

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	AÑO 1977

00.77.15
(01.77.00)

CNEA
NT 6/77

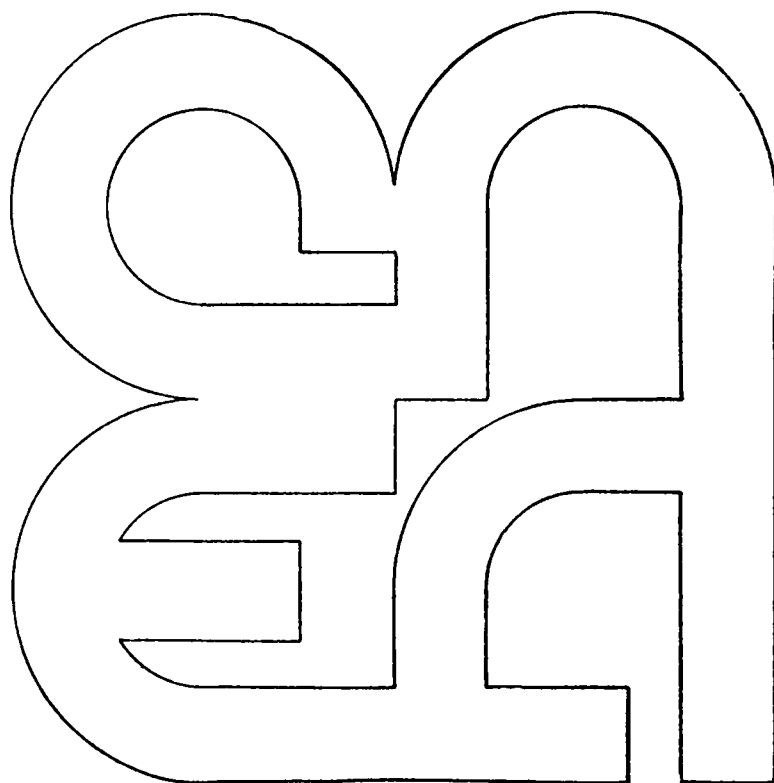
Departamento de Física
División de Física del Sólido
Informe de Actividades
1975 - 1976

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

República Argentina

Buenos Aires - Abril 1977



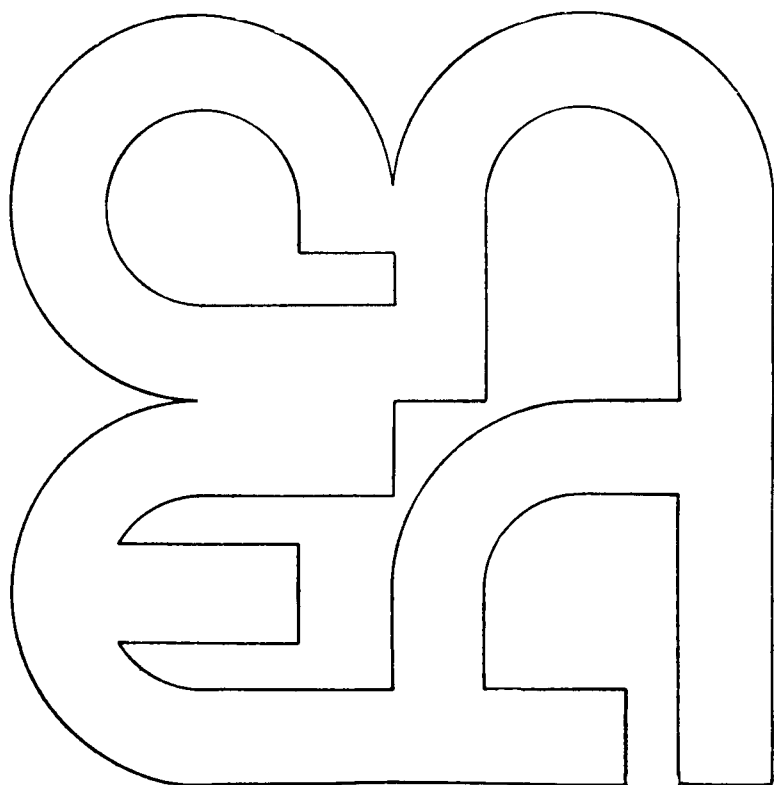
Departamento de Física
División de Física del Sólido
Informe de Actividades
1975 - 1976

Comisión Nacional
de Energía Atómica

Dirección de
Investigación y Desarrollo

República Argentina

Buenos Aires - Abril 1977



INTRODUCCION

La División Física del Estado Sólido, que forma parte del Departamento de Física desde 1976, está integrada por los laboratorios de: Cristalografía, Microscopía electrónica, Propiedades físicas, Espectroscopía infrarroja y Raman, Espectroscopía Mössbauer, y Teoría del estado sólido. De estos grupos, los de Cristalografía, Microscopía electrónica y Espectroscopía infrarroja, se formaron en los comienzos de la CNEA; a medida que ampliaban sus temas de investigación, diversificaban sus técnicas, dando origen a nuevos grupos experimentales; el grupo teórico es el de más reciente formación y se está organizando como respuesta a las necesidades de los grupos experimentales.

Los temas de investigación de todos los grupos giran alrededor de un objetivo común: la investigación de la relación entre la estructura y las propiedades físicas de sólidos cristalinos no metálicos y las modificaciones que sufren las mismas por acción de diferentes agentes físicos: temperatura, presión, campos eléctricos o magnéticos, radiaciones, etc.

Además de las tareas de investigación, los distintos grupos experimentales prestan servicios a otros laboratorios de esta Comisión, a otras instituciones estatales y a instituciones privadas, cuando la complejidad de las técnicas y equipos involucrados en los problemas planteados, hace imposible su resolución en laboratorios privados.

Durante este período se concretó la compra de dos importantes instrumentos: un microdensitómetro automático y un espectrointerferómetro de Fourier, que complementan los equipos existentes y permitirán en un futuro próximo ampliar y profundizar las líneas de investigación que actualmente se desarrollan en la División.

M.A.R. de Benyacar
Jefe División Física del Sólido

RESUMEN

El presente Informe de Actividades está destinado a dar un panorama global de las tareas efectuadas durante el período 1975-1976 en la División Física del Sólido explicitando las líneas de investigación en desarrollo y las facilidades experimentales existentes.

Las secciones en que ha sido dividido este informe no se corresponden estrictamente con los distintos laboratorios que integran la División; se ha tratado por una parte de mantener una unidad lógica en los trabajos en que distintas técnicas contribuyen a la solución de un mismo problema, y por otra evitar una excesiva subdivisión. A continuación se describe brevemente el contenido de cada sección.

Sección A. Espectroscopía vibracional: trabajos teóricos y experimentales sobre fuerzas intermoleculares y dinámica de cristales moleculares; aplicación de métodos de absorción infrarroja diferencial a la medición del contenido de deuterio en agua.

Sección B. Estructuras cristalinas y transformaciones de fase: estudios sobre propiedades físicas de compuestos no metálicos, en su mayor parte de uranio, utilizando técnicas de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, métodos ópticos, etc.; resoluciones de estructuras cristalinas; estructura del granizo, etc.

Sección C. Microscopía electrónica: trabajos realizados con esta técnica sobre estructuras superficiales en haluros alcalinos y su relación con la deformación plástica.

Sección D. Espectroscopía Mössbauer: estudios sobre estructura cristalina, simetrías locales, propiedades magnéticas y estados de oxidación de materiales ferrosos y férricos en estado cristalino y amorfo.

Sección E. Teoría del estado sólido: estudios teóricos sobre sólidos desordenados; energía cristalina de cristales iónicos; crecimiento de cristales de hielo; propiedades magnéticas.

Muchos de los trabajos resumidos aquí han aparecido o aparecerán próximamente en forma extensa en la literatura científica; las referencias correspondientes pueden encontrarse en el Apéndice.

Deseo agradecer la colaboración de los autores de los diversos trabajos, y en particular a la Lic. M.A.R. de Benyacar, el asesoramiento del Dr. E. Ventura, así como el apoyo del Dr. R.L. Cabrini y al Sr. E. Binda, responsable de la impresión de este informe.

Hernán A. Bonadeo

INDICE

Pág.

Sección A. Espectroscopía vibracional

A. 1	Intensidad Raman de modos reticulares y el modelo de gas orientado.	1
A. 2	Cálculo vibracional para el cristal de bifenilo: la mezcla intermodo de vibraciones reticulares e internas de baja frecuencia.	6
A. 3	Vibraciones de baja frecuencia en el cristal de 1, 2, 3-triclorobenceno.	12
A. 4	La estructura cristalina del α -1,2,4,5,-tetraclorobenceno basada en evidencias espectroscópicas y cálculos de empaquetamiento y frecuencias reticulares	16
A. 5	Complejos de transferencia de carga entre halobencenos y halógenos. Los complejos anómalos de I_2 . . .	21
A. 6	Modos normales del hexadeuterobenceno sólido. . . .	27
A. 7	Desarrollo y puesta a punto de un método de medición del contenido de deuterio en agua natural, mediante absorción diferencial infrarroja.	29
A. 8	Proyecto de diseño y desarrollo de un prototipo de un espectrofotómetro automático para la medición continua del contenido de deuterio en agua.	33
A. 9	Determinación del contenido de deuterio en aguas superficiales argentinas.	36

Sección B. Estructuras cristalinas y transformaciones de fase

B. 1	Estructura cristalina del compuesto ferroeléctrico sulfato de guanidina y uranilo hidratado.	39
B. 2	Un nuevo ferroeléctrico: sulfato de guanidina y uranilo trihidratado	47
B. 3	Transformación de fase en el sulfato de guanidina y uranilo trihidratado.	51
B. 4	Ferroelectricidad y transiciones de fase en $(AsO_4)_2 H_2(UO_2)_2 \cdot 8 H_2O$	54

B. 5	Simetría y transformaciones de fase en $(\text{AsO}_4)_2\text{H}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	56
B. 6	Estructura cristalina y enlaces químicos del sulfito de manganeso (4) trihidratado.	60
B. 7	Estructura cristalina de (R)-7-Ethyl-1,4,5,6,7,8,9,10-octahydro-2H-3,7 methanoazacycloundecan [5,4-b] indol (Quebrachamina).	63
B. 8	Una forma monoclinica de Tetrabis ("thiourea") "cobalt" (II) Nitrate Hemihydrate	66
B. 9	Estructura cristalográfica de granizos y su correlación con las condiciones metereológicas	68

Sección C. Microscopía electrónica

C. 1	Medición de alta densidad de dislocaciones en cristales de ClNa	71
C. 2	Propagación discontinua de cracks de clivajes. Microestructuras características.	74
C. 3	Deformación plástica asociada a la propagación discontinua de cracks de clivaje en haluros alcalinos.	86
C. 4	Estudio por topografía de rayos X de las superficies de clivaje de cristales únicos de ClNa y de FLi	93
C. 5	Daños por radiación y en cristales de ClNa	97

Sección D. Espectroscopía Mössbauer

D. 1	Estudio de magnetitas de la República Argentina por medio de la espectroscopía Mössbauer	99
D. 2	Aplicación de la espectroscopía Mössbauer al estudio de escorias de altos hornos.	102
D. 3	Isomerismo de distorsión en $\text{Fe(II)} (\text{N}, \text{N}'\text{-diciclohexilthiourea})_6 (\text{ClO}_4)_2$	106
D. 4	Espectros Mössbauer de ferratos (II) de pentaciano, conteniendo aminas monoprotónadas o heterocilos nitrogenados.	107
D. 5	Estudio de soluciones de Mohr irradiadas y congeladas, mediante el efecto de Mössbauer.	109
D. 6	Equipo para el transvasamiento automático de nitrógeno líquido.	111

	Pág.
Sección E. Teoría del estado sólido	
E. 1 Teoría electrónica de sólidos desordenados.	115
E. 2 Ferroelectricidad en cristales hidratados	123
E. 3 Contribución a un método de cálculo (Método de "suma por planos") para el potencial y sus derivadas de cualquier orden en una red cristalina	126
E. 4 Aplicación de la teoría de nucleación al proceso de acreción de gotas sobreenfriadas.	132
E. 5 Modos localizados verticales en sistemas magnéticos	134
E. 6 Magnetostricción en K Ni F ₃	138
Sección F. Servicios	139
Apéndice	
- Publicaciones de la División Física del sólido. . .	142
- Personal de la División Física del sólido	147

S E C C I O N A

E S P E C T R O S C O P I A V I B R A C I O N A L

A. 1 Intensidad Raman de modos reticulares y el modelo de gas orientado

E. Burgos, H. Bonadeo y E. D'Alessio.

El cálculo de intensidades relativas Raman usando el modelo de gas orientado ha sido empleado frecuentemente como elemento de juicio para efectuar asignaciones de bandas Raman en espectros no polarizados de cristales moleculares,¹⁻⁴ e incluso como argumento teórico adicional para decidir estructuras cristalinas.⁵ Si bien para modos internos la comparación de intensidades relativas observadas y calculadas usando el modelo de gas orientado es cualitativamente satisfactoria, para modos reticulares dicho cálculo se ha visto frecuentemente limitado por la falta de conocimiento de la composición de los modos del cristal en términos de los movimientos moleculares de traslación y libración. Los cálculos efectuados con la aproximación adicional de suponer rotaciones desacopladas alrededor de los ejes principales moleculares no pueden ser considerados satisfactorios.

Las intensidades relativas Raman en espectros polarizados y no polarizados para un modo Q_n no degenerado, son calculadas mediante

$$I_{\rho\sigma}(Q_n) = \text{cte.} \times \left| \frac{\delta(\alpha_{\mu})_{\rho\sigma}}{\delta Q_n} \right|^2 / \nu_n \cdot [1 - \exp(-h\nu_n/kT)]$$

$$I(Q_n) = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} I_{\rho\sigma}(Q_n)$$

ρ, σ designan coordenadas de un sistema ortogonal fijo al cristal, ν_n la frecuencia del modo normal y $(\alpha_{\mu})_{\rho\sigma}$ el elemento $\rho\sigma$ del tensor polarizabilidad de la celda unitaria. Las derivadas $\delta(\alpha_{\mu})_{\rho\sigma}/\delta Q_n$ pueden ser calculadas en las hipótesis del modelo de gas orientado:

a) las polarizabilidades moleculares son aditivas,

b) la distribución de carga en cada molécula está determinada sólo por el campo intramolecular y es en consecuencia independiente del movimiento y distorsiones de otras moléculas en el cristal.

Hemos hallado algunas características generales que deben reunir los espectros observados para ser compatibles con los posibles resultados del cálculo usando el modelo de gas orientado, en forma independiente del campo de fuerza intermolecular empleado.

Las hipótesis del modelo y la invariancia de la traza del tensor polarizabilidad frente a transformaciones de similaridad limitan las posibles intensidades relativas de un modo normal en 3 polarizaciones ortogonales $\rho \perp \sigma \perp \tau$:

$$^4 I_{\sigma\sigma} \geq I_{\rho\rho} \geq ^4 I_{\tau\tau} \quad ; \quad 2(I_{\sigma\sigma} + I_{\tau\tau}) \geq I_{\rho\rho} \geq (I_{\sigma\sigma} + I_{\tau\tau}) \quad (1)$$

para $I_{\rho\rho} \geq I_{\sigma\sigma} \geq I_{\tau\tau}$ (ver Tabla I).

Teniendo en cuenta que las intensidades Raman son frecuentemente determinaciones experimentales poco precisas - en particular en la obtención de los espectros en 3 polarizaciones ortogonales el montaje experimental es modificado - las mismas serían comparadas a las intensidades calculadas admitiendo un factor común de corrección a todas las bandas observadas en cada polarización. Dicho factor puede ser estimado dentro de las hipótesis del modelo. Definiendo

$$C_{\rho\sigma} = \text{cte.} \sum_n v_n [1 - \exp(-h\nu_n/kT)] I_{\rho\sigma}(Q_n) = \text{cte.} \sum_m \sum_k \left| \frac{\delta(\alpha\mu)_{\rho\sigma}}{\delta R_{km}} \right|^2 \quad (2)$$

donde R_{km} son coordenadas libracionales ($k = x, y, z$) de la m -ésima molécula en la celda unitaria, el modelo de gas orientado sólo puede predecir espectros compatibles con valores de la relación observable $C_{\rho\sigma}/C_{\rho'\sigma'}$ calculada de acuerdo con (2), independiente de la composición de modos normales cristalinos, junto con intensidades relativas restringidas por las relaciones en (1).

Finalmente, considerando el espacio vectorial correspondiente a cada especie de simetría, con coordenadas de base $S_k(\gamma)$, las derivadas $\delta(\alpha\mu)_{\rho\sigma}/\delta Q_n$ pueden ser interpretadas como el producto escalar $\bar{F}_{\rho\sigma}(\gamma) \cdot \bar{Q}_n(\gamma)$, con

$$\begin{aligned} [\bar{F}_{\rho\sigma}(\gamma)]_k &= \delta(\alpha\mu)_{\rho\sigma} / \delta S_k(\gamma) \\ |\bar{F}_{\rho\sigma}(\gamma)| &= \begin{cases} \text{cte. } C_{\rho\sigma} & , \text{ si } (\alpha\mu)_{\rho\sigma} \in \alpha \\ 0 & , \text{ en otro caso} \end{cases} \end{aligned} \quad (3)$$

En consecuencia, las intensidades $I_{\rho\sigma}$ son proporcionales al cuadrado de las proyecciones de los vectores $\bar{F}_{\rho\sigma}(\gamma)$ sobre los modos $Q_n(\gamma)$ considerados como vectores en el espacio de simetría γ . Para movimientos externos rígidos, los 6 vectores $\bar{F}_{\rho\sigma}(\gamma)$ no nulos están determinados por la polarizabilidad molecular y la estructura cristalina. En general, esta descripción establece que el número máximo de modos $Q_n(\gamma)$ de intensidad nula que puede predecir el modelo para cada especie de simetría γ es igual a la diferencia entre las dimensiones del espacio de simetría γ y el sub-espacio barrido por los vectores $\bar{F}_{\rho\sigma}(\gamma)$ no nulos. En este sentido, la invariancia de la traza del tensor polarizabilidad frente a transformaciones de similaridad y la definición en (3) muestran que

$$\sum_{\rho=1}^3 \bar{F}_{\rho\rho}(\gamma) = 0$$

y siendo estos vectores coplanares, el modelo acepta que un modo $\bar{Q}_n(\gamma) \sim \bar{F}_{\rho\rho}(\gamma) \times \bar{F}_{\sigma\sigma}(\gamma)$, $\rho \neq \sigma$, pueda tener intensidad nula en 3 polarizaciones ortogonales aun cuando el mismo sea activo Raman por simetría.

La Tabla II resume la compatibilidad de los espectros observados en 10 cristales moleculares con las características mencionadas requeridas por el modelo, en forma independiente del campo de fuerza intermolecular. A pesar del pobre acuerdo cualitativo, efectuamos el cálculo de intensidades para modos reticulares (en la aproximación de cuerpo rígido) para 9 cristales moleculares, permitiéndonos establecer las siguientes observaciones:⁶ i) obtuvimos resultados satisfactorios para aquellos cristales que cumplían los requisitos de aplicabilidad "a priori"; ii) en los modos normales reticulares los movimientos libracionales alrededor de diferentes ejes principales moleculares se encuentran apreciablemente mezclados; iii) las intensidades calculadas pueden ser fuertemente dependientes de la composición de los modos reticulares; iv) los cambios resultantes en las intensidades calculadas, debido al uso de diferentes conjuntos de polarizabilidades moleculares, pueden ser importantes para los espectros polarizados, sin llegar a modificar sustancialmente el esquema de intensidades relativas para el espectro no polarizado. Como ejemplo de algunos resultados obtenidos, la Figura 1 muestra el espectro no polarizado del cristal de β -p-diclorobenceno: es evidente que en base a los resultados del

cálculo la banda de simetría B_g en 55 cm^{-1} sería erróneamente asignada a la especie A_g .

En conclusión, para la mayoría de los cristales tratados, consideraciones "a priori" muestran que el modelo es inadecuado. Dichas consideraciones de aplicabilidad, las cuales parecerían conformar un buen criterio para juzgar las intensidades calculadas, son verificables sólo si existen espectros polarizados, en cuyo caso la asignación de las bandas está experimentalmente asegurada. En consecuencia, la capacidad de predicción del modelo resulta severamente limitada: hemos mostrado que asignaciones basadas en el modelo pueden fácilmente ser erróneas. Evidentemente debemos cuestionar las hipótesis del modelo: la distribución electrónica en las moléculas debe ser apreciablemente distorsionada por los movimientos libracionales por interacción con sus vecinas. Sólo posteriores refinamientos basados en consideraciones teóricas, provenientes de cálculos de orbitales moleculares, permitirán establecer bajo qué condiciones el simple modelo de gas orientado es una aceptable aproximación de orden cero al problema de intensidades Raman de modos reticulares.

- 1.- A. Fruhling, Ann. Phys. (Paris), 6, 40 (1951).
- 2.- M. Susuki and M. Ito, Spectrochim. Acta, A25, 1017 (1969).
- 3.- M. Ito, M. Susuki and T. Yokoyama, "Excitons, Magnons and Phonons", Proc. Int. Symp. Mol. Cryst., Beirut, 1967 (Cambridge U.P., London, 1968).
- 4.- G.R. Elliott and G.R. Leroi, J. Chem. Phys., 58, 1253 (1973).
- 5.- G.R. Elliott and G.E. Leroi, J. Chem. Phys., 59, 1271 (1973).
- 6.- E. Burgos, H. Bonadeo and E. D'Alessio, J. Chem. Phys., 63, 38 (1975).
- 7.- M. Ghelfenstein and H. Szwarc, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 14, 283 (1971).
- 8.- H. Bonadeo, M.P. Marzocchi, E. Castellucci and S. Califano, J. Chem. Phys., 57, 4299 (1972).
- 9.- D.E. Müller, T. Inoue, R.H. Larkin and H.D. Stidham, Spectrochim. Acta,, A27, 405 (1971).
- 10.- D. Swanson, L.C. Brunel and D.A. Dows, J. Chem. Phys., 63, 3863 (1975).
- 11.- E.A. D'Alessio and H. Bonadeo, Chem. Phys. Lett., 22, 559 (1973).
- 12.- J.B. Bates, D.M. Thomas, A. Bandy and E.R. Lippincott, Spectrochim. Acta, A27, 637 (1971).

TABLA I
INTENSIDADES RELATIVAS COMPATIBLES CON EL
MODELO DE GAS ORIENTADO EN 3 POLARIZACIONES ORTOGONALES

I_1	$\geq$	I_2	$\geq$	I_3
100		100		0
100		81		1
100		64		4
100		49		9
100		36		16
100		25		25

TABLA II
COMPATIBILIDAD DEL MODELO DE GAS ORIENTADO CON ESPECTROS POLARIZADOS OBSERVADOS

Cristal*	Restricciones del modelo		
	Relaciones de intensidad en 3 polarizaciones ortogonales ($I_{\rho\rho}; I_{\sigma\sigma}; I_{\tau\tau}$)	Capacidad de predecir bandas de intensidad nula	Compatibilidad con $C_{\rho\sigma}/C_{\rho'\sigma'}$
Naftaleno	si	si	si
Antraceno	si	si	si
Bifenilo	si**	si**	si
β -p-diclorobenceno	si	no	si
p-dibromobenceno	si	no	si
1,3,5-triclorobenceno	no	si	no
1,3,5-tribromobenceno	no	si	no
1,2,4,5-tetraclorobenceno	no	si	no
Hexaclorobenceno	***	si	si

* Espectros de refs. 3, 8, 9, 10, 11, 12.

** Con una posible reinterpretación de los espectros.

*** Datos incompletos.

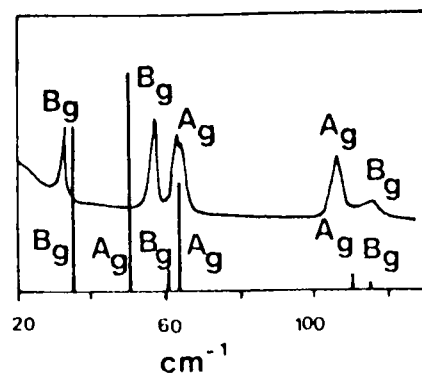


Figura 1.- Espectro Raman no polarizado a 108 K, ref. 7. Las intensidades relativas y frecuencias calculadas son representadas por líneas llenas.

A. 2 Cálculo vibracional para el cristal de bifenilo; la mezcla intermodo de vibraciones reticulares e internas de baja frecuencia

E. Burgos, H. Bonadeo y E. D'Alessio.

La molécula libre de bifenilo es no plana, posee simetría D_2 , con los planos de los grupos fenilo formando un ángulo de $\sim 42^\circ$ y una barrera de potencial torsional de altura estimada en 2 kcal/mol. El cristal de bifenilo es monoclinico, grupo espacial $P2_1/a$ (C_{2h}^5), con 2 moléculas cuasi-planas en la celda unidad en posiciones C_1 . El cambio de conformación como resultado de la cristalización establece un predominio del campo de fuerzas intermoleculares sobre el campo torsional interno. En consecuencia, el bifenilo constituye un sistema ideal para estudiar la mezcla intermodo de vibraciones internas y externas.

Los modos normales internos de la molécula de bifenilo son separados en dos tipos de vibraciones. Los modos interfenilo, resultantes de los movimientos de traslación y rotación relativa de los grupos fenilo, en la región de baja frecuencia. El cambio conformacional como resultado de la cristalización asegura una importante modificación del campo intramolecular para tales modos de vibración y es de esperar, al menos para algunos de ellos, un apreciable corrimiento de frecuencias y acoplamiento con los movimientos de traslación y libración de la molécula en el cristal. Los modos intrafenilo, en la región de media y alta frecuencia, resultantes del acoplamiento en fase y contrafase de las vibraciones internas a cada grupo fenilo. Para tales modos el campo intermolecular introduce sólo una pequeña perturbación y es de esperar un débil acoplamiento de los mismos con los modos interfenilo y externos. La separación en ambos tipos de vibraciones, aunque sólo es una aproximación, es justificada esencialmente por las diferentes energías involucradas en ambos grupos de modos normales. Nos limitamos a considerar los modos de vibración interfenilo y reticulares, es decir, trabajamos en la aproximación de grupos fenilo rígidos.

En el cristal las moléculas de bifenilo son cuasi-planas y poseen pseudo-simetría D_{2h} . Bajo esta simetría cada uno de los 6 modos de vibración interfenilo pertenece a una especie diferente y en consecuencia las coordenadas normales y de simetría son coincidentes. Esto permite el cálculo de los desplazamientos atómicos cartesianos sin necesidad de conocer el campo de fuerza intermolecular. La Tabla I da la correlación entre las 6 coordenadas de traslación y rotación de cada grupo fenilo, las 12 coordenadas moleculares resultantes (incluyendo las 6 traslaciones y rotaciones de la molécula) y los 24 modos normales en el cristal.

El método de cálculo empleado ha sido aplicado a una serie de cristales para los cuales las moléculas son sólo ligeramente distorsionadas como resultado de la cristalización, de modo que el potencial intramolecular V_0 en el cristal es aproximado por aquel de la molécula libre, diagonal en la base de coordenadas normales de molécula libre. En tales casos, el potencial intramolecular participa del cálculo de vibraciones en el cristal a través de los autovalores de la ecuación secular, $\lambda_\ell = 4\pi^2 \nu_\ell^2$, siendo ν_ℓ la frecuencia de vibración del ℓ -modo normal de la molécula libre. Para fonones ópticamente activos, las frecuencias de vibración del cristal ν_c son obtenidas resolviendo la ecuación secular,

$$|F_{\mu\ell}^{vm} - [\lambda_c - \lambda_\ell] \delta_{\mu\nu} \delta_{\ell m}| = 0$$

con $\lambda_c = 4\pi^2 \nu_c^2$, y

$$F_{\mu\ell}^{vm} = \sum_{\beta} \left(\frac{\delta^2 V_e}{\delta Q_{1\mu\ell} \delta Q_{\beta vm}} \right)$$

donde V_e es el potencial intermolecular, β designa celdas unitarias, μ y ν moléculas en la celda y l y m modos normales asociados con las coordenadas normales $Q_{1\mu l}$, $Q_{\beta\nu m}$.

Aun cuando la molécula de bifenilo es fuertemente distorsionada como resultado de la cristalización, el método es formalmente aplicable con algunas indicaciones adicionales. En la aproximación de grupos fenilo rígidos y pseudosimetría D_{2h} , la configuración molecular plana corresponde a un extremo - máximo o mínimo - de su energía interna con respecto a 5 de las 6 coordenadas de simetría interna, como podemos ver en forma directa por consideraciones de simetría. También con respecto a la coordenada restante, el estiramiento de la unión fenilo-fenilo (q_s), la energía puede ser considerada cuadrática pues el corrimiento en frecuencias observado para este modo puede ser atribuido esencialmente al endurecimiento del campo intramolecular debido a la proximidad en la forma plana de los orto-hidrógenos de diferentes grupos fenilo, como lo indica una primera aproximación consistente en considerar interacciones átomo-átomo no ligados entre los grupos fenilo.

El cambio conformacional impide aproximar los elementos de matriz λ_l en el cristal por aquellos de la molécula libre. Por el contrario, los mismos son tratados como parámetros ajustables y a través de ellos las frecuencias observadas en el cristal proporcionan información sobre el campo de fuerza intramolecular en el cristal. El modo torsional ofrece especial interés: el campo de fuerza torsional es esencialmente diferente para las configuraciones de la molécula libre y en el cristal. La barrera de potencial torsional para la molécula libre ofrece un único mínimo para un ángulo torsional $\theta \approx 42^\circ$ y 2 máximos requeridos por simetría para $\theta = 0^\circ, 90^\circ$. La configuración plana es así inestable desde el punto de vista del campo intramolecular. Si bien dicha inestabilidad es superada por efecto del campo intermolecular en el cristal, la contribución del campo interno a la barrera torsional en $\theta = 0^\circ$ será negativa, $\lambda_T < 0$ (la frecuencia imaginaria asociada carece de todo significado físico) y también es tratado como parámetro ajustable.

En las tablas II y III están incluidos los resultados del cálculo y las frecuencias observadas en el cristal y solución de CCl_4 . Los cálculos fueron efectuados usando una función potencial de interacción átomo-átomo no ligados de la forma "6-exp" con parámetros de potencial propuestos por Williams (PW) y Kitaigorodskii (PK). La simetría C_i de la molécula en el cristal permitió efectuar por separado los cálculos para modos simétricos (modos-g) y antisimétricos (modos-u) frente a inversión.

Para modos-g encontramos un acoplamiento despreciable de cada modo interno con los restantes. Esto condujo a un ajuste independiente de los ν_l , resultando desdoblamientos inferiores a 2 cm^{-1} en acuerdo con los datos experimentales. En particular podemos ver que de los 16 cm^{-1} de corrimiento en frecuencia para el modo q_s , 14 cm^{-1} serían atribuidos al endurecimiento del campo interno y sólo 2 cm^{-1} serían atribuidos al efecto del campo intermolecular, confirmando lo establecido anteriormente. Asimismo, los resultados explican satisfactoriamente la cuasi-degeneración de los 2 modos libracionales de mayor frecuencia para $C_{12}H_{10}$ y su desdoblamiento para $C_{12}D_{10}$. Para ambos conjuntos de parámetros de potencial, PW y PK, la menor frecuencia libracional calculada pertenece a un modo de simetría B_g , mientras que 2 bandas A_g son calculadas alrededor de 54 cm^{-1} , permitiendo suponer la existencia de un doblete no resuelto experimentalmente en dicha región.

De los 3 modos-u internos, sólo las vibraciones angulares q_{iu} y q_{ou} resultan desacopladas entre sí y de las restantes vibraciones permitiendo el ajuste independiente de los parámetros ν_{iu} , ν_{ou} . La asignación $\nu_{iu} > \nu_{ou}$ ha sido hecha en base a las modificaciones esperadas en el campo interno: endurecimiento del mismo en el cristal para modos en el plano. Por su parte la torsión re-

sulta fuertemente acoplada a los movimientos traslacionales, dando lugar a 5 modos cristalinos de traslación-torsión. La figura 1 muestra cómo dependen las frecuencias de dichos modos y las relaciones isotópicas v_H/v_D del parámetro $v_T = \sqrt{-\lambda_T/4\pi^2}$. El mejor acuerdo con los datos experimentales corresponde a valores de v_T entre 0 y 30 cm^{-1} . El límite superior $v_T \leq 62,5 \text{ cm}^{-1}$ obtenido con PW es comparable con la correspondiente cota superior hallada para λ_T a partir de la barrera de potencial torsional. La figura 2 muestra la participación de la torsión en los 5 modos cristalinos en función de v_T .

Por último, hemos calculado la energía del cristal la cual es comparada, despreciando efectos entrópicos, con el calor de sublimación. En la práctica el cálculo numérico de la energía del cristal requiera introducir un "radio de interacción", R_0 , y considerar sólo las energías de interacción entre átomos distanciados en menos que R_0 . Hemos hallado que es consistente extrapolar a "radio de interacción infinito" suponiendo que a partir de una cierta distancia átomo-átomo los átomos presentan una distribución radial uniforme en el cristal.

En conclusión, nuestros cálculos confirman la validez del modelo átomo-átomo para el cálculo de propiedades dinámicas y estáticas de cristales de hidrocarburos. De acuerdo con nuestros resultados, para el cristal de bifenilo es indispensable considerar la mezcla intermodo entre coordenadas torsional y traslacionales: 4 modos normales cristalinos no pueden ser referidos como "torsionales" o "traslacionales". Claramente, un efecto similar tendrá lugar en cualquier cristal molecular que por cristalización produzca un apreciable cambio en la conformación molecular; las fuerzas intermoleculares y algunas intramoleculares serán comparables, violando las hipótesis básicas del tratamiento perturbativo habitual. En tales casos, el método empleado permitirá obtener información del campo interno de la molécula en el cristal. Cabe destacar que el bifenilo constituye un caso particularmente afortunado: la configuración de la molécula en el cristal corresponde a un valor extremo del campo interno. En caso contrario hubieran sido necesarias otras modificaciones del método de cálculo, puesto que no hubiera sido posible dar formas cuadráticas separadas a las energías interna e intermolecular.

TABLA I
CORRELACION ENTRE LOS GRUPOS DE SIMETRIA DE LOS GRUPOS FENILO (C_{2v}),
LA MOLECULA PLANA DE BIFENILO (D_{2h}) Y LOS GRUPOS DE POSICION (C_i) Y
FACTOR (C_{2h}) EN EL CRISTAL

(x) C_{2v}	D_{2h}	C_i	C_{2h}
A_1 (t_x)	Ag (q_s)	Ag (12Q)	Ag (3Q+3L)
A_2 (r_x)	B_{1g} (R_z, q_{ig})		Bg (3Q+3L)
B_1 (t_y, r_z)	B_{2g} (R_y, q_{og})		
B_2 (t_z, r_y)	B_{3g} (R_x)		
	Au (q_t)	Au (12Q)	Au (3Q+2T+T')
	B_{1u} (T_z, q_{ou})		Bu (3Q+T+2T')
	B_{2u} (T_y, q_{iu})		
	B_{3u} (T_x)		

r_k, t_k : rotaciones y traslaciones del grupo fenilo

R_k, T_k : rotaciones y traslaciones moleculares

Las coordenadas q son coordenadas normales moleculares

Q, L, T y T' : designan modos normales del cristal, internos, libracionales y traslacionales ópticos y acústicos, respectivamente.

TABLA II

MODOS-g INTERFENILO Y RETICULARES CALCULADOS Y OBSERVADOS PARA $C_{12}H_{10}$ (ν_H) Y $C_{12}D_{10}$ (ν_D)

Solución		Cristal								
		Experimental			Parámetros de Williams (PW)			Parámetros de Kitaigorodskii (PK)		
Sim.	ν_H	Sim.	ν_H	ν_D	ν_1	ν_H	ν_D	ν_1	ν_H	ν_D
		Bg	42	39.5		42.7	40.4		44.1	41.6
		Ag	(54)			51.5	48.6		52.4	49.4
		Ag	54	51.5		56.2	53.2		58.2	54.7
		Bg	(54)			65.2	59.6		57.6	52.8
		Ag	88	80		80.7	73.8		91.0	83.8
		Bg	88	84		82.0	77.5		82.9	78.5
ν_6 (B2g) 268		Ag				250.4	239.0		252.2	241.0
			251	232	242.0			242.0		
ν_{11} (Ag) 314		Bg				250.6	239.3		250.9	239.7
		Bg				328.9	318.7		329.1	318.9
			330	319	328.0			328.0		
		Ag				330.9	320.7		331.8	321.7
		Bg				362.7	343.0		363.4	343.7
			364		360.0			360.0		
		Ag				364.5	344.6		366.4	346.4

TABLA III

MODOS-u INTERFENILO Y RETICULARES CALCULADOS Y OBSERVADOS PARA $C_{12}H_{10}$ (ν_H) Y $C_{12}D_{10}$ (ν_D)

Solución		Cristal								
		Experimental			Parámetros de Williams (PW)*			Parámetros de Ki-taigorodskii (PK)**		
Sim.	ν_H	Sim.	ν_H	ν_D	ν_L	ν_H	ν_D	ν_L	ν_H	ν_D
ν_4 (Au)	(70)	Au	38			40.3	38.5		37.5	35.2
		Bu	68	64		63.9	59.9		67.6	63.1
		Au				70.7	65.4		71.4	67.1
		Bu		74		74.1	69.6		81.5	77.0
		Au	91	88		85.8	82.5		95.1	90.9
ν_6 (B1u)	109	Bu	115			113.6	106.4		110.3	103.1
					98.0			95.0		
		Au	118	110		119.6	112.7		122.6	116.0
		Bu				166.0	152.9		160.6	148.1
					160.7			153.5		
		Au	174	162		174.0	160.3		174.1	160.6

* : $\nu_T = 20 \text{ cm}^{-1}$

** : $\nu_T = 10 \text{ cm}^{-1}$

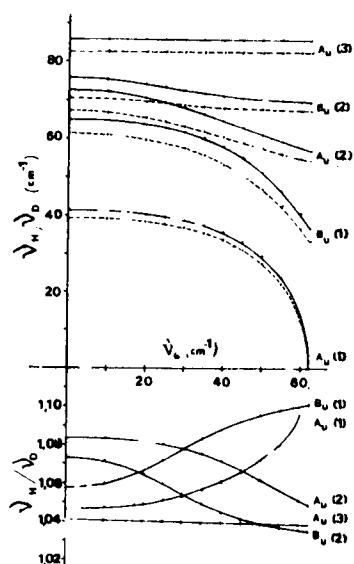


Figura 1.- Frecuencias calculadas de modos-u para $C_{12}H_{10}$ y $C_{12}D_{10}$ y relaciones isotópicas ν_H/ν_D en función de ν_T (ver texto). Los modos han sido numerados dentro de cada especie de simetría.

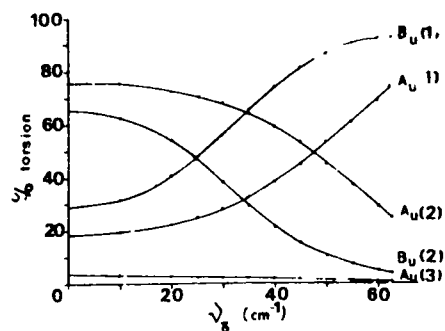


Figura 2.- Participación porcentual de la coordenada torsional en los modos de torsión-traslación en función de ν_T (ver texto).

A. 3 Vibraciones de baja frecuencia en el cristal de 1, 2, 3-triclorobenceno.

E. Burgos, E. D'Alessio y H. Bonadeo.

Dentro de la serie de cristales de bencenos clorados, el cristal de 1, 2, 3-triclorobenceno (TCB) ofrece especial interés, tanto por ser sus moléculas polares - a diferencia de la mayoría de los cristales anteriormente estudiados¹⁻⁴ como por ser su estructura cristalina particularmente compleja: el TCB cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$ (C_{2h}^5) con 8 moléculas en la celda unitaria, ubicadas en 2 conjuntos de posiciones generales (C_1) no relacionados por simetría.⁵ Este hecho complica los cálculos, debido a la existencia de moléculas no relacionadas por simetría, así como la interpretación de los espectros, debido al gran número de bandas en la región de baja frecuencia: a los 45 modos reticulares (24 activos Raman y 21 activos IR) deben agregarse 8 vibraciones internas (4 Raman y 4 IR) resultantes del desdoblamiento del modo molecular observado en 98 cm^{-1} en fase gaseosa.⁶ Debido a ello, analizamos las vibraciones reticulares e internas en la región de baja frecuencia, comparando sólo el aspecto general de los espectros Raman e IR con los resultados de los cálculos basados en el modelo de interacción átomo-átomo.

El método de cálculo habitual⁷ fue extendido al caso de cristales mixtos conteniendo 2 especies moleculares diferentes, de los cuales los cristales con una sola especie molecular en posiciones no equivalentes es un caso particular. Mientras que para cristales con moléculas equivalentes por simetría toda la información estática y dinámica puede ser obtenida considerando la interacción de una molécula con las restantes, en el caso de cristales mixtos es necesario centrar el cálculo en una molécula de cada especie. Asimismo, en la energía cristalina, para un cristal mixto con dos especies moleculares, habrá dos términos de interacción entre moléculas de la misma especie y un término cruzado. En los cálculos dinámicos debemos prestar especial atención al proceso de simetrización: mientras que en el caso de moléculas equivalentes las coordenadas moleculares pertenecientes a diferentes especies de simetría de posición son separadas "a priori", permitiendo efectuar los cálculos en forma independiente, cuando hay dos especies moleculares diferentes perdemos esta ventaja operacional y, en general, las coordenadas de simetría del grupo factor deben ser construidas a partir de las coordenadas de ambos conjuntos moleculares, pertenecientes o no a una misma especie de simetría de posición. Otro hecho a mencionar es el siguiente: para 2 moléculas de la misma especie en posiciones no equivalentes, los respectivos campos de fuerza internos no son necesariamente idénticos como resultado de diferentes efectos del campo cristalino.

Las Figuras 1 y 2 muestran los espectros infrarrojo y Raman a 85 K. La Tabla I muestra las correspondientes frecuencias observadas en la región $20\text{-}120\text{ cm}^{-1}$. En la Tabla II presentamos los resultados del cálculo, incluyendo el modo molecular de menor frecuencia. Para éste hemos usado el mismo campo interno para ambos conjuntos de moléculas, idéntico al campo interno de molécula libre.^{6,8} Como la estructura cristalina ha sido determinada a temperatura ambiente los resultados del cálculo deben ser comparados con los datos a 300 K.

Para modos-g, activos Raman, el acuerdo es muy bueno: un espectro no claramente resuelto resulta de la presencia de 20 bandas en la región $22\text{-}53\text{ cm}^{-1}$, 4 bandas entre $77\text{ y }84\text{ cm}^{-1}$ y las 4 bandas resultantes del desdoblamiento del modo interno entre $111\text{ y }114\text{ cm}^{-1}$. De acuerdo con los cálculos, las traslaciones y rotaciones de ambos conjuntos moleculares contribuyen simultáneamente a la mayoría de los modos reticulares. Sólo los 4 modos-g de mayor frecuencia se mezclan apreciablemente con el modo interno.

Para modos-u, sólo la banda ancha en $\sim 83 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente a las bandas en 86 y $93,5 \text{ cm}^{-1}$ a 80 K, escapa al esquema de frecuencias calculado. Hemos analizado la posibilidad de asignar todas las bandas observadas por encima de 75 cm^{-1} al desdoblamiento del modo interno modificando el campo interno de uno u otro conjunto molecular. Sin embargo, el ajuste de las frecuencias observadas en IR requiere una modificación demasiado importante del campo interno y destruye el buen acuerdo obtenido para los modos-g. En consecuencia, concluimos que el modo molecular interno es responsable sólo de las bandas observadas por encima de 100 cm^{-1} en los espectros IR y Raman.

Hemos calculado el desdoblamiento de todos los modos internos del TCB suponiendo campos de fuerza idénticos para ambos conjuntos de moléculas. Todos los desdoblamientos son pequeños ($\lesssim 3 \text{ cm}^{-1}$) y no dan nueva información, con una interesante excepción: experimentalmente fueron asignados 3 modos de simetría A_1 , A_2 , B_2 a la banda en 212 cm^{-1} en fase gaseosa.⁹ De acuerdo con nuestros cálculos los multipletes correspondientes a los modos en el plano (A_1 , B_2) están corridos alrededor de 3 cm^{-1} , mientras que para el modo restante, fuera del plano, el corrimiento es de $\sim 13 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros Raman de esta región muestran 2 picos en 214 y 224 cm^{-1} , en excelente acuerdo con los cálculos.

En conclusión, los cálculos basados en el modelo de interacción átomo-átomo, para el TCB, proporcionan un excelente acuerdo con los datos experimentales para modos-g, mientras que en el caso de modos-u observamos 2 bandas de frecuencias 18 cm^{-1} por encima de la mayor frecuencia calculada para modos reticulares. Esta diferencia es considerablemente mayor que las observadas en otros cristales de la serie de bencenos clorados y puede ser atribuida a la naturaleza del modelo de interacción átomo-átomo, el cual no tomaría correctamente en cuenta las interacción multipolares de moléculas fuertemente polares; la inclusión de algún término direccional es probablemente necesaria para describir la dinámica de este tipo de cristales.

- 1.- J.B. Bates and W.R. Busing, J. Chem. Phys., 60, 2414 (1974).
- 2.- D. Swanson, L.C. Brunel and D.A. Dows, J. Chem. Phys., 63, 3863 (1975).
- 3.- E. D'Alessio and H. Bonadeo, Chem. Phys. Lett., 22, 559 (1973).
- 4.- P.A. Reynolds, J.K. Kjems and J.W. White, J. Chem. Phys., 60, 824 (1974).
- 5.- R.G. Hazell, M.S. Lehmann and G.S. Pawley, Acta Cryst. B28, 1388 (1972).
- 6.- J.R. Scherer, Spectrochim. Acta, A23, 1489 (1967).
- 7.- G. Taddei, H. Bonadeo, M.P. Marzocchi and S. Califano, J. Chem. Phys., 58, 966 (1973).
- 8.- J.R. Scherer, Spectrochim. Acta, 20, 345 (1964).
- 9.- J.R. Scherer and J.C. Evans, Spectrochim. Acta, 19, 1739 (1963).

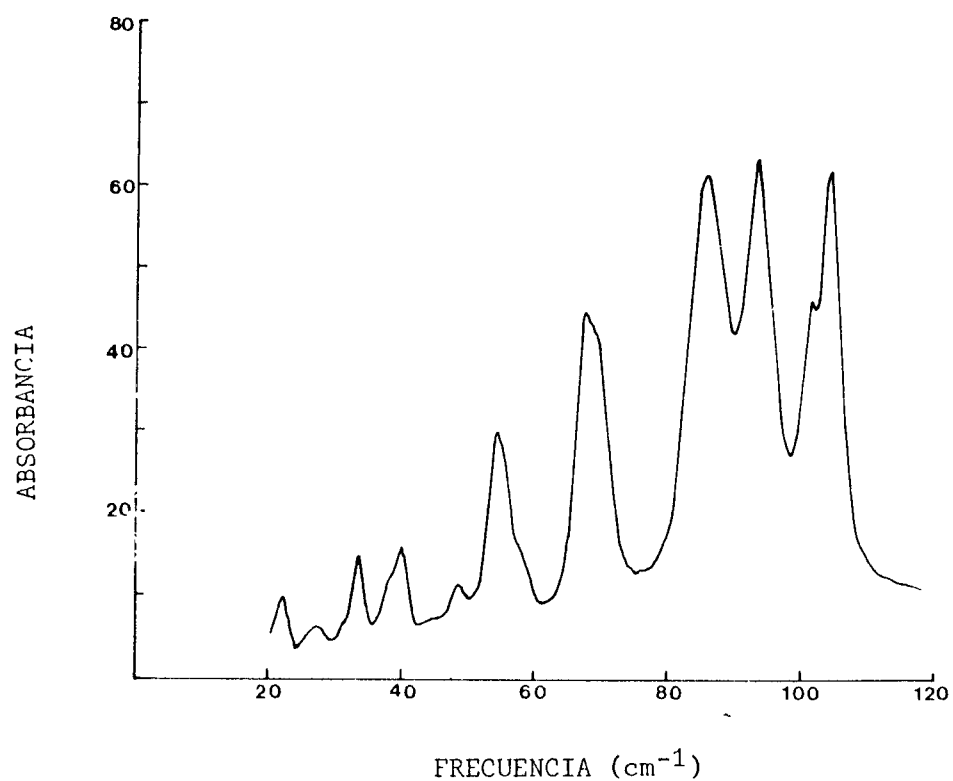


Figura 1.- Espectro IR de baja frecuencia de TCB a 85 K

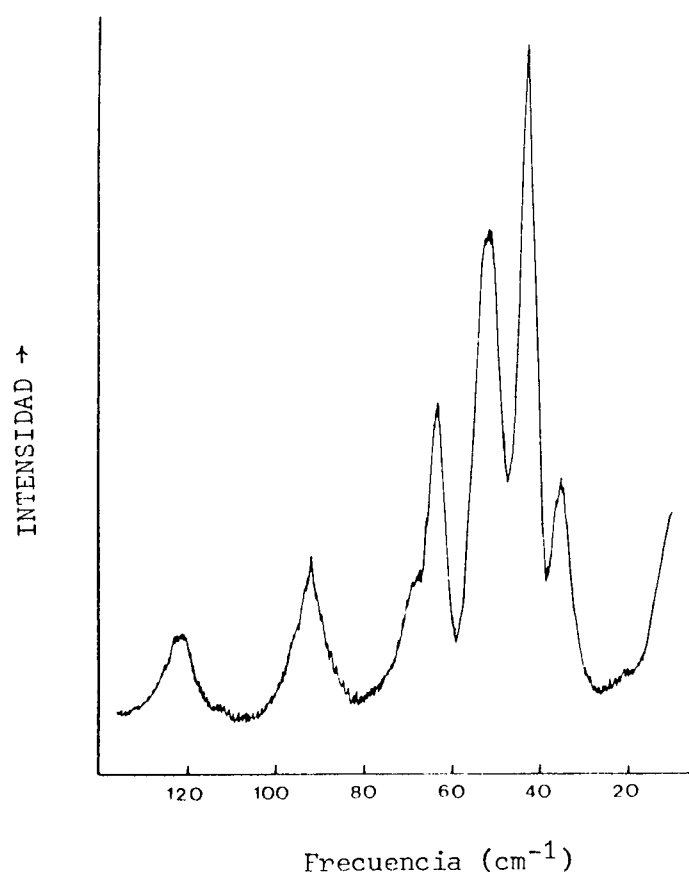


Figura 2.- Espectro Raman de baja frecuencia de TCB a 85 K.

