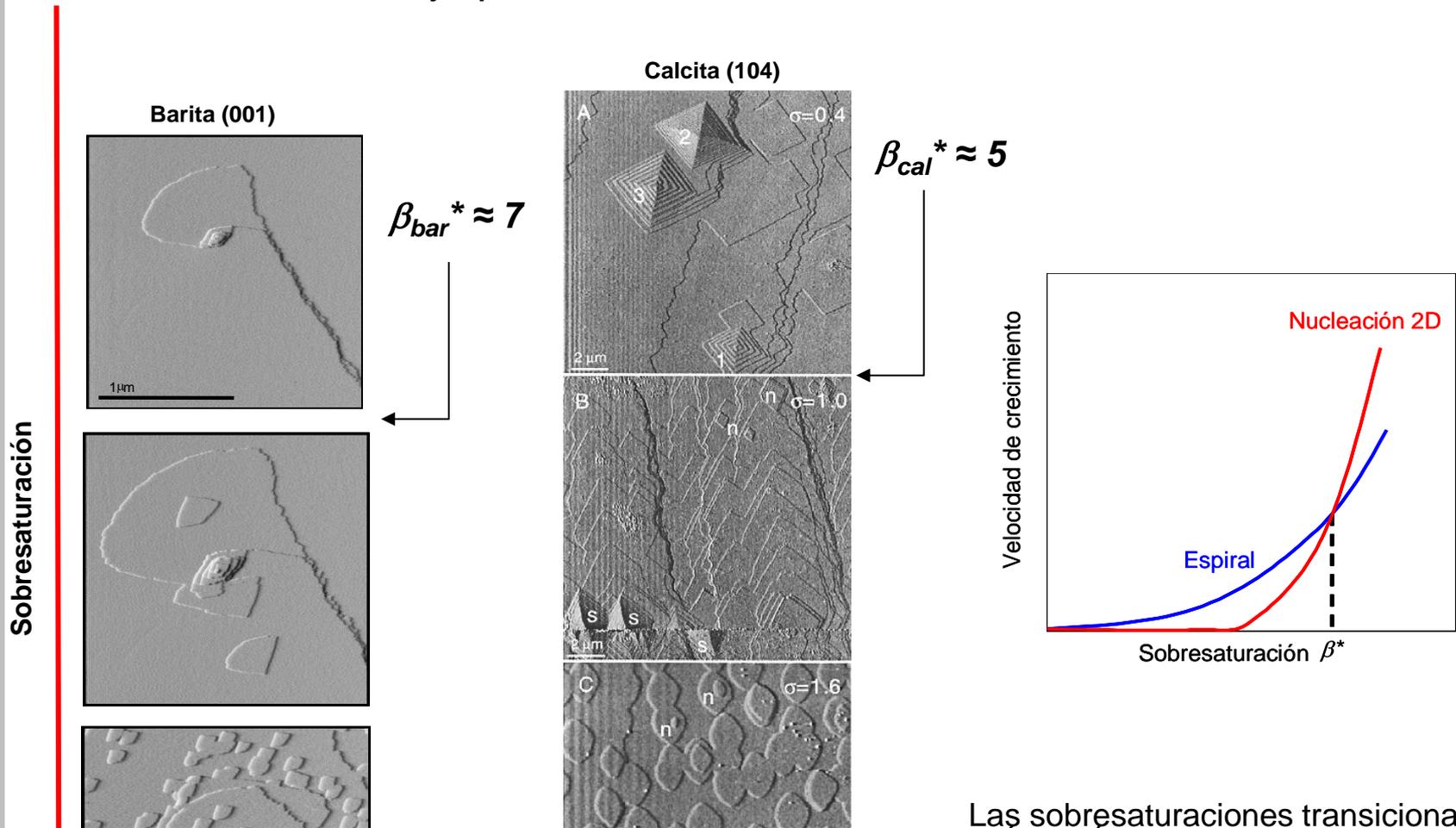


CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Ejemplos de transiciones entre mecanismos de crecimiento