TABLA I
FRECUENCIAS OBSERVADAS IR Y RAMAN DE TCB A 80 y 300 K EN
LA REGION 20-140 cm^{-1}
(Todos los datos en cm^{-1})

IR		RAMAN	
80 K	300 K	80 K	300 K
104.5	102	122.0	113
101.5		92.0	83
93.5		69.5	
86.0	83	63.5	
69.0		(56)	25-60
67.0	$\lesssim 65$	51.5	(espectro no
57.5	(espectro no	(46)	resuelto)
54.0	resuelto)	42.5	
48.0		35.5	
40.0		(33)	
38.0			
33.0			
27.0			
22			

TABLA II
FRECUENCIAS CALCULADAS IR Y RAMAN DE TCB AN LA REGION
20-140 cm^{-1}
(Todos los datos en cm^{-1})

A_g	B_g	A_u	B_u
113.4	112.3	107.6	107.3
112.4	111.7	105.4	104.4
83.9	82.2	65.8	63.3
77.5	77.8	62.9	60.6
50.4	52.6	54.9	53.6
49.6	48.2	49.3	50.1
43.7	44.9	44.7	43.9
40.2	42.4	41.7	40.1
38.1	36.9	39.1	36.3
34.3	36.4	35.9	30.8
29.7	33.0	29.0	25.2
28.0	32.0	25.6	17.2
25.5	27.6	17.3	-
22.0	24.8	-	-

A. 4 La estructura cristalina del α -1,2,4,5,-tetraclorobenceno basada en evidencias espectroscópicas y cálculos de empaquetamiento y frecuencias reticulares

E. Halac, E. Burgos, H. Bonadeo y E. D'Alessio,

El 1,2,4,5-tetraclorobenceno sólido posee dos fases cristalinas conocidas: α , estable por debajo de 188 K y β , estable entre 188 K y el punto de fusión. La estructura de la fase β ha sido resuelta: celda unidad monoclinica, grupo espacial $P2_1/a$ con dos moléculas por celda ubicadas en centros de inversión. En la fase α los cristales crecen maclados, razón por la cual sólo fueron determinados los parámetros de la celda unidad bimolecular triclinica, pero no el grupo espacial del cristal.¹

Los parámetros de la celda para ambas fases son muy similares (Tabla I). En la fase α se produce una pequeña contracción de volumen y el eje b deja de ser perpendicular al plano ac ; esto hace suponer que las estructuras no difieren sustancialmente, es decir que las moléculas en la celda α sólo estarían levemente rotadas con respecto a su posición en la celda β . Sin embargo, el hecho de que la transición de fase sea muy marcada y, por otra parte, que el espectro Raman cambie drásticamente con esta transición², indicaría un reordenamiento molecular mucho más importante.

En el presente trabajo realizamos un estudio de la estructura cristalina del 1,2,4,5- $C_6H_2Cl_4$ en fase α sobre la base de datos espectroscópicos, consideraciones de simetría y cálculos de empaquetamiento cristalino.

La molécula aislada de 1,2,4,5- $C_6H_2Cl_4$ posee simetría de grupo puntual D_{2h} . De todas las operaciones de grupo puntual nos interesa sólo la de inversión, ya que es la única compatible con una estructura triclinica. Hay 30 modos internos de vibración: 15 correspondientes a modos g (activos Raman, inactivos IR) y 15 a modos u (activos IR, inactivos Raman). Si el sitio que ocupa la molécula en el cristal preserva el centro de inversión, esta regla de exclusión se mantiene en el espectro cristalino. Además, las vibraciones reticulares se separan en modos libracionales, activos Raman, y modos traslacionales, activos IR. Esto es lo que ocurre en la fase β . Si, por otra parte, se pierde el centro de inversión y las moléculas ocupan posiciones generales, todas las vibraciones internas son activas Raman e IR en el cristal y los modos reticulares resultan de movimientos libracionales y traslacionales mixtos. En todos los casos, la presencia de dos moléculas en la celda unidad hace que las bandas internas se desdoblen en dos componentes y hay nueve modos ópticos reticulares.

Desde el punto de vista espectroscópico hay tres posibilidades diferentes para la estructura cristalina del α -1,2,4,5- $C_6H_2Cl_4$ en fase α :

1) grupo espacial $P1$: las dos moléculas ocupan posiciones generales en la celda unidad y no están relacionadas simétricamente entre sí. Todos los modos internos son activos Raman e IR y ambas componentes aparecen en todos los espectros. Los nueve modos reticulares son activos Raman e IR.

2) Grupo espacial $P\bar{1}$: hay dos posibilidades: a) las dos moléculas ocupan posiciones generales, relacionadas por un centro de inversión; todos los modos internos son activos Raman e IR, apareciendo una componente del doblete en el espectro Raman y otra en el IR. Hay seis modos reticulares mixtos activos Raman y tres activos IR. b) Las dos moléculas ocupan sitios con simetría de inversión no relacionados entre sí; la actividad Raman e IR de los modos internos no cambia

con respecto a la molécula aislada y aparecen dobletes en ambos espectros. De los nueve modos reticulares, seis son modos libracionales activos Raman y tres son modos traslacionales activos IR. Esta estructura es muy similar a la de la fase β .

Experimentalmente, el espectro NQR del cristal³ muestra sólo cuatro picos correspondientes a átomos de Cl independientes. Esto es consistente con la presencia de un centro de inversión (2a y 2b). Por otra parte, el espectro Raman en la región de los modos reticulares muestra sólo cinco bandas, favoreciendo nuevamente la estructura P1 que predice seis bandas activas Raman, en contra de la P1 que predice nueve de tales bandas. Estos experimentos, sin embargo, no distinguen entre 2a) y 2b).

A fin de obtener información adicional, estudiamos el espectro IR del cristal en la región de los modos internos. Para 2a) las bandas deberían ser singletes y serían activadas las bandas g de la molécula aislada. Para 2b), por otra parte, sólo deberían aparecer dobletes correspondientes a modos u.; la fase β , que sigue las mismas reglas de selección que 2b), provee un adecuado espectro de referencia para el experimento. Visto que la presencia de dos especies isotópicas del Cl dificulta la observación de los dobletes, enfocamos nuestra atención en la posible aparición de bandas prohibidas. El espectro fue realizado con alta resolución y muestras de gran espesor, a pesar de lo que no fueron observadas nuevas bandas al enfriar la muestra por debajo de 188 K. Como discutimos antes, la ausencia de estas bandas es consistente con 2b).

Estos resultados experimentales fueron confirmados por cálculos de empaquetamiento cristalino. Si despreciamos las contribuciones entrópicas, la posición de equilibrio de las moléculas en la celda correspondiente a la más baja energía cristalina coincide con el mínimo de energía libre que da la posición real de las moléculas en el cristal.

Analizamos las propiedades de empaquetamiento de las tres posibles estructuras. Supusimos la misma geometría molecular que en la fase β y usamos dos conjuntos distintos de parámetros de potencial, uno obtenido por Bonadeo y D'Alessio (BD)⁴ y otro por Reynolds et al. (RKW)⁵, para un potencial intermolecular átomo-átomo de la forma de Buckingham. Este análisis fue realizado con el programa de empaquetamiento cristalográfico PACK3 de Williams, mediante el cual puede ser calculada la energía cristalina para una dada configuración e iterativamente modificada ésta hacia el mínimo de energía por un método de descensos rápidos.

Para el caso 1) encontramos que el refinamiento corre las moléculas hacia centros de inversión, resultando así 2b). La Tabla II muestra las energías cristalinas correspondientes a los empaquetamientos de mínima energía para las estructuras 2a) y 2b), calculadas con los parámetros de BD y los de RKW. Podemos ver que con ambos conjuntos la energía de empaquetamiento calculada para 2b) es menor, en casi un factor dos, que la calculada para 2a).

En la Tabla III damos las posiciones atómicas obtenidas con parámetros BD y en la Figura 1 mostramos dos proyecciones de la correspondiente celda unidad, junto con la celda de la fase β . Ambas estructuras son muy similares.

Con las estructuras así obtenidas (2a y 2b) calculamos las frecuencias de los modos reticulares para la fase α , con parámetros BD. El método de cálculo es el empleado en trabajos anteriores y ha sido discutido en detalle en la Ref. 6. Los resultados aparecen en la Tabla IV. Una vez más la comparación con los experimentos favorece al caso 2b).

A pesar de que las estructuras de las fases β y α son muy similares, las frecuencias calculadas difieren considerablemente. Esta aparente contradicción puede ser explicada como sigue: en la fase monoclinica los modos en fase (A_g) y fuera de fase (B_g) están simétricamente separados y, en consecuencia, no interactúan; en la fase triclinica las moléculas son independientes, lo que elimina

esta restricción, y, de acuerdo con nuestros autovectores calculados, estos modos se mezclan fuertemente y ninguno de ellos puede, ni siquiera aproximadamente, ser clasificado como simétrico o antisimétrico,

- 1.- F.H. Herbstein, Acta Cryst., 18, 997 (1964).
- 2.- E.A. D'Alessio and H. Bonadeo, Chem. Phys. Let., 22, 559 (1973).
- 3.- A. Monfils, C.R. Acad. Sci. Paris, 241, 561 (1955).
- 4.- H. Bonadeo and E.A. D'Alessio, Chem. Phys. Let., 19, 117 (1973).
- 5.- P.A. Reynolds, J.K. Kjems and White, J. Chem Phys., 60, 824 (1974).
- 6.- G. Taddei, H. Bonadeo, M.P. Marzocchi and S. Califano, J. Chem. Phys., 58, 966 (1973).

TABLA I
PARAMETROS DE LA CELDA UNIDAD DEL 1,2,4,5-C₆H₂Cl₄
EN FASES α Y β

	Triclínico (α) a 150 K	Monoclínico (β) a 300 K
a	9.60 A	9.73 A
b	10.59	10.63
c	3.76	3.86
α	95°	90°
β	102.5	103.5
γ	92.5	90.0
V	371 A ³	388 A ³

TABLA II
ENERGIAS CRISTALINAS CALCULADAS PARA
LOS EMPAQUETAMIENTOS DE MINIMA ENER-
GIA DE LAS ESTRUCTURAS 2a) y 2b).

	E (Kcal.mol ⁻¹)	
	2a)	2b)
BD*	-21.89	-37.63
RKW**	-34.24	-48.94

* Parámetros de potencial de Bonadeo
y D'Alessic (4).

** Parámetros de potencial de Reynolds et al.
(5)

TABLA III
COORDENADAS ATOMICAS FRACCIONALES ($\times 10^{-4}$) CORRES-
PONDIENTES A LA ESTRUCTURA DE MINIMA ENERGIA DE
EMPAQUETAMIENTO PARA LA FASE α del 1,2,4,5-C₆H₂Cl₄

	x	y	z
Molécula 1			
C (1)	425	1.267	201
C (2)	1.407	322	1.761
C (3)	882	-906	1.710
Cl (1)	993	2.848	11
Cl (2)	3.187	763	4.070
H (3)	1.606	-1.571	2.976
Molécula 2			
C (1)	4.593	6.240	-460
C (2)	3.661	5.242	-1.824
C (3)	4.175	4.042	-1.497
Cl (1)	4.030	7.792	-637
Cl (2)	1.792	5.580	-4.212
H (3)	3.492	3.336	-2.614

TABLA IV
FRECUENCIAS OBSERVADAS Y CALCULADAS DE LAS VIBRACIONES
RETICULARES ACTIVAS RAMAN DEL 1,2,4,5-C₆H₂Cl₄

Simetría	Fase β		Fase α			
	Frec.* obs. (cm ⁻¹)	Frec.* calc. (cm ⁻¹)	Simetría	Frec.* obs. (cm ⁻¹)	Frec. calc. (cm ⁻¹)	
					2a	2b
A _g	58	61	g	-	157	88
	46	54		68	115	68
	35	35		55	86	62
	-	69		48	72	46
	49	48		43	47	38
	21	19		33	24	33

* Ref. 2.

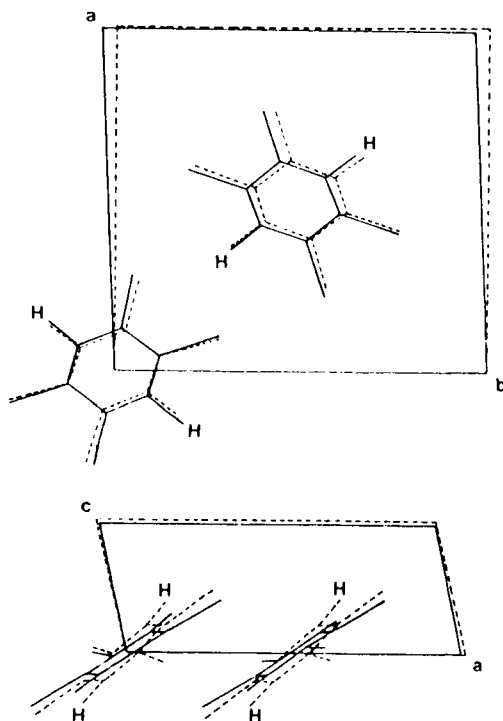


Figura 1.- Proyección en los
planos $\overline{ab}$ y $\overline{ac}$ de la celda
unidad del 1,2,4,5-C₆H₂Cl₄
en fases α y β .

A. 5 Complejos de transferencia de carga entre halobencenos y halógenos.

Los complejos anómalos de I₂.

S. Karaianev, E. D'Alessio y H. Bonadeo.

La importancia del estudio de los complejos de transferencia de carga entre halobencenos y halógenos radica en su participación en los mecanismos de intercambio de halógenos en sistemas aromáticos.¹ La teoría de estas estructuras fue establecida por Mulliken^{2, 3} quien encontró que el estado fundamental de los complejos puede ser descripto adecuadamente mediante la función de onda

$$\psi_N = a \psi_0 (D, A) + b \psi_1 (D^+ - A^-) \quad (1)$$

en que $\psi_0 (D, A)$ representa un estado no ligado y $\psi_1 (D^+ - A^-)$ un estado en que un electrón ha sido transferido del donador D al aceptor A.

El estado excitado de transferencia de carga puede ser escrito:

$$\psi_v = -b^* \psi_0 (D, A) + a^* \psi_1 (D^+ - A^-) \quad (2)$$

El grado de mezcla dado por los valores relativos de a y b afectará la constante de fuerza de estiramiento de la molécula de halógeno y la estructura dativa puede crear gradientes de carga que afecten la simetría de la molécula diatómica homopolar, haciendo la vibración activa en infrarrojo. La frecuencia de aceptores tales como halógenos debería descender por la presencia de un electrón en un orbital antiligante.

En el presente trabajo son estudiados sistemáticamente los cambios de frecuencia de moléculas de halógenos (Cl₂, Br₂, I₂) debidas al acomplejamiento con una serie de halobencenos, usando espectroscopía de infrarrojo y Raman. Fueron medidas las bandas de transferencia de carga de los complejos de I₂ en el UV a fin de verificar si su comportamiento era compatible con nuestros datos vibracionales, obteniendo los corrimientos químicos debidos al acomplejamiento en los espectros de RMN, a fin de obtener información acerca de la geometría de los complejos.

Para las mediciones fueron utilizados solventes Eastman Kodak para análisis bidestilados sobre mercurio y secados sobre P₂O₅, cuya pureza fue verificada por cromatografía gaseosa. I₂ bisublimado de Carlo Erba y Cl₂ y Br₂ para análisis de Baker fueron utilizados sin purificación adicional.

Todas las experiencias fueron realizadas con solventes saturados con el halógeno, a temperaturas entre 21 y 23°C y preparadas menos de 1 hora antes de la medición; las celdas fueron llenadas en un cuarto oscuro cortando contacto con metales. Las concentraciones fueron medidas por titulación y varían entre 2 y 6% molar para las diferentes soluciones; debido a estas concentraciones bajas, no pudieron ser observados cambios significativos en los espectros de los solventes debido al acoplamiento. La resolución fue de 2 cm⁻¹. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrofotómetro Beckman IR11. Fueron utilizadas celdas con ventanas de polietileno espaciadas alrededor de 2 mm, comprobando que la pequeña absorción de halógenos y solventes por las ventanas no afecta el resultado.

Los espectros Raman fueron observados con un espectrofotómetro Jarell-Ash

25-300 utilizando la línea de 6328 Å del laser de He-Ne como excitadora, ya que a esa frecuencia no absorben apreciablemente. Los resultados del Cl_2 fueron verificados con la línea de 4880 Å del laser de Ar^+ , no así los del Br_2 e I_2 que absorben fuertemente en esa zona. Fueron utilizadas celdas convencionales y la resolución fue de 2 cm^{-1} .

Los espectros UV fueron medidos con un espectrofotómetro Cary 14; como las bandas del solvente absorben fuertemente, fueron utilizadas celdas de cuarzo de $25\text{ }\mu\text{m}$ apareadas para compensar adecuadamente. Los espectros de RMN fueron obtenidos usando un espectrómetro Varian 560-C en 60 MHz, usando técnicas y celdas convencionales.

Las Figuras 1 y 2 muestran espectros típicos infrarrojo y Raman de los complejos halógeno-halobenceno en la zona de la frecuencia de estiramiento de los halógenos. Mulliken² estimó que el halógeno estaba acomplejado en un 70% aproximadamente, basándose en las constantes de equilibrio correspondientes. Sin embargo, no hemos encontrado trazas de la banda del halógeno libre en nuestros espectros Raman y por lo tanto éste debe hallarse casi totalmente acomplejado.

Los resultados de las experiencias Raman e infrarroja son coincidentes dentro del error experimental y las frecuencias correspondientes aparecen en la Tabla I. Podemos ver que las frecuencias de Cl_2 y Br_2 bajan 6 cm^{-1} del gas al solvente inerte y disminuyen nuevamente por efecto del acomplejamiento, no habiendo sido detectadas diferencias para los distintos solventes, aunque debido al ancho de las bandas ($\sim 15\text{ cm}^{-1}$) existe una incertidumbre experimental de $\sim 2\text{ cm}^{-1}$, pudiendo existir efectos de este orden.

Los complejos de Br_2 y Cl_2 pueden entonces ser considerados como absolutamente normales. Por el contrario, el comportamiento de los complejos de I_2 es muy inusual; existe el corrimiento habitual en solventes inertes, pero la frecuencia después del acomplejamiento, que depende fuertemente del donador, se hace mayor que la correspondiente al solvente inerte en presencia del fluoro, bromo y clorobenceno y aun más alta que la del gas en este último caso. Debe hacerse notar que estas diferencias están muy por encima de los posibles errores experimentales.

Con el objeto de obtener información adicional acerca de este comportamiento anómalo de los complejos de I_2 , hemos medido los espectros UV y los resultados aparecen en la Tabla II, junto con los potenciales de ionización de los halobencenos y los corrimientos de la banda visible con los potenciales de ionización.⁴ La Figura 3 muestra que en este caso los puntos no tienen ninguna correlación aparente.

Los complejos de I_2 fueron también investigados usando técnicas de RMN, midiendo los espectros de los solventes puros y acomplejados. El benceno muestra sólo un pico para sus 6 hidrógenos equivalentes y los halobencenos tres grupos de picos correspondientes a los hidrógenos meta, orto y para; el agregado de I_2 no desdobra ningún pico, aunque éstos se corren por efecto del acomplejamiento. Podemos deducir que en el caso del benceno, el halógeno se ubica en el eje de orden seis, mientras que para los halobencenos se preserva el plano de simetría perpendicular al plano molecular del halobenceno y por lo tanto, probablemente la molécula de halógeno está ubicada en este plano; sin embargo es también posible una ubicación con los dos átomos colocados simétricamente respecto a ese plano y la actividad infrarroja inducida por oscilaciones de gran amplitud.

Los corrimientos químicos de los solventes puros a acomplejados corregidos por susceptibilidad macroscópica y multiplicados por un factor de dilución a fin de llevarlos a una relación molar 1:1 pueden ser apreciados en la Tabla III. Podemos ver que tienen un comportamiento similar al observado para

las bandas de transferencia de carga y se hacen negativas para el complejo $C_2H_5Cl-I_2$.

Como hemos dicho antes, los complejos de Br_2 y Cl_2 no dan lugar a ninguna discusión; el corrimiento debido a la formación del complejo ocurre hacia frecuencias más bajas, de acuerdo con lo esperado. El comportamiento de los complejos de I_2 , en cambio, debe ser examinado cuidadosamente, debiéndose tomar en cuenta para ello que la molécula de yodo tiene el potencial de ionización más bajo entre los halógenos, 9,4 eV, que es cercano al potencial de ionización de los halobencenos (ver Tabla II) y que tiene la más baja electronegatividad. En este sentido podemos ver que la molécula de yodo posee hasta cierto punto propiedades de donar. La ecuación (1) es entonces insuficiente para describir adecuadamente el comportamiento de los complejos, debiendo ser agregado un término

$$\psi_N = a \psi_0 (D, A) + b \psi_1 (D^+ - A^-) + c \psi_2 (D^- - A^-) \quad (3)$$

donde D y A son los donores y aceptores de acuerdo con la designación usual.

La ecuación (3) puede dar cuenta de las observaciones experimentales descritas anteriormente: en una estructura en que el I_2 pierde un electrón antiligante, la unión I-I se hace más fuerte y la frecuencia correspondiente más alta; asimismo, con estos tres términos no es esperable una dependencia lineal entre la energía de la banda de transferencia de carga y el potencial de ionización del donar, relación que ahora depende de los potenciales de ionización y afinidades electrónicas del "donar" y "aceptor" y los valores relativos de b y c . Finalmente, este tercer término tiende a estabilizar la estructura.

Aunque han sido observados otros sistemas en que el I_2 se comporta en forma similar,⁵ por ejemplo disuelto en ácido sulfúrico fumante u otros solventes muy electronegativos, los complejos que han sido estudiados en este trabajo constituyen la única anomalía observada en sistemas de halógenos-aromáticos y podemos esperar que sucesivas investigaciones en esta dirección enriquezcan nuestra concepción actual de los mecanismos de transferencia de carga.

- 1.- A. Levy, D. Meyerstein and M. Ottolenghi, J. Am. Chem. Soc., 92, 418 (1970).
- 2.- R.S. Mulliken and W.B. Person, "Molecular Complexes, a Lecture and Reprint Volume". Wiley, New York, N.Y. 1969.
- 3.- R.S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).
- 4.- E.M. Voigt, J. Phys. Chem., 72, 3300 (1968).
- 5.- R.J. Gillespie and M.J. Norton, J. Mol. Spectrosc., 30, 178 (1969).
- 6.- A.D. Cornford, D.C. Frost, A.C. McDowell, J.L. Ragle and I.A. Stenhouse, J. Chem. Phys., 54, 2651 (1971).

TABLA I

FRECUENCIAS DE ESTIRAMIENTO (EN cm^{-1}) DE MOLECULAS DE HALOGENOS EN DISTINTOS SOLVENTES. LOS DATOS i.r. Y RAMAN COINCIDEN

Gas*	Solventes inertes					
	($\text{CCl}_4, \text{C}_6\text{H}_{12}$)	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
Cl_2 : 556	550	534	534	534	534	534
Br_2 : 317	311	307	307	307	307	307
I_2 : 213	207	201	208	219	208	196

* G. Herzberg, "Spectra of diatomic molecules", D. Van Nostrand, Princenton, N.J., 1950.

TABLA II

POTENCIALES DE IONIZACION DE HALOBENCENOS (IP), CONCENTRACION DE I_2 EN SOLUCIONES SATURADAS EN HALOBENCENOS (I_2 concn) Y ENERGIA DE LA BANDA DE TRANSFERENCIA DE CARGA ($h\nu_{\text{CT}}$) DE COMPLEJOS I_2 -HALOBENCENOS

	IP*, eV	$h\nu_{\text{CT}}^{**}$, eV	$\lambda_{\text{max}}^{**}$, m μ	I_2 concn, mol %
C_6H_6	9.24	4273	502	3.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	9.20	4317	507	1.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	9.07	4332	508	2.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	8.98	4273	503	6.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	8.73	3896	493	5.4

* K. Watanabe, T. Nakayama y T. Mottl, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2, 369 (1962). ** Referencia 4.

TABLA III

CORRIMIENTOS QUIMICOS DE HALOBENCENOS ACOMPLEJADOS CON I_2 CORREGIDOS POR SUSCEPTIBILIDAD MACROSCOPICA Y NORMALIZADOS A 1:1 M

	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$
Δ ppm orto	0.59	0.32	-0.40	0.39	0.31
meta y para	0.59	0.32	-0.30	0.50	0.43

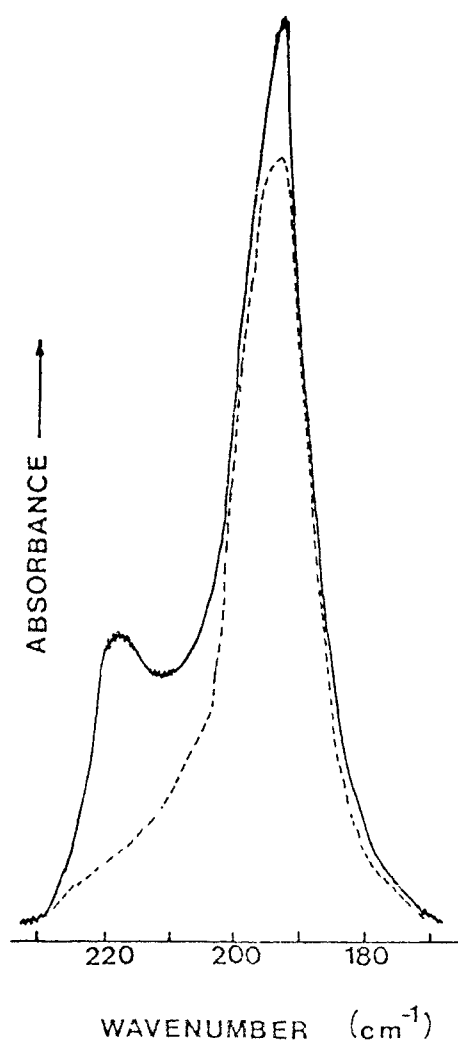
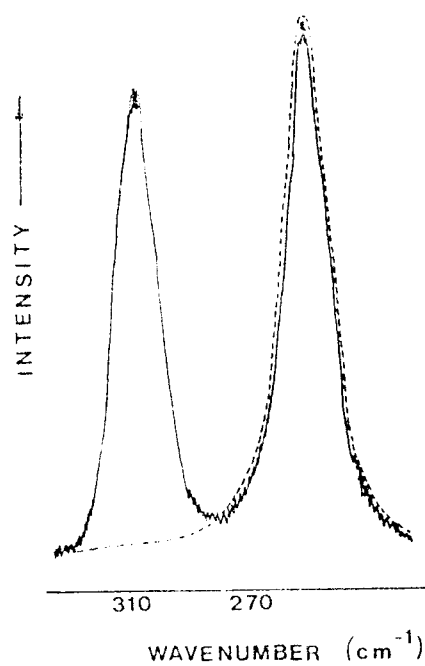


Figura 1.- Espectro infrarrojo de
 (-----) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$;
 (—) una solución saturada
 de I_2 en $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

Figura 2.- Espectro Raman de
 (-----) $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$;
 (—) una solución sa-
 turada de Br_2 en
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$



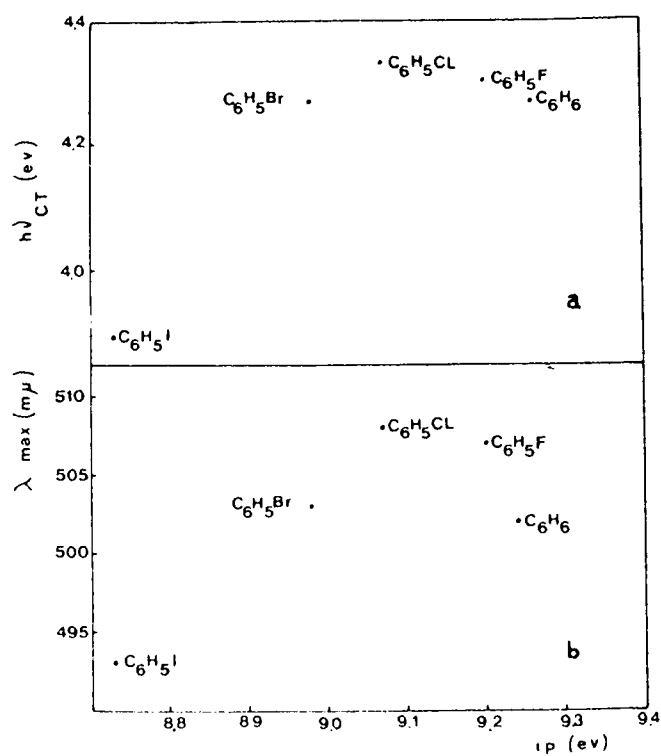


Figura 3.- (a) energía de la banda de transferencia de carga y (b) longitud de onda de la banda visible de I_2 en los complejos I_2 -benceno y bencenos halogenados vs. potenciales de ionización de los donores.

A. 6 Modos normales del hexadeuterobenceno sólido

B.M. Powell,* G. Dolling* y H. Bonadeo.

El benceno cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico simple $Pbca$ (D_{2h}^{15}), con cuatro moléculas casi planas en la celda unidad. Para un vector de onda general en la zona de Brillouin hay 24 modos externos distintos, por lo que un estudio detallado de los mismos es prácticamente imposible. Sin embargo, para ciertos puntos y líneas de la superficie de la zona de Brillouin, este número se reduce debido a la aparición de degeneraciones requeridas por simetría. En particular, en los puntos R, S, T, U y en las líneas I, E, F, existe una cuádruple degeneración, por lo que sólo aparecen 6 modos normales distintos. Utilizamos la técnica de dispersión inelástica coherente de neutrones para estudiar las vibraciones de los puntos R, S y U. Los experimentos fueron realizados a 100 K y los 6 modos en R y U fueron asignados con certeza por comparación con factores de estructura de un fonón calculados; sólo fueron detectados 5 modos en S y la asignación no está completamente decidida. Los resultados son comparados con las frecuencias calculadas por Bonadeo y Taddei,¹ utilizando un modelo de interacción del tipo átomo-átomo con funciones de Buckingham y parámetros obtenidos por Williams.² Las frecuencias calculadas con este modelo reproducen bien los datos ópticos en el punto Γ , así como los obtenidos en el presente experimento. La Tabla I resume las frecuencias observadas y calculadas en los puntos R, S y U.

Fueron efectuadas medidas de las ramas acústicas y ópticas de baja frecuencia en las direcciones $[010]$ y $[101]$ y los resultados están siendo analizados en detalle.

- 1.- H. Bonadeo y G. Taddei, J. Chem. Phys., 58, 979 (1973).
- 2.- D.E. Williams, J. Chem. Phys., 47, 4680 (1967).

* Neutron and Solid State Physics Division, Chalk River National Laboratories, AECL, Chalk River, Ontario, Canada.

TABLA I

FRECUENCIAS OBSERVADAS Y CALCULADAS (en THz) PARA LOS MODOS NORMALES DE C_6D_6 EN LOS PUNTOS R, S y U DE LA ZONA DE BRILLOUIN

Modo	R ₂	R ₂	R ₁	R ₁	R ₂	R ₁
Observado	1.23 ± 0.03	1.63 ± 0.05	1.80 ± 0.05	2.30 ± 0.03	2.73 ± 0.04	3.18 ± 0.04
Calculado	1.23	1.50	1.79	2.33	2.80	3.28

Modo	U					
Observado	0.97 ± 0.05	1.40 ± 0.06	2.02 ± 0.04	2.43 ± 0.05	2.62 ± 0.05	3.06 ± 0.06
Calculado	0.87	1.29	2.15	2.48	2.74	3.21

Modo	S					
Observado	1.27 ± 0.08	1.50 ± 0.08	2.07 ± 0.06		2.70 ± 0.10	3.25 ± 0.08
Calculado	1.13	1.68	2.14	2.21	2.50	3.34

A. 7 Desarrollo y puesta a punto de un método de medición del contenido de deuterio en agua natural, mediante absorción diferencial infrarroja
E. D'Alessio, H. Bonadeo y S. Karaianev.

El objeto del presente trabajo es el desarrollo y puesta a punto de un método para medir concentraciones pequeñas (~ 100 ppm) de D_2O en agua natural, utilizando técnicas de absorción en el infrarrojo. En el momento en que fue realizado, no existía en el país ningún instrumento capaz de efectuar esas mediciones con la precisión requerida ($\sim 1\%$) y por otra parte, era de suma urgencia obtener los datos referentes al contenido de deuterio en aguas superficiales argentinas a fin de completar el estudio de factibilidad de una planta de agua pesada.

El método de dosaje isotópico más preciso es el de espectrometría de masas, pero la adquisición y puesta en funcionamiento del equipo hubiera requerido una cantidad de tiempo considerable. El método infrarrojo diferencial, de menor precisión, ofrecía la ventaja de que dada la infraestructura instrumental y humana existente, pudo ser implementado rápidamente, a la vez que sus márgenes de error son aceptables para los fines propuestos.

El método está basado en los cambios de absorción vibracional del agua por efecto de masa cuando varía su composición isotópica. Existen tres especies moleculares en el agua parcialmente deuterada: H_2O , D_2O y HDO ; sin embargo a bajas concentraciones de deuterio, tal como se dan en la naturaleza, a los fines prácticos, la presencia de D_2O puede ser despreciada. Las frecuencias de medición útiles son aquellas en que el H_2O transmite la mayor parte de la radiación incidente, mientras que el HDO absorbe fuertemente. Esto ocurre, en las condiciones más favorables, para la longitud de onda de 3.98μ ($\nu = 2502 \text{ cm}^{-1}$), en que la relación de longitudes de absorción es de 100:1. Aun así, siendo la concentración de H_2O aproximadamente 7000 veces mayor que la de HDO , la absorción proveniente de ésta es 70 veces menor que el fondo de H_2O ; por ejemplo, en una celda de 250μ de espesor de agua natural, el H_2O absorbe el 97% de la energía disponible. Este hecho lleva, además, a serias dificultades desde el punto de vista térmico, ya que los espectros de absorción de las diversas especies isotópicas del agua son extremadamente sensibles a la temperatura, probablemente debido a cambios en el acomplejamiento molecular; un cambio de $1^\circ C$ en la temperatura de la muestra produce en la absorción en 3.98μ aproximadamente el mismo efecto que un cambio de 100 ppm en la composición isotópica. Es necesario hacer notar que las diferencias de absorción a medir son extremadamente pequeñas: diferencias de 1 ppm de contenido nominal de D/H se traducen en variaciones de $\sim 10^{-4}$ unidades de absorbancia para un espesor de 250μ de muestra.

Dadas estas características, es necesario usar un método diferencial, en que la absorción de la muestra es comparada con la de una referencia, obteniéndose el contenido de deuterio mediante una curva de calibración realizada en base a patrones de composición conocida. En estas condiciones la termostatación absoluta debe ser del orden de $0.1^\circ C$, para que los cambios en la curva de calibración no afecten la medida y las temperaturas de la muestra y la referencia no deben diferir en más de $0.01^\circ C$.

Para efectuar las mediciones utilizamos un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer 225, que por sus características de alta energía disponible y estabilidad, es particularmente adecuado, aun cuando no posee expansor de escala. Este accesorio fue construido mediante un reóstato de pistas de carbón, montado sobre rulemanes, alimentado por un acumulador y unido rígidamente al eje del peine compensador, con su salida conectada a un registrador XY Hewlett-Packard 7000A. Los

esquemas de los sistemas de muestreo y presurización pueden ser apreciados en las Figuras 1 y 2.

El agua circula desde los frascos de muestras y de referencia por tubos flexibles hacia la cámara de termostatización; al llegar a ésta, los dos tubos se conectan a otros de cobre, soldados entre sí, de 1.5 m de longitud, arrollados helicoidalmente dentro de la cámara de termostatización, a fin de igualar las temperaturas de ambos canales. En su extremo opuesto los tubos están conectados a las dos entradas de una llave de tres vías, que permite el paso alternativo de muestra y referencia; la salida de ésta va unida a una celda de F_2Ca de 250 μ de espesor por un tubo fino, a fin de minimizar el espacio muerto; de la celda, el agua pasa a un tubo flexible de descarga que tiene intercalada una llave fina reguladora de flujo y un medidor del mismo. La llave de tres vías es girada por un motor de 1 vuelta/min. y un sistema de luces y "relés" permite al operador conocer en qué fase del ciclo está la llave en cada instante. El agua es presurizada con nitrógeno, cuya presión es controlada mediante un burbujeador de mercurio. Un baño termostático convencional provisto de un termómetro de contacto provee de agua termostatizada a 0.1°C a la cámara de termostatización y a la celda infrarroja.

Las condiciones de trabajo óptimas fueron determinadas en base a consideraciones teóricas y métodos empíricos, encontrando que los siguientes parámetros dan como resultado un funcionamiento satisfactorio del sistema: presurización: 4-5 cm de Hg; espesor de la celda infrarroja: 250 μ ; flujo de agua: 5 ml/min.; ciclo de medición: 1 min.; temperatura de termostatización: 24°C.

Las condiciones para el espectrómetro fueron: fuente: 2W; ranura: 3200 μ ; ganancia: 0.05%; filtro: mínimo; rango de escala: 90-100%; escala expandida: 2 mm/ppm.

En la Figura 3 puede ser apreciado un gráfico típico obtenido con el equipo, correspondiente a una muestra de 10 ppm nominal de D_2O por encima de la referencia y la Figura 4 muestra la curva de calibración obtenida. De la precisión y reproducibilidad de la curva de calibración así como de la repetibilidad de los resultados obtenidos y de la verificación estadística realizada podemos concluir que el método permite realizar medidas con una precisión de ± 1 ppm. Es de hacer notar que esta precisión es mayor que la comunmente aceptada (~ 2 ppm) para determinaciones infrarrojas.

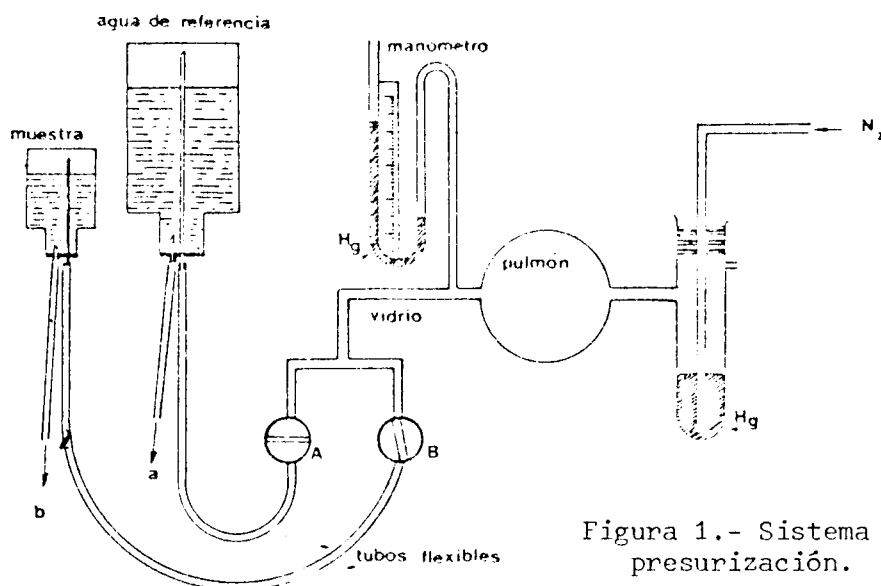


Figura 1.- Sistema de presurización.

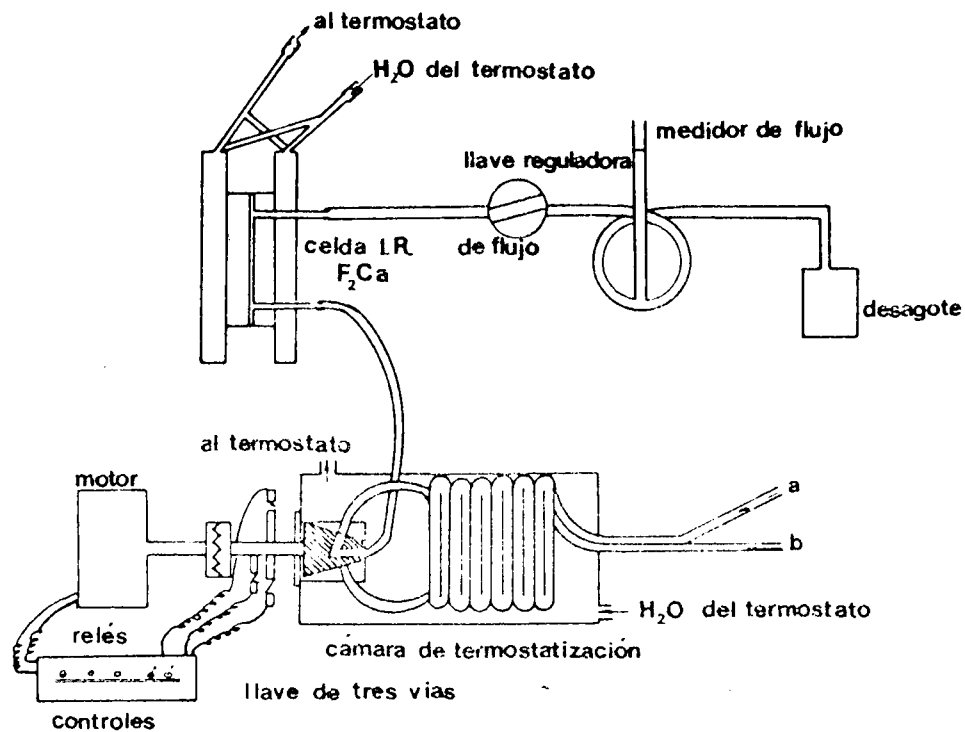


Figura 2.- Sistema de muestreo

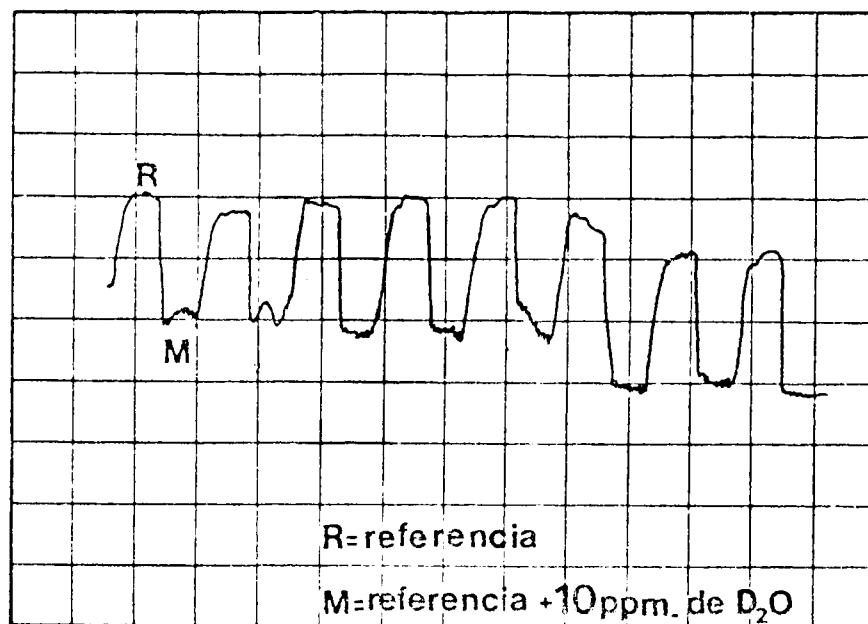


Figura 3.- Registro gráfico típico de calibración

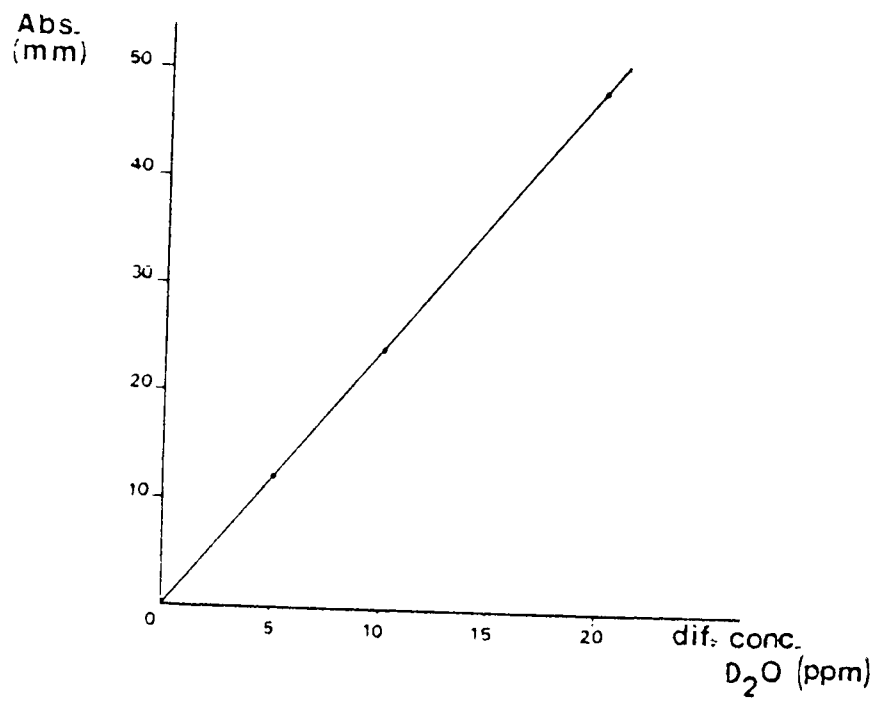


Figura 4.- Curva de calibración

A. 8 Proyecto de diseño y desarrollo de un prototipo de un espectrofotómetro automático para la medición continua del contenido de deuterio en agua

A. Battista,* H. Bonadeo y E. Chornogubsky*

En el artículo precedente de este informe fueron descriptos los fundamentos del método infrarrojo para la medición del contenido de deuterio en agua y un sistema desarrollado para efectuar esta medición. Sin embargo, este sistema utiliza un espectrofotómetro caro y sofisticado, aprovechando sólo algunas de sus propiedades y no puede ser utilizado en planta. En el presente trabajo describimos el diseño de un espectrofotómetro específico, que por sus condiciones de rusticidad industrial y relativamente bajo costo es adecuado para su utilización "on line" en plantas de agua pesada y reactores nucleares.

Los lineamientos básicos del instrumento son los siguientes: la radiación producida por un filamento incandescente se hace incidir en un espejo esférico y pasa por un "chopper" en que han sido montados un filtro monocromático y uno neutro en oposición, que deja pasar alternativamente luz monocromática y luz blanca atenuada. La radiación incide luego en una celda que contiene la muestra de agua, que circula en forma continua, y es concentrada en el detector mediante otro espejo. La señal obtenida es elaborada electrónicamente y registrada; el registro es calibrado mediante una serie de patrones.

El instrumento es introducido en una caja hermética y termostatzado al décimo de grado; la temperatura de la muestra pre-termostatzada es fijada con un sistema de resistencias de platino controladas electrónicamente. La Figura 1 muestra el diagrama en bloque del instrumento.

Las componentes elegidos fueron las siguientes:

Fuente luminosa: lámpara de cuarzo-iodo; filtro monocromático: interferencial centrado en 4μ , "chopper": con dos filtros montados en oposición, accionado por un motor sincrónico de 3.000 rpm; celda: de ventanas de F_2Ca y 250 μ de espesor; detector de Se Pb; preamplificador del detector del tipo ganancia de conversión corriente con compensación de variaciones de impedancia de fuente por control automático de ganancia y estabilidad mejor que $1:10^5$; detector de sincronismo por perforaciones en el "chopper" y detección optoeléctrica; lógica de control por medio de funciones lógicas en forma paralela; filtro coherente implementado sobre la base de un par de amplificadores homodinos de media onda con constantes de tiempo variables; amplificador diferencial continuo; linealizador digital.

El control de temperatura es un punto crítico del sistema, del cual depende en gran parte la estabilidad y precisión de las medidas. Existen dos controles independientes: el primero es un termostato convencional al décimo de grado para el baño de agitación en el que se encuentra sumergido el instrumento; el segundo, que es el más crítico, debe poseer también un sistema de lectura capaz de resolver 10^{-3} C, a fin de asegurar el control de 10^{-2} C que es la precisión necesaria. Para lograrlo, dentro de la celda es instalada una resistencia de Pt de 30 μ de diámetro sobre un núcleo de cuarzo de 100 μ de diámetro; el elemento calefactor es otra resistencia de Pt instalada en el conducto de admisión del agua, lo más cercano posible a la celda. El sistema electrónico de control es un puente AC de manganina, seguido de un detector sincrónico de "0", que controla la potencia mediante la DC sobre la resistencia calefactora; el esquema aparece en la Figura 2.

Muy recientemente ha sido publicado un trabajo¹ que da cuenta de la construcción de un instrumento similar al descripto por la AECL, con buenos resultados.

* INTI.

- 1.- V.H. Allen and J.G. Bagly, IEEE Transactions on Nuclear Science, NS23, 317 (1976).

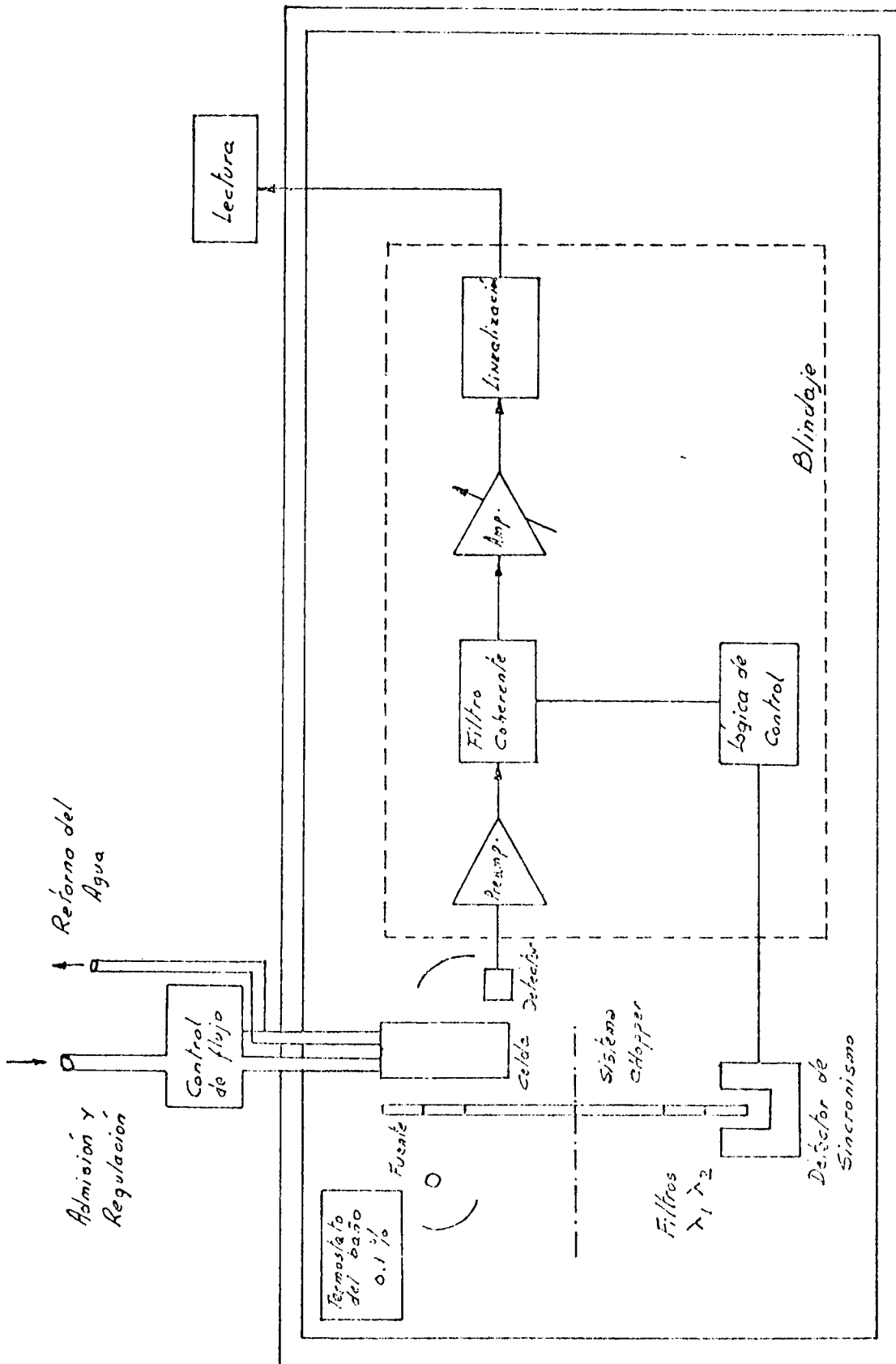


Figura 1.- Diagrama en bloque del instrumento.

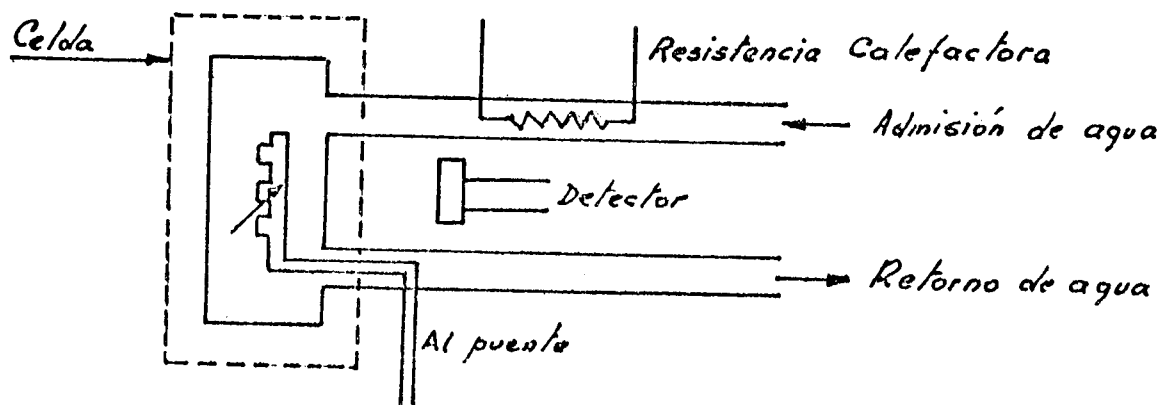


Figura 2.- Sistema de termoestatización.

A. 9 Determinación del contenido de deuterio en aguas superficiales argentinas

H. Bonadeo, M. Botbol, E. D'Alessio, S. Karaianev, H. Mori y E. Rojo.

El contenido de deuterio en agua es expresado generalmente como la relación entre la concentración de deuterio y la de hidrógeno (D/H).

En aguas naturales esta relación puede variar entre 80×10^{-6} y 160×10^{-6} y es uno de los factores que influyen en la selección de la ubicación de una planta de agua pesada, ya que el rendimiento de ésta es proporcional a la concentración de deuterio del agua de alimentación. Por este motivo hemos realizado este estudio de las aguas superficiales argentinas procedentes de muestra tomadas por personal de CNEA y de Obras Sanitarias de la Nación.

El contenido de deuterio en aguas superficiales depende principalmente del de las precipitaciones que las originan y las modificaciones que éstas sufren por la influencia de factores climáticos, mezcla, drenaje, etc.. La riqueza en deuterio en las precipitaciones es directamente proporcional a la temperatura a que se producen e inversamente proporcional a la distancia de la costa y al volumen de aquéllas.

Los análisis de las muestras fueron realizados por espectroscopía diferencial infrarroja. Los resultados son expresados en partes por millón (ppm) de deuterio. En el rango de concentraciones naturales el método permite una precisión de ± 1 ppm. A fin de evitar posibles interferencias de materia orgánica, las muestras y el agua de referencia fueron tratadas con MnO_4K en medio básico. Los detalles del método han sido descriptos en un artículo anterior de este mismo informe.

Fueron analizadas muestras provenientes de más de 100 puntos del país. Los resultados completos pueden ser consultados en el anexo IV del estudio de factibilidad de una planta de agua pesada, Vol. 3, CNEA (1975); reproducimos aquí sólo los resultados generales.

Tanto las características climáticas y geográficas como la uniformidad en los datos de contenido isotópico permitieron dividir al país en 6 grandes zonas que están marcadas en la Figura 1, junto con el promedio de contenido de deuterio obtenido en cada una de ellas. El promedio ha sido calculado excluyendo las aguas de mar, ya que éstas son siempre más ricas que las aguas continentales.

Podemos observar que las aguas más ricas en deuterio son las que provienen de zonas en las que las precipitaciones son en verano (o sea que se producen a temperaturas más altas), con posterior enriquecimiento debido a la evaporación.

Es de hacer notar que en este estudio preliminar no han sido consideradas las variaciones estacionales y que es conveniente profundizarlo en los lugares que han sido seleccionados como los más interesantes para la ubicación de la planta de agua pesada.

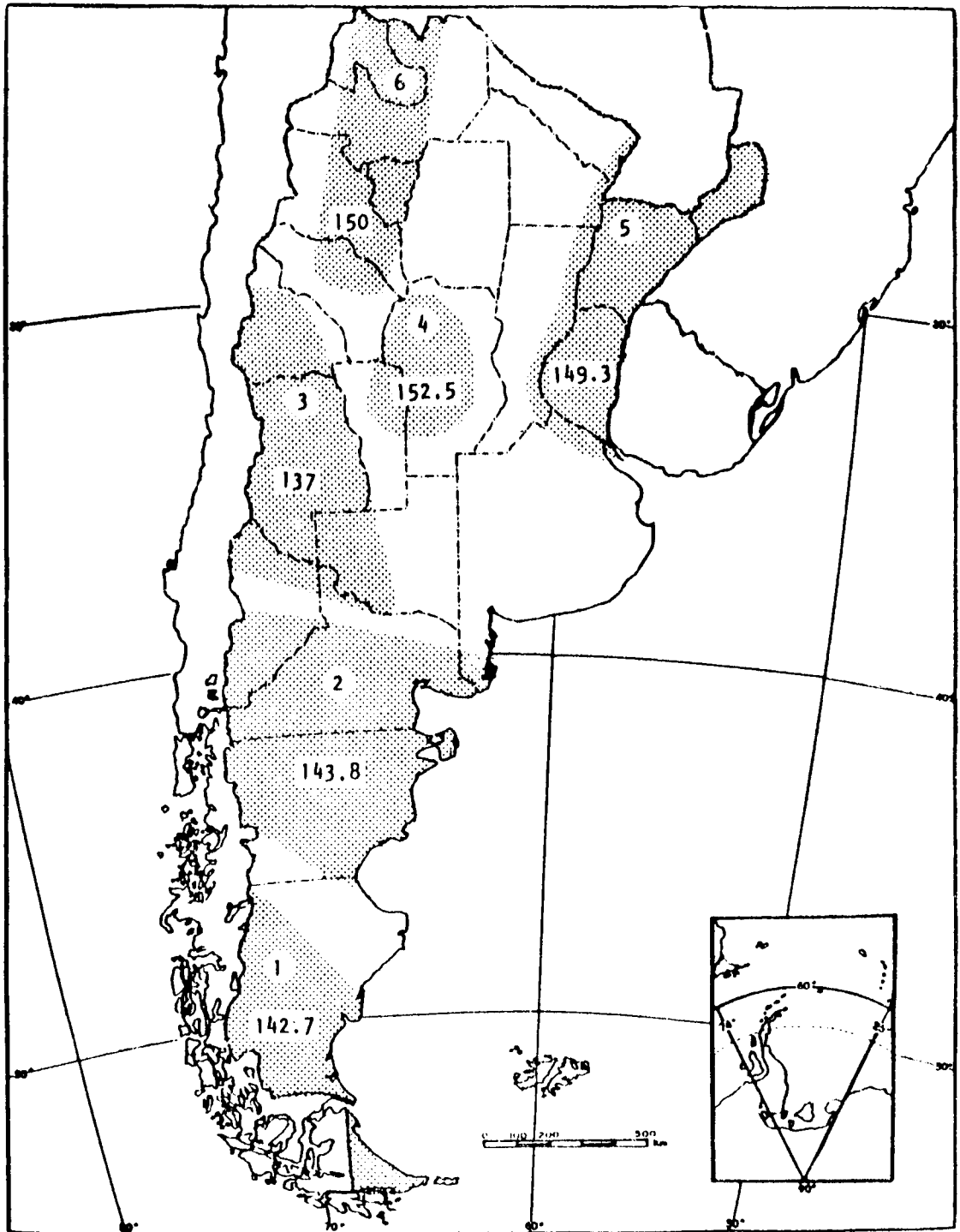


Figura 1. En círculos número de la zona, en rectángulos concentración promedio de Deuterio en ppm.

S E C C I O N B

E S T R U C T U R A S C R I S T A L I N A S
Y T R A N S F O R M A C I O N E S D E F A S E

B. 1 Estructura cristalina del compuesto ferroeléctrico sulfato de guanidina y uranilo hidratado

R. Baggio, M.A.R. de Benyacar, B. Perazzo y P.K. de Perazzo.

En el presente trabajo fue resuelta la estructura del compuesto citado en el título (de aquí en más GUSH). El interés de este estudio se vio acrecentado por el hecho de que encontramos que el material es ferroeléctrico¹.

Los cristales fueron sintetizados en el laboratorio, siguiendo la técnica de Canneri². Una somera investigación óptica mostró una figura de interferencia correspondiente a una simetría ortorrómbica o menor.

Montamos un cristal según el eje b y con las fotos de precesión de los niveles hK0 y OK1, obtenidas con radiación Mo K α medimos los parámetros de celda que luego fueron confirmados por un ajuste de cuadrados mínimos de un diagrama de polvo calibrado (Tabla II). Los datos cristalográficos aparecen en la Tabla I.

A pesar de que la estructura sólo pudo ser refinada en el grupo espacial centrosimétrico $C \frac{2}{c}$, este hecho está en contradicción con el carácter ferroeléctrico del mismo. Aunque Canneri² informó que el compuesto era tetrahidratado, es posible lograr un ajuste mejor de las densidades medida y calculada considerando que el compuesto es trihidratado. El análisis termogravimétrico mostró una neta pérdida de las 3 moléculas de agua a 65°C; este resultado fue luego confirmado con la determinación de la estructura.

Los datos tridimensionales de intensidades fueron tomados con una cámara Weissenberg mediante la técnica de equi-inclinación. Los niveles h01 hasta h71 fueron registrados con radiación de Mo K α y fueron medidas 1713 reflexiones distintas de cero en un microdensitómetro manual Enraf-Nonius. Posteriormente a las correcciones geométricas, de absorción y correlación de todos los niveles, fue calculado un mapa Patterson con simetría Cc. La posición de los átomos de U fue fácilmente determinada; los demás no pudieron ser ubicados sobre la base de una coordinación octaédrica en compuestos de uranilo para el uranio. Calculamos entonces una serie de Fourier que permitió reconocer toda la estructura. El último mapa de Fourier mostró una distribución aproximadamente centrosimétrica para los átomos pesados con los átomos de U rodeados por una bipirámide pentagonal cuya base está formada por cuatro átomos de oxígeno de los grupos sulfato y uno del agua de cristalización. Tanto el átomo de U como el oxígeno del agua yacen sobre un eje cuasi digonal que bisecta la base pentagonal. Para verificar si ese elemento de simetría era genuino calculamos un ciclo de cuadrados mínimos y matriz completa de refinamiento en el grupo espacial $C \frac{2}{c}$ que hizo converger los parámetros en unos pocos ciclos para dar un valor R = 8.9%, usando factores de temperatura isotrópicos.

Luego fueron considerados los factores de temperatura anisotrópicos para los átomos pesados y en otro ciclo aquellos átomos no coordinados directamente al U (que son los que dieron los factores de temperatura isotrópicos más altos). Estos últimos fueron incluidos para verificar si el comportamiento anómalo podía ser atribuido a algún tipo de desorden, pero los resultados obtenidos hacen descartar tal posibilidad.

Hicimos un intento para refinar la estructura en el grupo espacial Cc, pero los corrimientos obtenidos para los parámetros no eran confiables. Esto demostró que era imposible detectar el corrimiento hacia un orden no centrosimétrico, por lo que decidimos refinar la estructura en el grupo espacial centrosimétrico.

En esta etapa fueron agregados los átomos de hidrógeno a las guanidinas,

posición determinada por la geometría molecular basada en una configuración de ligadura sp^2 y a una distancia de 1.02 Å del átomo de nitrógeno. Usando un esquema de pesos del tipo que sigue, calculamos dos ciclos extra.

$$\sigma^2 = (A + BF + CF^2) / (D - \exp(-E\rho^2))$$

con F = amplitud del factor de estructura

$$\rho = \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

$$A = 5. , B = - .5 , C = .02 , D = 1.06 , E = 1.8$$

Finalmente calculamos una síntesis ΔF , donde no fue observado ningún pico atribuible a algún átomo perdido.

Los parámetros finales son los que figuran en la tabla III y en la tabla IV los de los átomos de H incluidos pero no movidos en la última etapa de refinamiento. En la tabla V aparecen las distancias interatómicas y los ángulos.

La estructura obtenida resultó centrosimétrica con el U en el centro de una bipirámide pentagonal donde el eje digonal que pasa por el átomo de uranio y el oxígeno de la molécula de agua de cristalización fuerza la linealidad del grupo uranilo. Los grupos sulfato actúan como puentes-ligantes manteniendo las bipirámides conectadas a través de los átomos de oxígeno tipo 1 y tipo 3. El resultado es una estructura en capas, formada por las bipirámides, paralelas al plano (001). El espacio entre las capas es llenado por los aniones guanidina y el resto por agua de cristalización.

El objetivo original de este trabajo fue disponer de un modelo para interpretar el comportamiento ferroeléctrico del GUSH. A pesar de que el grupo espacial resultó ser centrosimétrico, en conflicto con el comportamiento ferroeléctrico, pensamos que el modelo da una buena descripción de la distribución de los átomos diferentes a H. Posiblemente la no centrosimetría inferida del hecho de que el GUSH es ferroeléctrico, pueda ser adjudicada a los átomos de H cosa que no es posible resolver con técnicas de difracción de rayos X, y es en este sentido que creemos que debe continuar la investigación.

- 1.- M.A.R. de Benyacar, H.L. de Dussel y L.S. de Wainer, *Ferroelectrics*, en prensa.
- 2.- G. Canneri, *Gazzeta Chimica Italiana*, LV, 611 (1925).

TABLA I
DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL GUSH

Sulfato de guanidina y uranilo hidratado: $(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot (\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Peso molecular : 636,3

Monoclínico $a = 11.220 (8) \text{ \AA}$ $b = 8.027 (4) \text{ \AA}$ $c = 18.681 (8) \text{ \AA}$

$\beta = 101^\circ (4')$ $V = 1.652 (1) \text{ \AA}^3$

$D_m = 2.53 \text{ g/cm}^3$ (densidad medida con picnómetro)

$D_x = 2.55 \text{ g/cm}^3$ (densidad calculada)

$\mu (\text{Mo K}\alpha) = 122 \text{ cm}^{-1}$

Grupo espacial : Cc o $C 2/c$ a partir de las ausencias sistemáticas $h k l$:

$h + k = 2n + 1$, $h 0 l: l = 2n + 1$.

TABLA II
DIAGRAMA DE POLVO DEL GUSH

h	k	l	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	h	k	l	d_{obs}	d_{cal}
0	0	2	9.158	9.169	2	2	0	3.245	3.243
$\bar{1}$	1	1	6.349	6.344	$\bar{2}$	2	2	3.172	$\left\{ \begin{array}{l} 3.172 \\ 3.171 \end{array} \right.$
1	1	1	5.912	5.910	$\bar{3}$	1	3		
$\bar{2}$	0	2	5.177	5.177	0	0	6	3.054	3.056
1	1	2	5.038	5.036	2	2	2	2.955	$\left\{ \begin{array}{l} 2.955 \\ 2.954 \end{array} \right.$
$\bar{1}$	1	3	4.723	4.721	$\bar{3}$	1	4		
0	0	4	4.584	4.585	$\bar{2}$	0	6	2.919	2.919
2	0	2	4.368	4.368	$\bar{1}$	3	2	2.529	$\left\{ \begin{array}{l} 2.531 \\ 2.530 \end{array} \right.$
1	1	3	4.220	4.219	$\bar{1}$	1	7		
0	2	1	3.916	3.921	0	0	8	2.293	2.292
0	2	2	3.678	3.677	$\bar{4}$	0	6	2.273	$\left\{ \begin{array}{l} 2.273 \\ 2.270 \end{array} \right.$
1	1	4	3.560	3.560	4	2	0		
$\bar{3}$	1	1	3.389	3.390					
$\bar{1}$	1	5	3.357	$\left\{ \begin{array}{l} 3.358 \\ 3.355 \end{array} \right.$					
0	2	3							

TABLA III
PARAMETROS FINALES (β_{ij} MULTIPLICADOS POR 10^4)

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Biso.
U	.5000(**)	.2906(2)	.2500(**)	12(0)	33(2)	8(0)	0(**)	1(0)	0(**)	0.85
S	.7805(4)	.4592(8)	.2078(2)	19(3)	29(16)	12(1)	7(5)	6(2)	-4(5)	1.28
N(1)	.3011(21)	.0408(39)	.4115(10)	87(21)	246(98)	14(6)	4(37)	4(10)	22(28)	3.12
N(2)	.1801(19)	.0660(37)	.5031(12)	67(18)	163(92)	29(9)	31(33)	16(11)	7(33)	3.52
N(3)	.3554(21)	-.0981(33)	.5189(12)	75(18)	42(76)	23(8)	-1(29)	-6(10)	-16(30)	3.33
C	.2774(21)	.0081(44)	.4769(15)	40(16)	134(96)	24(9)	2(30)	7(10)	-3(35)	2.66
W(1)	.5000(**)	.6023(27)	.2500(**)	12(10)	25(41)	43(9)	0(**)	-1(7)	0(**)	1.84
W(2)	.4844(14)	.7646(36)	.4065(9)	49(11)	352(98)	28(7)	-30(30)	3(7)	27(31)	3.20
O(A)	.4757(10)	.2923(27)	.1546(6)							2.04
O(1)	.6224(11)	.0503(19)	.2435(8)							1.43
O(2)	.8367(13)	.3165(22)	.1783(8)							2.34
O(3)	.6981(11)	.3983(21)	.2552(7)							1.72
O(4)	.7836(13)	.0590(24)	.3538(8)							2.34

** Parámetros con desviación estandar indicada, fijados por simetría.

El factor anisotrópico de temperatura se define como $\sum h_i h_j \beta_{ij}$.

Cuando aparecen tanto los factores isotrópicos como los anisotrópicos, Biso se refiere al valor correspondiente a la convergencia del refinamiento isotrópico.

TABLA IV
POSICIONES CALCULADAS DE LOS HIDROGENOS (EL PRIMER IN-
DICE SE REFIERE AL ATOMO DE NITROGENO AL QUE ESTAN LI-
GADOS

H(11)	.2438	.1149	.3762
H(12)	.3766	-.0081	.3965
H(21)	.1181	.1411	.4715
H(22)	.1692	.0344	.5544
H(31)	.4267	-.1474	.4994
H(32)	.3426	-.1287	.5699

TABLA V
DISTANCIAS INTERATOMICAS Y ANGULOS

Distancias (Å)		Angulos (°)	
U - W(1)	2.503(22)	W(1)-U-O(A)	89.6(6)
U - O(A)	1.751(11)	O(1)-U-O(A)	86.2(6)
U - O(1)	2.385(15)	O(3)-U-O(A)	90.1(6)
U - O(3)	2.370(14)	W(1)-U-O(3)	68.6(5)
		O(1)-U-O(3)	75.7(5)
		W(1)-U-O(1)	144.0(5)
S - O(1)	1.474(15)	O(1)-S-O(2)	107.5(9)
S - O(2)	1.465(18)	O(1)-S-O(3)	105.5(8)
S - O(3)	1.480(14)	O(1)-S-O(4)	113.9(9)
S - O(4)	1.473(17)	O(2)-S-O(3)	109.3(9)
		O(2)-S-O(4)	108.2(9)
		O(3)-S-O(4)	112.3(9)
C - N(1)	1.325(34)	N(1)-C-N(2)	125.4(2.7)
C - N(2)	1.361(35)	N(1)-C-N(3)	115.9(2.6)
C - N(3)	1.359(36)	N(2)-C-N(3)	118.6(2.6)

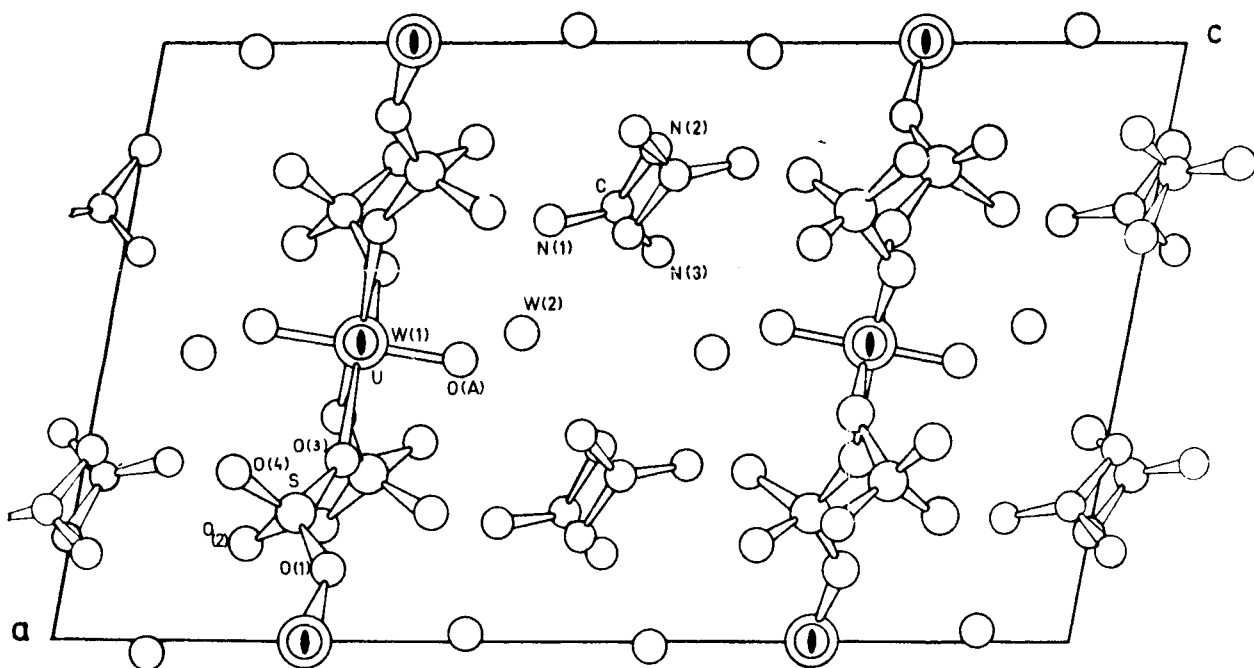


Figura 1.- Proyección de la estructura según b.

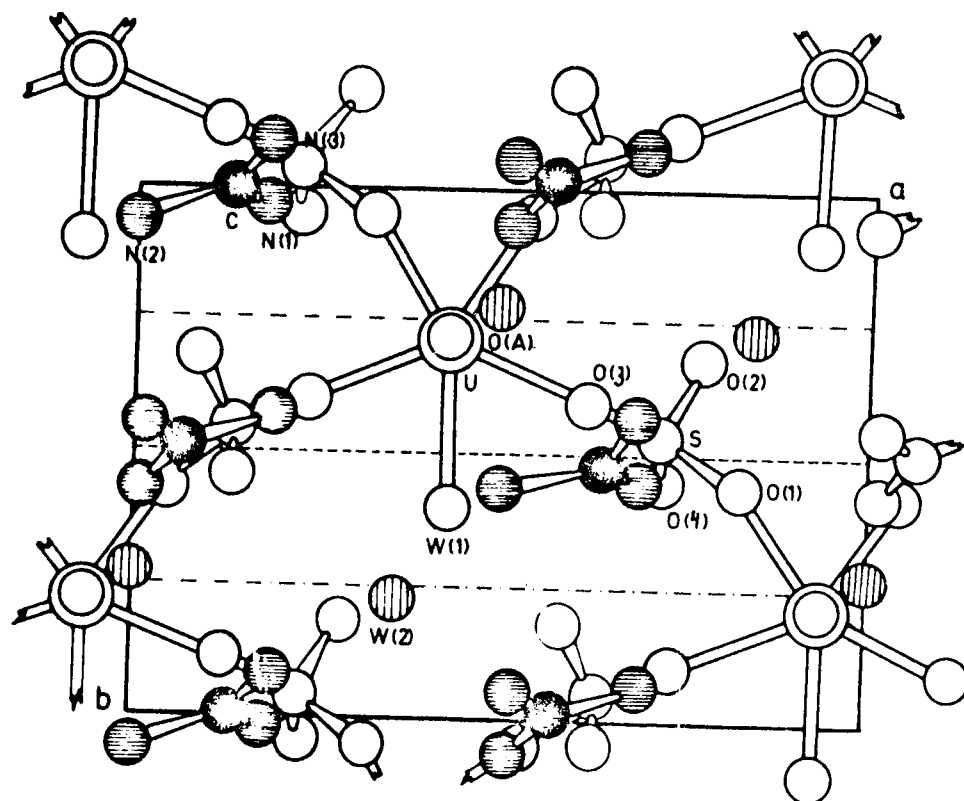


Figura 2.- Proyección de la estructura según c^* .

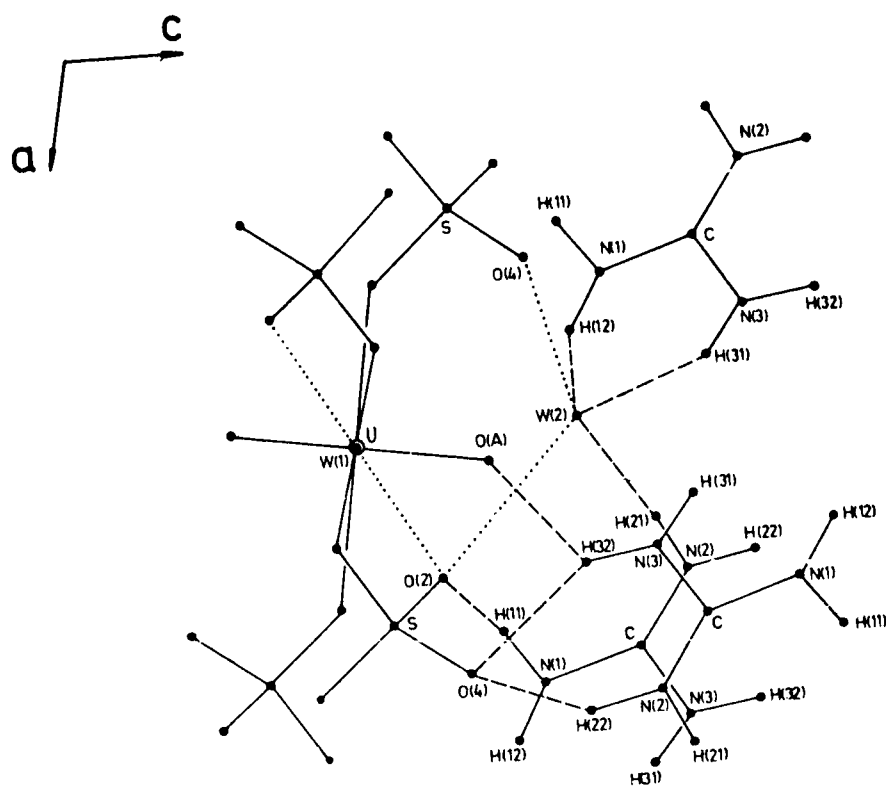


Figura 3.- Proyección esquemática parcial según *b*,
mostrando posibles puentes hidrógeno

----- Contactos H...O cortos
 - - - - - Contactos O...O cortos

B. 2 Un nuevo ferroeléctrico: sulfato de guanidina y uranilo trihidratado

H.L. de Dussel, L.S. de Wainer y M.A.R. de Benyacar.

El presente trabajo describe resultados experimentales sobre el comportamiento dieléctrico y la estructura de dominios del $(C(NH_2)_3)_2 \cdot UO_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ (G.U.S.H.) que se obtuvo como parte de un estudio sobre la relación entre estructura cristalina y las propiedades físicas de compuestos de uranilo.

Los cristales de G"U.S.H. se prepararon a partir de soluciones acuosas de sulfato de guanidina y sulfato de uranilo hidratado, en relaciones estequiométricas, de acuerdo al método descrito por G. Canneri¹. Los cristales que son amarillos, transparentes y ópticamente biáxicos muestran dos hábitos: prismas alargados según el eje b y placas hexagonales irregulares tabulares sobre (001) con (101) y (110) presentes, (111) (100) y (103) poco desarrolladas o ausentes. Tiene clivaje perfecto en (001). Las figuras de corrosión producidas por agua en cristales naturales y clivados sobre las caras (001) y (00 $\bar{1}$) aparecen como pirámides oblicuas, triangulares e irregulares que parecen estar relacionadas entre sí por un centro de simetría de la misma manera que las observadas por Holden et al.² en G.A.S.H. Estas figuras de corrosión corresponden probablemente a dislocaciones de crecimiento, con las líneas de dislocaciones oblicuas con respecto a la superficie de clivaje. Micrografías electrónicas de réplicas sombreadas de cristales corroídos muestran que las bases de las pirámides son triángulos escalenos, la mayoría con un lado curvo, lo que no es consistente con los grupos de simetría m ó $2/m$ (Figura 1). El análisis termogravimétrico muestra que entre 60° y 100°C la muestra pierde 8.3% de su peso, lo cual corresponde a la deshidratación total de un trihidrato. A este grado de hidratación se llegó también en el análisis de la estructura cristalina realizado por Baggio et al.³ en desacuerdo con la fórmula de tetrahidrato dada por Canneri¹.

Se investigaron las propiedades ferroeléctricas en placas (001) utilizando electrodos en forma de delgadas capas de oro, ya que la muestra puede deshidratarse si se depositan electrodos por evaporación en una cámara al vacío.

El material se comporta como un dieléctrico con pérdidas si se aplican campos menores que 25 Kv/cm. Con campos mayores se obtienen lazos de histéresis saturados. A temperatura ambiente P_r es de 0.06 microcoulombs/cm². Las propiedades ferroeléctricas se observaron entre -30°C y 100°C. Como los cristales se dañan fácilmente si se los mantiene durante varios minutos bajo campos tan altos, no se pudo enfocar un estudio cuidadoso de la dependencia de P_r con la temperatura, pero no se observaron cambios apreciables. El material no presenta transición ferroeléctrica-paraeléctrica hasta la temperatura de descomposición.

La no centro-simetría asociada con la ferroelectricidad es incompatible con el grupo puntual $C 2/c$ asignada en³. Aunque la no centro-simetría se podría adjudicar a los átomos de H que no se resuelven por difracción de rayos X por existir átomos muy pesados en la estructura, es también posible que los cristales, aunque ópticamente homogéneos tengan una estructura de dominios antiparalelos que expliquen esta aparente incongruencia.

Se estudió la estructura de dominios utilizando réplicas decoradas de la superficie de clivaje (001) y observándolas por microscopía electrónica.

Observamos dominios de forma irregular de 4-6 micrones² de superficie, como se ve en la Figura 2 donde los dominios positivos y negativos se diferencian por su distinta densidad de nucleación. Estos dominios son similares a los observados en monocristales de G.A.S.H. por Hílczer et al.⁴.

Por lo que nosotros sabemos no se ha detectado previamente propiedades ferroeléctricas en sulfatos dobles de guanidina y otro catión, fuera de la familia de compuestos isomorfos con el G.A.S.H. Vemos en este trabajo, que a pesar de que el G.U.S.H. no es isomorfo con el G.A.S.H. muchas propiedades físicas de ambos compuestos son similares; en particular el carácter ferroeléctrico, la dirección de polarización, la estructura de dominios, las figuras de corrosión, el plano de clivaje, son muy semejantes. Esta semejanza puede relacionarse con una característica estructural común a ambos compuestos: presentan una estructura en capas, con las capas de iones sulfato y de iones uranilo (o Al^{3+}) conectadas entre sí por iones guanidinio y moléculas de agua.

- 1.- G. Canneri, Gazz. Chim. Ital., 55, 611, (1925).
- 2.- A.N. Holden, W.J. Merz, J.P. Remeika y B.T. Matthias, Phys. Rev., 101, 962 (1956).
- 3.- R.F. Baggio, M.R.A. de Benyacar, B.O. Perazzo y P.K. de Perazzo (a publicarse).
- 4.- B. Hilczer, K.P. Meyer, Cz. Pawlaczyk y L. Śzczęsniak, Phys. Stat. Sol. (a) 28, K 101 (1975).

Agradecemos a la Dra. Alicia Gladchtein el estudio termogravimétrico.

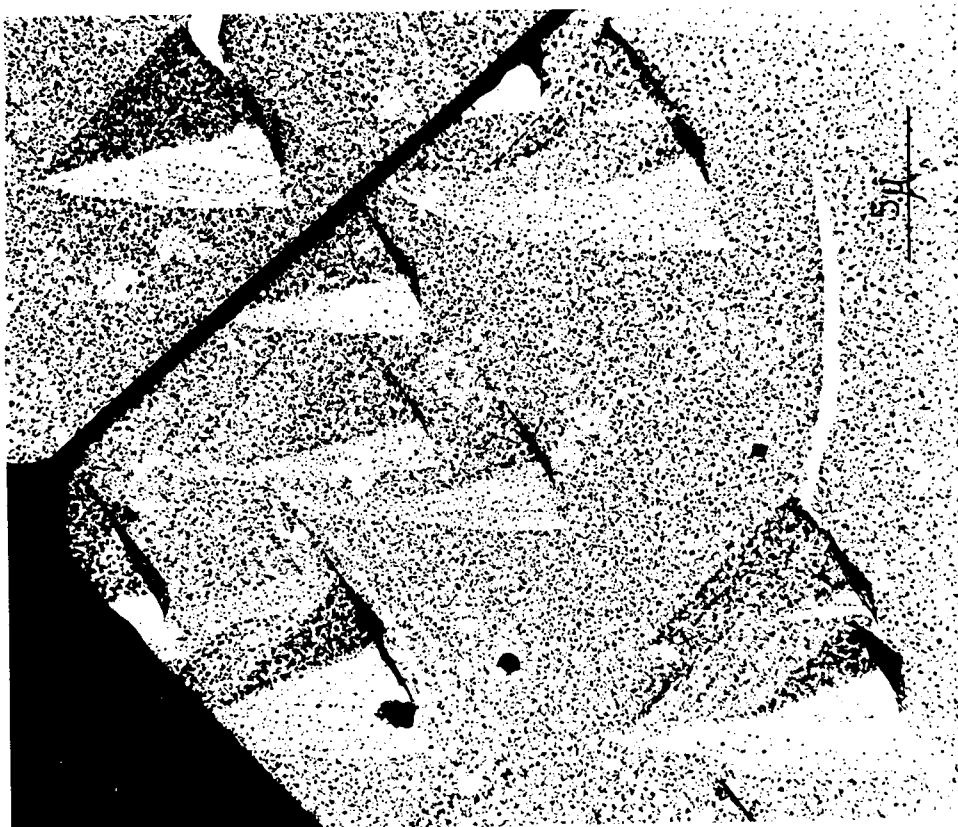


Figura 1.- Micrografía electrónica de figuras de corrosión de un cristal de G.U.S.H.

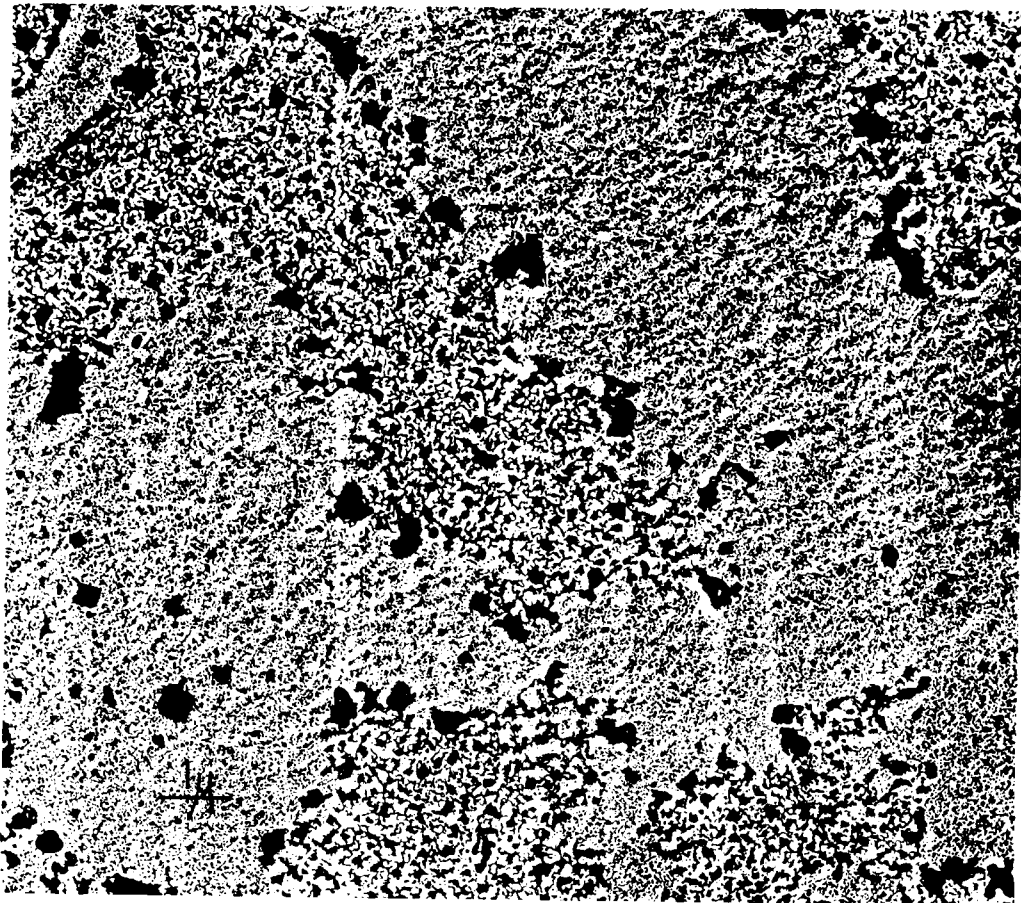


Figura 2.- Micrografía electrónica de la estructura de dominios en G.U.S.H.

B. 3 Transformación de fase en el sulfato de guanidina y uranilo trihidratado

H.L. de Dussel y M.A.R. de Benyacar.

En un trabajo anterior hemos descripto las propiedades ferroeléctricas del G.U.S.H. y hemos visto que, a pesar de no pertenecer a la familia de compuestos isomorfos con el sulfato de guanidina y aluminio, presentan ambos muchas características semejantes.

Dado el mecanismo propuesto para explicar el carácter ferroeléctrico del G.A.S.H. por Schein et al.¹ en el que el aluminio juega un papel no despreciable, esperábamos que el compuesto de uranilo al tener mayor peso molecular mostrara algunas propiedades acentuadas. En particular esperábamos poder llegar a conocer la temperatura de Curie y que ésta fuera del rango de estabilidad de los compuestos pertenecientes a la familia de isomorfos del G.A.S.H.

Aunque no logramos alcanzar la temperatura de Curie, ya que el material se descompone antes, al estudiar el comportamiento de éste con la temperatura, la curva de análisis térmico diferencial mostró que, al calentar la muestra a bajas velocidades (3°C/min.) aparece un efecto endotérmico antes de 60°C (Fig. 1). Este efecto no lo observamos usando velocidades de calentamiento mayores. Si inmediatamente después de aparecer el pico endotérmico la muestra se enfría, aparece un efecto exotérmico aproximadamente a 40°C. Esto lleva a suponer la existencia de una transformación de fase muy cerca de la temperatura de deshidratación del compuesto. Esta transformación muestra una apreciable histéresis térmica.

Buscando evidencias independientes de la existencia de esta transformación de fase, estudiamos la dependencia macroscópica del coeficiente de expansión lineal térmica en función de la temperatura. Para ello usamos extensímetros adheridos a las muestras, en diferentes orientaciones.

En la curva que muestra la Figura 2 medimos la deformación relativa a lo largo del eje cristalográfico a y observamos una anomalía en el coeficiente de expansión térmica aproximadamente a la misma temperatura a la que el análisis térmico diferencial muestra un efecto endotérmico. La Figura 3 muestra la curva obtenida a lo largo del eje cristalográfico b. En esta dirección el cambio de pendiente es menos notable que en el caso anterior. Dada la geometría de las muestras (placas delgadas), no es posible estudiar la dilatación térmica en la dirección perpendicular a las placas usando extensímetros y estamos tratando de complementar estos datos con un estudio de las modificaciones que se producen en esa dirección, utilizando la técnica de difracción de rayos X a diferentes temperaturas.

1.- B. Schein and E. Lingafelter. Journal Chem Phys., 47, 5190 (1967).

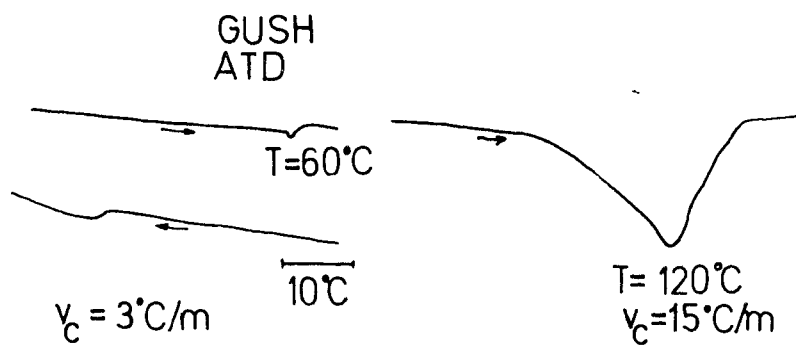


Figura 1.- Análisis térmico diferencial del G.U.S.H.

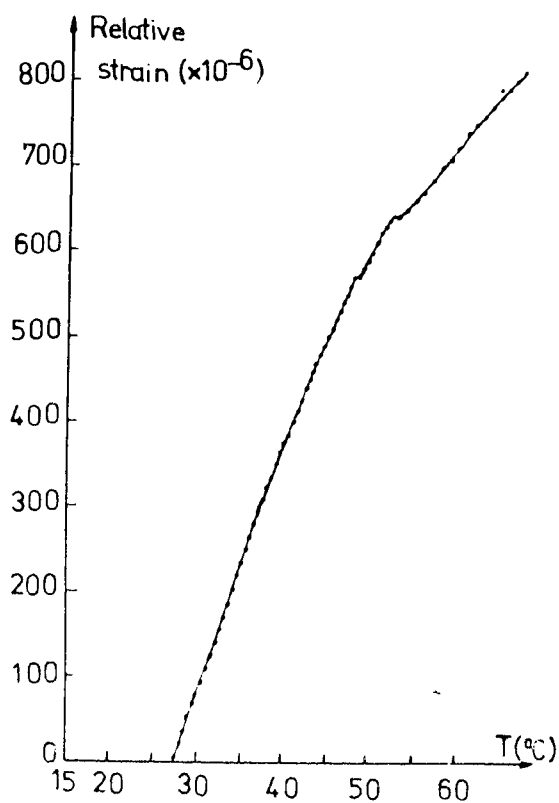


Figura 2.- Deformación de un cristal de G.U.S.H. en función de la temperatura, a lo largo del eje a.