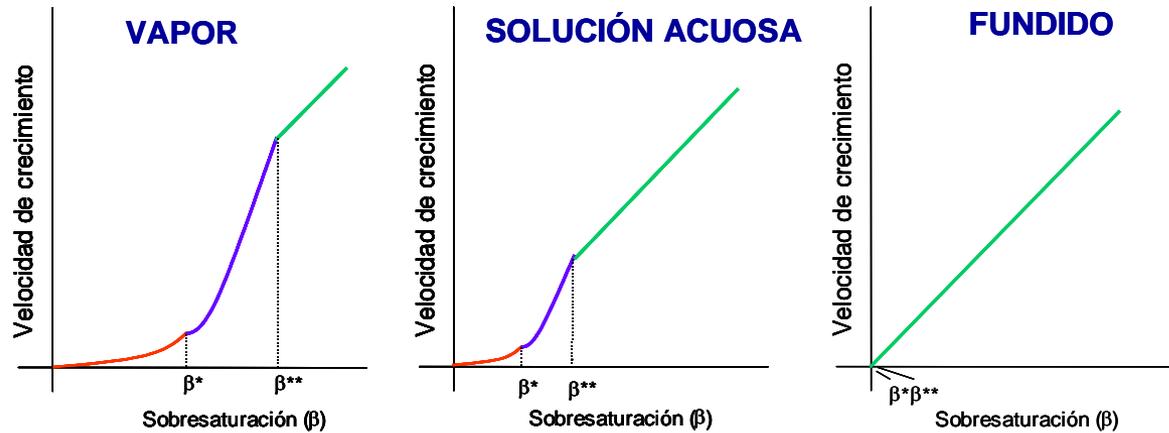


Las sobresaturaciones transicionales
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

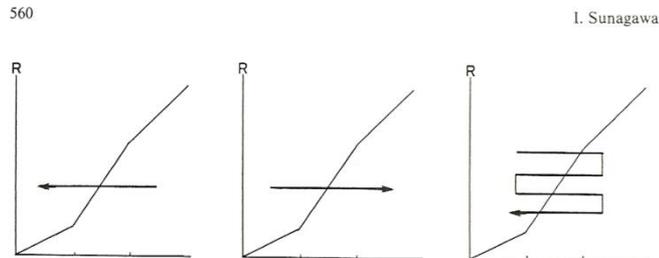
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Pina et al. (1998)

MECANISMOS DE CRECIMIENTO EN DIFERENTES MEDIOS



MECANISMOS DE CRECIMIENTO Y MORFOLOGÍAS INTERNAS EN LOS CRISTALES



- Los cambios en las velocidades y en los mecanismos de crecimiento pueden quedar registrados como morfologías internas

Cartagena99

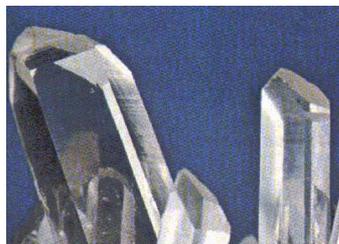
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Morfología cristalina: morfologías naturales, experimentales y teóricas.



calcita



cuarzo



granate



β -LiNaSO₄

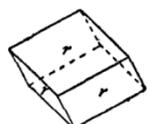


FIG. 1.

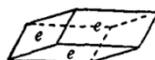
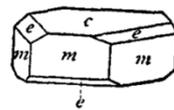
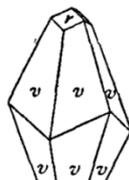
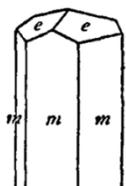


FIG. 2.



FIG. 3.