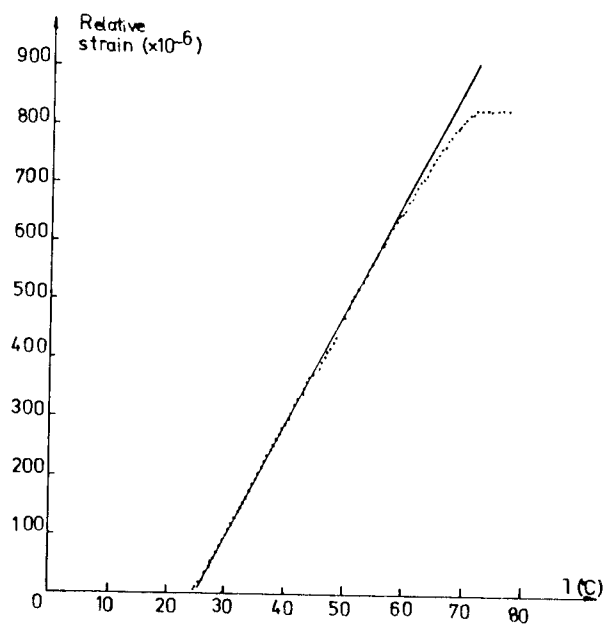


Figura 3.- Deformación de un cristal de G.U.S.H. en función de la temperatura, a lo largo del eje b.

B. 4 Ferroelectricidad y transiciones de fase en $(\text{AsO}_4)_2\text{H}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

M.A.R. de Benyacar y H.L. de Dussel

$\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (uranospinita de hidrógeno) es uno de los minerales sintéticos que pertenecen al grupo de la torbernita, que puede ser representada por $\text{A}^Z(\text{UO}_2\text{XO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde A puede ser casi cualquier catión mono o divalente y $\text{X} = \text{P}$ o As . La estructura cristalina de este compuesto no ha sido resuelta y aunque las características generales deben ser las mismas que para los otros miembros de este grupo, el sistema de puentes hidrógeno sólo será conocido mediante difracción de neutrones. Los ensayos de determinación de la estructura cristalina realizados en el laboratorio llevaron al descubrimiento de una transformación de fase que ocurre a temperatura ambiente entre una estructura tetragonal (fase I) y una estructura pseudotetragonal (fase II), descrita por Benyacar y Abeledo.¹ Además de esta transformación existe otra a -20°C a una estructura no centrosimétrica (fase III). La fase II presenta una estructura de dominios y sub-dominios, observables estos últimos solamente en microscopía óptica con incidencia no normal. Al enfriar el cristal desde la fase I, al aproximarse a T_t la fase homogénea se hace inestable y a T_t la clase cristalina cambia a otra de menor simetría y el cristal se desdobra en dominios y sub-dominios; esta transformación es reversible. La existencia de esta estructura en dominios sugirió la posibilidad de que el material presentase una fase-ferroeléctrica. Los cristales usados para medidas eléctricas son placas (001) de aproximadamente 100 micrones de espesor y su área es de aproximadamente 2 mm^2 . Esta geometría impide medir la polarización en dirección diferentes de la perpendicular a dicha superficie. Los ciclos de histéresis eléctrica fueron investigados usando un circuito de Sawyer-Tower.² Como los cristales de uranospinita de hidrógeno se deshidratan si se los mantiene al vacío durante varios minutos y la transición de fase no puede ser observada en el material deshidratado, es imposible evaporar electrodos metálicos en este compuesto, por lo que sobre la superficie de los cristales fue depositado un filme de oro de 10 micrones de espesor, sobre el cual fue evaporada una capa de benceno; al evaporarse el solvente, el metal quedó adherido firmemente a la superficie.

Por encima de la temperatura T_t , este material es paraeléctrico, con campos menores que 30 Kv/cm , que es la tensión de ruptura. La temperatura de transición no varía al aplicar campos perpendiculares a (001).

La relación entre polarización y campo eléctrico es esencialmente lineal si el material es enfriado hasta -20°C . A esta temperatura podemos observar un ciclo de histéresis eléctrica: la uranospinita de hidrógeno es ferroeléctrica en esta fase III. El campo mínimo con el que observamos esta característica es de 20 Kv por cm ; el campo coercitivo es de 14 Kv/cm . No es posible saturar los lazos de histéresis a ninguna de las temperaturas ensayadas, pero es posible estimar que P_r es aproximadamente $2,5 \text{ micro coulombs/cm}^2$. Una vez que el cristal alcanzó el estado ferroeléctrico permanece en él aun cuando lo calentemos por encima de la temperatura de transición entre las fases I y II. La fase II presenta las siguientes anomalías:

a) un pico de la susceptibilidad dieléctrica en la zona de transición entre las fases I y II (ver Fig. 1),

b) la temperatura de transición varía cuando aplicamos un campo eléctrico en el plano de las placas, corriéndose T_t hacia temperaturas menores. No fueron detectadas diferencias tanto si aplicamos el campo paralelo a las paredes de dominios o formando un ángulo de 45° con las mismas (Fig. 2),

c) las curvas de análisis térmico diferencial muestran un pico endotérmico.

Las primeras dos anomalías, que demuestran una interacción entre la temperatura de transición y el campo eléctrico, apoyan la hipótesis de que la fase I es paraeléctrica y la fase II es antiferroeléctrica. La energía libre de este estado antiferroeléctrico tiene que ser muy cercana a la de la configuración ferroeléctrica, de manera que es posible forzar una fase ferroeléctrica entre -20° y temperatura ambiente una vez que se la ha inducido a temperatura más bajas. Debido a la característica c) y a la histéresis térmica observable en la Figura 1, es dable suponer que la transición a temperatura ambiente es de primer orden.

- 1.- M.A.R. de Benyacar y M.J. de Abeledo. Am. Mineral, 102, 763 (1974).
- 2.- C.B. Sawyer y C.M. Tower. Phys. Rev., 35, 269 (1930).

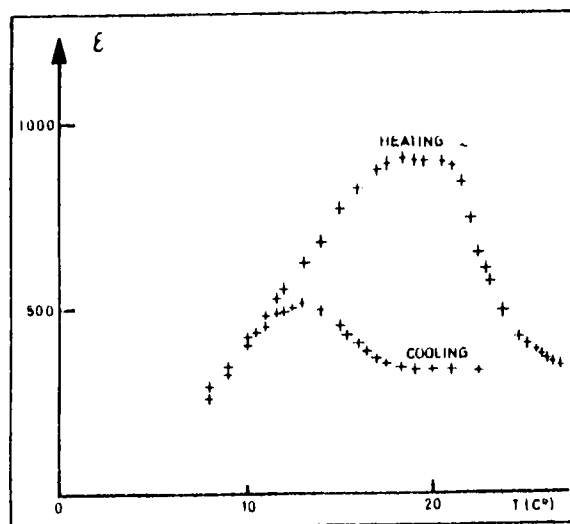


Figura 1.- Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura, medida a 1 kHz a lo largo del eje tetragonal

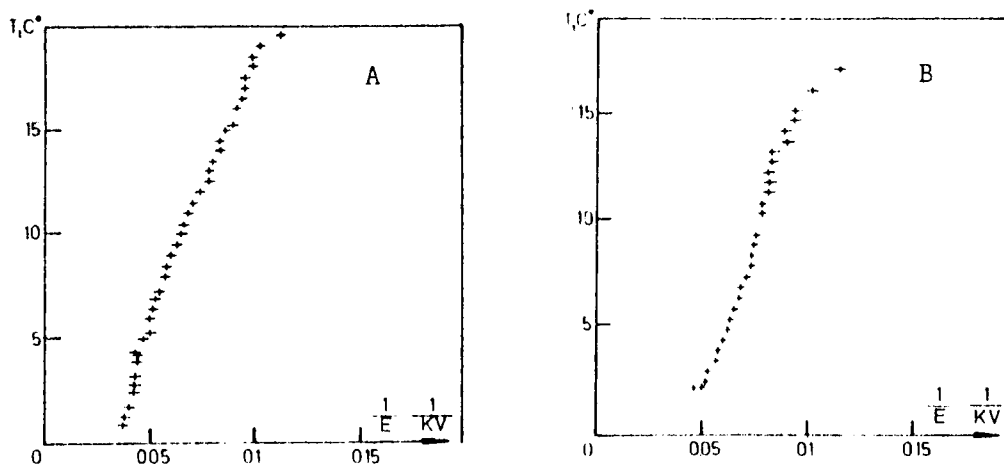


Figura 2.- Variación de T_t con el campo eléctrico aplicado en el plano (001); A) campo aplicado paralelo a las paredes de dominio; B) campo aplicado a 45° de las paredes de dominio.

B. 5 Simetría y transformaciones de fase en $(\text{AsO}_4)_2\text{H}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

M.A.R. de Benyacar e H.L. de Dussel

En un trabajo anterior hemos descripto las transformaciones de fase observadas en el arseniato de uranilo a hidrógeno hidratado y las principales características de las tres fases observadas: fase I (paraeléctrica), fase II (antiferroeléctrica) y fase III (ferroeléctrica). También hemos hecho notar que no se conoce la estructura de ninguna de las tres fases y que la observación de radiación difusa no permite asegurar ni siquiera el grupo puntual al que pertenecen cada una de ellas.

Sin embargo podemos hacer algunas inferencias sobre los probables mecanismos involucrados en las transformaciones de fase y sobre la simetría de las fases observadas y podemos sugerir experiencias que permitan contestar algunas de las incógnitas planteadas por este material. Para ello vamos a tomar como punto de partida los hechos descriptos en los trabajos anteriores y algunas consideraciones de simetría macroscópica.

Vamos a comenzar suponiendo que como la transición de fase I a fase II es reversible, con pequeña o despreciable histéresis térmica (por lo menos cuando se la observa por microscopía óptica) sólo hay pequeños cambios en la energía libre; además, no debe haber cambios en la primera esfera de coordinación de los átomos, como tampoco rotura de enlaces atómicos. Podemos considerar que esta transición de fase es de tipo desplazamiento y que debe haber sólo pequeñas distorsiones de la red cristalina; esta suposición está basada también en la simetría pseudo-tetragonal de la fase II, como lo muestran los diagramas de precesión en difracción de rayos X. No hay evidencia clara de la formación de supercelda.

Vamos a considerar primero las distorsiones observadas en el plano (001) de la celda tetragonal. Las paredes de dominio son visibles en la fase II por microscopía óptica aun con incidencia perpendicular y luz no polarizada, porque los índices de refracción a ambos lados de la pared son apreciablemente diferentes; podemos deducir que la pequeña distorsión de la red cristalina tiene lugar parcialmente a través de contracciones y dilataciones a lo largo de los ejes a y b inicialmente tetragonales.

Como los dos conjuntos de dominios están orientados a aproximadamente 90° entre sí, podemos suponer que en un dominio, la celda tetragonal se contrae por ejemplo, a lo largo del eje a y se expande a lo largo del b, mientras que en el dominio vecino la celda se expande a lo largo del a y se contrae a lo largo del b. Como los ejes a y b son cristalográficamente equivalentes en el sistema tetragonal, ambas distorsiones son igualmente probables y ambas clases de dominios van a tener volúmenes aproximadamente iguales. En consecuencia el monocristal tetragonal se transforma en una macla polisintética cuando pasa a la fase II. Además, de esta manera no se generan grandes tensiones, el cristal no se rompe al pasar por la transición de fase y ésta es reversible; la distorsión asimétrica es diferente en pequeñas zonas alternadas, de manera que resulta un cristal macroscópicamente no distorsionado.

De acuerdo con este modelo de distorsión, los planos tetragonales $\{110\}$ permanecen casi no distorsionados, excepto por pequeñas rotaciones alrededor de $[001]$ que no deben ser dejadas de lado y que pueden aparecer como paredes de dominio. La reacción de las paredes de dominios a pequeñas presiones en el plano tetragonal (001) también apoyan este modelo de contracción y dilatación.

Las paredes de sub-dominio son usualmente invisibles por microscopía óptica con incidencia normal y luz no polarizada; podemos suponer que no hay cambios apreciables en el índice de refracción al atravesar la pared de sub-dominio. La formación de sub-dominios no se debe a contracciones o dilataciones de la red cristalina, sino que puede en cambio estar relacionada con pequeñas rotaciones

de las unidades estructurales o con una deformación de "shear" de la red cristalina.

Los elipsoides ópticos de ambos conjuntos de sub-dominios tienen un eje principal yaciendo en el plano de las placas, paralelo a la dirección de mayor índice de refracción y aproximadamente paralelo a $\langle 100 \rangle$ tetragonal. Esta dirección debe ser asociada con la dirección de contracción de la celda tetragonal. En este modelo de transformación a una fase monoclinica (M_1) esta dirección puede estar relacionada con el eje b de la red monoclinica y podemos suponer una deformación por "shearing" en el plano perpendicular. El "shearing" es igualmente probable en las direcciones $[10\bar{1}]$ y $[\bar{1}01]$ tetragonales, ya que ambas son cristalográficamente equivalentes en la fase tetragonal; ambas orientaciones de sub-dominios son igualmente probables y deben tener volúmenes iguales; la pared $\{100\}$ ("un-sheared") puede aparecer ahora como pared de sub-dominio.

No conocemos el grupo puntual de ninguna de las fases, pero podemos hacer algunas deducciones a partir de la estructura de maclas de la fase II. Vamos a analizar solamente los cambios observados en la sección isótropa de los cristales tetragonales porque el hábito micáceo de la muestra impide hacer observaciones en ninguna otra sección.

Sabemos que el cristal tetragonal, paraeléctrico, se transforma en una macla polisintética cuando pasa a la fase II. Por lo tanto, debe haber planos de la forma de alta simetría que aparecen como planos de macla de la fase de baja simetría; estos planos no son planos de simetría de la fase de baja simetría, pero eran planos de simetría de la fase tetragonal. En consecuencia los grupos puntuales posibles de la fase tetragonal son 4 mm y 4/mmm.

Vamos a considerar cada uno de éstos como posible grupo puntual de la forma de alta simetría y tratar de hacer nuevas deducciones sobre las posibles simetrías de las fases II y III.

Grupo puntual de la fase inicial: 4 mm

La fase II puede pertenecer a los grupos puntuales 1 y 2, ya que hemos descartado el grupo puntual 4 basándonos en el carácter biáxico de la muestra y los grupos m y mm2 por la presencia de los planos de macla descriptos.

En cuanto al grupo puntual 2, el eje digonal debería ser paralelo al eje tetragonal inicial y este no parece ser el caso, ya que en los sub-dominios ningún eje principal de la indicatriz óptica permanece perpendicular al plano (001) de la fase tetragonal inicial. Además no nos resulta fácil justificar el hecho de que ambos elipsoides ópticos observados en un mismo dominio estén rotados alrededor de un eje principal que coincide con un eje monoclinico (a ó c) cuando esto no es exigido por consideraciones de simetría. Si el eje de rotación no fuera coincidente con un eje cristalográfico, tendríamos que observar un total de 8 sub-dominios.

Grupo puntual de la fase inicial: 4/mmm

Sólo vamos a considerar grupos ópticamente biáxicos. Los grupos puntuales mmm, mm2 y 2/m (eje diagonal perpendicular al eje inicial tetragonal) pueden ser descartados sobre la base de los planos de macla observados.

Los grupos puntuales 2/m y 2 (ambos con el eje digonal paralelo al eje tetragonal inicial) pueden ser descartados por las razones de óptica discutidas en el caso del grupo inicial 4mm.

El grupo puntual 222 no involucra "shearing" de la fase tetragonal y no es fácil justificar las rotaciones hacia adelante y hacia atrás de los elipsoides ópticos si la superficie (001) del cristal permanece homogénea (sin ondulaciones).

La orientación alternante de sub-dominios vecinos debería resultar en un

relieve superficial con perfil de diente de sierra. Esta zona de perfil de diente de sierra debería estar asociada con la dirección de expansión de la red inicial tetragonal y debería reflejarse en una superficie ondulada. Las ondulaciones deben correr en direcciones perpendiculares y podrían ser observables a nivel atómico. Si este fuera el caso, deberían ser observados en micrografías electrónicas de réplicas decoradas de las superficies de las placas, tomadas mientras los cristales se encuentran en la fase II. Esta estructura ondulada también sería compatible con el modelo M_1 discutido previamente siempre que la contracción de la celda tetragonal fuera paralela al eje digonal de la fase monoclinica. La expansión de la celda en dirección perpendicular podría dar lugar a una estructura ondulada similar. El grupo puntual m involucra "shearing" en el plano tetragonal (001) el cual no ha sido detectado. Además sigue siendo válida la objeción discutida en el grupo puntual 2, con el eje digonal paralelo al eje tetragonal inicial. En el grupo puntual 2, con el eje digonal perpendicular al eje tetragonal inicial, ya ha sido discutido al analizar las distorsiones más probables de la red.

El grupo puntual $4/mmm$ aparece como el grupo puntual más probable para la fase tetragonal de la uranospinita de hidrógeno sintética.

El modelo monoclinico M_1 para la fase de baja simetría es compatible sólo con una fase inicial de simetría $4/mmm$ ya que el eje digonal se supuso perpendicular al eje tetragonal inicial. Los únicos grupos puntuales posibles para la fase II resultan ser 1, 1, 2 y 222.

Hasta aquí sólo hemos tenido en cuenta consideraciones de simetría macroscópica que gobiernan las transformaciones de fase de tipo desplazamiento, mientras que la influencia de la polarización no ha sido tomada en cuenta. De esta manera hemos supuesto que dos mecanismos de origen independiente aunque interactuantes, son responsables de las transformaciones estructurales y ferroeléctricas observadas.

Siguiendo a Megaw¹ en su discusión sobre la estructura y transformaciones de fase en perovskitas, hemos considerado que en la uranospinita de hidrógeno sintética la ferroelectricidad es "accidental". El concepto de unidades estructurales "blandas" y "duras" definido por Megaw puede ser muy útil para comprender, a nivel atómico, las transiciones de fase observadas en este material en capas. Los tetraedros de arseniatos y los octaedros de uranilo forman capas infinitas con los iones H y las moléculas de agua, ocupando lugares entre las capas. Ligeras rotaciones de las unidades estructurales en cada capa podrían explicar la contracción y dilatación a lo largo de los ejes iniciales a y b.

Las rotaciones de las unidades estructurales dentro de una capa influirían sobre las rotaciones en capas vecinas vía las moléculas de agua, ligadas a ambas capas por puentes hidrógeno. Si esta influencia no es lo suficientemente fuerte como para llevar a rotaciones homogéneas a lo largo de todas las capas que constituyen el cristal, debería aparecer desorden a lo largo del eje tetragonal inicial.

El carácter ferroeléctrico puede ser ligado a desplazamiento de iones, por ejemplo: descentrado del ion central en una unidad estructural "dura" u ordenamiento de iones hidrógeno. Vale la pena hacer notar que Ross y Evans², estudiando otros miembros del mismo grupo llamaron la atención sobre el carácter asimétrico del medio que rodea al ion uranilo y que puede causar la polarización del mismo.

Para tratar de hacer alguna sugestión sobre la simetría de las fases ferroeléctricas seguiremos la teoría de Shuvalov³, según la cual la fase paraeléctrica puede ser considerada la fase inicial de todas las fases ferroeléctricas observadas. Dado que no conocemos la estructura de dominios de la fase III no hemos podido hacer deducciones sobre su simetría, pero como se trata de un mate-

rial ferroeléctrico con P_s orientado paralelamente o casi paralelamente al eje inicial tetragonal, no puede haber ni plano de simetría ni ejes digonales perpendiculares al eje tetragonal inicial. Si las características de la estructura de dominios son semejantes a las observadas en la fase II, los grupos espaciales $mm2$ y m deben ser descartados y el grupo espacial posible es 1.

Una vez que el cristal ha sido llevado al estado ferroeléctrico a -20°C mantiene durante cierto tiempo a temperatura ambiente su carácter ferroeléctrico. En este caso las partes del cristal que podemos observar ópticamente, aparecen como tetragonales. Vamos a considerar a esta fase ferroeléctrica de alta simetría, una fase ferroeléctrica forzada y la llamaremos fase IV y si su simetría es efectivamente tetragonal, su grupo puntual puede ser solamente 4 mm. No sabemos si existen otras fases ferroeléctricas forzadas entre las fases III y IV. La existencia de la fase IV apoya también nuestra suposición de que hay dos mecanismos interactuantes pero relativamente independientes que son responsables de las transformaciones estructurales y ferroeléctricas observadas en las transiciones de fase.

- 1.- H.D. Megaw, J. de Phys., Suppl., 33, C2, 1 (1972).
- 2.- M. Ross y H.T. Evans Jr., Am. Mineral., 49, 1578 (1964).
- 3.- L. Shuvalov, J. Phys. Soc. Japan, 28, Suppl., 38 (1970).

B. 6 Estructura cristalina y enlaces químicos del sulfito de manganeso
(II) trihidratado

R. Baggio y S. Baggio*

Con el fin de obtener más información sobre la estructura y enlaces químicos de los compuestos de sulfito, fue encarada la determinación de la estructura cristalina de $\text{Mn SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La estructura fue resuelta mediante el método de función de Patterson, refinada hasta un valor de $R = 7\%$ y puede ser descripta en términos de grupos sulfitos piramidales y octaedros de Mn O_6 .

La orientación es tal que el eje c coincide aproximadamente con el eje ternario del octaedro ideal de Mn O_6 y de las pirámides de SO_3^{2-} .

La coordinación octaédrica distorsionada en torno del átomo metálico se debe a tres átomos de oxígeno de tres grupos sulfito independientes y tres moléculas de agua. Las distancias de ligadura en el octaedro de Mn O_6 van desde 2.159 a 2.236 Å, lo que está de acuerdo con otros valores publicados.¹

La Tabla I muestra los datos cristalográficos del $\text{Mn SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y la Tabla II las distancias y ángulos de unión.

En la Tabla III damos algunos valores de distancias posibles que forman puentes hidrógeno.

El grupo sulfito mantiene su geometría piramidal y está unido a tres átomos distintos de Mn a través de los átomos de oxígeno. Las distancias S - O y los ángulos O - S - S son muy próximos a sus valores medios: 1525 Å y 104.5° respectivamente, datos estos que concuerdan con los de otros complejos de sulfito ligados a través de átomos de oxígeno.

- 1.- Popov, D, Herak, R., Prelesnik, R. y Rikan, B., Z. Kristallogr., 131:175, 1973.

TABLA 1

Datos cristalográficos del sulfito de manganeso (II) trihidratado

Fórmula : $\text{Mn SO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

F.W. = 189.02

Sistema cristalino: ortorrómbico

Celda: $a = 9.72 (2) \text{ Å}$, $b = 5.63 (1) \text{ Å}$, $c = 9.53 (2) \text{ Å}$

Volumen de la celda: 521.5 Å^3

Densidad observada: 2.40 g/cm^3 (por flotación)

Densidad calculada: 2.40 g/cm^3 (a partir de datos de difracción, $Z = 4$)

$\mu (\text{Mo K}_\alpha) = 31.6 \text{ cm}^{-1}$

Grupo espacial: Pnma o Pna2. El primero fue confirmado con la resolución de la estructura.

TABLA 2

Distancias y ángulos de unión

Mn - O (1)	2.158 Å	O (1) - Mn - W (1)	177.1°
Mn - O (2)	2.167 Å	O (2) - Mn - W (2)	89.7°
Mn - W (1)	2.159 Å	O (2) - Mn - W (2)	91.9°
Mn - W (2)	2.235 Å	O (2) - Mn - W (2')	170.3°
O (1) - Mn - O (2)	95.6°	O (2) - Mn - W (1)	86.4°
O (2) - Mn - O (2')	95.7°		
W (1) - Mn - W (2)	88.1°		
W (2) - Mn - W (2')	79.9°		
S - O (1)	1513 Å	O (1) - S - O (2)	104.6°
S - O (2)	1530 Å	O (2) - S - O (2')	104.5°

TABLA 3

Distancias intermoleculares cortas

O (2).....W (2)	(1/2 - x, 1/2 = y, - Z)	2.68 Å
W (2).....W (2)	(x, 1 - y, 1/2 - Z)	2.82 Å
S (1).....W (1)	(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - Z)	3.44 Å

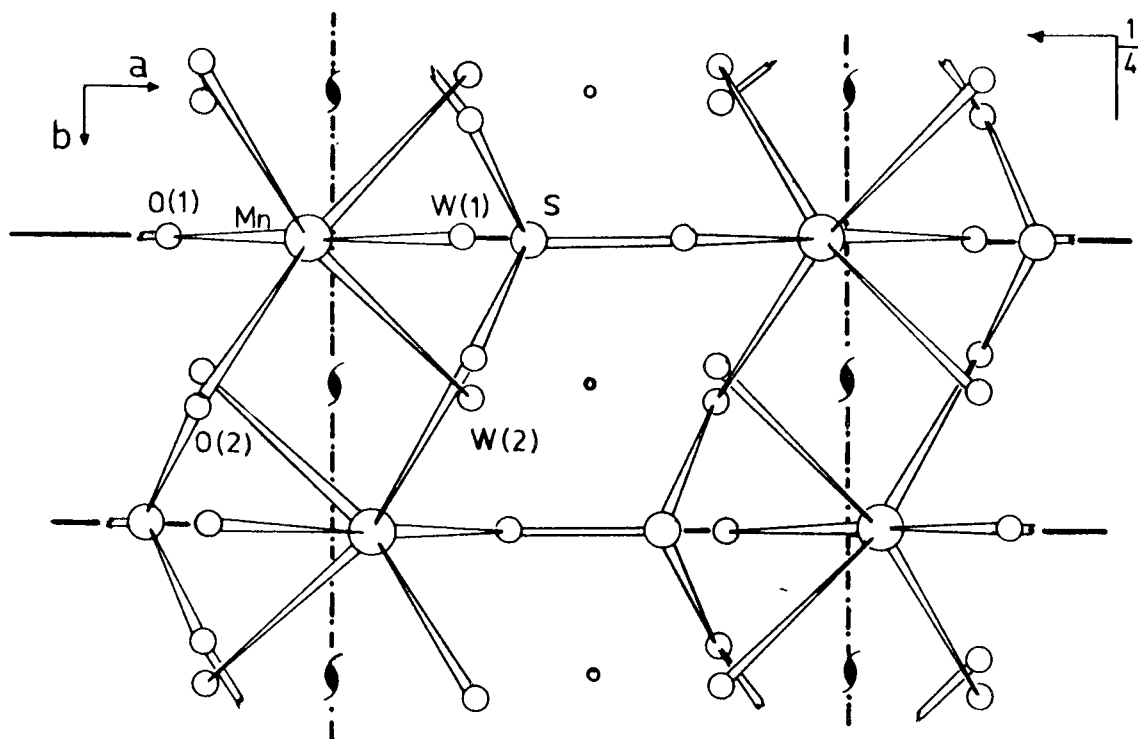


Figura 1.- Proyección según C de la estructura cristalina de $\text{MnSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

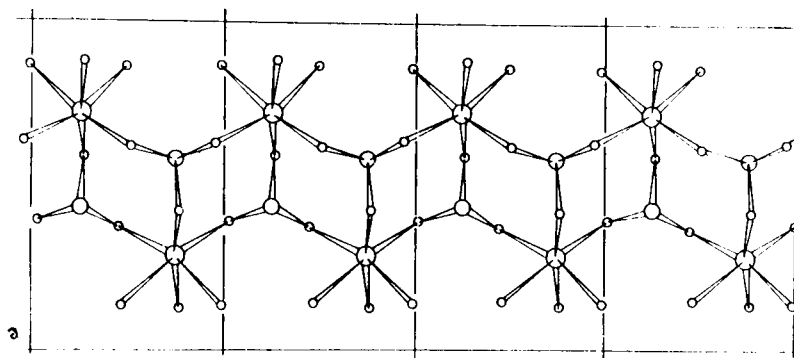


Figura 2.- Proyección según C de $\text{MnSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mostrando las cadenas paralelas al eje b.

B. 7 Estructura cristalina de (R)-7-Ethyl-1,4,5,6,7,8,9,10-octahydro-2H-3,7-methanoazacycloundecan [5,4-b] indol (Quebrachamina)

C. Puglisi, R. Baggio y S. Baggio.

Mediante difracción de rayos X fue resuelta la estructura de la Quebrachamina, cuyos cristales fueron obtenidos recristalizando el material natural extraído del Aspidosperma (Quebracho blanco) en solución saturada de metanol.

Para resolver el problema de las fases usamos el método descrito por Germain et al.¹ y el programa de cálculo MULTAN, de los mismos autores. El refinamiento continuó hasta que el corrimiento de los parámetros involucrados fue menor que 1/3 de la desviación estandar estimada.

En la tabla I aparecen las distancias interatómicas y ángulos.

En el trabajo comparamos la geometría de la Quebrachamina con la de cleavamina, cuya estructura cristalina fue resuelta en 1964.²

- 1.- G. Germain, P. Main y M.M. Woolfson, Acta Cryst., B26, 274 (1970).
- 2.- M. Camerman y J. Trotter, Acta Cryst., 17, 384 (1964).

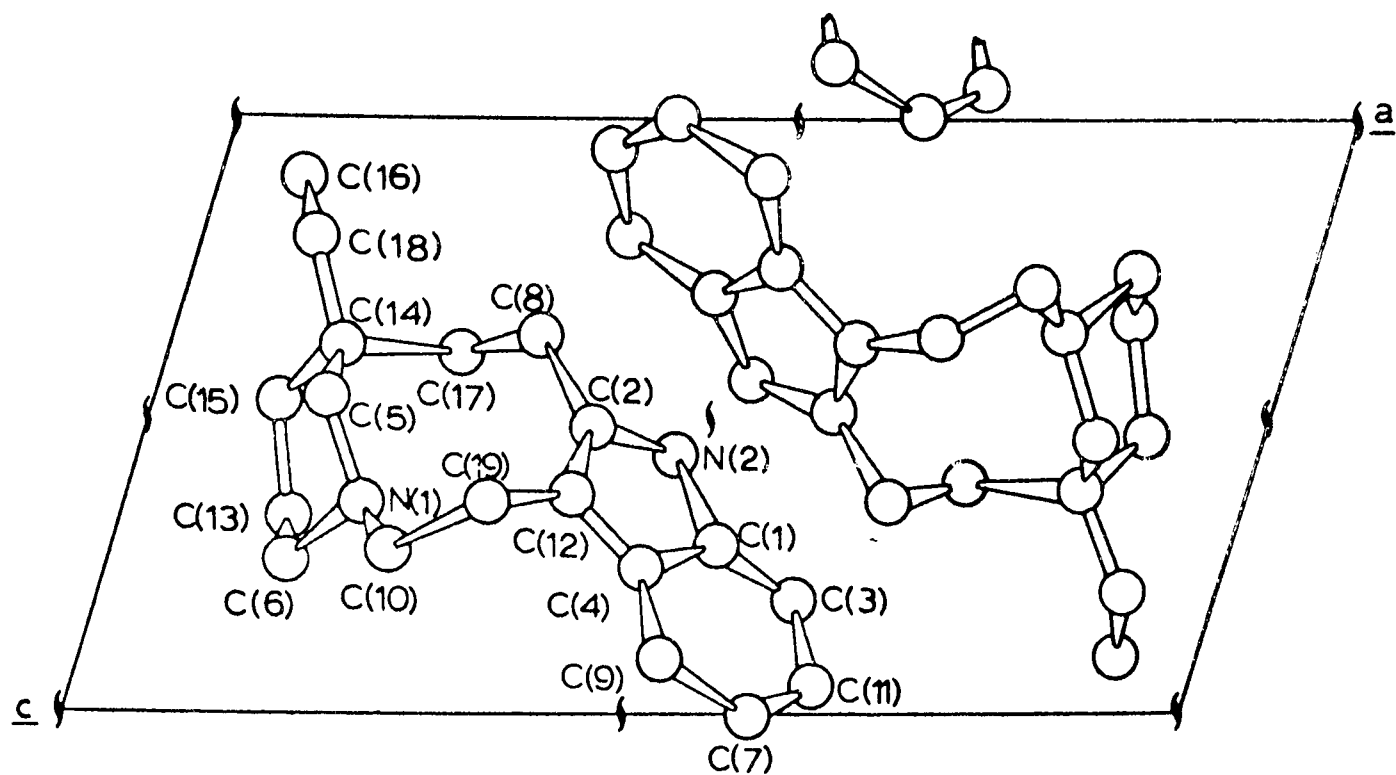


Figura 1.- Proyección de la celda unitaria según *b*.

TABLA I
DISTANCIAS INTERATOMICAS Y ANGULOS DE LA QUEBRACHAMINA

a) <u>Distancias</u> (en Å)*			
N (1) - C (5)	1.455 (10)	N (1) - C (10)	1.448 (10)
N (2) - C (1)	1.392 (10)	C (1) - C (3)	1.384 (13)
C (1) - C (4)	1.383 (13)	C (2) - C (12)	1.385 (12)
C (3) - C (11)	1.364 (13)	C (4) - C (12)	1.445 (11)
C (5) - C (14)	1.505 (14)	C (7) - C (9)	1.393 (12)
C (7) - C (11)	1.404 (14)	C (10) - C (19)	1.536 (12)
C (12) - C (19)	1.500 (12)	C (14) - C (15)	1.560 (13)
C (14) - C (17)	1.557 (12)	C (16) - C (18)	1.498 (19)
N (1) - C (6)	1.455 (11)	C (6) - C (13)	1.550 (16)
N (2) - C (2)	1.388 (12)	C (8) - C (17)	1.571 (14)
C (2) - C (8)	1.481 (12)	C (13) - C (15)	1.511 (12)
C (4) - C (9)	1.405 (12)	C (14) - C (18)	1.526 (11)
b) <u>Angulos</u> (en grados)*			
C (5) - N (1) - C (6)	109.6 (6)	C (5) - N (1) - C (10)	115.6 (6)
C (6) - N (1) - C (10)	115.6 (6)	C (1) - N (2) - C (2)	109.7 (7)
N (2) - C (1) - C (3)	131.2 (8)	N (2) - C (1) - C (4)	107.0 (7)
C (3) - C (1) - C (4)	121.8 (8)	N (2) - C (2) - C (8)	118.4 (8)
N (2) - C (2) - C (12)	108.3 (7)	C (8) - C (2) - C (12)	133.2 (8)
C (1) - C (3) - C (11)	118.3 (9)	C (1) - C (4) - C (9)	120.9 (8)
C (1) - C (4) - C (12)	108.4 (7)	C (9) - C (4) - C (12)	130.5 (8)
N (1) - C (5) - C (14)	110.6 (7)	N (1) - C (6) - C (13)	107.6 (7)
C (9) - C (7) - C (11)	121.7 (9)	C (2) - C (8) - C (17)	114.7 (8)
C (4) - C (9) - C (7)	116.5 (8)	N (1) - C (10) - C (19)	111.1 (7)
C (3) - C (11) - C (7)	120.8 (9)	C (2) - C (12) - C (4)	106.5 (7)
C (2) - C (12) - C (19)	127.8 (7)	C (4) - C (12) - C (19)	125.6 (7)
C (6) - C (13) - C (15)	113.9 (8)	C (5) - C (14) - C (15)	105.6 (7)
C (5) - C (14) - C (17)	111.4 (7)	C (5) - C (14) - C (18)	108.5 (7)
C (15) - C (14) - C (17)	109.0 (7)	C (15) - C (14) - C (18)	110.8 (7)
C (17) - C (14) - C (18)	111.4 (7)	C (13) - C (15) - C (14)	112.9 (8)
C (8) - C (17) - C (14)	114.8 (7)	C (14) - C (18) - C (16)	117.7 (9)
C (10) - C (19) - C (12)	113.7 (7)		

* Entre paréntesis las cifras correspondientes a la desviación estandar estimada en unidades de la última cifra decimal)

B. 8 Una forma monoclinica de Tetrabis ("thiourea") "cobalt" (II) Nitrate Hemihydrate

R. Baggio, C. Manzanares y S. Baggio.

Fue resuelta la estructura de la forma monoclinica de $\text{Co}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. El grupo espacial es Pc y los parámetros de la celda son los siguientes:

$a = 17,40 (4) \text{ \AA}$, $b = 11,90 (3) \text{ \AA}$, $c = 9,81 (2) \text{ \AA}$ y $\beta = 101,0 (3)^\circ$ y cuatro moléculas en ella. La densidad medida es $1,58 (1) \text{ g/cm}^3$ y la calculada $1,59 \text{ g/cm}^3$; el coeficiente de absorción para radiación de Mo/K α es $13,02 \text{ g/cm}^3$.

La estructura consiste en aniones nitrato y capas distorsionadas del catión $[\text{Co}(\text{tu})_4]^{2+}$ paralelas a (100), interconectadas por interacciones iónicas y puentes hidrógeno. Teniendo en cuenta sólo primeros vecinos la simetría de coordinación en torno del átomo de Co es C_2 . Hay evidencia de interacción entre un orbital híbrido sp^3 del Co y un orbital molecular π no localizado en la thiourea.

La tabla I muestra las coordenadas posicionales de los átomos (exceptuados los hidrógenos) en la celda unidad.

TABLA I
COORDENADAS POSICIONALES ($\times 10^4$) DE LOS ATOMOS (EXCEPTO HIDROGENOS)

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
Co(1)	2470(2)	2699(2)	687(4)	O(A3)	9743(13)	2356(19)	7723(26)
Co(2)	7534(2)	2504(2)	4196(4)	O(B2)	416(12)	2601(18)	3187(25)
S (1)	1838(3)	4063(5)	1776(7)	O(C1)	5314(11)	3398(14)	9494(20)
S (2)	3176(4)	3438(5)	9166(8)	O(C3)	5159(12)	2161(18)	8382(24)
S (3)	2964(4)	1711(6)	2741(7)	O(D2)	4170(10)	2384(15)	6150(21)
S (4)	1851(4)	1447(6)	-950(8)	W	9936(11)	3486(16)	1911(20)
S (5)	8113(4)	3837(5)	3052(7)	C (2)	3517(13)	4782(19)	9666(26)
S (6)	7231(4)	3073(5)	6273(7)	C (4)	1354(13)	529(19)	9887(25)
S (7)	6585(4)	2151(5)	2323(7)	C (6)	6578(12)	4197(17)	5924(23)
S (8)	8105(4)	871(5)	5237(7)	C (8)	8674(14)	295(20)	4187(28)
C (1)	1280(16)	4789(22)	413(31)	N(12)	1193(17)	5918(24)	624(34)
C (3)	3489(16)	677(23)	2201(31)	N(22)	4028(12)	5262(18)	8905(25)
C (5)	8714(12)	4697(18)	4235(25)	N(32)	3988(15)	886(22)	1368(29)
C (7)	6309(14)	778(21)	2682(27)	N(42)	1432(14)	-638(20)	9610(26)
N(11)	952(15)	4322(23)	9285(29)	N(52)	8759(14)	5750(21)	4039(27)
N(21)	3309(13)	5433(20)	599(27)	N(62)	6088(15)	4253(22)	6755(24)
N(31)	3465(13)	-432(19)	2571(26)	N(72)	5564(12)	-55(18)	2056(24)
N(41)	925(13)	825(18)	784(24)	N(82)	8760(19)	-987(28)	4148(36)
N(51)	9115(13)	4278(19)	5361(26)	N (B)	30(12)	3152(16)	2197(23)
N(61)	6600(14)	4963(21)	4979(29)	N (D)	4628(11)	2003(17)	5413(23)
N(71)	5810(14)	611(20)	3505(26)	O(A2)	272(13)	2057(19)	5971(26)
N(81)	8988(12)	850(18)	3327(23)	O(B1)	9830(13)	2783(19)	1148(27)
N (A)	33(11)	1630(17)	6918(22)	O(B3)	9990(11)	4241(13)	2398(21)
N (C)	5422(10)	2407(15)	8998(22)	O(C2)	5098(11)	1606(17)	9507(22)
O(A1)	55(10)	622(13)	7163(18)	O(D1)	4895(13)	2607(18)	4712(25)
				O(D3)	4857(12)	1013(17)	3578(22)

B. 9 Estructura cristalográfica de granizos y su correlación con las condiciones metereológicas

L. Levi,* E.M. de Achaval, ** L. Luvart** y M.E. Saluzzi†.

En este trabajo analizamos la estructura de piedras de granizo, a fin de deducir de la misma, informaciones sobre las condiciones de su formación y sobre su trayectoria en la nube. Para ello suelen ser usadas diferentes técnicas, tales como: a) la observación en luz natural y luz polarizada¹ de secciones delgadas de los granizos, que permite reconocer las características generales del granizo en estudio, en particular la existencia de capas transparente y opacas, el tamaño aproximado de los cristales y, en algunos casos, la orientación predominante en los mismos²; b) la aplicación de un método de ataque térmico³, que permite determinar detalladamente la orientación y el tamaño de los cristales por medio del análisis microscópico de réplicas de las superficies atacadas; c) el análisis microscópico de la estructura de burbujas en diferentes capas cristalinas⁴; d) el análisis del contenido de deuterio y de tritio a lo largo de la estructura⁵.

Los resultados de estos análisis, combinados convenientemente⁶, permiten evaluar la temperatura y en consecuencia la altura de las zonas de la nube donde el granizo se ha formado, el contenido de agua líquida en las mismas, el tamaño de las gotas, la velocidad de la corriente ascensional en la nube, etc.

Actualmente hemos realizado los primeros trabajos de análisis de granizo empleando fundamentalmente los métodos 1) y 2), pero iniciamos también mediciones de tritio y tenemos proyectado poner a punto a la brevedad el método para medir deuterio, cuya dificultad finca principalmente en la necesidad de usar muestras muy pequeñas.

En particular, estudiamos un lote de granizos de 4 a 5 cm de diámetro, precipitados en Rama Caída (Mendoza) el 8 de enero de 1975. Los resultados obtenidos han permitido establecer que dichos granizos habían recorrido, en general, una trayectoria relativamente sencilla en la nube, presentando sólo algunos de ellos la formación de capas sucesivas de diferente transparencia que podían ser interpretadas como evidencias de "reciclados"⁷.

Comparando los resultados obtenidos del análisis de los granizos, con los valores de los parámetros de la nube, calculados a partir del radio-sondeo, pudimos determinar que la altura alcanzada por los granizos era de 8-9 km sobre el nivel del suelo, siendo la velocidad de la corriente ascensional en esta zona de 30-40 m/seg. Observamos además, que los granizos presentaban capas donde prevalecía la orientación de los cristales, típica de crecimiento "seco"² durante el cual la acreción se mantiene a una temperatura $T < 0^{\circ}\text{C}$. Teniendo en cuenta las ecuaciones que relacionan la velocidad de crecimiento del granizo con la diferencia de temperatura que se establece entre éste y el aire y con el contenido de agua líquida en la nube⁸, obtuvimos para esta última un valor $\leq 2 \text{ gr/m}^3$, sensiblemente inferior al que resultó a partir de los datos del radio-sondeo ($\sim 4 \text{ gr/m}^3$).

No obstante esta última diferencia y la excesiva esquematización del modelo de nube utilizado para la interpretación de los resultados, estos últimos pueden ser considerados alentadores, por lo que se refiere a la información que se puede obtener de este tipo de análisis.

En consecuencia, seguimos actualmente con el estudio de otras piedras de

* CONICET, CNEA

** Servicio Metereológico Nacional

+ Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales

granizo, precipitadas en Mendoza en las últimas temporadas, con el fin de colaborar con el grupo PNLAG (Proyecto Nacional de Lucha Antigranizo) dependiendo de la CNIE y obtener mayor información sobre las tormentas graniceras que acontecen frecuentemente en dicha zona y cuyos daños se trata de reducir mediante métodos adecuados de "siembra" de nubes.

- 1.- S.C. Mossop y R.E. Kidder, Nubila, 4, 74 (1961).
- 2.- L. Levi y A.N. Aufdermaur, J. Atmos. Sci., 27, 443 (1970).
- 3.- A.N. Aufdermaur, A.N. List, W.C. Mayes and M.R. de Quervain, Z. Angew. Math. Phys., 14, 574 (1963).
- 4.- J.N. Carras y W.N. Macklin, Quart. J.R. Met. Soc., 101, 127 (1975).
- 5.- J. Jouzel, L. Merlivat and E. Roth, J. Geophys. Res., 80, 5015 (1975).
- 6.- W.C. Macklin, J.W. Carras and P.J. Rye, Quart. J.R. Met. Soc., 102, 25 (1976).
- 7.- A. Browning and F.H. Ludlam, Quart. J.R. Met. Soc., 88, 117 (1962).
- 8.- F.H. Ludlam, Nubila, 1, 12 (1958).

S E C C I O N C

M I C R O S C O P I A E L E C T R O N I C A

C. 1 Medición de alta densidad de dislocaciones en cristales de ClNa

L.S. de Wainer y V. Miguez.

Este trabajo es parte de un estudio general sobre la deformación plástica que acompaña a la propagación de cracks de clivaje en cristales de haluros alcalinos, que incluye estudios por topografía de rayos X (trabajo de este informe), microscopía óptica y microscopía electrónica de réplicas decoradas de superficies de clivaje de cristales de ClNa y FLi. Para poder correlacionar las estructuras de clivaje observadas por microscopía electrónica con las dislocaciones introducidas por un clivaje intermitente, fue necesario medir la densidad de dislocaciones. La densidad de dislocaciones en las zonas donde se frenó un crack de clivaje es tan alta que los métodos tradicionales de ataque químico no alcanzan a resolver las dislocaciones individuales.

Se partió del atacante más utilizado, la solución de Barber¹ (1 parte de una solución saturada de cloruro férrico en ácido clorhídrico, 1 parte de agua destilada, 50 partes de ácido acético glacial). Se observaron en el microscopio electrónico réplicas sombreadas de las superficies de clivaje atacadas con los distintos atacantes para estudiar en detalle la forma y tamaño de las figuras de corrosión más pequeñas. Con la solución de Barber (2 segundos de ataque) se obtuvieron figuras de corrosión piramidales con base cuadrada de 2.5μ de lado. Este tamaño de las figuras de corrosión impide la observación de dislocaciones muy próximas entre sí tal como se observan en las bandas densas.

Para modificar los atacantes con el objeto de obtener figuras de corrosión más pequeñas es conveniente analizar cómo influyen las diferentes variables en la forma y tamaño de las mismas. La formación de las figuras de corrosión depende de la velocidad de disolución del cristal perpendicular (v_n) y paralela (v_s) a la superficie en el punto de emergencia de la dislocación^{2,3}. Para obtener figuras de corrosión más pequeñas es necesario disminuir v_s sin afectar mucho v_n . Fundamentalmente hay dos mecanismos para disminuir el tamaño lateral de las figuras de corrosión:

a) Agregar un inhibidor a la solución atacante: si se incluye en el atacante un catión que se acompleja con los aniones del cristal, estos cationes se adsorben en los escalones de las figuras de corrosión e inhiben el movimiento de los escalones.

b) Disminuir la concentración de los agentes activos que disuelven el cristal a gran velocidad.

Se intentó primero disminuir el tamaño lateral de las figuras de corrosión agregando distintas clases y concentraciones de iones acomplejantes (se probaron $\text{Cl}_2\text{Zn}^{4-}$ y $\text{Cl}_2\text{Cd}^{5-}$ en reemplazo del Cl_3Fe) pero los resultados no fueron totalmente satisfactorios.

Teniendo en cuenta el segundo mecanismo para la disminución del tamaño de las figuras de corrosión se reemplazó en la solución de Barber el ácido acético glacial por alcohol absoluto con resultado negativo.

Por otro lado la supresión del agua de la solución de Barber mejoró notablemente el ataque, obteniéndose figuras de corrosión piramidales de base cuadrada de 1μ de lado. Una posterior mejora se consiguió con una solución saturada de cloruro férrico en ácido acético glacial.

Del análisis de todos estos ensayos se llegó a la conclusión que el contenido de agua de los reactivos era el factor importante que controlaba el v_s obte-

nido hasta este punto^{6,7}. En todos estos experimentos se había utilizado Cl_3Fe hidratado ya que el material anhidro se hidrata rápidamente cuando se lo expone al clima de Buenos Aires. Todos los experimentos posteriores se realizaron con cloruro férrico anhidro y ácido acético glacial con una humedad controlada menor que el 3% y todo el trabajo, incluyendo la preparación de las soluciones se realizó dentro de una cámara seca, con una humedad relativa menor que el 10%. Se utilizó una solución saturada de cloruro férrico anhidro en ácido acético glacial, que llamamos solución A. El cristal se sumerge durante 2 segundos en la solución, se enjuaga dos veces en piridina para detener rápidamente el ataque, y se seca con papel de filtro. Con esta solución se obtuvieron excelentes figuras de corrosión piramidales, de base cuadrada de 0.25μ de lado como se puede ver en la Figura 1, que muestra una réplica sombreada de un cristal atacado. Una comparación de las áreas de las bases de las figuras de corrosión obtenidas con la solución A y con la solución de Barber muestra una reducción favorable en 1/100. El tamaño de las figuras de corrosión resulta así suficientemente pequeño como para resolver densidades de hasta aproximadamente 6×10^9 dislocaciones/cm².

La Figura 2 muestra una banda de frenado de una superficie de clivaje de un cristal de ClNa con una densidad típica de 10^9 dislocaciones/cm². En el caso del FLi Gilman⁸ obtuvo en zonas de frenado una densidad de 10^7 dislocaciones/cm². Esta diferencia en dos órdenes de magnitud en la densidad de dislocaciones presentes en zonas de frenado es explicable por la mayor plasticidad de los cristales de ClNa y coincide con la diferencia en las estructuras superficiales de clivaje observadas por microscopía electrónica en réplicas decoradas de ambos materiales (trabajo C.2 de este informe).

- 1.- D.J. Barber, J. Appl. Phys., 33, 3141 (1962).
- 2.- J.J. Gilman, W.G. Johnston, G.W. Sears, J. Appl. Phys., 29, 747 (1958).
- 3.- A.R.G. Westwood, H. Oppenheimer, Jr., D.D. Goldheim, Phil. Mag. Ser. 8, 6, 1457 (1962).
- 4.- A.S. Argon, G.E. Padawer, Phil. Mag., 25, 1073 (1972).
- 5.- U.N. Rozhanskii, E.V. Parvova, W.M. Stepanova, A.A. Predvoditelev, Soviet Phys. Cryst., 6, 564 (1962).
- 6.- G.K. Baranova, E.M. Nadgornyi, Soviet Phys. Cryst., 16, 506 (1971).
- 7.- G.K. Baranova, E.M. Nadgornyi, Soviet Phys. Cryst., 17, 772 (1973).
- 8.- J.J. Gilman, Trans. AIME, 209, 449 (1957).

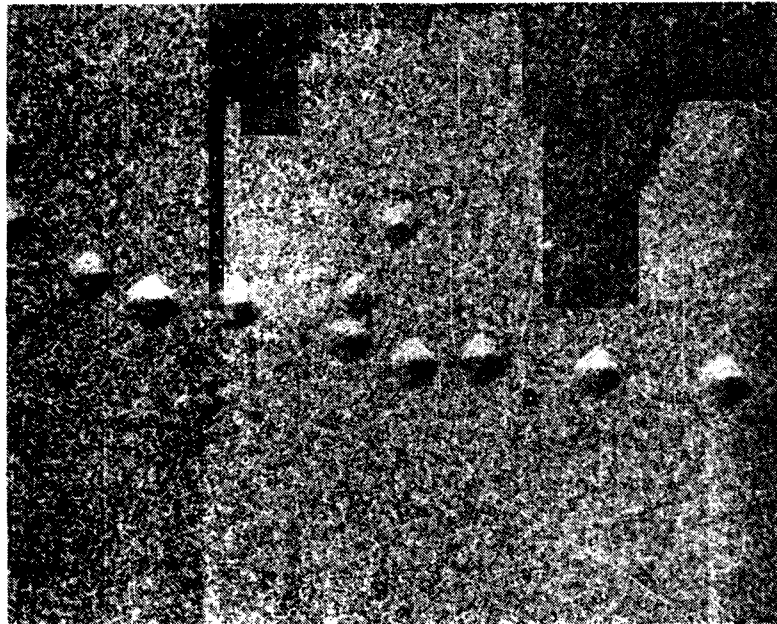


Figura 1.- Micrografía electrónica de una réplica de una superficie de clivaje de un cristal de ClNa atacada con la solución A.

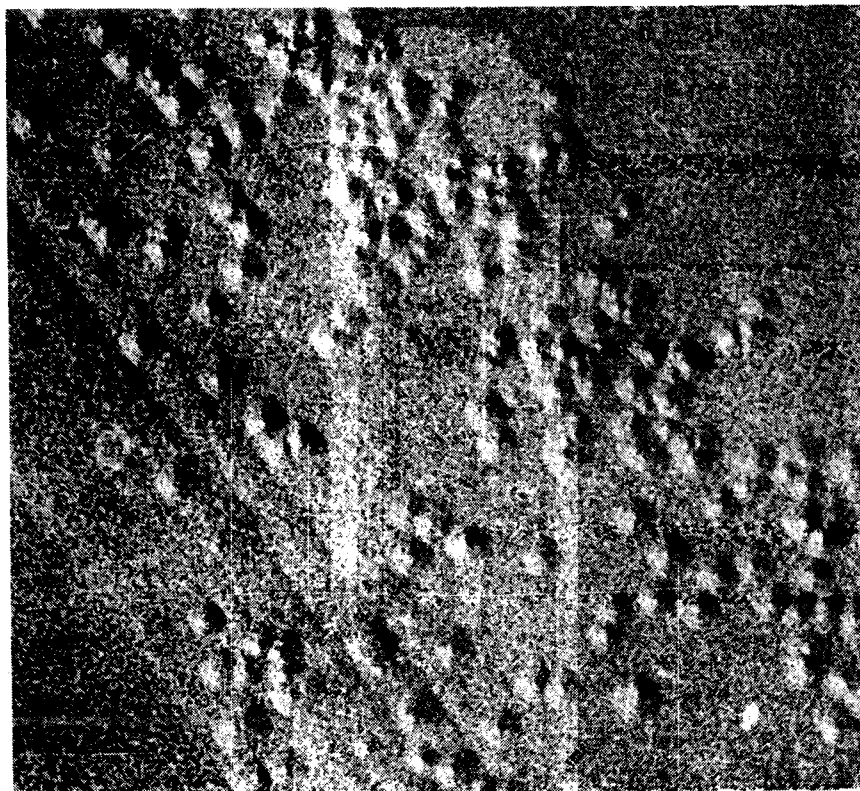


Figura 2.- Idem Fig. 1. Zona de alta densidad de dislocaciones.

C. 2 Propagación discontinua de cracks de clivajes. Microestructuras características

L.S. de Wainer y G.A. Bassett*.

La observación de las estructuras superficiales dejadas en las caras de clivaje por un crack que se propaga es uno de los métodos utilizados para estudiar la deformación plástica que acompaña el pasaje de un crack. Los detalles dependen fundamentalmente de la velocidad y dirección local de propagación del crack. Esta relación fue establecida fundamentalmente por microscopía óptica, particularmente de zonas donde se frenaron cracks de clivaje^{1,2,3,4,5,6}

El detalle sub-óptico de las estructuras superficiales ha sido estudiado por microscopía electrónica haciendo uso la mayoría de las veces de réplicas decoradas⁷ que revelan las estructuras superficiales con una resolución aún no alcanzable con métodos más directos, tales como la microscopía de barrido. La mayoría de las investigaciones en este campo se han realizado en cristales de ClNa aunque existen algunos trabajos de estudios de superficies de otros cristales iónicos^{8,9}. La literatura existente no contiene una descripción sistemática y global de la amplia variedad de estructuras superficiales dejadas por un crack de clivaje en cristales de ClNa en función de cambios en la velocidad y dirección de propagación del crack.

En el presente trabajo investigamos sistemáticamente los cambios de las estructuras superficiales producidas por las aceleraciones y deceleraciones de cracks de clivaje. Con este objeto estudiamos por microscopía electrónica las regiones superficiales entre dos frentes de frenado sucesivos. El trabajo se realizó en atmósfera de N₂ seco sobre monocristales de ClNa de alta pureza de 15 x 5 x 3 mm. La técnica más apropiada es un método de "sombreado-decoración"¹⁰ que tiene la ventaja de que permite determinar el signo de los escalones (es decir distinguir los escalones ascendentes de los descendentes). Relacionamos el detalle de las estructuras superficiales a nivel atómico con las observaciones de microscopía óptica. De esta manera se pudo visualizar una imagen integral de los fenómenos que acompañan la propagación discontinua de cracks de clivaje.

Para determinar si las estructuras observadas son una característica general de materiales que tienen estructuras cristalinas similares, estudiamos además réplicas decoradas de superficies de clivaje de cristales de FLi.

En la Figura 1 se muestra un diagrama esquemático de las características fundamentales observadas en el microscopio electrónico entre dos frentes de frenado sucesivos. Se han considerado cinco zonas diferentes: 1) "tartan pattern", 2) banda de frenado, 3) zona de reiniciación con escalones inclinados, 4) zona de Vs, o zig-zags, 5) zona de transición entre las Vs y el "tartan pattern". Estas 5 zonas aparecen siempre en la misma secuencia. El análisis de las mismas comenzará con una breve mención de la ya bien conocida estructura de zig-zags y de la zona de transición, seguida de una descripción detallada de las otras tres zonas.

Zona de Vs o zig-zags: La estructura de zig-zags está compuesta de Vs rectas y nítidas y está siempre presente cuando un crack de clivaje se propaga libremente a altas velocidades en una dirección diferente de [100].

Zona de transición: Cuando el crack se propaga a velocidades menores, los

* Physics Department, Warwick University, Inglaterra.

escalones atómicos que forman las Vs tienden ambos a alinearse paralelos a la dirección cristalográfica preferida [100] como se puede observar en la Figura 2.

Tartan pattern: A medida que el crack se decelera, los sistemas de deslizamiento transversales se activan y como consecuencia aparecen numerosas líneas de deslizamiento transversales (Figura 3, líneas AA, BB, etc.). Estas líneas transversales y las líneas longitudinales paralelas a la dirección [100] que acompañan la propagación del crack forman una estructura similar a un "tartan pattern".

La longitud de esta zona de tartan pattern depende del espaciado entre dos bandas de frenado consecutivas; se extiende de $1/4$ a $1/2$ de la distancia entre estas bandas. Se han observado zonas de entre 50μ y 500μ .

A lo largo de esta zona, los escalones atómicos de clivaje corren paralelos a la dirección cristalográfica preferida [100]. En estas condiciones no es posible distinguir entre los escalones elementales de clivaje y las líneas de deslizamiento longitudinales que aparecen en la región. No observamos desplazamientos en la intersección de ambos conjuntos de líneas perpendiculares, aunque sí se observa desplazamiento de las líneas transversales en su intersección con los escalones de clivaje altos.

La observación de réplicas decoradas demostró que muy frecuentemente las líneas de deslizamiento transversales están agrupadas en bandas de ancho variable. Las líneas longitudinales también están inhomogéneamente distribuidas (Figura 3).

Para comprender mejor la relación entre las estructuras superficiales y los planos de deslizamiento activados, estudiamos muestras sombreado-decoradas en diferentes direcciones. En estas réplicas los escalones ascendentes están caracterizados por la condensación de núcleos de Au grandes; los escalones descendentes son observables por la condensación de núcleos pequeños. De la observación de un gran número de muestras deducimos que, en promedio, hay aproximadamente el mismo número de líneas longitudinales de ambos signos. Aunque los escalones no alternan en signo regularmente, observamos con frecuencia pares de escalones de signo opuesto. Grupos densos de escalones pequeños o monoatómicos tienen en general el mismo signo. El nivel promedio se mantiene por la alternancia de signos entre grupos vecinos.

Otra característica de esta zona es la presencia de haces bien localizados de líneas paralelas longitudinales, limitados por líneas de deslizamiento transversales. La Figura 4 muestra el origen de tres de estos haces, que se fotografiaron en toda su longitud (aproximadamente 150μ). Se ve claramente que: 1) comienzan de un segmento de una línea de deslizamiento transversal aislado, 2) un extremo de la línea transversal coincide exactamente con el primer escalón longitudinal del haz, formando una L. No se observa ninguna característica especial en el otro extremo del haz. No hay cambio notable todo a lo largo de los haces, aun cuando intersectan líneas de deslizamiento aisladas o en grupos. No hemos observado ninguna distribución sistemática en los signos de las líneas longitudinales vecinas. En particular no alternan los signos.

Hemos observado un efecto peculiar con respecto al origen de uno de los haces (Figura 5): la línea de deslizamiento en la que se origina este haz extenso tiene un segmento de "cross-slip" y la sección izquierda de este haz nace de este segmento de "cross-slip". Es de notar que el escalón de clivaje relativamente alto SS ($180\text{ \AA}$) está claramente deflectado en su intersección con la línea de deslizamiento en la que nace el haz descripto.

En la Figura 6 se puede ver que ambos sistemas transversales están también activados. Hemos observado que muchas de las bandas de deslizamiento transversales, como la AA (Figura 6), consisten fundamentalmente de líneas de un signo, limitadas por dos líneas de signo opuesto.

El hecho de que ambos sistemas de deslizamiento transversales están activados, se puede deducir también de la desviación que sufren los escalones de deslizamiento cuando intersectan un escalón de clivaje relativamente alto, como se observa en la Figura 5. En esta figura, los escalones de deslizamiento AA, BB, etc., son desviados por el escalón SS en el mismo sentido, pero los pares EE, FF en el sentido opuesto.

Hemos observado que no todas las líneas transversales son de altura monoatómica. Además algunas de estas líneas aumentan (o disminuyen) su altura discontinuamente en distancias cortas por la interacción con escalones de clivaje muy pequeños lo que fue enfáticamente demostrado por la observación de muestras sombreado-decoradas. Esto se ve en la Figura 7, donde el escalón PQR sigue la dirección general de propagación del crack hasta que desarrolla un "jog" en la dirección [010] en un escalón particular de la banda de deslizamiento; el escalón de clivaje desarrolla otro "jog" cuando reasume la dirección general de propagación del crack. Las distancias de interacción que hemos observado están entre 0.5μ y 5μ . En micrografías ópticas también hemos observado este tipo de interacciones.

La densidad de estructuras de "cross-slip" que hemos observado disminuye en réplicas sombreado-decoradas, es menor que las observadas en réplicas preparadas con la decoración standard. Además, en las réplicas sombreado-decoradas la mayoría de las estructuras de "cross-slip" son paralelas a direcciones cristalográficas de bajo índice. Deducimos por lo tanto que estas estructuras de "cross-slip" observadas por este último método no están relacionadas con el movimiento térmicamente activado de dislocaciones durante la preparación de las muestras.

Hemos estudiado las estructuras de esta zona también para clivajes que se propagan en una dirección diferente de [100]. No observamos características diferentes, exceptuando la presencia de escalones de clivaje a lo largo de direcciones distintas de [100] que siguen la dirección local de propagación del crack. También en este caso observamos la presencia de haces de escalones paralelos, pero su longitud es notablemente menor que para el caso de cracks que se propagan paralelos a [100].

Zonas de frenado: A medida que la deceleración del crack prosigue, el ancho y la densidad de las bandas transversales aumenta, mientras que los escalones longitudinales de altura unitaria son frenados o desviados por las diferentes bandas transversales y su densidad disminuye notablemente. En los pocos casos en que las líneas de deslizamiento individuales que componen las bandas de frenado pudieron ser resueltas, su densidad resultó ser de 10^6 líneas/cm. Las bandas de frenado forman paredes que sólo los escalones de clivaje de más de 100 Å pueden atravesar casi sin desviarse. Los escalones de clivaje atómicos y las líneas de deslizamiento longitudinales son totalmente frenados.

Creemos que esta es la zona en que el crack se frenó después que se completa un proceso de "cicatrización" ("healing"), que aunque muy leve está siempre presente. El proceso de cicatrización no puede proseguir en presencia de deformación transversal⁴.

Hemos demostrado que la banda de frenado, lejos de ser una colección de escalones de deslizamiento transversales monoatómicos, es una zona de relieve

variable e intenso. En zonas de frenado densas, bloques cristalinos completos se desplazan verticalmente.

Numerosas líneas cortas, paralelas a la dirección $[100]$ nacen en las bandas de frenado, en las zonas en que la dirección local del frente del crack es casi paralela a la dirección $[010]$ (Figura 9). La longitud de esas líneas va de 0.1μ a 1μ . Su densidad varía desde $4 \times 10^5/\text{cm}$ hasta $7 \times 10^5/\text{cm}$ y su distribución no es uniforme.

Hemos puesto en evidencia que no todos los escalones vecinos son de signo alternado y hemos observado la presencia de un gran número de segmentos cortos aislados. No es posible discernir si algunos de estos segmentos son pares de líneas no resueltos debido a que el tamaño de los núcleos que los decoran es grande comparado con la distancia entre escalones vecinos.

Un frente de frenado que sigue la dirección general $[010]$ no es nunca perfectamente recto. En las zonas ligeramente curvas se originan segmentos rectos cortos siempre paralelos a $[100]$. La ligera curvatura del crack se puede deducir del final escalonado de las líneas de deslizamientos transversales (Figura 11). En el extremo de cada línea de deslizamiento transversal se origina un escalón de clivaje.

Zona de reiniciación: En esta zona hemos observado la presencia simultánea de 2 tipos de estructuras: una de escalones confluentes ("river pattern") y otra de zig-zags ("lightning pattern"). La multitud de escalones de clivaje unitarios que se originan en la región "cicatrizada" forman figuras en forma de Vs cortas de ángulos muy agudos que se combinan para formar estructuras de zig-zags cortas e irregulares.

Cuando el crack se reacelera y corre nuevamente en un plano de clivaje (001) la estructura se clarifica: los escalones de clivaje coalescen en una estructura confluyente, quedan sólo unos pocos escalones relativamente altos y se desarrolla una estructura normal de zig-zags.

Hemos encontrado en cristales de FLi la misma dependencia de las estructuras de clivaje con la velocidad de propagación de crack que la descrita para el ClNa, observando la presencia de las mismas 5 zonas en la región comprendida entre 2 bandas de frenado sucesivas. La densidad de bandas de deslizamiento transversales que hemos observado es menor para el FLi que para el ClNa.

Los procesos de dislocaciones que originan estas estructuras superficiales serán propuestos en el trabajo siguiente.

- 1.- J.J. Gilman, J. Appl. Phys., 27, 1262 (1962).
- 2.- J.J. Gilman, Trans. Met. Soc. AIME, 449, abril (1957).
- 3.- J.J. Gilman, Trans. Met. Soc. AIME, 310 (1958).
- 4.- A.J. Forty, Proc. Roy. Soc. A, vol. 242, 392 (1957).
- 5.- A.J. Forty y C.T. Forwood, Trans. Brist. Ceram. Soc., 62, 715 (1963).
- 6.- S.J. Burns y W.W. Webb, Trans. AIME, 236, 1165 (1966).
- 7.- G.A. Bassett, Phil. Mag., 3, 1042 (1958).
- 8.- J.L. Robins, T.N. Rhodin, y R.L. Gerlach, J. Appl. Phys., 37, 3893 (1966).
- 9.- S.J. Burns, y W.W. Webbs, J. Appl. Phys., 41, 2086 (1970).
- 10.- L.S. Wainer, J. Thin Sol. Films, 21, 531 (1974).



Figura 1.- Diagrama esquemático de las estructuras características fundamentales que se observan entre 2 frentes de frenado sucesivos 1) zona de "tartan pattern", 2) banda de frenado, 3) zona de reiniciación con escalones inclinados, 4) zona de Vs o zig-zags, 5) zona de transición entre la estructura de Vs y el "tartan pattern".

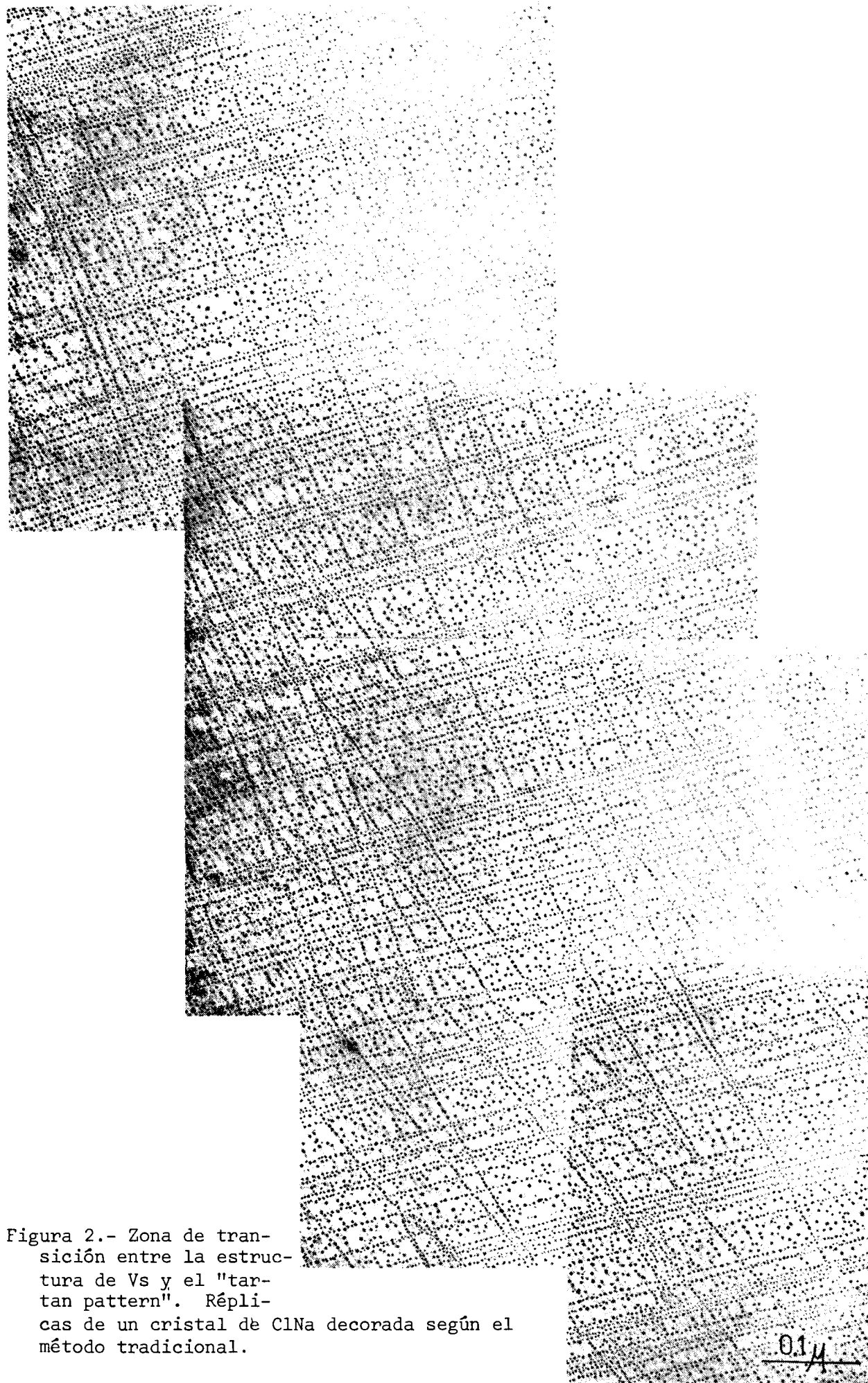


Figura 2.- Zona de transición entre la estructura de Vs y el "tartan pattern". Réplicas de un cristal de ClNa decorada según el método tradicional.

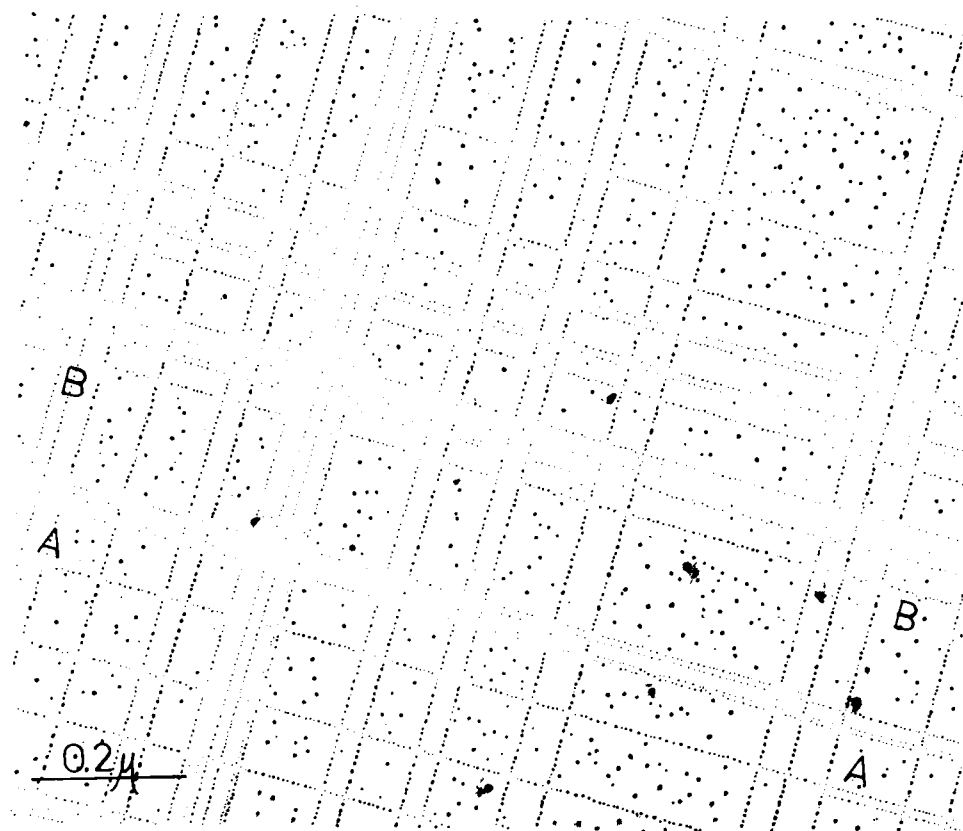


Figura 3.- Zona de "tartan pattern". Micrografía electrónica de una réplica sombreado-decorada de un cristal de ClNa.

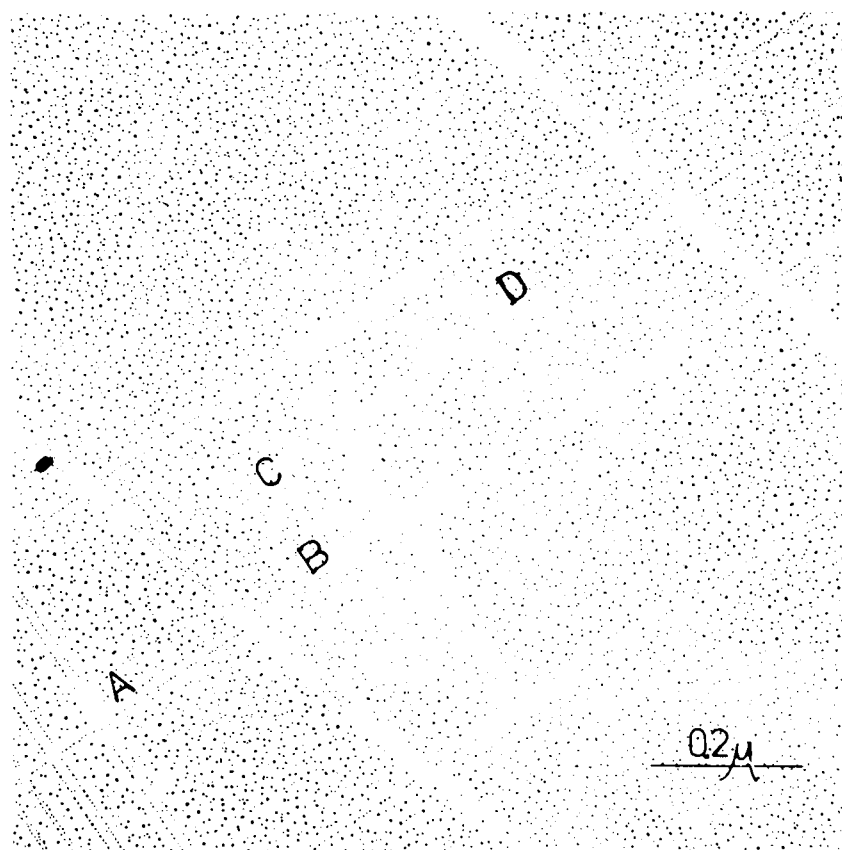


Figura 4.- Estructura de "cross-slip". Réplica de un cristal del ClNa, decorada según el método tradicional.

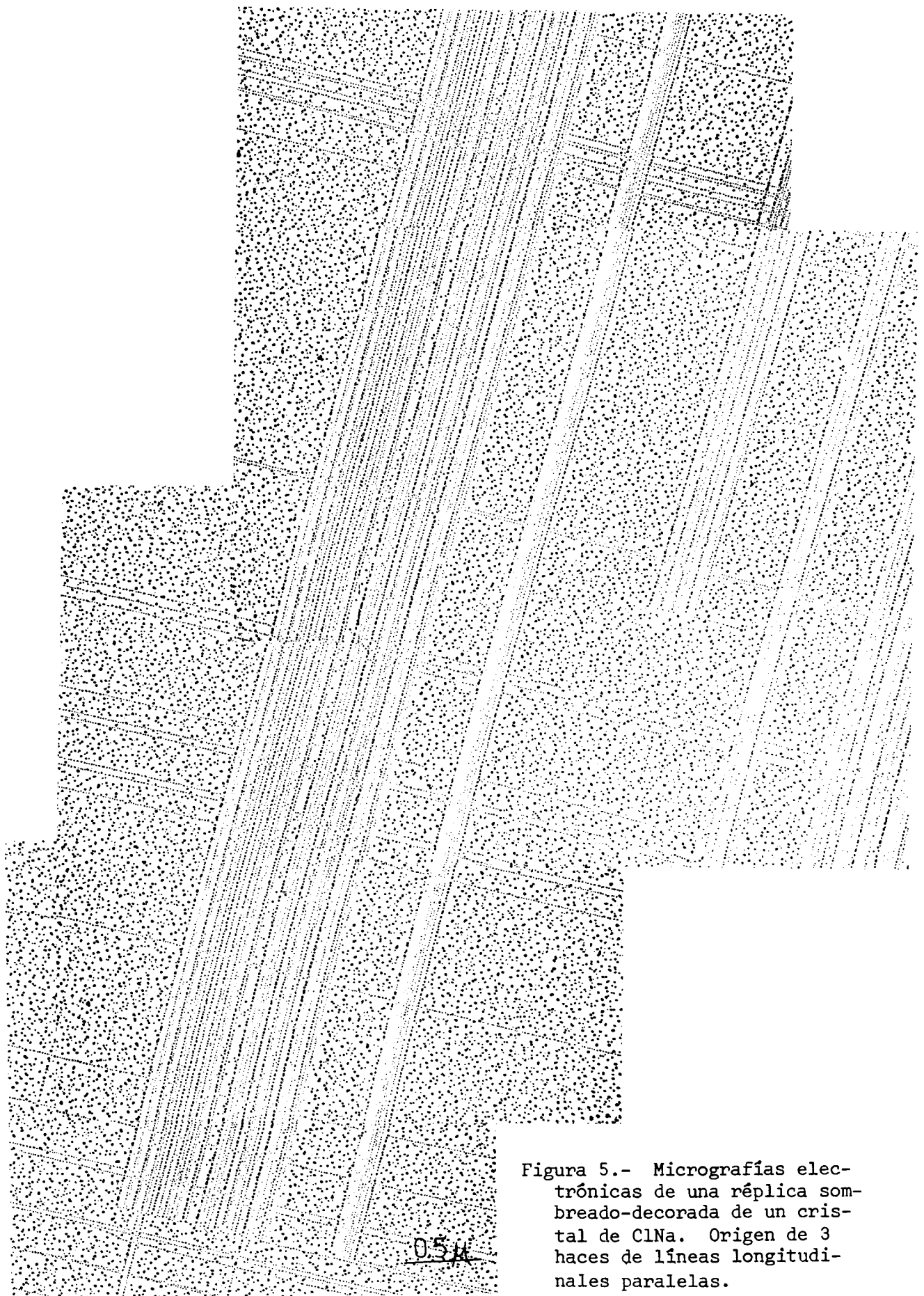
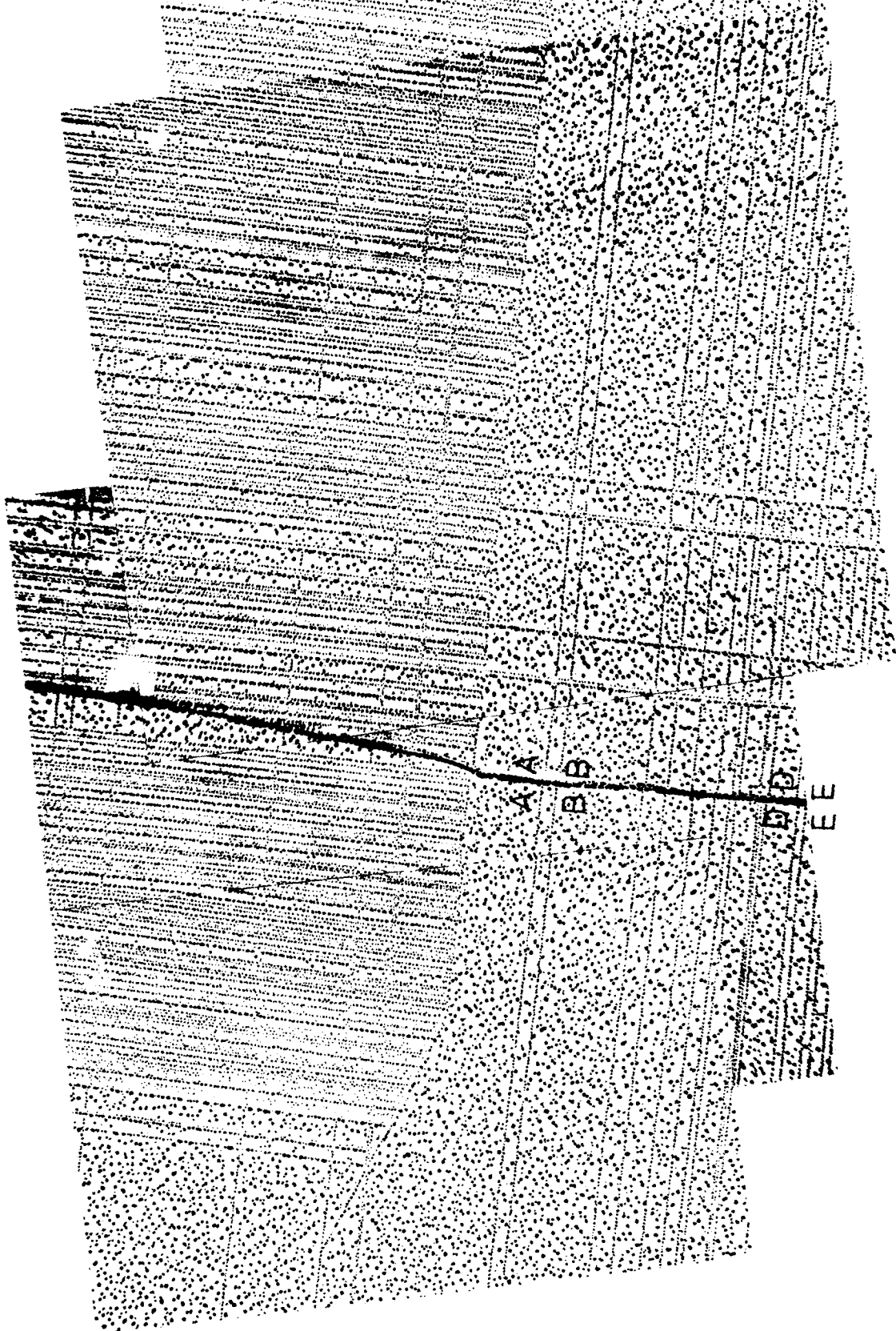


Figura 5.- Micrografías electrónicas de una réplica sombreado-decorada de un cristal de ClNa. Origen de 3 haces de líneas longitudinales paralelas.

054

Figura 6.- "Cross-slip"
de la línea en la que
se origina un haz ex-
tenso. Réplica som-
breado-decorada.



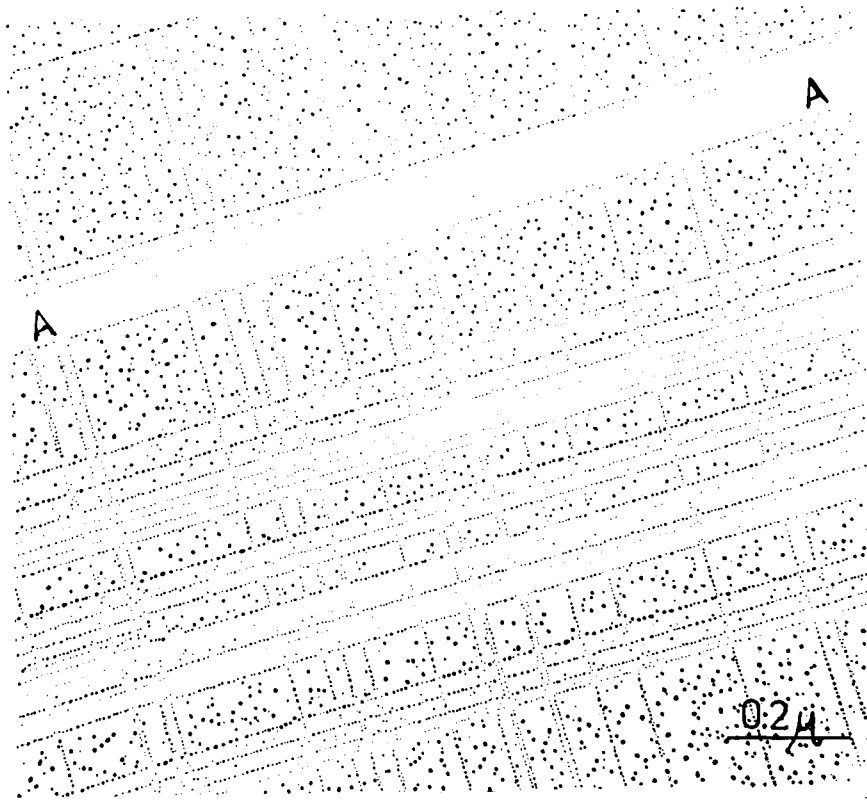


Figura 7.- Micrografía electrónica de una réplica sombreado-decorada de un cristal de ClNa. Dirección de sombreado perpendicular a las líneas transversales.

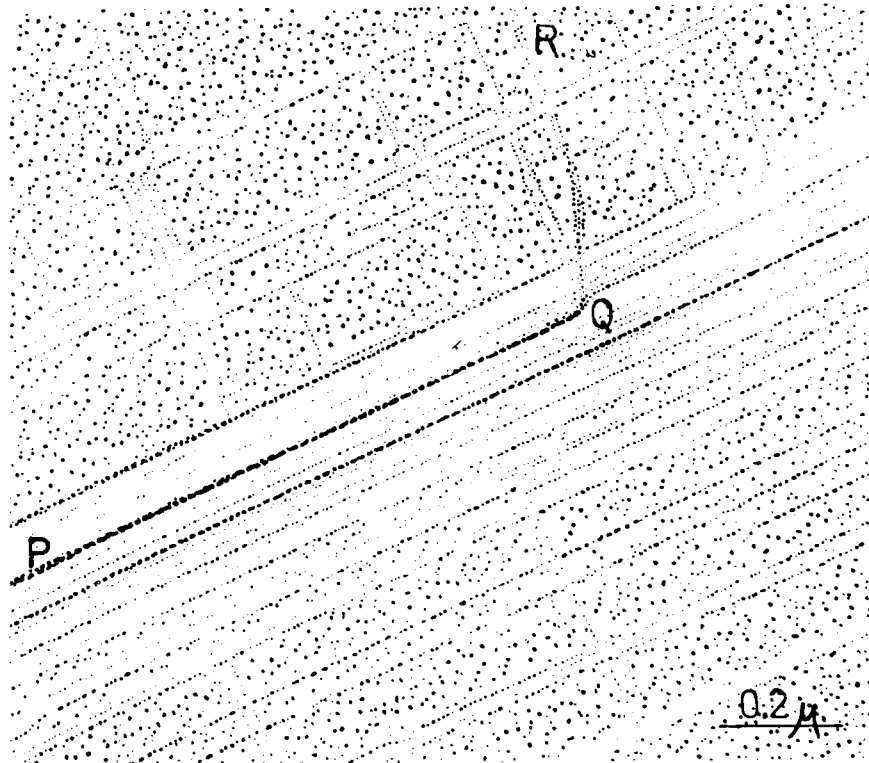


Figura 8.- Interacción de un escalón de clivaje pequeño con una banda de deslizamiento transversal densa. Réplica sombreado-decorada.

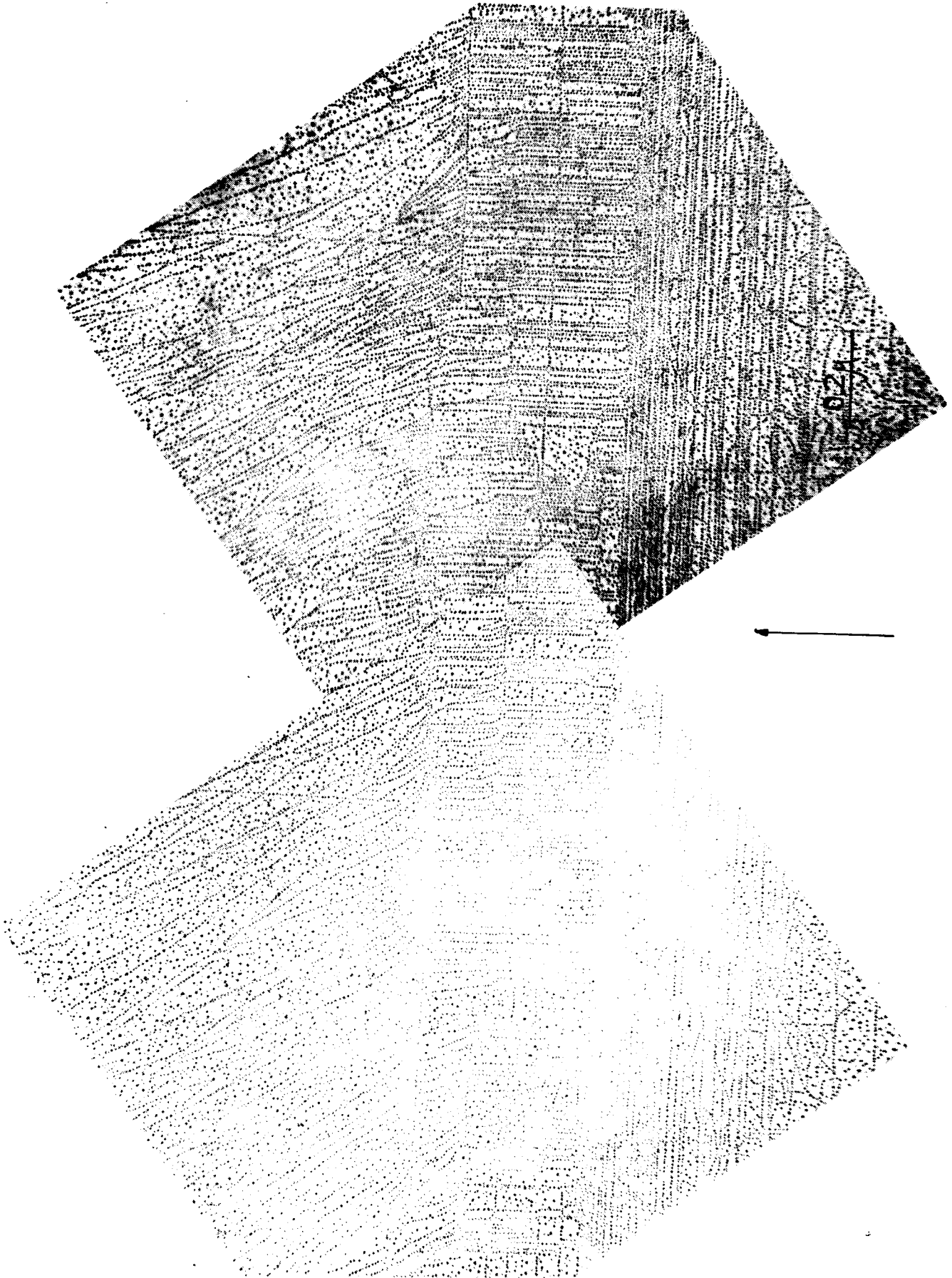


Figura 9 .- Banda de frenado. Réplica de un cristal de ClNa decorado con el método tradicional



Figura 10.- Banda de frenado. Micrografía electrónica de una réplica sombreado-decorada de un cristal de ClNa. Dirección de sombreado perpendicular a los escalones longitudinales. Esquina superior izquierda: parte de la figura tal como se observa con mayor aumento.

C. 3 Deformación plástica asociada a la propagación discontinua de cracks de clivaje en haluros alcalinos

L.S. de Wainer y G.A. Bassett.*

En el presente trabajo discutimos los procesos de dislocaciones que dan origen a las estructuras superficiales ya descritas en el trabajo anterior, que acompañan el pasaje de un crack de clivaje discontinuo. Todo el proceso de propagación discontinua de un crack incluye la propagación libre del crack, su deceleración, frenado, retroceso y ligera cicatrización, reiniciación y repetición de toda la secuencia hasta que se completa el clivaje.

Aunque no es posible por ahora explicar el total de los detalles observados a nivel atómico utilizando las técnicas de decoración por filmes delgados, hemos podido relacionar muchas de estas microestructuras con los procesos de dislocaciones que forman parte de la deformación plástica que acompaña la propagación de cracks de clivaje.

Para facilitar la comparación con el trabajo anterior consideraremos las zonas ya descritas en el mismo orden.

Zona de reiniciación La estructura intrincada que observamos en esta zona surge debido a la cicatrización imperfecta que se produce cada vez que se frena un crack. A medida que las superficies cristalinas se unen firmemente, se produce un desfase variable en numerosos sitios de la superficie de clivaje. El clivaje cuando se reinicia debe cortar estas regiones defectuosas, produciendo así una multitud de escalones de clivajes unitarios.

El ataque químico de estas regiones defectuosas produce figuras de corrosión grandes, chatas y redondeadas, que ponen en evidencia que las dislocaciones de cicatrización ("healed-in") son de naturaleza diferente que las introducidas cuando se tensiona un cristal, confirmando observaciones de Forwood¹.

Zona de Vs o zig-zags: Diferentes mecanismos han sido propuestos para explicar la formación de este tipo de estructura^{1,2,3,4,5,6}. La mayoría de los autores parte de la hipótesis de que las Vs están formadas por un escalón de clivaje y un escalón de deslizamiento. Con esta hipótesis es posible explicar el origen de las Vs en las que uno de los brazos es paralelo a la dirección $[100]$. Pero para Vs en las que ambos brazos son curvos o siguen direcciones irracionales, esta hipótesis implica que un gran número de dislocaciones están "cross-slipping" (deslizamiento cruzado) siguiendo caminos paralelos irracionales. No conocemos ninguna otra situación donde un gran número de dislocaciones vecinas individuales "cross-slip" a lo largo de caminos curvos o irracionales y resulta difícil creer en un comportamiento tan uniforme de dislocaciones que no se mueven en sus planos de deslizamiento usuales. Más aun, cualquier mecanismo debería ser capaz de explicar el comportamiento casi idéntico de ambos brazos de las Vs cuando el crack se propaga a velocidades menores: ambos tienden a alinearse paralelos a la dirección cristalográfica preferida $[100]$. Por el momento no podemos proponer un mecanismo alternativo para la formación de esta estructura tan conocida, pero los mecanismos propuestos hasta ahora no sirven para explicar todos los tipos de estructuras encontradas.

Zona de "tartan pattern": Esta zona está asociada con deceleraciones de los cracks de clivaje. Cuando la velocidad del crack disminuye, aparece una

* Physics Department, Warwick University, Inglaterra.

relajación plástica de las tensiones concentradas en el frente del crack, a través de la nucleación y multiplicación de dislocaciones de los sistemas de deslizamiento transversales y longitudinales.

Es de notar que las estructuras de clivaje que observamos son la imagen final que se origina tanto en los procesos involucrados en la deceleración de un crack de clivaje como en la deformación plástica que ocurre posteriormente cuando se separan los brazos del cristal para continuar el clivaje; esta última deformación plástica refuerza las bandas de deslizamiento ya existentes y poligonaliza las bandas de frenado.

Discutiremos en detalle la relación entre las estructuras de clivaje y la nucleación y multiplicación de dislocaciones de ambos sistemas de deslizamiento para direcciones de propagación del crack paralelas a $[100]$.