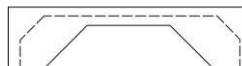


- Las morfologías cristalinas dependen de dos tipos de factores:

Internos → estructura cristalina, energía de los enlaces

Externos → sobresaturación, geometría del aporte de las unidades de crecimiento, impurezas

Es fundamental obtener morfologías de referencia teóricas que sólo dependan de los factores internos



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

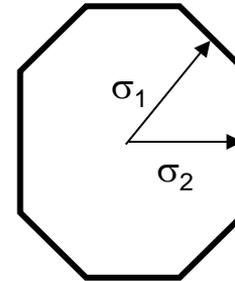
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Morfologías teóricas de equilibrio



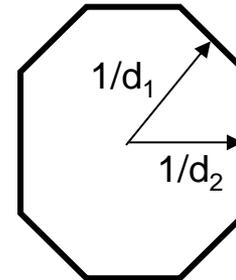
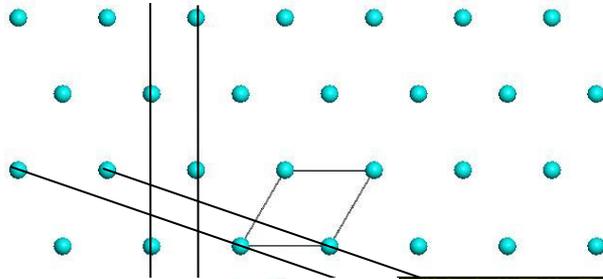
Morfología de equilibrio de una pompa de jabón

Gráfico de Wulff



- La velocidad de crecimiento de una cara al centro del cristal es proporcional a su energía de superficie

Morfologías de Bravais-Friedel-Donnay-Harker



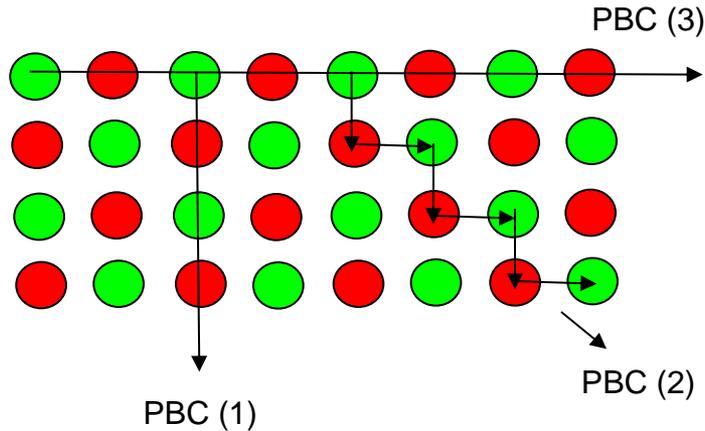
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Morfologías de crecimiento teóricas

Teoría de las cadenas de enlace periódico (PBCs) de Hartman y Perdok (1955)

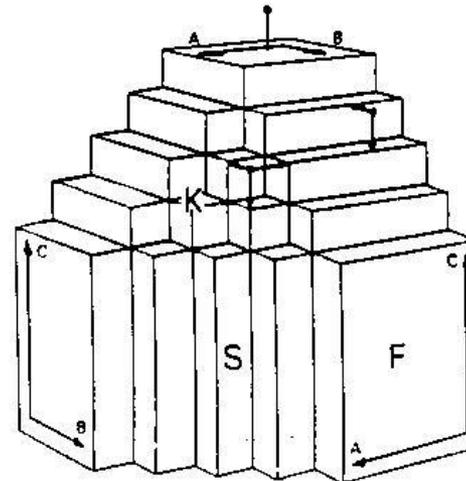


Las caras de tipo F son dominantes en la morfología de un cristal

$$E_{\text{cristal}} = E_{\text{capa}} + E_{\text{fijación}}$$

Se puede demostrar que las caras F crecen

Clasificación de Hartman y Perdok de las caras cristalinas



2. Hypothetic crystal with three PBCs: A // [100], B // [010] and C // [001]. F

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