Hemos observado por topografía de rayos⁷X (trabajo de este informe) que los sistemas de deslizamiento principalmente activados por un crack que se decelera son los sistemas transversales. Como consecuencia de la activación de estos sistemas de deslizamiento que precede al frente de un crack, se nuclean numerosos lazos de dislocaciones en los planos (101) y $(\bar{1}01)$; una vez que el crack atravesó el plano de deslizamiento activado, las tensiones residuales mueven a estas dislocaciones en sus planos de deslizamiento, las fuerzas imagen las atraen a la superficie y se forma una línea de deslizamiento. De esta manera se generan las líneas transversales que forman el "tarta pattern". Entendemos que su agrupamiento en bandas provee una verificación de que el mecanismo más activo para la multiplicación de las dislocaciones introducidas por el clivaje es la infección de planos vecinos por "cross-slip" múltiple^{8,9}. La deformación plástica resultante de la posterior apertura de los brazos del cristal también contribuye a estas bandas transversales.

Usando la técnica de sombreado-decoración, hemos podido demostrar que ambos sistemas transversales son activados por un crack que se decelera. Teniendo en cuenta la anisotropía del campo de tensiones de un crack que se propaga esperábamos que uno de los sistemas de deslizamiento transversales apareciese con más frecuencia que el otro; así lo hemos confirmado por la presencia de un mayor número de líneas de deslizamiento pertenecientes al sistema (101) $[\bar{1}01]$ que de líneas deslizantes del sistema conjugado. Inferimos por lo tanto que el sistema (101) $[\bar{1}01]$ fue activado primero y actuó como barrera para las dislocaciones del segundo sistema activado.

Teniendo en cuenta esta activación preferencial del sistema (101) $[\bar{1}01]$ pudimos explicar también la aparición de bandas de deslizamiento transversales compuestas de grupos de escalones de un signo limitadas por escalones del otro. En efecto, dislocaciones del sistema conjugado producidas en o cerca de la superficie son frenadas cuando llegan a planos de deslizamiento del sistema primario, ya activados y en consecuencia "cross-slip" y se multiplican en la zona angosta entre dos planos del sistema primario (Figura 1). Este comportamiento se puede relacionar con el descrito por Suzuki¹⁰ para monocristales de ClK deformados en compresión.

Creemos que el cambio súbito en la altura de algunos escalones de deslizamiento de las bandas transversales muy densas y el camino quebrado ("jogged") de algunos escalones de clivaje cuando atraviesas estas bandas están relacionados con la interacción de sistemas conjugados. Estos cambios súbitos los podemos explicar por la presencia de pequeños cracks (100) nucleados en la intersección de sistemas de deslizamientos transversales ortogonales. Argon y Orowan¹¹ propusieron un mecanismo responsable de la formación de cracks similares en la intersección de sistemas de deslizamiento ortogonales en cristales de MgO .

Suponemos que la mayoría de las líneas longitudinales aisladas presen-

tes en esta zona son escalones de clivaje, monoatómicos o de unas pocas unidades atómicas de altura. La mayoría de estas líneas son los brazos de las Vs que llegan a la zona de "tartan pattern" y son deflectadas en la dirección [100]. También hay un número despreciable de escalones longitudinales que parten de las componentes de tornillo de los lazos de dislocaciones transversales.

Las líneas longitudinales que no se originan por los mecanismos previos pueden explicarse por la nucleación de lazos de dislocaciones de los sistemas longitudinales.

Hemos observado que, aunque hay algunos pares de escalones longitudinales de signo opuesto, la mayoría de los escalones longitudinales no alternan en signo, hecho que está en discordancia con las interpretaciones de Burns y Webb de las estructuras de clivaje de cristales de FLi para clivajes que se propagan a bajas velocidades.

Pese al gran número de réplicas sombreado-decoradas observadas, no encontramos evidencia de la presencia de más de un segmento longitudinal a lo largo de la misma traza de deslizamiento, contrariamente a las observaciones de Burns y Webb⁴ en réplicas de cristales de FLi. Como nuestras réplicas sombreado-decoradas se preparan a temperatura ambiente, mientras que Burns y Webb⁴ mantuvieron sus muestras a 125°C durante el proceso de decoración, nuestras observaciones excluyen su hipótesis en términos de dislocaciones que se mueven con el frente del crack y apoyan su sugestión alternativa de que las estructuras que observaron se deben al deterioro de la superficie del cristal previo a la condensación del metal. Por otro lado la observación de las micrografías de Burns y Webb muestra la presencia de pequeñas estructuras de evaporación, apoyando también la última hipótesis.

La presencia de haces de escalones longitudinales paralelos, característicos de la zona de "tartan pattern" no se puede explicar por mecanismos que impliquen la activación de los sistemas transversales. Por otro lado las observaciones de topografía de rayos X, que muestran la activación localizada de los sistemas de deslizamiento longitudinales en la zona que precede a un frente de frenado de un crack apoya una interpretación sobre el origen de estos haces, basada en la activación de los sistemas longitudinales, ya que los haces son la única estructura superficial de la zona de "tartan pattern" que se puede relacionar con la presencia de sistemas longitudinales.

Proponemos un mecanismo que supone que un lado de un lazo de dislocación longitudinal es cortado por el crack, generando un escalón de clivaje que sigue la dirección cristalográfica preferida [100] (Fig.2). El otro lado del lazo es arrastrado por las tensiones que preceden al frente del crack por distancias de hasta 150 μ . Eventualmente la dislocación se decelera por interacción con "kinks" en la intersección de los dos sistemas ortogonales, o por la interacción con los "debris" dejados por el "cross-slip" múltiple de las dislocaciones del sistema transversal. El segundo lado del lazo es entonces cortado por el crack, dando origen en un escalón de clivaje de signo opuesto que se aniquila con el primero. El primer lado del lazo de dislocación original realiza un "cross-slip" inducido por la superficie en el plano (010), originando un segmento [010] que da lugar a la base en forma de L del haz (Figura 2 b). La infección de planos longitudinales vecinos por un "cross-slip" múltiple del lazo longitudinal original explica la formación del haz. Este "cross-slip" múltiple se origina debido a las tensiones residuales y a las tensiones introducidas a posteriori durante la apertura de los brazos del cristal. Estas tensiones también expanden a los lazos resultantes hasta el segmento de "cross-slip" AB por un lado, y por el otro lado hasta el obstáculo que frenó al lazo de dislocación original. Todas las características de los haces quedan explicadas con este modelo. El hecho de que los haces, aunque más cortos, aparecen también para cracks que se

propagan en una dirección $[110]$ refuerza la hipótesis de que estas estructuras aparecen como consecuencia de la activación de los sistemas de deslizamiento longitudinales.

Bandas de frenado: Los procesos de dislocaciones asociados con las bandas transversales incluidas en la banda de frenado son los mismos que los propuestos para la zona de "tartan pattern": ambos sistemas transversales están activados y la multiplicación por "cross-slip" múltiple de dislocaciones ocurre tanto por deceleración del crack de clivaje como por las tensiones introducidas cuando se acentúa la apertura de los brazos del cristal.

Una característica de las bandas de frenado es la fuerte interacción entre ambos sistemas transversales, que da origen a un intenso relieve. Consideramos que esta rugosidad de las bandas de frenado se debe a nucleación de cracks por la interacción de sistemas de deslizamiento conjugados por el mecanismo propuesto por Argon y Orowan¹¹. Creemos que las tensiones introducidas sobre los brazos del cristal cada vez que el crack se reinicia, son la causa principal de esta interacción, aunque no se puede subestimar la influencia de las tensiones que preceden al frente de un crack que se decelera. El camino quebrado de los escalones de clivaje altos en la banda de frenado sólo se puede explicar por la nucleación de cracks como consecuencia de la interacción de sistemas conjugados por este último mecanismo. En efecto, los escalones de clivaje se forman en el frente del crack, de manera que las tensiones introducidas posteriormente, al reiniciar el clivaje no pueden ser responsables de su camino quebrado.

Después que el crack se frena, tiene lugar el proceso de cicatrización, que llega casi hasta la última banda de deformación. Los escalones monoatómicos que siguen a los segmentos cortos que nacen de la última línea de deslizamiento de la banda de frenado constituyen una evidencia inferencial de esta cicatrización. Proponemos que estos segmentos rectos cortos son debidos al "cross-slip" de uno de los extremos de los lazos de dislocaciones $(101) [\bar{1}01]$ en un plano (010) ; este "cross-slip" es inducido por la superficie de clivaje. El mecanismo de "cross-slip" cerca de una superficie ha sido descrito por Gilman¹² y Appel y Messerschmidt¹³. El "cross-slip" inducido por la superficie no puede proseguir más allá del lugar donde ambas superficies están unidas. Cuando el crack se reinicia, de cada dislocación "cross-slipped" nace un escalón de clivaje unitario. Basándonos en este modelo podemos explicar la secuencia observada de signos de estos segmentos cortos que nacen en la banda de frenado: si dos dislocaciones vecinas de signos opuestos están muy próximas, los correspondientes escalones de clivaje corren paralelos por un tiempo corto hasta que se aniquilan. Pares pertenecientes a lazos adyacentes tienen siempre la misma secuencia de signos (positiva-negativa o viceversa), mientras que la presencia de pares con la secuencia opuesta se puede explicar por la aniquilación de escalones que nacen de los mismos lazos de dislocaciones (Figura 3 b).

Creemos que la ausencia de figuras de corrosión en las bandas de deslizamiento densas está relacionado con la presencia de deslizamiento macroscópico que ocurre cada vez que se tensionan los brazos del cristal para reiniciar el clivaje. En efecto la curvatura que se observa en los brazos del cristal aun a simple vista, una vez que el clivaje se completó, debe estar relacionada con un deslizamiento localizado macroscópico. Más aun las bandas de deslizamiento que se observan en las muestras atacadas deben corresponder a deslizamiento macroscópico, ya que los escalones de deslizamiento relativamente pequeños se disuelven durante el proceso de ataque químico.

Hemos observado a menudo bandas llenas de dislocaciones (10^9 dislocaciones/cm²) en las zonas de frenado, en especial cuando están ligeramente inclinadas

con respecto a dirección [010]. Estas bandas de dislocaciones marcan la posición de reposo de un frente de crack. Los lazos de dislocaciones están aquí desplazados en planos paralelos a lo largo del frente curvo y no pueden dar lugar a deslizamiento macroscópico como el que producen las dislocaciones que se encuentran a lo largo de secciones no curvas del frente del crack.

Se sabe^{12,13,14,15} que las dislocaciones individuales con una componente de tornillo pueden realizar un "cross-slip" tanto a lo largo de diferentes planos cristalográficos como siguiendo caminos curvos. Forwood¹⁴ propuso que algunos de esos procesos de "cross-slip" tienen lugar como consecuencia del calentamiento de la muestra durante la preparación de la réplica. Tratamos de diferenciar cuáles de las estructuras de "cross-slip" son consecuencia del calentamiento de la muestra y cuáles corresponden a otros mecanismos tales como "cross-slip" inducido por la superficie o "cross-slip" debido a la presencia de obstáculos en el camino de una dislocación móvil. Hemos establecido que el "cross-slip" no cristalográfico de dislocaciones individuales ocurre fundamentalmente en muestras calentadas y es despreciable en réplicas sombreado-decoradas preparadas a temperatura ambiente.

Appel y Messerschmidt postularon que el "cross-slip" de dislocaciones individuales ocurre fundamentalmente cuando éstas están inmóviles. Esto parece ser cierto para el "cross-slip" inducido por la superficie pero no es el caso para muchas de las estructuras que observamos en réplicas sombreado-decoradas, y que deben estar relacionadas con dislocaciones móviles.

- 1.- A.J. Forty y C.T. Forwood, Trans. Brit. Ceram. Soc., 52, 715 (1963).
- 2.- H. Bethge, Phys. Stat. Sol., 2, 775 (1962).
- 3.- C.T. Forwood y A.J. Forty, Phil. Mag., 11, 1067 (1965).
- 4.- S.J. Burns y W.W. Webb, J. Appl. Phys., 41, 2086 (1970).
- 5.- J.L. Robins, T.N. Rhodin y R.L. Gerlach, J. Appl. Phys., 37, 3893 (1966).
- 6.- L. Levi, Phil. Mag., 28, 427 (1973).
- 7.- L.S. Wainer y E. Manghi, J. Appl. Cryst. (1976).
- 8.- J.S. Koehler, Phys. Rev., 86, 52 (1952).
- 9.- J.J. Gilman y T.C. Johnston, J. Appl. Phys., 31, 632 (1960).
- 10.- T. Suzuki, citado en F.R.N. Nabarro, Theory of Crystal Dislocations, Oxford, Clarendon Press (1967).
- 11.- A.S. Argon y E. Orowan, Phil. Mag., 9, 1023 (1964).
- 12.- J.J. Gilman, Phil. Mag., 6, 159 (1961).
- 13.- F. Appel y U. Messerschmidt, Phys. Stat. Sol., 35, 1003 (1969).
- 14.- C.T. Forwood, Ph.D. Thesis, Bristol University (1966).
- 15.- H. Strunk, Phys. Stat. Sol., A28, 119 (1975).

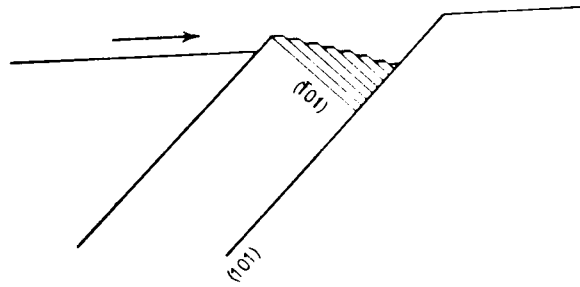
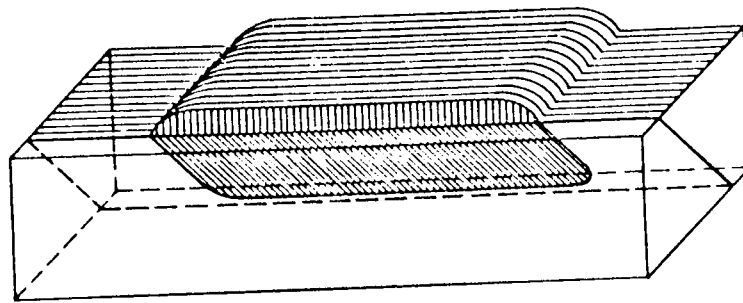
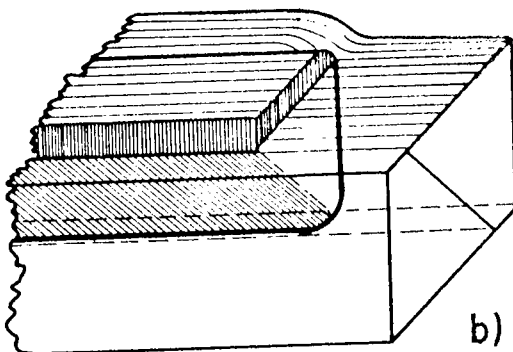


Figura 1.- Bandas de frenado. Aniquilación de pares de líneas cortas.

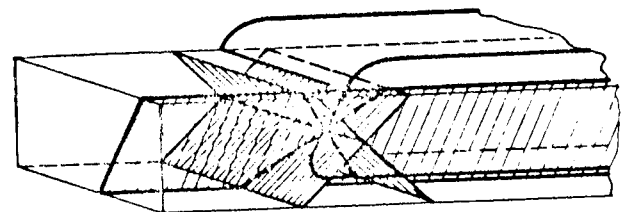


$(0\bar{1}1)$
 (010)

a)



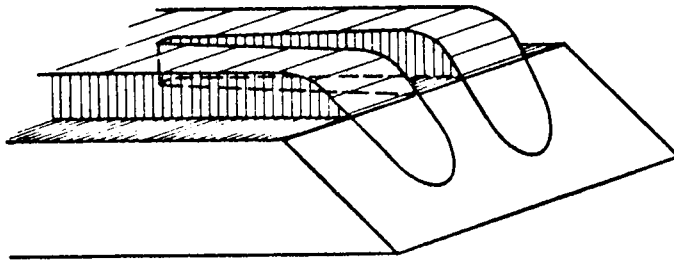
b)



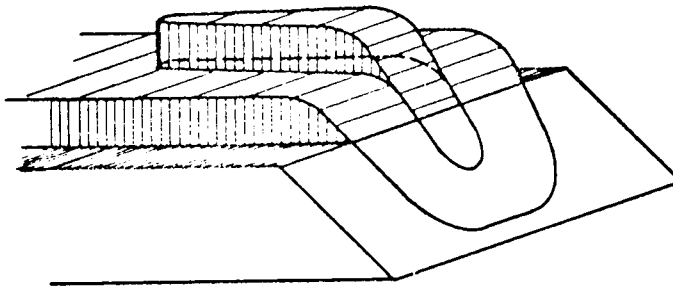
(101)
 $(\bar{1}01)$
 $(0\bar{1}1)$

c)

Figura 2.- Diagrama esquemático mostrando el mecanismo propuesto para la formación de haces de escalones paralelos longitudinales.



a)



b)

Figura 3.- Bandas de frenado. Aniquilación de pares de líneas cortas.

C. 4 Estudio por topografía de rayos X de las superficies de clivaje de cristales únicos de ClNa y de FLi

L. S. de Wainer y E. Manghi*

En este informe describimos el estudio por topografía de rayos X de superficies de clivaje de cristales únicos de ClNa, llevado a cabo con el fin de determinar los sistemas de deslizamiento que intervienen en la deformación plástica que acompaña a la propagación de "cracks" de clivaje.

Para comparar el comportamiento del FLi, que ha sido extensamente estudiado por diversos autores (1, 2, 3, 4) y el del ClNa bajo las mismas condiciones experimentales, hemos estudiado también cristales de FLi usando la misma técnica.

El estudio de la deformación plástica de cristales de ClNa por topografía de rayos X presenta problemas experimentales específicos: aun los cristales únicos crecidos bajo condiciones cuidadosamente controladas exhiben límites de subgrano que hacen muy difícil observar simultáneamente en grandes áreas del cristal las trazas de los planos de deslizamiento activados; además, el ClNa es altamente higroscópico.

Por ello fue necesario mantener los cristales de ClNa en una atmósfera de nitrógeno seco mientras eran tomadas las topografías de rayos X, a fin de evitar el ataque de la superficie por el aire húmedo.

En prismas de cristales únicos de ClNa y de FLi de $15 \times 5 \times 3$ mm fueron introducidos "cracks" de clivaje, los que se propagaron y se detuvieron varias veces antes de completar el clivaje. La técnica usada fue la de reflexión de Lang. Los planos reflectores fueron elegidos de tal manera que la profundidad de penetración fuera la conveniente para observar la estructura de defectos en la zona próxima a la superficie. Para el ClNa usamos radiación de Cu K α con un vector de difracción $g = [044]$ y una profundidad de penetración $t_p = 12\mu$ y para el FLi radiación Cr K α con $g = [022]$ y $t_p = 50\mu$.

Los cristales con la estructura del ClNa se deforman plásticamente por deslizamiento primario en los seis sistemas $\{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$. La Figura 1 muestra la geometría de estos planos de deslizamiento, de la dirección de propagación del "crack" y del plano de clivaje. Cuando un cristal se cliva según un plano (001) en una dirección [100], cuatro de estos planos tienen una tensión de corte resuelta no nula y se espera que los planos conjugados L_1 L_2 (longitudinales) y T_1 T_2 (transversales) se activen.

A continuación damos una descripción de las características fundamentales observadas en las topografías de rayos X de superficies de clivaje de cristales de ClNa.

La Figura 2 es una topografía de la zona cercana a la esquina de un cristal, donde se comenzó el clivaje. Las características fundamentales observadas a lo largo de toda la superficie del cristal son las siguientes: a) escalones de clivaje tales como SS, que siguen la dirección local de propagación del "crack"; b) frentes de frenado tales como AA, BB; c) trazas de los sistemas de deslizamiento transversales reforzadas en la intersección con los frentes de frenado; d) trazas débiles de uno de los sistemas longitudinales; su contraste es débil, las trazas son discontinuas y están intensificadas en las intersecciones con los sistemas diagonales.

* CITEFA.

También aparecen en esta topografía trazas intensas, bien definidas de los sistemas diagonales. Las trazas de D_1 y D_2 sólo son observadas cerca de los bordes y esquinas del cristal; probablemente están activadas por clivajes previos y se propagan dentro del cristal debido a una alineación imperfecta de la herramienta de clivaje. Esta hipótesis ha sido confirmada observando varias topografías en las cuales las zonas centrales de los cristales estaban libres de trazas diagonales (Fig. 3).

Las emergencias de dislocaciones individuales pueden ser observadas como trazas muy cortas alineadas paralelas a los frentes de frenado (AA, BB, Fig. 3). Newkirk (1) fue el primero en observar la presencia de lazos de dislocaciones similares en FLi.

Aunque los planos reflectores fueron elegidos en la mayoría de las topografías de muestras de ClNa de modo tal que uno de los sistemas longitudinales apareciese con máximo contraste ($\vec{g} \cdot \vec{b} = 1$, planos reflectores (044) y $(0\bar{4}4)$), sólo en una muestra un sistema longitudinal apareció claramente como líneas continuas en un grano en el cual no había frentes de frenado.

En cambio las topografías de transmisión y reflexión en cristales de FLi siempre presentan la dependencia esperada entre el contraste y los planos reflectores elegidos. En los frentes de frenado se activan tanto los sistemas longitudinales como los transversales, observando unos u otros de acuerdo al plano reflector elegido.

La principal conclusión que deducimos de las topografías de rayos X de superficies de clivaje de cristales de ClNa, es que para "cracks" que se propagan lentamente, se activan principalmente los sistemas de deslizamiento transversales. Los observamos con máximo contraste en los frentes de frenado.

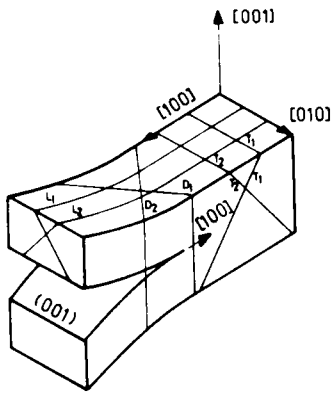
La activación de los sistemas de deslizamiento longitudinales la observamos en la mayoría de las topografías como trazas débiles y discontinuas aunque las condiciones experimentales habían sido elegidas como para que apareciesen con máximo contraste. Una explicación posible es que la fuerte activación de los sistemas de deslizamiento transversales produce una deformación plástica inhomogénea intensa que origina una deformación macroscópica que invalida las condiciones de extinción (2).

Las rotaciones locales de la red, originadas por la presencia de capas o paredes de dislocaciones, que pueden ser deducidas a partir de mecanismos de contraste de orientación y desplazamiento (5) no pudieron ser observadas. El combado de los cristales de ClNa que aparece como consecuencia de la intensa deformación plástica en los frentes de frenado durante la propagación discontinua de "cracks" de clivaje, imposibilita la obtención de topografías con planos reflectores distintos del (044) y $(0\bar{4}4)$.

La comparación entre las topografías de ClNa y FLi muestra que los sistemas transversales son activados mucho más en el primero, como era de esperar debido a la mayor plasticidad del ClNa.

- 1.- J.B. Newkirk, Trans. Met. Soc. AIME, 215, 483 (1959).
- 2.- M. Yoshimatsu and K. Khora, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1760 (1960),
- 3.- S.J. Burns and W.W. Webb, Trans. Met. Soc. AIME, 236, 1165 (1966).
- 4.- C.T. Forwood and B.R. Lawn, Phil Mag., 13, 595 (1966).
- 5.- M. Wilkens, Canad. J. Phys., 45, 567 (1967).

Figura 1.- Geometría de los planos de deslizamiento y dirección de propagación del "crack"



L_1, L_2 : sistemas de deslizamiento longitudinal
 T_1, T_2 : sistemas de deslizamiento transversal
 D_1, D_2 : sistemas de deslizamiento diagonal

$L_1 = (011) [01\bar{1}]$ $T_1 = (101) [\bar{1}01]$
 $L_2 = (0\bar{1}1) [011]$ $T_2 = (\bar{1}01) [10\bar{1}]$
 $D_1 = (110) [1\bar{1}0]$
 $D_2 = (1\bar{1}0) [110]$

Figura 2.- Topografía por reflexión de una superficie de clivaje (001) de un cristal de ClNa. Radiación $\text{CuK}\alpha_1$, $g = [044]$. La flecha vertical indica la dirección general de clivaje.

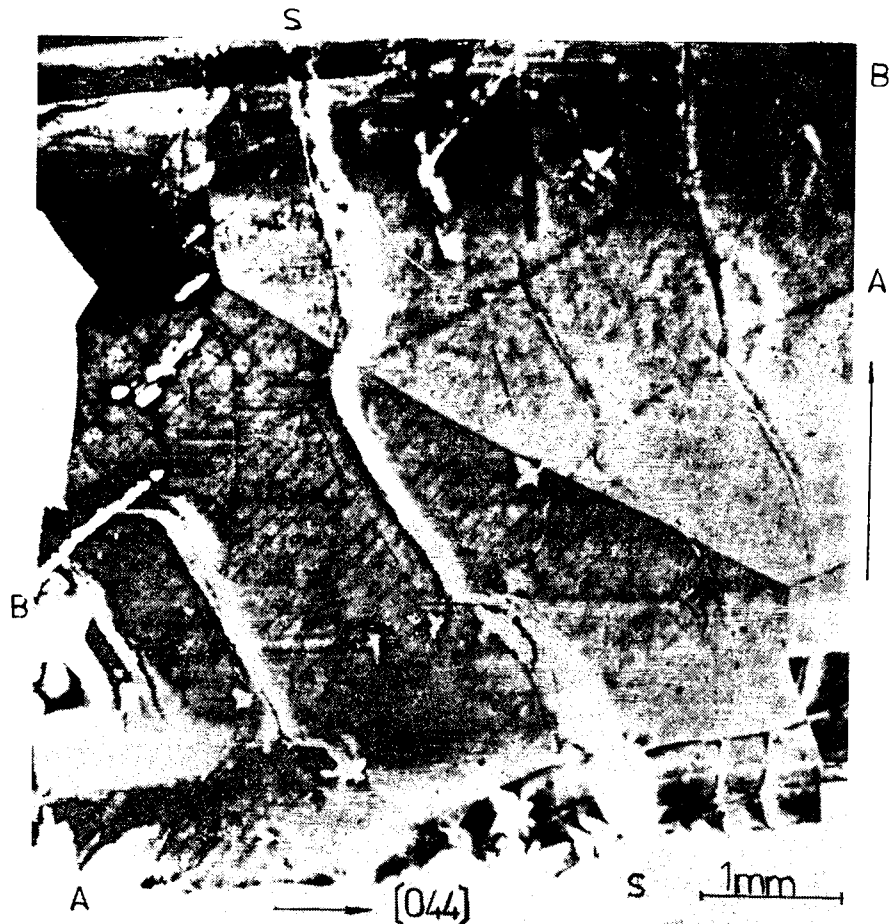




Figura 3.- Topografía por reflexión de una superficie de clivaje (001) de un cristal de ClNa. Radiación $\text{Cu K}\alpha_1$, $g = [044]$.

C. 5 Daños por radiación y en cristales de ClNa

L. Levi*.

Cristales de ClNa fueron expuestos a irradiación prolongada, almacenándolos durante uno o varios meses en una celda y los efectos de la radiación fueron estudiados por medio del análisis en microscopía óptica y electrónica de las superficies obtenidas por clivaje de los cristales irradiados y de las superficies directamente expuestas a la irradiación.

1) Para el estudio de las superficies de clivaje en microscopía electrónica, fueron obtenidas réplicas de las mismas después de decorarlas por deposición de Au en vacío¹, a fin de revelar la presencia y las características de escalones atómicos. Notamos que la estructura de escalones de clivaje no presenta diferencias sensibles con respecto a la que corresponde a cristales no irradiados. Sin embargo, si los cristales son calentados en vacío hasta 200-300°C, por aproximadamente una hora podemos observar que las primeras evidencias de evaporación² aparecen más rápidamente si los cristales han sido previamente irradiados. Este fenómeno puede tener relación con la existencia en estos cristales, de vacancias generadas por la radiación. En efecto, éstas podrían migrar a la superficie en exceso con respecto a los intersticiales, que, de acuerdo con trabajos anteriores³, forman "clusters" dentro de la red cristalina.

2) El estudio por microscopía óptica de las superficies de clivaje fue realizado después de atacarlas químicamente con el fin de revelar emergencias de dislocaciones.

Se observa que en los cristales irradiados aumenta con respecto a los no irradiados el contraste entre sub-granos a veces extensos, que aparecen prácticamente libres de dislocaciones y otros sub-granos, en su mayoría pequeños, donde la concentración de dislocaciones es elevada. Se supone que este fenómeno tiene relación con un proceso similar al recocido, que se produciría durante la irradiación⁵, como consecuencia de la interacción entre dislocaciones y defectos puntuales.

3) El estudio de las superficies directamente expuestas a la irradiación fue realizado únicamente mediante microscopía óptica, debido a la excesiva irregularidad de dichas superficies. Notamos la existencia de figuras de ataque, determinadas por la irradiación; éstas se encuentran inhomogéneamente distribuidas sobre las superficies y pueden ser caracterizadas por su forma cónica o piramidal o por presentar fondo plano. Observamos la semejanza de estas figuras de ataque con las que se forman por ataque térmico, en presencia del aire y a temperaturas elevadas⁶.

Contrariamente a las conclusiones a las que han llegado otros autores⁵ en base a observaciones similares, atribuimos el fenómeno a un efecto de ataque preferencial de la irradiación, alrededor de emergencias de dislocaciones.

La analogía con el fenómeno de ataque térmico sugiere en efecto que en ambos casos la baja concentración de figuras cónicas o piramidales y la frecuente formación de figuras de fondo plano, sea debida a los movimientos de las dislocaciones, que se producirían en ambos casos durante el lento proceso de ataque.

* CONITEC y CNEA.

- 1.- G.A. Bassett, Phil. Mag., 3, 1042 (1958).
- 2.- L. Levi, Phil. Mag., 28, 427 (1973).
- 3.- L.W. Hobbs, A.E. Hughes and P. Pooley, Proc. R. Soc. Lond. A 332, 167 (1973).
- 4.- E.W. Kolontsova and V.M. Linnik, Soviet Phys. Cryst., 14, 903 (1970).
- 5.- A.R. Patel, O.P. Bahl and A.S. Vagh, Acta Cryst., 19, 1025 (1965).

S E C C I O N D

E S P E C T R O S C O P I A M Ö S S B A U E R

D. 1 Estudio de magnetitas de la República Argentina por medio de la espectroscopía Mössbauer

C. Saragovi-Badler y E. Frank*

Se estudian 9 muestras de magnetitas naturales de distintas regiones de la República Argentina. Un grupo de ellas pertenecen a rocas plutónicas y el otro grupo a depósitos metasomáticos de contacto. Las muestras de depósitos metasomáticos se obtuvieron de yacimientos situados en Malargüe, provincia de Mendoza y las correspondientes a rocas fueron tomadas de las provincias de Río Negro, Chubut y Santa Cruz.

Las magnetitas son espinelos inversos que se escriben como $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_0\text{O}_4$. Los cationes entre corchetes ocupan los sitios octaédricos y los otros los tetraédricos. Poseen una transición en muchas de sus propiedades entre los 110°K y 120°K, que recibe el nombre de transición de Verwey. Se postuló durante mucho tiempo que había un proceso rápido de transferencia electrónica (electron-hopping) entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} de los sitios octaédricos por encima de estas temperaturas. A bajas temperaturas la simetría cambia a ortorrómbica y el sistema tiene estados de valencia discretos. La anterior idea de "electron hopping" ha empezado a ser revisada.

Las magnetitas en estudio son naturales y esto tiene interés puesto que son una fuente de estudio de magnetitas con impureza conocida en un sitio determinado las cuales son muy difíciles de hacer artificialmente.

Se realizaron los diagramas de Rayos X y los análisis químicos de las muestras en estudio. Se midieron los espectros de Mössbauer de estas muestras con el espectrómetro Elron del laboratorio, usando una fuente de ^{57}Co en matriz de Pd a temperatura ambiente, de Nitrógeno líquido y a temperaturas próximas a 120°K. Estas últimas tienen como objeto seguir las transformaciones que ocurren al pasar por la transición de Verwey.

Todos los espectros se ajustan con un programa de cuadrados mínimos suponiendo que los picos son lorentzianas. Se está en proceso de terminar algunas mediciones.

La Tabla I muestra los resultados del análisis químico efectuado a las 9 muestras y la Tabla II los resultados obtenidos luego del ajuste anteriormente explicado. El subíndice 1 indica el sitio tetraédrico y el 2 el octaédrico. Se observa que las muestras se pueden dividir en 2 grupos, uno formado por las muestras 1 a la 6 inclusive y otro por las restantes. Estos grupos coinciden con los determinados por su origen geológico. El primer grupo muestra preponderancia de sitios octaédricos con cationes $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ que es la forma habitual de las magnetitas artificiales, mientras que en el segundo grupo la preponderancia corresponde a los iones Fe^{3+} en los sitios tetraédricos. Con las relaciones entre los distintos picos y entre los espectros de los distintos sitios se buscará las influencias de las impurezas y/o vacancias.

* CONICET

TABLA I

ANALISIS QUIMICO DE LAS MAGNETITAS USADAS

Muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ti O ₂	1.07%	0.54	0.66	0.17	0.18	2.19	0.03	0.58	0.24
Al O ₂	1.08	1.13	1.17	1.15	1.15	1.32	1.09	1.10	1.30
Cr ₂ O ₃	0.155	0.098	0.224	0.174	0.196	0.104	0.081	0.065	0.072
V ₂ O ₃	0.068	0.130	0.032	0.099	0.047	0.032	<0.01	<0.01	0.023
Fe ₂ O ₃	74.5	73.2	67.7	70.8	71.0	67.9	81.8	89.4	82.8
Fe O	22.4	24.4	29.9	27.2	27.3	27.8	16.9	8.8	15.4
Mn O	0.68	0.29	0.23	0.27	0.12	0.41	0.08	0.04	0.05
Mg O	0.01	0.16	0.04	0.03	0.006	0.15	0.004	0.01	0.02
Ca O	0.002	0.03	0.03	0.05	0.002	0.12	<0.001	0.003	0.02

TABLA II
PARAMETROS MOSSBAUER A TEMPERATURA AMBIENTE DE LAS MUESTRAS DE MAGNETITA

Muestra	δ_1 Koe	ϵ_1 mm/seg	IS mm/seg	σ_{1-6} mm/seg	σ_{2-5} mm/seg	σ_{3-4} mm/seg	H ₂ Koe	ϵ_2 mm/seg	IS ₂ mm/seg	σ_{15} mm/seg	σ_{25} mm/seg	σ_{3u} mm/seg	Relac. pícos tetraed.	Relac. pícos octaed.	Sitios tetraed.	Sitios octaed.
1	495.6±.3	0.06±0.02	0.122±0.005	0.62	0.54	0.47	490±0.3	-0.04±.002	0.501±.005	0.51	0.59	0.66	3:2:1	3:2:1	~1:1	
2	493.4±.3	0.34±0.1	0.02 ± .01	0.62	0.47	0.43	472.3±.3	-0.20±0.1	0.589±.004	0.66	0.61	0.53	3:2:1	2.3:1.7:1	1:1.25	
3	492.3±.3	0.01±0.2	0.11±0.06	0.4	0.48	0.39	453.2±.3	-0.02±.01	0.48±.04	0.5	0.52	0.61	3:2:1	3:2:1	1:2	
4	491.3±.3	0.15±.01	0.042±.003	0.5	0.5	0.5	455.8±.3	-0.12±.01	0.54±.03	0.55	0.5	0.6	3:2:1	3:2:1.3	1:1.6	
5	492 ± 0.6	0.11±.05	0.035±.001	0.4	0.4	0.49	467 ± .6	-0.103±.004	0.543±.001	0.5	0.5	0.6	3:2:1	3:2:1	1:1.73	
6	493.2±0.3	0.16±.02	0.03±.005	0.4	0.4	0.5	463±.3	-0.03±.01	0.54±.01	0.51	0.5	0.5	3:2:1	3:2:1	1:1.9	
7	490.4±.3	0.21±0.1	0.09±.01	0.6	0.5	0.4	466 ± .3	-0.25±.02	0.59±.01	0.6	0.6	0.7	3:2:1	3:1.5:1	1.5:1	
8	499.4±.3	0.13±0.1	0.15±0.01	0.6	0.5	0.5	442.9±.3	-0.3±0.03	0.43±.01	0.4	0.7	1.0	4:3:2.8:1	1:1:1	3.2:1	
9	501 ± 1	0.54±.01	0.045±.001	0.6	0.5	0.5	490.7±.06	-0.25±.01	0.731±.001	0.4	0.4	0.7	2.8:2:1	2:1:1	2.2:1	

- El campo magnético se calcula con los pícos extremos.

- $\epsilon = \frac{e^2 q \hbar}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$

- El IS está referido al Pd.

D. 2 Aplicación de la espectroscopia Mössbauer al estudio de escorias de altos hornos

C. Saragovi-Badler, F. Labenski y E. Frank*

En el estudio de la corrosión de los ladrillos refractarios de altos hornos (SOMISA) un punto importante es el conocimiento de la escoria del convertidor LD de la mencionada empresa. Este proyecto fue encarado conjuntamente con el grupo de Plásticos del INTI y una primera etapa del mismo la constituye el presente trabajo.

Con la espectroscopia Mössbauer podemos llegar a determinar el estado de oxidación formal del átomo resonante, su número de coordinación, la simetría del sitio, defecto de la red, propiedades magnéticas de los diferentes sitios, tanto en sustancias cristalinas como en sustancias amorfas.

El diagrama de rayos X de la escoria mostró la existencia de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ sobre un fondo muy intenso.

Los espectros de Mössbauer de absorción fueron obtenidos usando un polvo fino homogéneo de escoria y una fuente de ^{57}Co en matriz de Pd, de 26 mC iniciales. El espesor del absorbente fue elegido de tal forma que contuviera 10 mg de Fe total por cm^2 .

Las mediciones fueron realizadas con un espectrómetro "ELRON" en el modo de aceleración constante.

Como detector se empleó un contador Reuter-Stokes.

Las mediciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y a 140°K .

Los espectros experimentales fueron ajustados por un programa de cuadrados mínimos, suponiendo que los picos son lorentzianos.

La salida de la computadora correspondiente al de temperatura ambiente es el que muestra la Figura 1. El conteo por canal es del orden de 20×10^6 ; el error estadístico (N) $1/2$ es aproximadamente 4×10^3 y el estadístico porcentual por canal es del orden de 0,02%.

En el caso del espectro a 140°K el conteo por canal es menor, ya que por razones de estabilidad no pudo ser medido por un período prolongado. Dicho conteo por canal es del orden de 10^6 ; el error estadístico es aproximadamente 10^3 y el estadístico porcentual es de 0,1%.

En la Figura 1, el eje horizontal corresponde a la velocidad del movimiento vibratorio y la conversión a energía es $1 \text{ mm/s} = 4.810^{-8} \text{ ev}$. En el eje vertical está dada la absorción relativa. Los círculos (•) representan los puntos experimentales, las cruces (+) los puntos teóricos.

Se puede observar una estructura hiperfina superpuesta a picos en la zona central; la estructura hiperfina está compuesta por dos dobletes paramagnéticos. Los valores de los parámetros Mössbauer se hallan detallados en la Tabla I. En el espectro hiperfino estas magnitudes indican la presencia de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, ferrita antiferromagnética, que presenta dos sitios para el Fe^{3+} , uno octaédrico (primer sexteto) y el otro tetraédrico (segundo sexteto); las magnitudes que corresponden a los dos dobletes paramagnéticos muestran la presencia del ion Fe^{2+} en un sólido amorfo, vidrio del tipo silicato alcalinotérreo¹. Estos dobletes indicarían dos coordinaciones diferentes en el vidrio. El primer doblete tendería a estas en coordinación tetraédrica y el otro en octaédrica.

* CONICET

Por la relación entre las áreas de los distintos espectros podemos indicar que la razón

$$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} \sim 1$$

y a partir de la relación de las áreas de los dobletes centrales podemos decir que

$$\text{Fe}^{2+} \text{ oct.} / \text{Fe}^{2+} \text{ tetr.} \sim 0,5$$

La presencia de iones ferrosos en estado amorfo debían ser la causa del fondo intenso observado en el diagrama de rayos X.

1.- J.M.D. Coey, J. Phys. Colloque C-6, 89 (1974),

TABLA I
PARAMETROS DEL EFECTO MÖSSBAUER DE LOS COMPUESTOS DE HIERRO
PRESENTES EN LA ESCORIA DEL CONVERTIDOS LD

IS_1^* mm/s	IS_2^* mm/s	ΔE_1 mm/s	ΔE_2 mm/s	T °K
0.69 ± 0.01	1.11 ± 0.01	1.47 ± 0.01	1.44 ± 0.01	300
0.75 ± 0.03	1.22 ± 0.03	1.90 ± 0.02	1.95 ± 0.02	140

ESPECTRO HIPERFINO SUPERPUESTO

Hoct. Koe	ISoct* mm/s	ΔE_{oct}^{**} mm/s	Htet. Koe	Itet.* mm/s	ΔE_{tet}^{**} mm/s
487 ± 2	0.21 ± 0.02	1.16 ± 0.07	414 ± 2	-0.00 ± 0.02	-1.32 ± 0.08
523 ± 2	0.27 ± 0.02	1.1 ± 0.1	461 ± 2	0.02 ± 0.03	-1.3 ± 0.1

* Referido a Pd a temperatura ambiente

** $\epsilon = e^2 Qq \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2}$

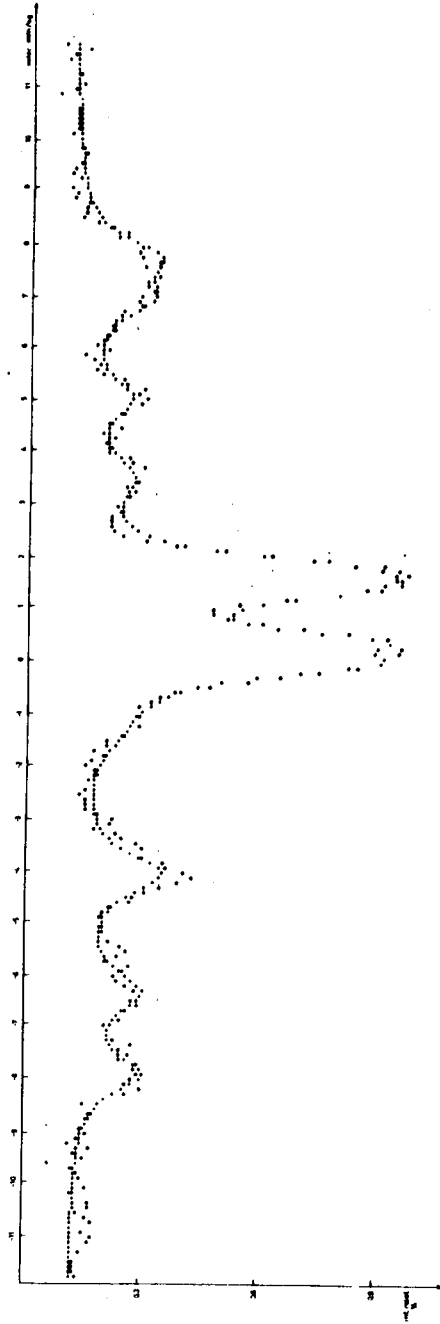


Figura 1.- Espectro Mössbauer de una muestra de escoria de altos hornos a temperatura ambiente.

D. 3 Isomerismo de distorsión en Fe(II) (N, N'-diciclohexiltiourea)₆ (C₁₀H₄)₂
R. Latorre,* J. Costamagna,* A. Abeledo **, R. Frankel⁺ y E. Frank⁺⁺.

El compuesto Fe(II)(N, N' diciclohexiltiourea)₆(C₁₀H₄)₂ tiene dos formas isoméricas: A y B; la primera, estable a bajas temperaturas, tiene un desdoblamiento cuadrupolar $\Delta E_A = 3,31$ mm/s y la segunda, estable por encima de la temperatura ambiente, tiene $\Delta E_B = 1,32$ mm/s. Entre 170 y 300 K ambas formas están en equilibrio térmico. Si se parte de una mezcla de A y B en equilibrio térmico y se varía la temperatura, la composición evoluciona lentamente hasta alcanzar un nuevo equilibrio en un lapso de varias horas. Las medidas de espectroscopía Mossbauer en campos magnéticos externos publicadas anteriormente por nosotros, demostraron que la simetría del sitio del hierro en ambos casos es trigonal. La transformación A $\rightarrow$ B corresponde a un cambio de signo de la distorsión a lo largo de un eje de simetría trigonal, pasando de una compresión de los ligantes respecto de la simetría octaédrica en A a una elongación en B.

En este trabajo presentamos los resultados de un estudio termodinámico y cinético de la transformación A $\rightarrow$ B. Mediante espectroscopía Mossbauer medimos la constante de equilibrio $K = (A)/(B)$ entre 170 y 205 K; se obtiene una relación lineal entre $\ln K$ y T^{-1} como en las reacciones químicas ordinarias.

A partir de las medidas de equilibrio derivamos $\Delta H = -4,52$ Kcal/mol y $\Delta S = -20,5$ cal/mol⁻¹ grado⁻¹. La existencia de equilibrio termodinámico entre las dos formas no es compatible con la existencia de un equilibrio de fases entre A y B, sino que implica la existencia de sitios con estructuras A y B que coexisten en una misma fase.

Los resultados cinéticos se interpretan sobre la base de una reacción de primer orden. La constante específica para la reacción A $\rightarrow$ B aumenta de $2,78 \times 10^{-5}$ s⁻¹ a 205 K a $9,14 \times 10^{-5}$ s⁻¹ a 170 K. Este comportamiento no corresponde al de las reacciones químicas comunes y sugiere la existencia de cierto grado de cooperatividad en el mecanismo de la transformación.

* Facultad de Ciencias, Univ. de Chile, Santiago, Chile.

** IDASA, Buenos Aires, Argentina

+ National Magnet Laboratory, Cambridge, Mss. U.S.A.

++ CONICET

D. 4 Espectros Mössbauer de ferratos (II) de pentaciano, conteniendo aminas monoprotonadas o heterocilos nitrogenados

E. Frank,* P.J. Aymonino,** M.A. Bless⁺ y J.A. Olabe⁺⁺

Presentamos los parámetros de Mössbauer, corrimiento isomérico (IS) y separación cuadrupolar (QS), para una serie de ferratos (II) de pentaciano-L de sodio (L = aminas monoprotonadas o heterocilos nitrogenados).

Este trabajo tiene por objeto aportar nuevos datos a los ya existentes, como así también discutir las propiedades estructurales de estos compuestos y así completar trabajos anteriores.

Por medio de las siguientes técnicas fueron preparadas sales de sodio de varios compuestos a partir del correspondiente ligante libre:

- a) Reacción directa con nitroprusiato de sodio en metanol o
- b) sustitución de NH_3 en $\text{Na}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en una solución metanólica^{1, 2}.

Utilizando un espectrómetro "ELRON", operado en el modo de aceleración constante fueron obtenidos los espectros de Mössbauer. La fuente de ^{57}Co en matriz de Pd, fue de 20 mC.

Los resultados (Tablas I y II) son discutidos en términos de las propiedades electrónicas de los ligantes. Además, mostramos la diferencia entre los efectos producidos por uniones sigma y pi. Los valores obtenidos son comparados con otros resultados correspondientes a sustancias similares.

- 1.- J.A. Olabe y P.J. Aymonino, J. inorg. nucl. Chem., 38, 225 (1976).
- 2.- J.A. Olabe y P.J. Aymonino, ibid., 36, 1221 (1974).
- 3.- H.E. Toma, E. Siesbrecht, J.M. Malin y E. Fluck, Inorg. Chim. Acta, 14, 11 (1975).
- 4.- H.E. Toma y J.M. Malin, Inorg. Chem., 12, 1039, 2080 (1973).
- 5.- F.A. Cotton y G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Third Ed., Interscience, N.Y., 1972, p. 358.
- 6.- "Handbook of Chemistry & Physics", 51st. Ed., R.C. Weast Editor, The Chemical Rubber Co., 1970-71.
- 7.- U. Weihs, Z. Naturforsch., 27a, 565 (1972).

* CONICET.

** Cátedra de Química Industrial, Fac. Ciencias Exactas, Univ. La Plata.

+ Departamento de Fisicoquímica, Fac. de Farmacia y Bioquímica, UBA.

++ Departamento Científico y Tecnológico, Univ. de Luján.

TABLA I

CORRIMIENTOS ISOMERICOS (IS) Y SEPARACIONES CUADRUPOLES (QS) CORRESPONDIENTES A $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ A TEMPERATURA AMBIENTE

Ligante	IS* (mm/s) $\pm$ 0,015	QS (mm/s) $\pm$ 0,008	pK_a (H_2L^{2+})	Referencias
N_2H_5^+	0.260	0.735	-1	Este trabajo, 5)
enH^+	0.273	0.787	7.6	1, 2, 6)
pnH^+	0.286	0.756	9.0	Este trabajo, 6)
henH^+	0.268	0.788	10.8	Idem
pipH^+	0.297	0.995	5.6	Idem

* Estandar: nitroprusiato de sodio a temperatura ambiente.

TABLA II

CORRIMIENTOS ISOMERICOS (IS) Y SEPARACIONES CUADRUPOLES (QS) CORRESPONDIENTES A $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ A TEMPERATURA AMBIENTE (L=LIGANTES HETEROCICLICOS)*

Ligante	IS** (mm/s) $\pm$ 0,0015	QS (mm/s) $\pm$ 0,008	$\gamma_{\text{m}ax}$. (nm)	Referencias
MP_z^+	0.241	1.10	655	3,4)
P_zC	0.265	0.965	505	Este trabajo
P_zCO_2^-	0.261	0.95	472***	3)
INHA	0.256	0.890	437****	Este trabajo
NA	0.256	0.883	385	Idem
pic	0.260	0.830	358	Idem 4)
py	0.284*****	0.784*****	365	Idem 1)

* Los datos de Ref. 3), originalmente a 77°K, fueron corregidos para temperatura ambiente suponiendo $dIS/dT = -3.6 \times 10^{-4}$ mm/sK y $dQS/dT = 0$. (Ref. 7)

** Estandar; nitroprusiato de sodio a temperatura ambiente.

*** H.E. Toma, J. Inorg. nucl. Chem., 37, 785 (1975).

**** M.A. Bless, P.J. Morando, I. Funai, P.J. Aymonino, J.A. Olabe y G. Ellenrieder, enviado para publicar.

***** Estos son valores revisados de aquellos dados en 1).

D. 5 Estudio de soluciones de Mohr irradiadas y congeladas, mediante el efecto de Mössbauer

J.M. Friedt,* C. Saragovi-Badler, F. Larenski y E. Frank**

Las soluciones de sulfato ferroso son ampliamente usadas como dosímetros químicos (p. ej.: dosímetro de Fricke). Interesa conocer los efectos de las radiaciones sobre este tipo de soluciones, utilizando la técnica Mössbauer, para lo cual fue preparada una solución de Mohr $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La solución fue irradiada en el NORATOM GAMMA 3.500 de la C.N.E.A. con dosis del orden de 1.5 Roen/h.. Para poder medir por espectroscopía Mössbauer las soluciones deben ser congeladas.

Se realizaron distintos tipos de experiencias cuyo detalle aparece en la Tabla I, no logrando observar ninguna estructura en los espectros de las soluciones medidas.

Las dos primeras experiencias con la solución congelada sin irradiar fueron hechas con el objeto de optimizar el espesor y el porcentaje de efecto Mössbauer. Los valores de los parámetros Mössbauer muestran la presencia del ion Fe^{2+} . Los espectros de las soluciones irradiadas poco o mucho tiempo no permiten discernir ningún tipo de pico (Exp. 3 y 4). Este resultado se mantuvo aun cambiando la forma de enfriamiento ante la suposición de hallarse ante una fase amorfa o ante efectos de relajación de distintos tipos de hierros (Exp. 5 y 8).

Se debe notar que al cambiarse el proceso de enfriamiento se mide el espectro de Mössbauer de la solución sin irradiar, congelada según esta técnica y en todos los casos se visualiza perfectamente al ion Fe^{2+} (Exp. 2, 6 y 7). El último experimento consistió en medir una solución férrica congelada sin irradiar y los parámetros Mössbauer señalan la presencia del ion Fe^{2+} .

A fin de evitar problemas de vibración en la muestra, por los sucesivos llenados de nitrógeno líquido en el termo que la contiene, se optó por utilizar el método usual de enfriamiento que se muestra en la Figura 1.

Con este dispositivo experimental se repetirán las mediciones en soluciones sin irradiar y luego en las irradiadas mucho tiempo, pues el ion ferroso debería pasar a férrico por efecto de la irradiación. Se tratará de aumentar la concentración de iones ferrosos en un factor 2 ó 3 ó cambiar el pH de la solución.

* Lab. de Chimie Nucleaire, C.R.N., Strasbourg, Francia.

* CONICET

TABLA I

Exp. Nº	t cm	irradia- ción	Parámetros Mössbauer			Técnica de enfriamiento
			Q.S. mm/seg.	I.S.pd. mm/seg.	Γ mm/seg.	
1	1.5	No	1% de efect. Mössbauer			Se echa la solución sobre el portamuestra ya frío.
2	0.7	No	3.34	1.54	0.53	Idem
3	0.7	96 hs.al aire	no se observan			Idem
4	0.7	varios días a ∞	"	"	"	Idem
5	0.7	a ∞	"	"	"	Se echa la solución en el portamuestra y enfriando todo el conjunto
6	0.7	No	3.38	1.35	0.53	Idem
7	0.8	No	análogo			Se coloca semilla de cristal de SO_4H_2 en el portamuestra con la solución y enfriando todo el conjunto
8	0.8	a ∞	no se observan			Idem
9	0.8	No	Sol. de $\text{Fe}^{3+}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ corresponden al Fe^{3+}			Idem

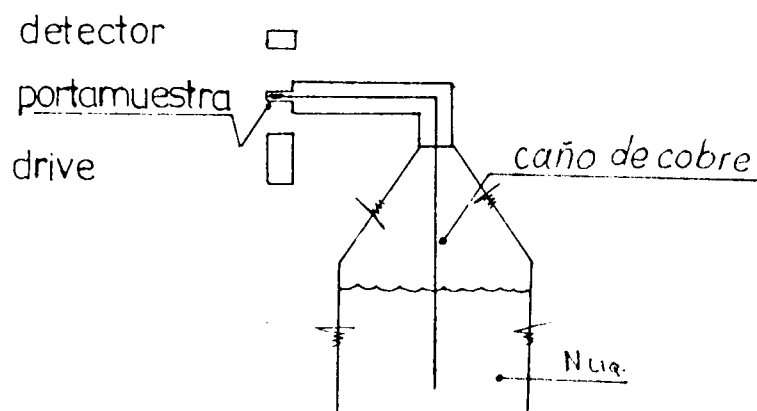


Figura 1.- Dispositivo de enfriamiento.

D. 6 Equipo para el transvasamiento automático de nitrógeno líquido

C.A. Bolaños, J.E. Sinderman, C. Saragovi-Badler, F. Labenski y E. Frank.

En el curso de las investigaciones que se llevan a cabo en el laboratorio de Espectroscopía Mössbauer, surgió la necesidad de mantener lleno permanentemente con N_2 líquido un recipiente de volumen pequeño ($V \approx 150 \text{ cm}^3$) convenientemente aislado. Este problema es común a muchas disciplinas en las cuales se trabaja a bajas temperaturas o para el llenado de trampas para condensación. Se ha perfeccionado un dispositivo¹, adaptándolo a elementos disponibles en plaza y a las características de los restantes equipos del laboratorio. El dispositivo tiene las siguientes características:

- mantiene el nivel de N_2 líquido dentro del recipiente entre dos límites, uno inferior y otro superior,
- avisa cuando el reservorio de N_2 líquido queda vacío e interrumpe un pulso analógico provisto exteriormente,
- alimenta un graficador para controlar la estabilidad de la temperatura del sistema que se está controlando.

Para cumplir el primer objetivo se fijan dos niveles en el recipiente a llenar, uno llamado máximo y otro llamado mínimo. Estos niveles se determinan por sendos sensores que consisten en resistores ($R \approx 15\Omega$) bobinados con alambre de cobre muy fino ($\phi = 0,05$, $\rho = 8,9 \Omega/\text{m}$) y que tiene la propiedad de cambiar bruscamente el valor de su resistencia al variar del mismo modo la temperatura.

Ambos resistores forman parte de un dispositivo que se desequilibra al cambiar la temperatura de uno de ellos.

El dispositivo tiene dos salidas de 220 V: una que como ya se ha dicho, acciona al compresor durante los períodos de llenado de nitrógeno líquido y otra que sirve para alimentar un graficador y que está energizada permanentemente mientras hay N_2 líquido en el reservorio.

El equipo puede recibir una señal analógica y reemitirla sin modificación sustancial, con la propiedad de interrumpirla después de un período T de tiempo (del orden de 3 minutos) que el reservorio de líquido criogénico haya quedado vacío. Esto es posible mediante un reloj que determina si el intervalo de tiempo que transcurre desde que el resistor inferior ordena el transvasamiento sin que éste ocurra (o sea sin que el resistor superior ordene el corte) es mayor que ese período. Si es así, comienza a sonar la alarma, avisando que el reservorio ha quedado vacío y quedan interrumpidas las salidas de 220 V para el compresor y para el graficador. Además, se corta la señal analógica, interrumpiendo el circuito correspondiente (p. ej. acumulación de pulsos en un analizador multi-canal).

El equipo está provisto de 3 controles que permiten:

- llenar recipientes aun cuando el sistema de control de nivel no lo exija ("pedido manual"),
- cortar el llenado de N_2 líquido aun cuando el equipo lo solicite ("corte manual"),
- reconectar aun cuando el dispositivo haya indicado que el reservorio ha quedado vacío (operación muy útil si se quiere proseguir una medición por un período corto y no se quiere desconectar el equipo y conectar el pulso analógico).

La figura 1 muestra el uso de este dispositivo por medio de un diagrama en bloques.

Descripción somera del circuito

El circuito tiene una fuente de corriente constante que alimenta los resistores sensores de nivel, llamados superior e inferior, según detecten el nivel máximo o mínimo respectivamente. Para evitar el uso de dos discriminadores se ha utilizado un sólo discriminador que conecta a un resistor u otro según la operación que se esté realizando. En ambos casos este discriminador se dispara y ordena la carga cuando la caída elevada en el resistor que está siendo sensado indica que no está sumergido.

Es función del conmutador hacer que en cada caso se sense el resistor apropiado; así cuando el discriminador está disparado y consecuentemente se está cargando nitrógeno líquido, el resistor sensado es el superior, de manera de advertir cuando sea superado el nivel máximo, para cortar en ese momento el suministro. Por el contrario, si no está disparado el discriminador y por lo tanto no hay carga, se sensa el resistor inferior de manera de advertir cuándo el nivel baja al mínimo para restablecer en ese momento la carga.

En el instante en que comienza la carga se pone en marcha un temporizador que es repuesto y detenido por el fin de carga. Si esto no ocurre al cabo de un tiempo ($\approx 3'$) se conecta una alarma y se detiene la acumulación de datos en el multicanal analizador. La figura 2 muestra un diagrama en bloques del equipo y la figura 3 el circuito completo.

El conmutador está formado por los díodos D_1 , D_2 , D_3 , A_4 y el amplificador diferencial por T_1 y T_2 .

El discriminador es un circuito Schmitt formado por los transistores T_3 y T_4 que atacan a T_5 que comanda al mismo tiempo la carga y la conmutación.

El temporizador ("timer") está formado por un transistor de efecto de campo FET (T_{13}) y el transistor de salida T_{12} . Este está normalmente conduciendo, pero luego de un período de carga prolongado es bloqueado por el FET que comienza a conducir, desconectando el multicanal y produciendo la alarma.

El circuito de alarma lo constituyen un multivibrador astable (T_9 , T_{10}) de aproximadamente 1 Kc/s de frecuencia de oscilación modulada por otro multivibrador astable acoplado por emisor (T_6 y T_7) de aproximadamente 1 c/s, seguido de un filtro pasabajo y un transistor de salida T_7 que excita a un parlante de bobina móvil que emite un sonido de alarma.

- 1.- D. St. P. Bunbury, Departamento de Física, Univ. de Manchester. Comunicación personal.

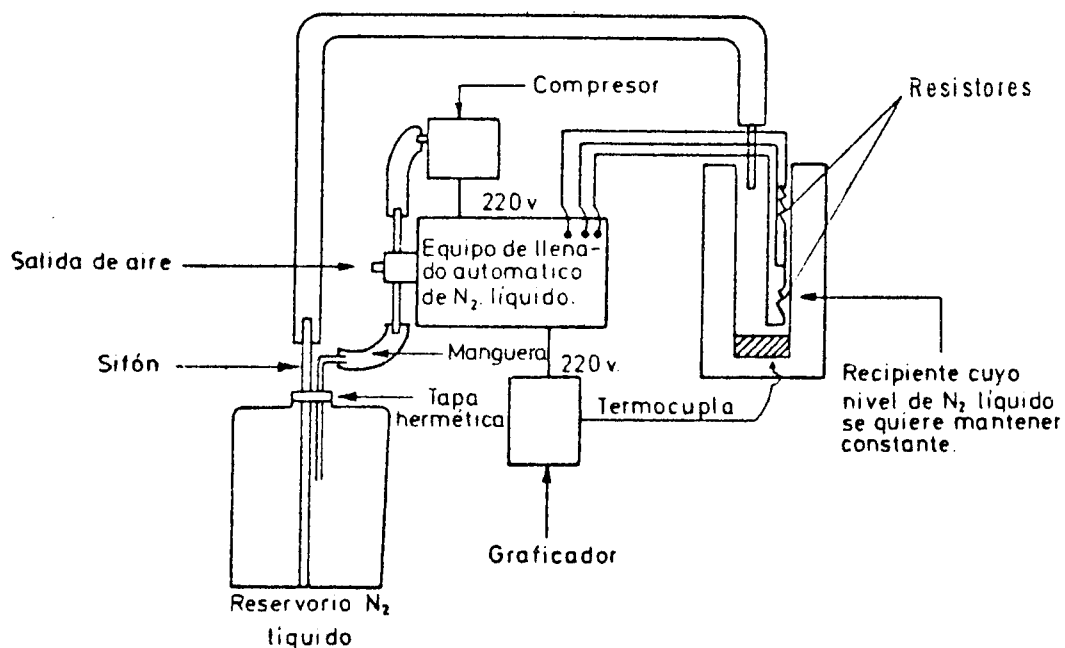


Figura 1.- Diagrama en bloques que ilustra el uso de este equipo.

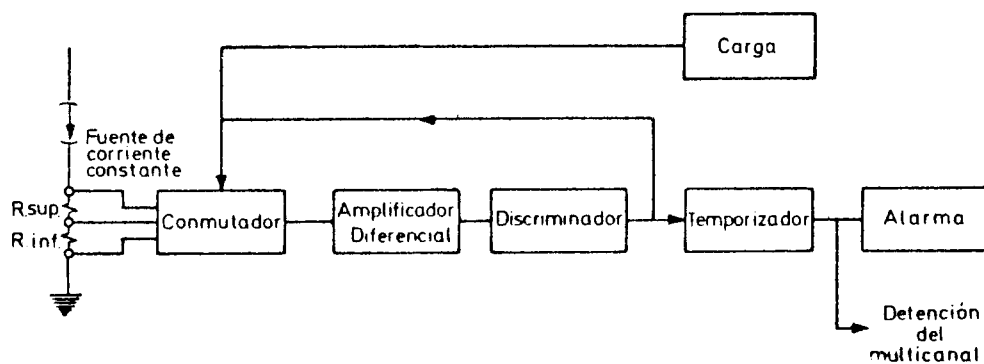


Figura 2.- Diagrama en bloques del equipo.

S E C C I O N E

T E O R I A D E L E S T A D O S O L I D O

E. 1 Teoría electrónica de sólidos desordenados

N.V. Cohan* y M. Weissmann.*

Los materiales sólidos desordenados (no periódicos) pueden ser agrupados en tres categorías: A) los que presentan desorden celular, como las aleaciones desordenadas, B) los que presentan desorden estructural, como los materiales amorfos, C) las superficies y la adsorción sobre ellas. Nuestro interés se centró en el cálculo de la densidad de estados electrónicos, $n(E)$, de materiales de estos tres tipos. Las técnicas usuales de teoría de sólidos no son aplicables debido a la falta de periodicidad y las usadas en cálculos moleculares están restringidas a un grupo no demasiado grande de átomos. Sin embargo, algunos autores han diagonalizado matrices hamiltonianas relativamente grandes y obtenido la densidad de estados en forma de histograma, por ejemplo para un grupo de 201 átomos de germanio amorfo. También se ha simulado el desorden reemplazando el sistema desordenado por uno periódico con una celda unitaria suficientemente grande, usando luego las técnicas convencionales de sólidos. Por ejemplo, para germanio amorfo se han usado celdas de hasta 12 átomos. Los resultados de estas dos aproximaciones a la densidad de estados no son del todo satisfactorios e invitan a proponer otras aproximaciones.

En casos de falta de periodicidad es muy conveniente el uso de densidades de estados locales, a partir de las cuales se pueden desarrollar métodos aproximados para calcular las propiedades del sistema total desordenado. Fundamentalmente, mediante este procedimiento hemos desarrollado métodos y estudiado materiales de los tres tipos descriptos anteriormente.

A) Aleaciones desordenadas

Para una aleación binaria, $A_{1-x} B_x$, totalmente desordenada y con interacciones solamente entre átomos vecinos, suponemos el siguiente hamiltoniano de enlaces fuertes ("tight-binding"):

$$H = \sum_i \alpha_i |i\rangle\langle i| + \frac{1}{2} \sum_{ij} \beta_{ij} \{ |i\rangle\langle j| + |j\rangle\langle i| \}$$

En el caso de un solo orbital por átomo y desorden diagonal, los subíndices i, j pueden ser A o B pero $\beta_{AA} = \beta_{BB} = \beta_{AB} = \beta$

Nosotros proponemos como aproximación a la densidad de estados $n(E)$ de la aleación el promedio de densidades de estados locales de sistemas con muy pocos (M) sitios desordenados rodeados por un campo externo fijo, es decir, suponemos que $n(E)$ depende sólo del desorden de corto alcance. Para el campo externo hemos usado dos alternativas: una continuación de pseudoátomos y el promedio pesado de las dos continuaciones de átomos A y B. En ambos casos se mantiene para la continuación la estructura cristalina del material.

Calculamos las 2^M densidades locales que se promedian por el método de las fracciones continuas (A1). Elegimos los pseudoátomos de manera que $n(E)$ calculada por este procedimiento resulte una función continua de E en todo el rango de energías. Como ejemplo del método y de la utilización de pseudoátomos mostramos en la Fig. A1 los resultados obtenidos para una aleación unidimensional al 10%, con parámetros $\alpha_A = -\alpha_B = -0.5$, $\beta_{ij} = 1$ para primeros vecinos y 0 en los demás pares, para distintos valores de M . Los picos que aparecen a la derecha corresponden a los grupos ("clusters") de átomos minoritarios B rodeados de A: B, BB, BAB, BBB, etc. Podemos observar que a medida que crece M aparecen

más picos, debidos a grupos más complejos. Para $M = 9$, es decir, teniendo en cuenta hasta cuartos vecinos del átomo central en que son calculadas las densidades locales, obtenemos ya una muy buena aproximación al resultado exacto. Hemos calculado $n(E)$ de aleaciones con otros parámetros α y β , obteniendo resultados igualmente satisfactorios.

Sin embargo este método presenta un inconveniente serio al tratar de extenderlo a tres dimensiones. En efecto, tomar en cuenta segundos vecinos en una dimensión implica promediar 2^5 densidades locales, mientras que en tres dimensiones implica un número mayor que 2^{17} . A los efectos de poder extender el cálculo a tres dimensiones, proponemos que el campo externo sea elegido como promedio de las continuaciones de átomos tipo A y B y la región desordenada sea sólo de primeros vecinos. Resulta obvio cómo calcular $n(E)$ para aleaciones al 50% con estas hipótesis. Para otras concentraciones la manera lineal de pesar las dos continuaciones no es demasiado satisfactoria y estamos buscando otra mejor. En la Fig. A2 mostramos para la aleación unidimensional al 50% un resultado "exacto" obtenido con cadenas de 5000 átomos elegidos al azar (A2), el resultado con pseudoátomos y $M=9$ y el resultado con terminación A y B y $M=3$. Mostramos nuestros resultados en forma de histograma para compararlos con los exactos. Podemos ver que nuestro primer método aproxima muy bien el resultado exacto y el segundo en forma todavía satisfactoria. Estos cálculos pudieron entonces ser extendidos a aleaciones binarias con estructura cúbica simple, obteniendo resultados similares. Cálculos para otras estructuras más complejas son igualmente posibles.

En otro trabajo comparamos nuestros resultados con los obtenidos mediante otro método (A3) que pone especial énfasis en el número de momentos exactos μ_p de la densidad de estados de la aleación $n(E)$ y usa también el desarrollo en fracciones continuas. Los momentos μ_p están dados por la expresión:

$$\mu_p = \int_{-\infty}^{\infty} E^p n(E) dE$$

Comprobamos que el número de momentos exactos no es un buen criterio para juzgar un método de cálculo. Esto lo podemos ver ejemplificado en la Fig. A3, donde ambas curvas tienen once momentos exactos y son bien diferentes entre sí. La estructura que presenta una de las curvas es real y por lo tanto esa aproximación (nuestro método con pseudoátomos) es mejor. Versiones más detalladas de estos trabajos están en las referencias A4, A5 y A6 y en el trabajo de seminario de Carlos A. Efeyan para su licenciatura en física en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de Buenos Aires.

B) Materiales amorfos

Estudiamos varios tipos de materiales que pueden ser representados por un hamiltoniano "tight binding" con desorden no diagonal. Como los elementos no diagonales corresponden a interacciones entre sitios, este desorden es de tipo estructural. Los elementos de matriz en general pueden tomar cualquier valor entre dos valores extremos, como función de la distancia entre sitios. Analizaremos tres casos particulares de este tipo de desorden:

B1) Sistema unidimensional

Hemos propuesto un método aproximado para calcular $n(E)$ de un sistema con desorden no diagonal y con una distribución uniforme de los elementos de matriz. Consiste en promediar densidades locales, calculadas por el método de las fracciones continuas, de sistemas elegidos al azar con pocos sitios desordenados, rodeados del correspondiente sistema ordenado. Comprobamos que las características fundamentales de $n(E)$ pueden ser obtenidas ya con una región des-

ordenada muy pequeña, es decir, que $n(E)$ del material amorfo depende fundamentalmente del desorden de corto alcance. En la Fig. B1a mostramos la mitad de la curva $n(E)$ en el rango de energías del material ordenado. Esta curva corresponde al sistema con elemento diagonal $\alpha = 0$ y no diagonal β comprendido entre 0 y 2. M indicará el tamaño de la región desordenada, es decir, el número de elementos no diagonales que difieren de su valor promedio $\beta = 1$. Vemos que ya $M = 2$ cambia la forma de $n(E)$ con respecto al sistema ordenado ($M=0$) en el sentido adecuado. La Fig. B1b muestra el resultado exacto de este mismo problema, pero con β comprendido entre 0.1 y 1.9, ya que el ejemplo anterior produciría una divergencia en el cálculo exacto. Esta curva fue obtenida resolviendo numéricamente la ecuación integral para la energía propia (B1.1). Esta ecuación sólo es conocida para el problema unidimensional.

A pesar de la pequeña diferencia en el grado de desorden podemos observar claramente que el método aproximado es satisfactorio y tiene la ventaja de poder ser extendido a tres dimensiones. Estos trabajos pueden ser vistos en forma más extensa en las referencias B1.2 y B1.3.

B2) Germanio amorfo

Como aplicación del método anterior a un sistema real de tres dimensiones, estudiamos el desorden no topológico del Germanio. Para esto usamos un hamiltoniano "tight binding" con una base de orbitales de enlace ("bonding orbitals") e interacciones hasta uniones segundas vecinas. Los parámetros fueron ajustados con las bandas del Ge cristalino.

Para estudiar el desorden variamos los elementos de matriz diagonales primeros vecinos, entre límites compatibles con las distorsiones experimentales de distancias y ángulo de Ge amorfo. La densidad de estados fue calculada nuevamente como promedio de densidades locales obtenidas por el método de fracciones continuas. No encontramos la variación en $n(E)$ conocida experimentalmente al pasar de Ge cristalino a Ge amorfo. Por lo tanto concluimos que el desorden no topológico no es suficiente para explicar la densidad de estados de Ge amorfo. Posteriormente a la realización de este trabajo (B2.1) otros autores probaron teóricamente que el desorden topológico es esencial en el estudio de este problema (B2.2).

B3) Sistemas metálicos desordenados

Otros materiales reales, en tres dimensiones, que pueden ser representados por un hamiltoniano "tight binding" son: las bandas d de los metales de transición líquidos, los metales alcalinos en condiciones supercríticas y las bandas de impurezas en semiconductores dopados. Cálculos anteriores de $n(E)$ de estos materiales (B3.1), (B3.2) han considerado que es importante tener en cuenta todas las interacciones y no solamente primeros o segundos vecinos. En ese caso es muy importante incluir también el recubrimiento entre los orbitales y esto hace que el método de las fracciones continuas sea inaplicable en forma inmediata. Por este motivo, estudiamos estos sistemas mediante otro método: el de diagonalizar matrices hamiltonianas correspondientes a grupos de algunas decenas de átomos y calcular $n(E)$ como promedio de algunos de estos grupos elegidos al azar. Encontramos que efectivamente la consideración del recubrimiento es importante en todos estos materiales, excepto quizás en los metales de transición tipo 3d.

El efecto del desorden en $n(E)$ de los metales de transición líquidos es despreciable con respecto a un material ordenado con el mismo número de vecinos en promedio; en los metales alcalinos supercríticos es un efecto algo mayor y en la banda de impurezas, a la concentración de la transición metal-aislador, es importante. Encontramos que en el rango de desórdenes de interés físico, a medida que el desorden crece $n(E)$ varía en forma similar a la variación en estructuras ordenadas cuando disminuye el número de vecinos (fcc, bcc, sc, diamante).

Una versión más detallada de este trabajo se halla en (B3.3)

C) Superficies y adsorción

Hemos estudiado la adsorción de átomos de hidrógeno en grafito, al cual consideramos como un material bidimensional. La falta de periodicidad se debe entonces solamente a la adsorción.

Para la adsorción de un solo átomo calculamos las densidades locales en el átomo adsorbido y en sus vecinos por el método de las fracciones continuas. A partir de estos datos obtuvimos la energía de adsorción E_{ads} y la transferencia de carga asociada al proceso. Usamos un hamiltoniano "tight binding" con interacciones entre primeros vecinos, un orbital $2p_{\pi}$ por átomo de carbono y un $1s$ para el hidrógeno. Los elementos de matriz del grafito fueron obtenidos ajustando datos experimentales. Para la interacción con el hidrógeno, β_{HC} , usamos la aproximación EHT ("Extended Hückel Theory") es decir, la proporcionalidad con la integral de recubrimiento S_{HC} .

$$\beta_{HC} = \frac{1}{2} K S_{HC} (\alpha_H + \alpha_{\pi})$$

El elemento diagonal del hidrógeno, α_H , fue considerado primero directamente como el potencial de ionización del hidrógeno, obteniendo así transferencias de carga electrónica hacia el hidrógeno q y energías de adsorción E_{ads} exageradamente grandes (ver Tabla I). Variar la interacción β_{HC} no mejora los resultados: si disminuimos E_{ads} , q crece todavía más y recíprocamente. En una segunda etapa usamos un valor autoconsistente para el elemento diagonal del hidrógeno, con lo cual simultáneamente q y E_{ads} mejoran. Otro efecto, que no había sido considerado previamente, es la no ortogonalidad entre el orbital $1s$ y los de los carbonos vecinos. Su inclusión en el cálculo disminuye aun más la transferencia de carga q para una misma E_{ads} y modifica las densidades locales, como podemos verlo comparando las curvas de la Fig. C1 y en la tabla.

Los resultados que mostramos corresponden siempre a la distancia de máximo recubrimiento entre el hidrógeno y la superficie del grafito. El parámetro de proporcionalidad K fue fijado aproximadamente para obtener $E_{ads} \sim 3.5$ eV (comparable con el valor experimental de 2.5 eV), excepto en el cálculo no autoconsistente.

Para más de un átomo de hidrógeno adsorbido hemos hecho algunos cálculos por el método más simple, que no incluye la autoconsistencia ni el efecto del recubrimiento. Verificamos que E_{ads} disminuye al aumentar la fracción de la superficie cubierta.

Versiones más detalladas de estos trabajos y la comparación con otros tratamientos del problema de adsorción pueden ser consultados en las referencias, C1, C2 y C3. En la realización de estos trabajos colaboró Mirta Gordon, como becaria del CONICET.

- A.1 R. Haydock, V. Heine and M.J. Kelly. J. Phys. C: Solid St. Phys. 5, 2845 (1972).
- A.2 N.F. Berk, D.J. Shazeer and R.A. Tahir-Kheli. Phys. Rev. B 8, 2496 (1973).
- A.3 M.C. Desjonqueres and F. Cyrot-Lackmann. J. Phys. F: Metal Physics, (1976) en prensa.

- A.4 M. Weissmann and N.V. Cohan. J. Phys. C: Solid St. Phys. 9, 473 (1976).
A.5 N.V. Cohan and M. Weissmann. J. Phys. C: Solid St. Phys., 10, 383 (1977).
A.6 N.V. Cohan, C.A. Efeyan and M. Weissmann. J. Phys. C. Solid St. Phys. 9, L679 (1976).
B1.1 E.N. Economou and M.H. Cohen. Phys. Rev. B 4, 396 (1971).
B1.2 M. Weissmann and N.V. Cohan. J. Phys. C.: Solid St. Phys. 8 L 145, (1975).
B1.3 M. Weissmann and N.V. Cohan. J. Phys. C.: Solid St. Phys. 8, 109 (1975).
B2.1 N.V. Cohan and M. Weissmann. Solid St. Comm. 16, 853 (1975).
B2.2 D.W. Bullett and M.J. Kelly. Solid St. Comm. 16, 1379 (1975).
B3.1 J. Yonezawa, Y. Ishida and F. Martino. J. Phys. F: Metal Phys. 6, 1091 (1976).
B3.2 L. Roth. Phys. Rev., B7, 4321 (1973).
B3.3 M. Weissmann and N.V. Cohan, J. Phys. F: Metal Phys. (en prensa).
C.1 N.V. Cohan, M. Gordon and M. Weissmann. Solid St. Comm. 20, 219 (1976).
C.2 N.V. Cohan and M. Weissmann. Proceedings of the III International Symposium on the use of computers in Chemical Research, Education and Technology. Caracas, julio de 1976. Ed. E. Ludueña, N. Sabelli and A.C. Wahl. Plenum Press (en prensa).
C.3 N.V. Cohan, M. Gordon and M. Weissmann, Solid. St. Comm. (en prensa).

TABLA I

ALGUNOS EJEMPLOS DE VALORES OBTENIDOS PARA EL ELEMENTO DE MATRIZ DIAGONAL α_H , LA CARGA ELECTRONICA TRANSFERIDA HACIA EL HIDROGENO q Y LA ENERGIA DE ADSORCION E_{ads} PARA CIERTOS VALORES DE β_{HC} Y K

Tipo de cálculo	K	β_{HC}	α_H (eV)	q	E_{ads} (eV)
S aut	2.0	-9.33	-10.5	0.12	3.5
S no aut	1.5	-6.51	-9.2	0.18	3.6
no S)	1.0	-5.39	-13.6	0.71	8.6
no aut)					

aut : cálculo autoconsistente
no aut : cálculo no autoconsistente
S : cálculo que incluye recubrimientos
no S : cálculo que no incluye recubrimientos

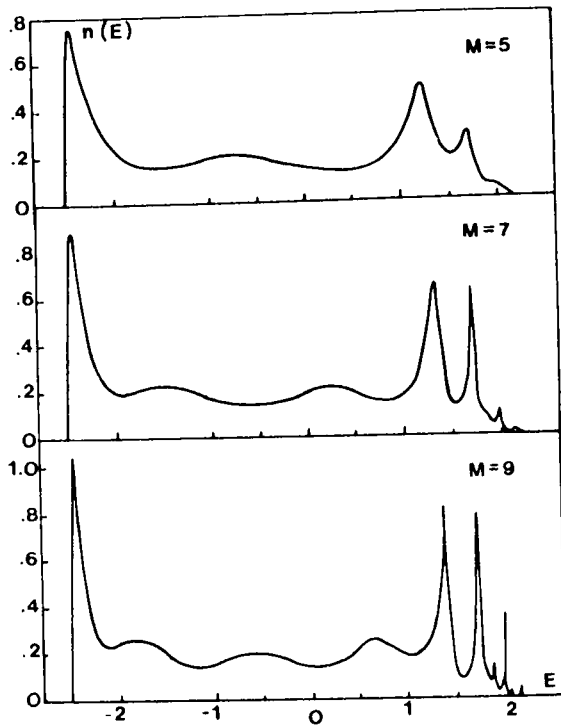


Figura A.1.- Densidad de estados de una aleación binaria unidimensional

$$\alpha_A = -\alpha_B = -0.5$$

$$\beta = 1$$

$$x = 0.1$$

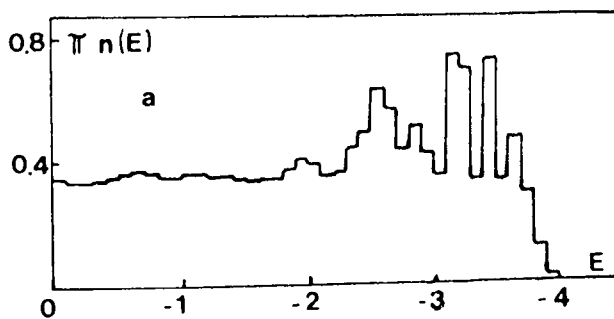
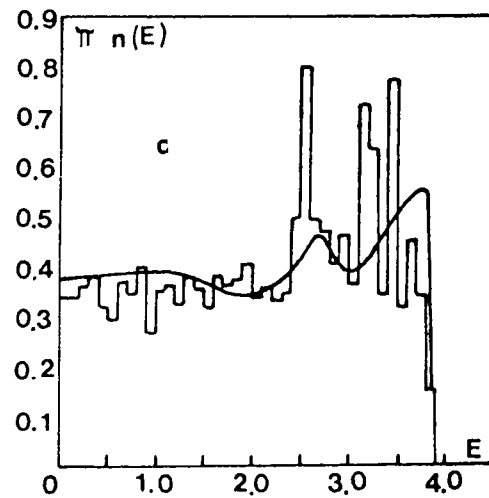
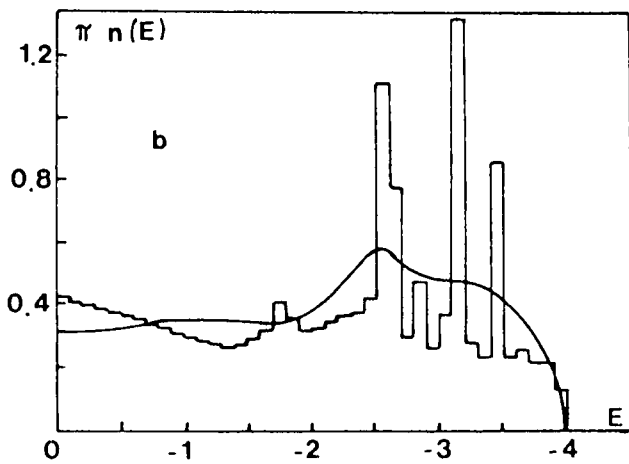


Figura A.2.- Densidad de estados (media banda) de una aleación binaria unidimensional

$$\alpha_A = -\alpha_B = -1$$

$$\beta = 1.5$$

$$x = 0.5$$

- a) Aproximación de pseudoátomos con $M=9$
- b) Aproximación de promediar dos continuaciones con $M=3$
- c) Cálculo "exacto" de la ref. A.2

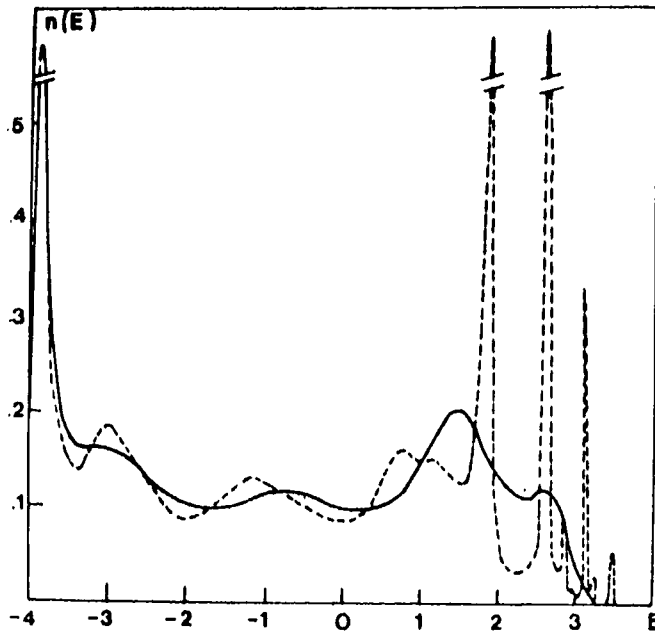


Figura A.3.- Dos aproximaciones diferentes a la densidad de estados de la aleación binaria unidimensional, que tienen el mismo número (11) de momentos exactos.

$$\alpha_A = -\alpha_B = -1$$

$$\beta = 1.5$$

$$x = 0.1$$

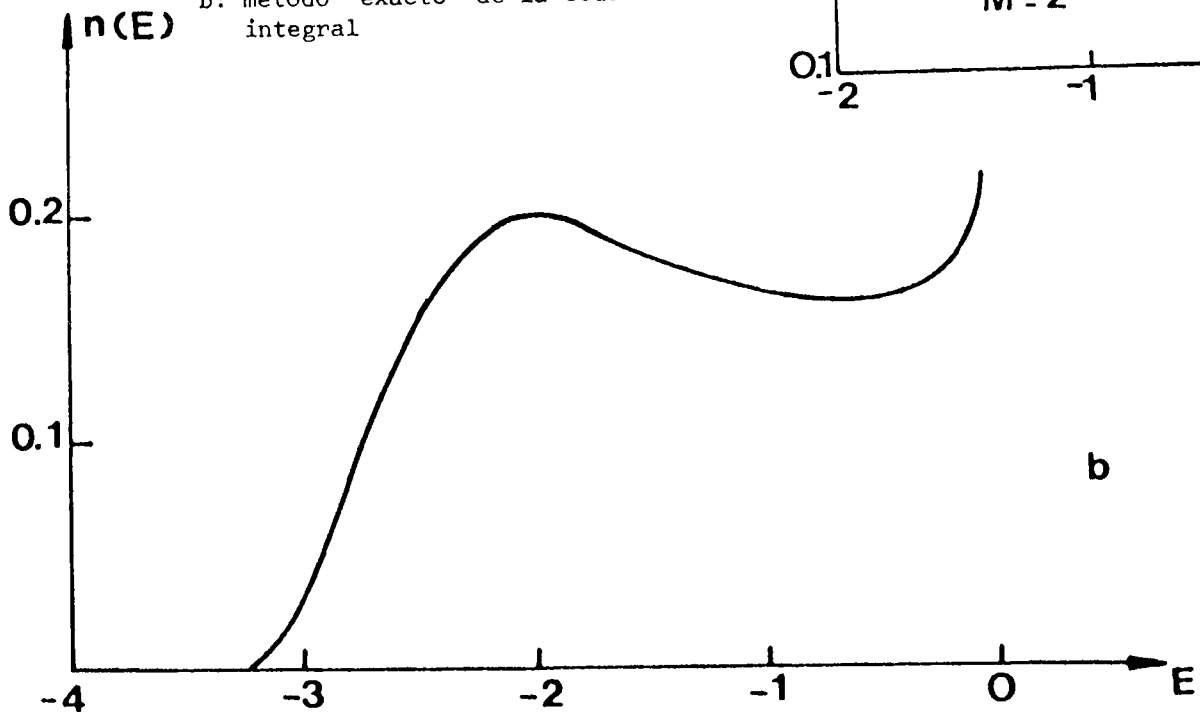
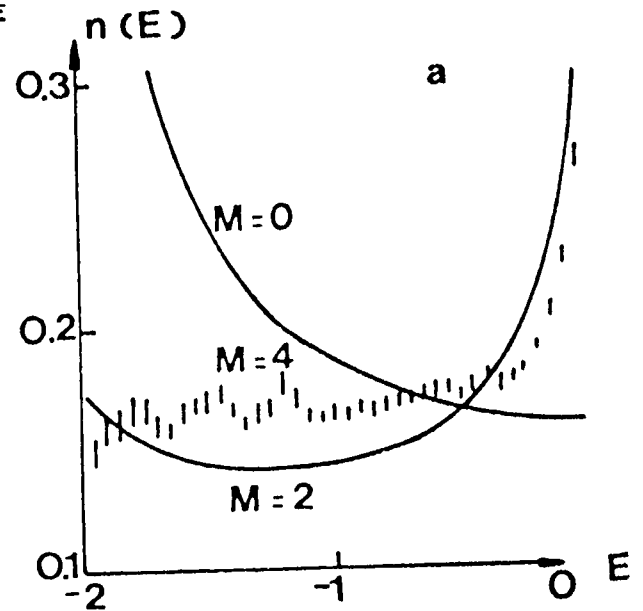
— método de la ref. A.3

----- pseudoátomos con $M=9$

Figura B.1.- Densidad de estados de un material amorfo unidimensional

a: método aproximado de promediar densidades locales

b: método "exacto" de la ecuación integral



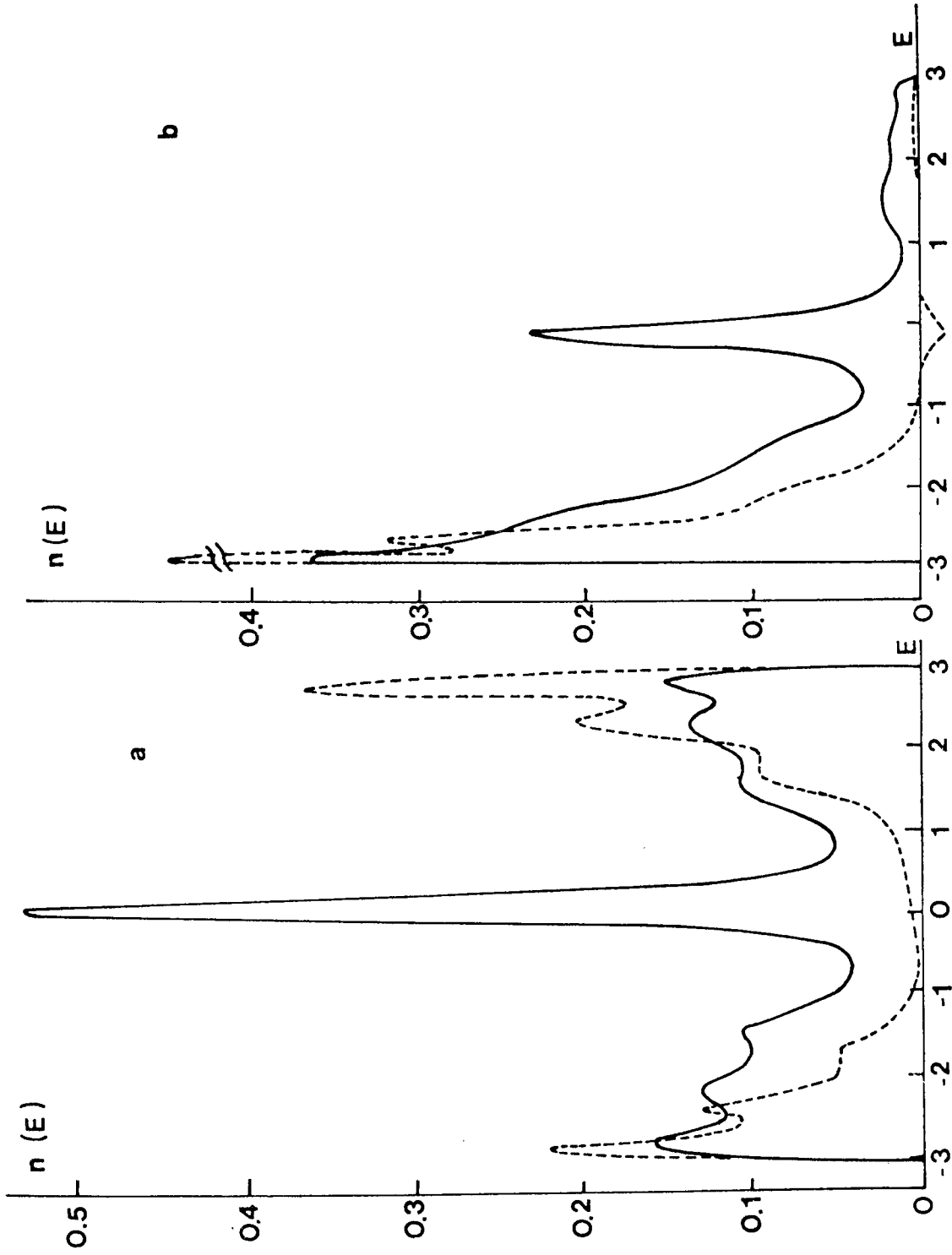


Figura C. 1.- Densidad local de estados en el átomo de hidrógeno (—) y en el carbono vecino (---)

a: sin recubrimiento y $\beta_{\text{HC}} = -6.51$ eV b: con recubrimiento y $\beta_{\text{HC}} = -9.33$ eV

E. 2 Ferroelectricidad en cristales hidratados

V.M.M. Massida

En este laboratorio hemos encontrado recientemente que el $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (arseniato de uranilo hidratado: AUH) y el $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de guanidina y uranilo hidratado: GUSH) son ferroeléctricos, cada uno en su respectivo rango de temperaturas^{1, 2}. Estos son los primeros materiales ferroeléctricos conocidos que contienen uranilo (UO_2^{++}).

Paralelamente con los estudios experimentales de distinto tipo realizados en este laboratorio, quedó planteado el problema de individualizar el mecanismo mediante el cual tiene lugar la transición.

Una particularidad de estos cristales es la presencia en la estructura de moléculas de agua de hidratación; la unión de dichas moléculas con la estructura es más bien débil, como lo indica la facilidad con que se deshidrata. Esto hizo pensar en la posibilidad de explicar la transición ferroeléctrica esencialmente en base a una reorientación cooperativa de los momentos dipolares asociados con las moléculas de agua, en la cual dichas moléculas se comporten como cuerpos rígidos.

Como un primer paso para poner a prueba esta hipótesis investigamos el caso del $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ferrocianuro de potasio trihidratado: KFCT). Las razones de tal elección son las siguientes:

1) La estructura cristalina del KFCT es parecida a las del AUH y del GUSH, pues los iones forman capas planas entre las cuales están ubicadas las moléculas de agua; la unión de éstas con la estructura es relativamente débil.

2) El hecho de que la temperatura de transición del KFCT no se altere mayormente al reemplazar el hidrógeno por deuterio favorece la hipótesis de que tenga lugar una reorientación de las moléculas de agua como cuerpos esencialmente rígidos (ver ref. 3) y no un ordenamiento de los hidrógenos en potenciales del tipo "doble pozo"⁴.

Para poder hacer un estudio cuantitativo (aunque sea aproximado) de la transición ferroeléctrica del KFCT supusimos el siguiente modelo:

Los iones de la estructura ($\text{K}^{1,00}$, $\text{Fe}^{0,46}$, $\text{C}^{-0,37}$, $\text{N}^{-0,37}$) fueron tomados como cargas puntuales fijas (los valores de las cargas fueron asignados usando los resultados de Alexander y Gray⁵, para los orbitales en el grupo $\text{Fe}(\text{CN})_6$ del KFCT). Supusimos que las moléculas de agua están formadas por tres cargas puntuales en los sitios del oxígeno y de los hidrógenos respectivamente (mantenemos el valor de una de las cargas como un parámetro ajustable). Suponemos que cada molécula puede rotar libremente como un cuerpo rígido alrededor del O, que se mantiene fijo. Este modelo fue usado con éxito por Baur⁶ para explicar la posición de los hidrógenos en varios compuestos hidratados no ferroeléctricos.

Para este modelo podemos calcular la energía electrostática de las moléculas de agua en función de su orientación, con el fin de: a) determinar la configuración de menor energía, que debería coincidir con la configuración de baja temperatura (fase ferroeléctrica) y b) calcular la energía necesaria para desordenar algunas de (o todas) las moléculas de agua. Si el modelo supuesto es razonable, deberíamos obtener un acuerdo con los datos experimentales acerca de la posición de todos los átomos (incluyendo los hidrógenos), el valor del vector polarización espontánea y el calor específico de la transición.

A continuación describimos brevemente el método de cálculo para la energía electrostática de las moléculas de agua.

Las coordenadas de todos los iones y de los oxígenos son calculadas a

partir de los datos de la estructura, obtenidos por rayos X⁷. El KFCT tiene simetría monoclinica, con $a = 9,40 \text{ \AA}$, $b = 16,8 \text{ \AA}$, $c = 9,41 \text{ \AA}$ y $\beta = 90^\circ 3'$; nosotros supondremos $a = c = 9,4 \text{ \AA}$ y $\beta = 90^\circ$. De los datos de la estructura deducimos que el cristal está formado por un cierto número de sub-redes tetragonales, a saber; 16 de iones K, 4 de iones Fe, 24 de grupos CN (que según dijimos aproximaremos por cargas puntuales en los sitios de los C y de los N) y 4 moléculas de agua (respectivamente) de tres tipos que llamaremos I, II y III (las aguas I, II y III son no-equivalentes desde el punto de vista cristalográfico en la fase ferroeléctrica; en la paraeléctrica los tipos II y III se vuelven equivalentes entre sí).

Para simplificar el cálculo de la energía de cada molécula de agua, en función de su orientación, en el campo de una dada sub-red de iones consideramos en primer término a cada molécula como un dipolo puntual ubicado en el sitio del oxígeno. El campo eléctrico producido por cada sub-red de iones en el sitio de cada molécula es calculado usando el llamado "método de suma por planos"^{8, 9}. En forma análoga calculamos la energía electrostática de una molécula de agua en el campo de las moléculas de su propia sub-red o de otra¹⁰. La energía hallada en esta forma tiene una expresión muy sencilla:

$$W_0 = - \sum_{i,j,\alpha,\beta} a_{ij\alpha\beta} p_{i\alpha} p_{j\beta} - \sum_{i,\alpha} b_{i\alpha} p_{i\alpha}$$

Aquí $p_{i\alpha}$ es la componente i del momento dipolar eléctrico de la molécula del tipo α ; los a y b son coeficientes conocidos.

La aproximación anterior es bastante burda, debido a que para las interacciones de una molécula con los iones u otras moléculas más cercanos la aproximación del dipolo puntual no es satisfactoria. Por lo tanto dicha expresión debe ser corregida restándole la contribución correspondiente a un dipolo puntual y sumándole la correspondiente al modelo de tres cargas de Baur⁶. Esto debe ser hecho para cada uno de los iones y moléculas cercanos, hasta alcanzar un resultado que no varíe apreciablemente al incluir ulteriores correcciones.

Con esto obtenemos la energía como función de los 9 ángulos de Euler de las tres moléculas (las componente $p_{i\alpha}$ que aparecen en la fórmula de más arriba pueden ser expresadas fácilmente en términos de dichos ángulos).

El mínimo de esta función lo hallamos por computadora, utilizando el programa de biblioteca MINUIT, que permite hallar mínimos relativos de funciones de hasta 15 variables.

Los resultados preliminares indicarían que dos de las tres aguas no equivalentes son antiparalelas para baja temperatura y por lo tanto no tomarían parte en la transición ferroeléctrica. Este resultado está de acuerdo con el modelo de Habuda et al.¹¹, y en desacuerdo con el de Kiriyama et al.⁷.

- 1.- M.A.R. de Benyacar y H.L. de Dussel, *Ferroelectrics*, 9, 241 (1975).
- 2.- M.A.R. de Benyacar y H.L. de Dussel, *Comunicación al VI Congreso del Grupo Iberoamericano de Cristalografía*, Campinas, Brasil, junio-julio, 1975.
- 3.- R.H. Fowler, *Statistical Mechanics* (Cambridge Univ. Press), p. 810.
- 4.- R. Blinc and B. Zeks, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*, (North Holland - American Elsevier), p. 134.
- 5.- J.J. Alexander and H.B. Gray, *Coord. Chem. Rev.*, 2, 29 (1967).
- 6.- W.H. Baur, *Acta Cryst.*, 19, 909 (1965).
- 7.- R. Kiriyama, H. Kiriyama, T. Wada, N. Niizeki and H. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. of Japan*, 19, 540 (1964).
- 8.- C.A. Sholl, *Proc. Phys. Soc.*, 87, 897 (1966).
- 9.- V. Massidda, *J. Phys. C*, 9, 2217 (1976).
- 10.- F.W. de Wette and G.E. Schacher, *Phys. Rev.*, 137, A78 (1965).
- 11.- S.P. Habuda, A.G. Lundin and E.P. Zeer, *Ferroelectrics*, 1, 71 (1970).

E. 3 Contribución a un método de cálculo (Método de "suma por planos") para el potencial y sus derivadas de cualquier orden en una red cristalina

V.M.M. Massidda

Introducción

En el estudio teórico de cristales es a menudo necesario conocer el potencial electrostático (PE), el campo eléctrico (CE) y el gradiente del campo eléctrico (GCE) en un punto cualquiera de la celda unidad. Para lograr esto, en primer lugar, hay que adoptar algún modelo, es decir, el cristal debe ser considerado como formado por un cierto número de sub-redes, cada una con una dada distribución de carga. El caso más sencillo es aquel en que las distribuciones son puntuales (cargas, dipolos, cuadrupolos, etc.; en la mayoría de los casos son considerados cargas y/o dipolos puntuales). En este modelo es fácil expresar la contribución de cada sub-red mediante una suma sobre todos los sitios de la misma. El valor del PE, del CE o del GCE, por supuesto, será obtenido sumando las contribuciones de todas las sub-redes.

En este tipo de sumatorias el término general es de la forma

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} P_n(\delta, \phi) \cdot |\vec{r} - \vec{r}_\lambda|^{-(n+1)} \quad (1)$$

En general estas series convergen en forma extremadamente lenta, de modo que han sido introducidos muchos métodos de cálculo para efectuarlas en forma práctica. Entre ellos el más conocido es el de Ewald (1, 2), aplicado al cálculo del potencial para redes de cargas puntuales ($n = 0$). En este método a cada sub-red se le superpone una nube uniforme de densidad igual y opuesta a la densidad promedio de esa sub-red (nube neutralizadora), introduciendo distribuciones auxiliares y aplicando la transformación de Fourier a una parte de la expresión resultante para el PE. Al considerar todas las sub-redes, las nubes neutralizadoras se cancelan debido a que el cristal es eléctricamente neutro. El resultado queda en la forma de dos sumatorias sobre tres índices, en una de las cuales ha de ser calculada la función error para cada uno de los sumandos. A partir de la fórmula de Ewald pueden ser hallados, por derivación, el campo y su gradiente. Por otra parte, las mismas fórmulas también sirven para redes de dipolos, cuadrupolos, etc.. En efecto, es fácil ver que

(derivada de orden n del potencial de una red de multipolos de orden m) =

= (derivada de orden $n + 1$ del potencial de una red de multipolos de orden $m-1$) = =

= (derivada de orden $n + m - 1$ del potencial de una red de cargas puntuales).

Un método más reciente, que da fórmulas más sencillas para el cálculo del PE y sus derivadas para redes de multipolos puntuales de orden mayor o igual que dos es el llamado "método de suma por planos" (MSP), introducido por Nijboer y de Wette (3). Este método consiste en aplicar a la sumatoria sobre la red la transformación de Fourier en el plano xy : la serie resultante es una serie geométrica según el índice correspondiente a la dirección z , y es cal-

culada analíticamente. La fórmula final es una sumatoria sobre dos índices (correspondientes al plano xy del espacio recíproco) y los sumandos tienen una expresión distinta, según que el punto campo pertenezca o no a un plano cristalino xy; en el segundo caso sólo contienen funciones trigonométricas y exponenciales, mientras que en el primero contienen además, la función gamma incompleta.

Otro problema que aparece al calcular estas series es que para $n \leq 3$ su convergencia es condicional. Esto está relacionado con el hecho de que el potencial y el campo en un punto interior a una distribución uniforme de carga o de momento dipolar que ocupa una región dada del espacio, depende de la forma de dicha región. Este hecho no siempre ha sido tomado debidamente en cuenta en la literatura. Por ejemplo, en el cálculo de la energía de cohesión de los cristales iónicos Redlack y Grindlay (4) mostraron que la contribución electrostática contiene un término que depende de la forma del cristal, además del que había sido obtenido usando el método de Ewald. Por otro lado, introducir transformaciones de Fourier en tres dimensiones (como lo hace el método de Ewald) equivale a considerar un cristal infinito; esto da lugar a la situación paradójica de que tenemos un método para hallar el PE en un cristal infinito de forma no especificada, cuando por otro lado sabemos que dicho potencial sólo está determinado si se especifica la forma del cristal. (Los resultados calculados mediante el MSP corresponden a una muestra en forma de placa delgada (elipsoide infinitamente achatado)).

En las secciones siguientes describimos una serie de resultados que extienden el campo de aplicabilidad del MSP y a la vez aclaran el significado físico de los valores obtenidos mediante el método de Ewald. Todos los resultados fueron obtenidos para cristales con simetría ortorrómbica.

Campo cristalino en función

de la forma de la muestra

Es sabido (5) que el campo eléctrico en el interior de una muestra elipsoidal de un material con una polarización uniforme $\vec{P}$ es a su vez uniforme. Sus componentes están dadas por

$$E_i = - \epsilon_0 N_i P_i \quad (2)$$

donde los N_i son los factores de depolarización, que dependen solamente de los semi-ejes del elipsoide. Si el momento dipolar no es debido a una densidad uniforme $\vec{P}$ sino a una red de Bravais con un dipolo puntual $\vec{p}$ asociado a cada uno de sus puntos, el campo eléctrico local (microscópico) no es uniforme, pero su promedio sobre la celda primitiva (el campo macroscópico $\vec{E}$) sigue estando dado por (2). En otras palabras, el CE en un cristal hecho de dipolos puntuales contiene la contribución del campo de depolarización dada por (2). Esto permite hallar el CE en una muestra del cristal con una forma dada (siempre que sea elipsoidal) a partir de su valor en una muestra del mismo cristal con una forma distinta.

De Wette y Schacher,⁶ al aplicar el MSP al cálculo del CE en un punto cualquiera de una red de dipolos puntuales, hicieron uso de este hecho para tener en cada caso una mejor elección de los ejes coordenados. En efecto, en las fórmulas del MSP el eje normal a la placa cristalina (usualmente el z) juega un papel distinto al de los otros ejes. Las fórmulas para el CE son mucho más complicadas si el punto campo pertenece a un plano cristalino xy, según mencionamos anteriormente. Además, cuando el punto campo aun sin pertenecer a un plano cristalino xy está cerca de él, las series dadas por el MSP convergen muy lentamente y no resultan prácticas. Ahora bien, si sabemos relacionar entre sí los valores del CE en un punto

dado de la celda de un cristal en forma de placa en los casos en que el eje cristalográfico $\vec{a}$, el $\vec{b}$ y el $\vec{c}$ (respectivamente) son normales a la placa misma, es posible elegir (en la mayoría de los casos) el eje z del MSP en forma tal que el punto campo esté suficientemente lejos de un plano cristalino xy como para que la convergencia sea satisfactoria.

Para el caso de una red de cargas puntuales el MSP fue aplicado al cálculo del campo eléctrico (así como de sus derivadas de cualquier orden) por Sholl.(7) En este caso, sin embargo, carecíamos de una relación entre las componentes del CE en placas con distintas orientaciones de los ejes cristalográficos. Nosotros hemos derivado dicha relación (8), haciendo uso de las fórmulas del MSP. Para ello observamos que dadas dos redes de Bravais idénticas, una con cargas puntuales q y la otra con dipolos puntuales $\vec{p} = p\vec{i}$ en cada sitio, para el CE en un punto $\vec{r}$ de la celda en los dos casos vale la relación

$$\vec{E}(\vec{r}; p\vec{i}) = \frac{p}{q} \frac{\delta \vec{E}(\vec{r}; q)}{\delta x}$$

El primer miembro es conocido, pues para una muestra en forma de placa usamos la fórmula dada por el MSP⁶ y para una muestra elipsoidal genérica es conocida la corrección debida al campo de depolarización.⁵ Por lo tanto el CE en un cristal de cargas puntuales de forma elipsoidal lo obtenemos por integración de las fórmulas para el CE en un cristal de dipolos puntuales y de igual forma. El resultado está dado por⁸

$$E_x = - \frac{q}{2\epsilon_0} \frac{1}{a_1 a_2} \sum_{\mu_1 \mu_2} \frac{\mu_1}{h_{\mu_1 \mu_2}} \sin 2\pi (j_1 \mu_1 + j_2 \mu_2) Q_{\mu_1 \mu_2}^+ - \frac{q}{\epsilon_0 v} N_x X \quad (3a)$$

$$E_y = - \frac{q}{2\epsilon_0} \frac{1}{a_1 a_2} \sum_{\mu_1 \mu_2} \frac{\mu_2}{h_{\mu_1 \mu_2}} \sin 2\pi (j_1 \mu_1 + j_2 \mu_2) Q_{\mu_1 \mu_2}^+ - \frac{q}{\epsilon_0 v} N_y Y \quad (3b)$$

$$E_z = - \frac{q}{2\epsilon_0} \frac{1}{a_1 a_2} \sum_{\mu_1 \mu_2} \cos 2\pi (j_1 \mu_1 + j_2 \mu_2) Q_{\mu_1 \mu_2}^- + \frac{qa_3}{\epsilon_0 v} (j_3 - \frac{1}{2}) - \frac{q}{\epsilon_0 v} N_z Z \quad (3c)$$

La notación empleada es la siguiente:

tomamos el origen en el punto campo. X, Y, Z son entonces las coordenadas del centro del elipsoide, mientras que $j_1 \vec{a}_1 + j_2 \vec{a}_2 + j_3 \vec{a}_3$ es el vector posición del punto de la red (del octante X, Y, Z > 0) más cercano al punto campo. v es el volumen de la celda unidad.

$$h_{\mu_1 \mu_2} = (\mu_1^2 + \frac{a^2}{b^2} \mu_2^2)^{1/2},$$

$$Q_{\mu_1 \mu_2}^{\pm} = \frac{\exp(-2\pi h_{\mu_1 \mu_2} j_3 c/a) \pm \exp[-2\pi h_{\mu_1 \mu_2} (1-j_3) \frac{c}{a}]}{1 - \exp(-2\pi h_{\mu_1 \mu_2} c/a)}$$

La sumatoria se extiende a todos los valores enteros excepto $\mu_1 = \mu_2 = 0$

Potencial eléctrico en cristales en función

de la forma de la muestra y por el método

de suma por planos

El problema del cálculo del potencial en un punto cualquiera de un cristal hecho de cargas puntuales presenta una diferencia importante con el del cálculo del campo o sus derivadas para el mismo cristal; en efecto, todo cálculo que implique trabajar con cristales infinitos (por ejemplo, métodos que contengan transformaciones de Fourier), no puede ser efectuado considerando cada sub-red por separado porque el PE de cada sub-red diverge (eso podemos verlo poniendo $n = 0$ en (1)). Por lo tanto, el MSP pudo ser aplicado por Sholl⁷ al cálculo del campo y sus derivadas para una red de cargas puntuales o, equivalentemente (ver Introducción), del PE de una red de multipolos de orden mayor o igual que dos, pero no al del PE para una red de cargas.

Para un cristal neutro los términos divergentes se cancelan una vez tomadas en cuenta todas las sub-redes, como era de esperar desde el punto de vista físico.

Nosotros hemos encontrado una manera de usar el MSP para calcular el potencial de un cristal hecho de cargas puntuales eliminando dicha divergencia.⁹ Eso se logra procediendo en forma análoga a la de Sholl,⁷ pero separando, al efectuar la transformación de Fourier, el término responsable de la divergencia. Para éste se intercambia el orden de la integración con la suma sobre las sub-redes, con lo que la divergencia queda eliminada. Lo que queda de este término es una contribución proveniente del momento dipolar de la celda unidad. La parte no divergente resulta ser una extensión de las fórmulas de Sholl al caso $n = 0$ y puede ser calculada tratando cada sub-red por separado. El resultado es

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a_2} \sum_{\alpha=1}^A q_{\alpha} \sum_{\mu_1 \mu_2} \frac{\cos 2\pi(j_{1\alpha}\mu_1 + j_{2\alpha}\mu_2)}{h_{\mu_1 \mu_2}} Q_{\mu_1 \mu_2}^+ - \frac{1}{2\epsilon_0 a_1 a_2} \left\{ (M - N + 1) p_z + 2a_3 \sum_{\alpha=1}^{\beta} q_{\alpha} (1 - j_{3\alpha}) \right\}$$

Aquí han sido consideradas A sub-redes, con cargas $q_1, \dots, q_A$ respectivamente. La componente z del momento dipolar de la celda unidad es p_z . El punto campo se encuentra entre un plano xy de cargas q_{β} y uno de cargas $q_{\beta+1}$ (esto define β). La celda a la cual pertenece el punto campo se encuentra a M y N capas de distancia de las caras superior e inferior (respectivamente) de la placa.

Hasta ahora la forma usual para evitar el problema de la divergencia fue la de superponer a cada sub-red de cargas puntuales una nube uniforme neutralizadora (en adelante nos referiremos a un cristal formado por una red de ese tipo como un cristal "metálico") como la introducida por Ewald.¹ Según mencionamos en la Introducción, el método de Ewald da un resultado independiente de la forma, lo cual contradice el hecho de que la serie correspon-

$$\sum_{\lambda} \left[|\vec{r} - \vec{r}_{\lambda}|^{-1} - \frac{1}{v} \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \right]$$

diente es condicionalmente convergente. (Esto resulta del hecho de que la celda unidad correspondiente a esa red tiene un momento cuadrupolar no nulo, de modo que el término dominante en la sumatoria es del tipo $|\vec{r} - \vec{r}_{\lambda}|^{-3}$; ver ref. 7).

Por otra parte, el PE en un cristal "metálico" fue calculado por el MSP por Sholl,¹⁰ en los sitios de la red cristalina y en puntos no pertenecientes a un plano cristalino xy. Para estas fórmulas se repite la situación descripta anteriormente para las fórmulas del MSP que dan el CE y sus derivadas 6, 7, 8; para puntos sobre o cerca de un plano cristalino xy o bien no pueden ser usadas o bien son poco prácticas pues contienen una serie de convergencia muy lenta. Nosotros hemos encontrado¹¹ una forma de relacionar entre sí los valores del PE en un cristal "metálico" en forma de placa en los casos en que el eje cristalográfico $\vec{a}$, el $\vec{b}$ y el $\vec{c}$ (respectivamente) son normales a la placa misma.

Para ello hemos considerado un cristal cuya celda elemental está constituida por la arriba mencionada red de cargas con nube neutralizadora, más una densidad superficial uniforme de momento dipolar sobre las caras de la celda misma. El valor de dicha densidad es elegido en forma tal que el momento cuadrupolar total de la celda sea cero. Esto garantiza que para un cristal con dicha celda el potencial es independiente de la forma del mismo.⁷ Por otra parte, es fácil ver que al juntar todas las celdas para construir el cristal, todas las distribuciones dipolares se cancelan, excepto las que se encuentran sobre la superficie externa. De esta manera, para un cristal "metálico" de forma arbitraria con una distribución superficial de momento dipolar como la descripta anteriormente, el PE en una celda cualquiera es independiente de la forma.

La contribución de la capa dipolar es muy difícil de calcular para una muestra elipsoidal genérica, pero para una muestra en forma de placa su valor está dado simplemente por¹²

$$V' = - \frac{qc}{24\epsilon_0 ab}$$

De este modo, si $V(\vec{r}; abc)$ es el PE en el punto $\vec{r}$ de una muestra en forma de placa con su cara normal al eje c ¹⁰, se deduce

$$V(\vec{r}; abc) - \frac{qc^2}{24\epsilon_0 v} = V(\vec{r}; bca) - \frac{qa^2}{24\epsilon_0 v} \quad (4)$$

Esta relación puede ser aplicada para el cálculo del potencial en puntos sobre o cerca de un plano cristalino xy mediante el MSP.¹¹

Por otra parte, hemos verificado numéricamente que los valores calculados con la (4) coinciden con los calculados mediante la fórmula de Ewald.² Esto permite contestar la pregunta planteada por varios investigadores^{4, 13} con respecto al significado físico de los valores obtenidos por este último método: lo que acabamos de encontrar muestra que el método de Ewald da el PE en una muestra cristalina hecha de cargas puntuales + una nube neutralizadora + una distribución dipolar superficial tal que el potencial en una celda es independiente de la forma del cristal.

- 1.- P.P. Ewald, Ann. Phys., 64, 253 (1921).
- 2.- M.P. Tosi, Solid St. Phys., 16, 1 (1964).
- 3.- B.R.A. Nijboer and F.W. de Wette, Physica, 24, 422 (1958).
- 4.- A. Redlack and J. Grindlay, Can. J. Phys., 50, 2815 (1972).
- 5.- C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 4th ed. (New York:Wiley), pp 452-3.
- 6.- F.W. de Wette and G.E. Schacher, Phys. Rev., 137, A78 (1965); errata: Phys. Rev., 138, AB4 (1965).
- 7.- C.A. Sholl, Proc. Phys. Soc., 87, 897 (1966).
- 8.- V. Massidda, J. Phys., C 9, 2217 (1976); errata en prensa.
- 9.- V. Massidda, "Cálculo del potencial eléctrico en cristales iónicos por el método de "suma de planos" ", 62^a. Reunión de la A.F.A., Rosario, dic. 1975.
- 10.- C.A. Sholl, Proc. Phys. Soc., 92, 434 (1967).
- 11.- V. Massidda, Physica B 134, en prensa.
- 12.- W.K.H. Panofski and M. Phillips, Classical Electricity and Magnetism (Addison Wesley, 1962), p. 20.
- 13.- E.S. Campbell, J. Phys. Chem. Solids, 24, 197 (1963).

E. 4 Aplicación de la teoría de nucleación al proceso de acreción de gotas sobreenfriadas

L. Levi*.

En un trabajo reciente Knight¹ observó que la teoría de nucleación heterogénea² podría ser aplicada para explicar los cambios de orientación que se producen frecuentemente cuando un cristal crece de su fundido sobreenfriado, considerando el fenómeno en este caso como el resultado de un proceso de nucleación "auto-epitaxial" que se produciría en la interfase sólido-fundido.

En el presente trabajo, se aplica dicha teoría, para interpretar las características de las estructuras policristalinas de hielo, obtenidas por acreción de gotas sobreenfriadas³⁻⁷. Para ello, la probabilidad P de nucleación de nuevas orientaciones, en las gotas que hacen impacto sobre el sustrato de hielo, es considerada equivalente al recíproco del número N de gotas que forman el volumen medio de los cristales. Teniendo en cuenta la teoría de nucleación obtenemos:

$$1/N = P \sim \lambda_g / \lambda_o \exp(\Delta G_g^* / kT) \quad (1)$$

donde ΔG_g^* es la variación de la energía libre de Gibbs, determinada por la formación de un núcleo crítico con orientación diferente de la del sustrato y el factor λ_g / λ_o fue introducido para tener en cuenta efectos especiales del fenómeno en estudio, que se supone que modifican la cinética de la nucleación. En particular consideramos que λ_g representa los siguientes efectos:

1) la multiplicación de embriones con orientación al azar, determinada por el impacto de las gotas sobre el sustrato;

2) el efecto inhibitorio, determinado por el mecanismo de selección de orientaciones, que actuaría sobre el desarrollo de embriones que difieren de la "orientación preferencial".

El último efecto sería responsable de la existencia de una orientación predominante, que, de acuerdo con resultados experimentales, caracteriza las acreciones³⁻⁵.

Por otro lado, λ_o representa la acción de efectos similares sobre la cinética de crecimiento del cristal que forma el sustrato, que compite, en el momento del impacto, con las nuevas orientaciones formadas en la interfase gota-sustrato.

Se nota que, si de acuerdo con la teoría de nucleación heterogénea representamos los embriones por calotas esféricas, podemos escribir $\Delta G_g^* = E / \Delta T^2$, donde el valor de la constante E depende de las características de las dos fases en contacto y ΔT es el sobreenfriamiento. La ecuación (1) puede ser expresada entonces:

$$1/N = P \sim \lambda_g / \lambda_o \exp (C / \Delta T^2) \quad (2)$$

donde $C = E/kT$ es considerada aproximadamente constante. Teniendo en cuenta los valores experimentales de N en función de ΔT , resulta⁷,

* CONICET y CNEA.

$$P = 10^3 \exp (4500/\Delta T^2) \quad (3)$$

$$\Delta G_{\theta}^* = CkT/\Delta T^2 = 1.6 \times 10^{-10}/\Delta T^2 \text{ erg} \quad (3')$$

para $T = 255^\circ\text{K}$.

Por otro lado, ΔG_{θ}^* es calculada a partir de su expresión teórica², atribuyendo a las constantes que en ella aparecen, los valores que corresponden al sistema agua-hielo y variando el ángulo θ formado por los embriones con el substrato. Comparando con (3') encontramos que ésta queda satisfecha para $\theta \sim 45^\circ$. Aplicamos entonces la expresión $\cos\theta = 1-(\gamma_{ce}/\gamma_{cm})$, para evaluar la energía libre de interfase γ_{ce} entre el cristal que forma el substrato y un embrión con una nueva orientación, en función de la energía libre de interfase entre dicho substrato y el fundido, γ_{cm} . Teniendo en cuenta que para $\Delta T = 20-30^\circ\text{C}$ podemos poner⁸ $\gamma_{cm} = 25 \text{ erg/cm}^2$, obtenemos $\gamma_{ce} \sim 12 \text{ erg/cm}^2$.

Finalmente se observa que el valor de $\lambda_{\theta}/\lambda_0$ que resulta de (3), es obtenido de aplicar (2) en condiciones donde la acreción ha alcanzado ya su orientación media típica, es decir donde el crecimiento del substrato en las gotas no es inhibido por el proceso de selección de orientaciones. Se muestra por otro lado que el valor de λ_0 puede considerarse una función de la orientación del substrato, que disminuye cuando éste se aleja de la orientación típica indicada. Por lo tanto, en un proceso de selección pronunciado, debería ser $\lambda_0 \ll 1$, $\lambda_{\theta}/\lambda_0 \gg 10^3$, para todo substrato que no coincide con la orientación preferencial, aumentando en consecuencia rápidamente la probabilidad P de nucleación de nuevas orientaciones. Este resultado es de interés porque explica la variación abrupta de estructura, que ha sido observada experimentalmente, cuando la acreción se inicia sobre un substrato no convenientemente orientado³, hecho que no había sido satisfactoriamente interpretado anteriormente.

- 1.- C.A. Knight, J. Crystal Growth, 11, 201 (1971).
- 2.- W.A. Tillier, The art and science of growing crystals (Wiley, N.Y. 1963) p. 276.
- 3.- L. Levi and A.N. Aufdermaur, J. Atmos. Sci., 27, 443 (1970).
- 4.- L. Levi, E.M. de Achaval and L. Lubart, J. Crystal Growth, 22, 303 (1974).
- 5.- W.C. Mackling and P.J. Rye, J. Atmos. Sci., 31, 849 (1974).
- 6.- J.P. Rye and W.C. Macklin, Quart. J.R. Met. Soc., 101, 207 (1975).
- 7.- L. Levi, L. Lubart and E.M. de Achaval, a publicar.
- 8.- W.M. Ketchum and P.V. Hobbs, Phil. Mag., 19, 1161 (1969).

E. Modos localizados verticales en sistemas magnéticos

M. Gorfinkiel y A. Missetich

Se han estudiado las excitaciones localizadas en sistemas magnéticamente ordenados dopados con impurezas. Estas excitaciones han sido observadas espectroscópicamente en algunos casos. En trabajos anteriores ^{1,2} se han analizado aquellas excitaciones cuyas energías caen fuera de la banda de ondas de spin del sistema puro y estudiando el comportamiento de las intensidades con que se observan estas excitaciones se ha podido explicar la no observación de los espectros de infrarrojo lejano de modos localizados para cierto tipo de impurezas como por ejemplo el Ni en MnF₂.

En el presente trabajo se han estudiado las excitaciones cuyas energías caen dentro de la banda. Según los cálculos hechos con la aproximación de campo molecular, este sería el caso del Fe como impureza en MnF₂ en la fase spin-flop. Este modo no ha podido verse experimentalmente.

El método utilizado es el de las funciones de Green.

Para describir el sistema de momentos magnéticos localizados en puntos fijos de la red e interactuando entre sí de a pares, se utiliza¹ el Hamiltoniano de Heisenberg, más un término correspondiente a la anisotropía $H_0 = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_i + K \sum_i \langle S_i^z \rangle S_i^z$, J = constante de intercambio isotrópica, S = operador de spin, K = constante de anisotropía.

Con una impureza reemplazando un ion de la red el Hamiltoniano se convierte en

$$H = H_0 - k' \langle S_i^z \rangle S_i^z + 2\epsilon J S_i \sum_l S_l \quad \epsilon = \frac{J'}{J} - 1$$

J' y K' se refieren a la impureza.

Las aproximaciones utilizadas son:

a) Se toma como única interacción importante la que relaciona a un sitio con sus z primeros vecinos,

b) Dado que se utiliza el método de las funciones de Green y éstas se obtienen de sus ecuaciones de movimiento, para desacoplar el sistema de ecuaciones que relacionan las funciones de Green de un cierto orden, con las de un orden superior, se utiliza la Aproximación de fases al azar, que consiste en reemplazar todos los operadores S^z por sus promedios en las expresiones finales.

c) Se le impone a la perturbación un rango finito, suponiendo que la magnetización es en todo sitio, salvo en la impureza misma, la misma que la del sistema puro.

En estas condiciones hallar los modos, es obtener los ceros del determinante de una matriz de orden $(z + 1)$ ^{3,4}.

$$M G = \frac{S'}{S} G_0 \quad G \text{ y } G_0 \text{ son respectivamente las funciones de}$$

Green del sistema impuro y puro.

Nos ocupamos exclusivamente del modo de simetría S_0 . Cuando las soluciones son reales, la energía del modo cae fuera de la banda de ondas de spin no localizadas, siendo estos estados estacionarios (se despreció la interacción magnon-magnon, etc.).

Los modos cuyas energías caen dentro de la banda, pueden aun dentro de la

aproximación usada mezclarse con los estados del continuo. Por lo tanto los modos que se calculan utilizando la aproximación de considerar sólo los z primeros vecinos, serán modos virtuales, que pueden decaer al continuo ensanchándose por esta razón. En este caso la función de Green resulta singular y para calcularla se sigue el proceso usual de considerar la energía como compleja. El estado resonante se dirá que está localizado para una energía, para la cual la parte real del determinante se anula.

Todos los cálculos que siguen fueron hechos para el MnF_2 (antiferromagnético).

En la Figura 1 se grafica la energía del modo resonante como función de J' para distintos valores de la anisotropía local de la impureza α' , para $S' = 5/2$.

Valores positivos y negativos de $\alpha' = \frac{K'}{16J}$, corresponden a la tendencia de la magnetización de la impureza a orientarse paralela o perpendicular al eje c del cristal, respectivamente. Para el MnF_2 $\alpha' = \frac{K'}{16J} = 0.015$, o sea se orienta a lo largo del eje c . Del gráfico se ve la extrema dependencia de la energía con la anisotropía para valores usuales de ésta. Esta dependencia es muy importante porque la energía de anisotropía varía mucho de impureza en impureza. Si se grafica lo mismo (Fig. 2) usando como parámetro el spin de la impureza y manteniendo $\alpha = \frac{K'}{16J} = 0.015$ se puede ver que la dependencia es muy pequeña.

Dado que el estudio de las funciones de Green⁵ nos permite obtener las intensidades de estos modos (transición dipolar magnética) se muestran algunas de las formas de bandas obtenidas para distintos valores de anisotropía y constante de intercambio. Se utiliza para ejemplificar $\alpha' = 0.61$ (Fig. 3) y $\alpha' = 0.30$ (Fig. 4) que corresponden a valores aproximados al Fe en MnF_2 en la fase antiferromagnética y spin flop respectivamente. De las figuras se puede observar la gran diferencia de los valores de J' para la obtención de modos resonantes a la misma energía y los distintos anchos de las curvas. En la Figura 3 la localización se debe a los pequeños valores de J' o a la ubicación en energías del modo. Para J' no tan pequeño el modo cae cerca del pico de la densidad de estados del continuo.

En las Figuras 5 y 6 se ve el efecto que sobre la forma de la banda tendrá la inclusión de un mayor número de vecinos. En la aproximación usada eso quiere decir considerar modificadas las funciones de Green, que relacionan la impureza con sus vecinos, más allá de los primeros vecinos. Se ve en la Figura 5 que esto afecta muy poco si la línea es angosta y sustancialmente si ésta es ancha (Figura 6), como es de esperar dado el distinto grado de localización.

Probablemente la conclusión más importante que se puede obtener es la extrema dependencia de la energía del modo resonante con el valor de la anisotropía local (valores usuales Fe en MnF_2 α 0.50 ó 0.60; Fe en MnF_2 (spin flop) α -0.30 ó -0.20, Ni en MnF_2 $\alpha \approx -0.10$)

Del estudio de la forma de las bandas se concluye que para anisotropías positivas, corresponden a un dado valor de la energía resonante, menores valores de la constante de intercambio y por ende curvas estrechas y localizadas. Para valores negativos de α que según la aproximación de campo molecular correspondería al Fe en MnF_2 en la fase spin flop, las constantes de intercambio son muy grandes, las bandas muy anchas y la influencia de los vecinos más allá de los primeros muy importante, lo que justificaría la no observación de modos con estos parámetros.

- 1.- M.Gorfinkiel, A. Misetich. Comunicaciones AFA 1,86 ,(1974).
- 2.- M.Gorfinkiel, A. Misetich. Comunicaciones AFA 1,90 ,(1974).
- 3.- E. Shiles, D. Hone, Physical Society Japan, 28, 51 (1970).
- 4.- S.W. Lovesey, J. Phys. C1, 102 (1968).
- 5.- L.R. Walker, B.B. Cetlin, D. Hone, J. Phys. Solids, 30, 923 (1969).

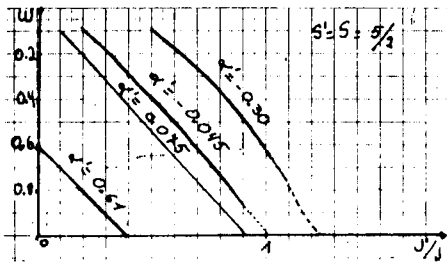


Figura 1.- Graficación de la energía del modo resonante en función de J'/J . El parámetro es $\alpha' = \frac{K'}{16J}$ manteniendo fijo $S' = 5/2$

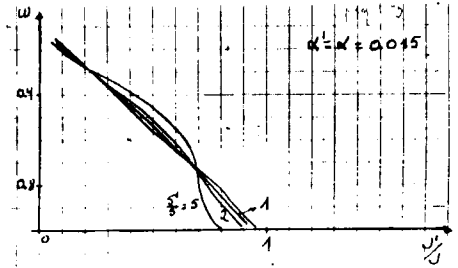
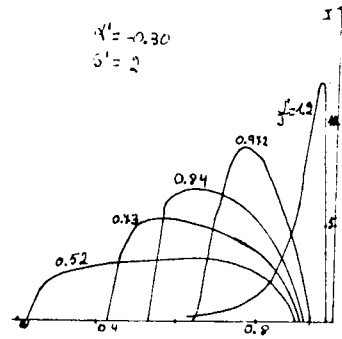
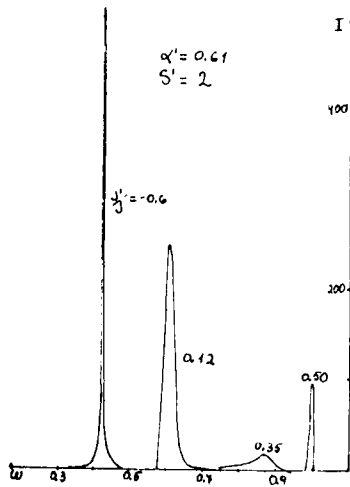


Figura 2.- Graficación de la energía del modo resonante en función de J'/J usando S'/S como parámetro para una anisotropía $\alpha' = \frac{K'}{16J}$ fija.



Figuras 3 y 4.- Graficación de la intensidad en función de la energía. Las energías están medidas en unidades de $16JS$ de modo que el borde superior en nuestro caso MnF_2 es $\omega = 1.015$.

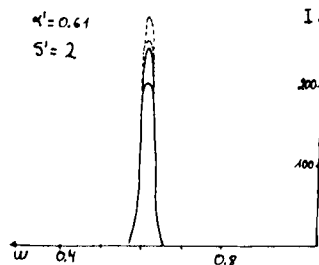


Figura 5.- Se representa la variación de la forma del pico con la inclusión de un mayor número de vecinos.

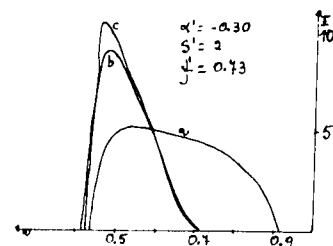


Figura 6.- Se representa lo mismo que en la figura anterior:
a) Considerando sólo distintas las funciones de Green de impureza con primeros vecinos
b) Agregando los primeros vecinos entre sí
c) Agregando los 6 que corresponden al grupo (100).

E. 6 Magnetostricción en K Ni F₃

M.A. Saulino y A. Misetich.

En este trabajo estudiamos una propiedad del K Ni F₃, característica de los sistemas ordenados antiferromagnéticamente: la magnetostricción de volumen (o sea la variación del coeficiente de expansión térmica del material al atravesar la temperatura de Neel). Con este dato es posible estimar $\delta J / \delta r$ (variación del parámetro de intercambio con la constante de red), que en este caso resultó ser igual a $-28 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$. Este valor está de acuerdo con el obtenido por el método de variación de la Temperatura de Neel con la presión hidrostática. El valor que obtuvimos para la temperatura de la transición antiferromagnética-paramagnética es $T_M = 273 \pm 4^\circ\text{K}$, que coincide con la temperatura a la que ocurre el máximo en la curva de susceptibilidad magnética¹.

- 1.- Nouet, Zarembovitch, Pisarev., Appl. Phys. Lett., 21, 161 (1972)

S E C C I O N F

S E R V I C I O S

- F. 1 Investigación de los complejos fluorados de circonio y de sus productos de hidrólisis, presentes en distintas etapas del proceso de preparación de circonio metálico

Solicitante: División Química Inorgánica.

Se estudiaron por difracción de rayos X alrededor de 80 muestras obtenidas por la División de Química Inorgánica durante el proceso de obtención de $F_6 Zr K_2$ a partir del mineral circón. La identificación de los compuestos de circonio y flúor presentes en cada muestra, contribuyó a decidir las modificaciones necesarias para aumentar el rendimiento de $F_6 Zr K_2$.

M.R. de Benyacar, P.K. de Perazzo.

- F. 2 Estudio por microscopía electrónica de muestras de caolín, provenientes de Colonia Pastoral Florentino Ameghino, provincia de Chubut

Solicitante: Senado de la Nación. Asesora adscripta Dra. Susana Bockman.

Las muestras dispersadas previamente por ultrasonido, muestran en todos los casos la presencia preponderante de láminas de caolinitas de entre 0.05 micrones y 5 micrones. Se hizo un estudio detallado de cada muestra y se entregaron una serie de 20 ampliaciones de las micrografías obtenidas, según lo solicitado en el pedido correspondiente. Los resultados obtenidos indican que se trataría de un yacimiento de caolinita de óptima calidad.

L.S. de Wainer.

- F. 3 Investigación de la presencia de Fe metálico y carbono, en polvos de recuperación de chatarra

Solicitante: Ankor S.A.

Las muestras, de grano inhomogéneo fueron estudiadas por difracción de rayos X previa separación por tamaño de grano. En todas las fracciones se observó la presencia de magnetita. Sólo en algunas se observó la presencia de hematita e hierro metálico. Se demostró que el carbono estaba presente sólo en la fracción más fina, inferior a malla 90, de cada muestra.

P.K. de Perazzo.

- F. 4 Investigación de magnetitas naturales de la República Argentina, por espectroscopía Mössbauer

Solicitante: División Estudios Especiales de la Gerencia de Materias Primas

Se estudiaron 9 muestras de magnetitas naturales del país, por espectroscopía Mössbauer, encontrándose dos comportamientos distintos en ellas. Un grupo muestra preponderancia de sitios octaédricos ocupados y el otro de sitios tetraédricos. Estos dos grupos coinciden con los determinados por su origen geológico, ya que hay muestras de rocas plutónicas y otras de depósitos metasomáticos de contacto.

C. Saragovi-Badler

F. 5 Investigación de escoria del convertidor L D de Somisa

Solicitante: Dra. C. Puglisi del grupo Refractarios del INTI.

Se midieron los espectros Mössbauer a distintas temperaturas, de una muestra de escoria proveniente del convertidor L D de Somisa. Se observa una componente magnética que corresponde a la presencia de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y otras paramagnéticas que corresponden a la presencia de iones Fe^{+2} en estado amorfo y en distintas coordinaciones.

C. Saragovi-Badler, F. Labenski.

F. 6 Asesoramiento y colaboración con otras Instituciones

- i - Colaboración con la Universidad de Córdoba en la investigación de minerales de la provincia de Córdoba. Asesoramiento en el uso de los equipos de difracción de alta temperatura.
- ii - Colaboración con el INTA en la iniciación de tareas de investigación sobre arcillas de suelos argentinos.
- iii - Colaboración con la Fuerza Aérea Argentina en trabajos de investigación sobre agentes nucleantes de hielo.
- iv - Colaboración con la Facultad de Ciencias Exactas (UNBA). Estudio por difracción de rayos X de materiales piezoeléctricos.
- v - Colaboración con el laboratorio de estudios ionosféricos de la Armada Nacional: estudio por difracción de rayos X de materiales piezoeléctricos.
- vi - Colaboración con la Facultad de Ingeniería (UNBA): calibración y mediciones de muestras de estaño, por espectroscopía Mössbauer.
- vii - Estudio por espectroscopía Mössbauer de cuatro muestras de lateritas de la provincia de Misiones (Química de Reactores, CNEA).
- viii - Análisis térmico diferencial de 15 muestras de fluorciconato de potasio (Laboratorio de Química Inorgánica, CNEA).

A P E N D I C E

- ix - Análisis térmico diferencial de 10 muestras de uranato de amonio (Laboratorio de Plutonio, CNEA).
- x - Estudio por microscopía electrónica de forma y tamaño de los residuos de agua del reactor de Atucha (Departamento de Química de Reactores, CNEA),(11 muestras).
- xi - Análisis térmico diferencial de muestras de cloritas de Zapla, (Universidad Nacional de La Plata).
- xii - Identificación de óxidos de hierro depositados en columnas de destilación, mediante técnicas de difracción de rayos X (SOMISA)
- xiii - Estudio de muestras de AsBi mediante espectroscopía electrónica, (Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNBA).
- xiv - Estudio por difracción de rayos X de muestras de arcillas y material refractario, (INTI).
- xv - Estudio por microscopía electrónica de muestras de arseniato de bismuto, (Depto. de Geología, FCEN, UNBA).
- xvi - Estudio por microscopía óptica de muestras de polvo proveniente del filtro del agua de refrigeración del reactor R A 3.
- xvii - Determinación del contenido de deuterio del agua pesada proveniente del reactor nuclear de Atucha, por espectroscopía infrarroja.
- xviii - Análisis por espectrometría infrarroja de 250 muestras, para identificación y determinación del grado de pureza, (División Química Orgánica).
- xix - Análisis por espectrometría infrarroja de 180 muestras de óxido de zirconio (División Química Inorgánica).
- xx - Identificación por espectrometría infrarroja de componentes de material utilizado por Teléfonos del Estado, usado como material aislante plástico (División Aplicaciones).
- xxi - Identificación por espectrometría infrarroja del gas propelente en seis muestras de aerosol, (Imcrosciano Hnos).
- xxii - Análisis por espectrometría infrarroja de 10 muestras de prednisolona y 10 muestras de testosterona, (Laboratorio WACO).
- xxiii - Identificación y determinación del grado de pureza por espectrometría infrarroja de 7 muestras de esencias para aromatizar tabacos, (Cía. Nobleza de Tabacos).
- xxiv - Identificación y determinación del grado de pureza por espectrometría infrarroja de 2 muestras de piridil carbamato, (Laboratorio LANDO).

PUBLICACIONES DE LA DIVISION FISICA DEL SOLIDO

En el período 1975-1976

A) Trabajos publicados o aceptados durante el período

- Tetrakis (thiourea) Cobalt (II) Nitrate Hemihydrate: a Monoclinic Form. R.F. Baggio, C. Manzanares y S. Baggio, Acta Cryst., B31, 2359 (1975).
- Ferroelectricity and Phase Transitions in $H_2(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. M.R.A. de Benyacar y H.L. de Dussel, Ferroelectrics, 9, 241 (1975).
- Density of States of Disordered Systems by the Continued Fractions Method. M. Weissmann y N.V. Cohan, J. Phys., C8, 109 (1975).
- The Effect of Non Topological Disorder on the Density of States of Germanium. N.V. Cohan y M. Weissmann, Solid St. Comm., 16, 853 (1975).
- Density of States of a One Dimensional System with Off-Diagonal Disorder. M. Weissmann y N.V. Cohan. J. Phys., C8, L 145 (1975).
- Raman Intensities of Lattice Modes and the Oriented Gas Model. E. Burgos, H. Bonadeo y E. D'Alessio. J. Chem. Phys., 63, 38 (1975).
- Charge Transfer Complexes Between Halobenzenes and Halogen Molecules. The Anomalous I_2 Complexes. S. Karaianev, E. D'Alessio y H. Bonadeo, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6474 (1975).
- Comparison of the "Giant Molecule" Method and a Classical Dynamical Treatment for the Vibrational Analysis of Some Molecular Crystals. M.C. Pomposiello, H. Bonadeo y E. D'Alessio. Chem. Phys. Lett., 35, 379 (1975).
- Hyperfine Interactions in $MgF_2:Fe^{2+}$ and $ZnF_2:Fe^{2+}$ by Mössbauer Spectroscopy. C.R. Abeledo, R.B. Frankel y A. Misetich. Chem. Phys. Lett., 31, 108 (1975).
- (R)-7-Ethyl-1,4,5,6,7,8,9,10-octahydro-2H-3,7-methanoazacyclo-undecan [5,4-6] indol (Quebrachamine). C. Puglisi, R.F. Baggio y S. Baggio. Acta Cryst., B32, 1900 (1976).
- Crystal Structure and Chemical Bonding of Manganese (II) Sulphite Trihydrate. R. Baggio y S. Baggio. Acta Cryst., B32, 1959 (1976).
- On the Internal Field in a Point-charge Lattice and its Dependence on the Shape of the Crystal. V. Massida., J. Phys., C9, 2217 (1976). 6).
- Density of States of Disordered Systems by the Continued Fractions Method II. M. Weissmann y N.V. Cohan. J. Phys., C9, 473 (1976).
- Use of the Continued Fractions Method for the Study of Absorption: Hydrogen on Graphite. N.V. Cohan, M. Gordon y M. Weissmann. Solid St. Comm., 20, 219 (1976).
- On the Density of States of Disordered Alloys and Their Moments. N.V. Cohan, C.A. Efeyan y M. Weissmann. J. Phys., C9, L679 (1976).

- Vibrational Calculations on the Biphenyl Crystal: the Mixing between Low-lying Internal and External Modes. E. Burgos, H. Bonadeo y E. D'Alessio. J. Chem. Phys., 65, 2460 (1976).
- Mössbauer Spectra of Substituted Penta-cyano Ferrates (II) Containing Monoprotonated Diamines of Nitrogenated Heterocycles. P.J. Aymonino, M.A. Blesa, J.A. Olabe y E. Frank. Zeit. f. Naturf., en prensa.
- Estudio de las rotaciones internas del trimetilboro. E. Frank y G. Finkelsztejn. Actas de la A.Q.A., en prensa.
- X-ray Topography Studies of Cleavage Surfaces of NaCl and Li F Crystals. C.S. Wainer y E. Manghi. J. Appl. Cryst., en prensa.
- On the Calculation of the Potential in Point Charge Lattices by the Plane-wise Summation Method. V. Massidda. Physica B., en prensa.
- Density of States of Disordered Systems by the Continued Fraction Method III. N.V. Cohan y M. Weissmann. J. Phys. C., en prensa.
- Comparison of Different Theoretical Approaches in the Study of Chemisorption on Metal Surfaces. N.V. Cohan y M. Weissmann. Proc. III Int. Symp. on Computers in Chemical Research, Education and Technology. E. Ludueña, N. Sabelli y A.C. Wahl. Editors, Plenum Press., en prensa.
- Low Frequency Vibrations of 1,2,3,-Trichlorobenzene. E. Burgos, E. D'Alessio y H. Bonadeo. J. Chem. Phys., en prensa.
- The Crystal Structure of α -1,2,4,5-Tetrachlorobenzene, Based on Spectroscopic Evidence and Packing and Lattice Frequency Calculations. E. Halac, E. Burgos, E. D'Alessio y H. Bonadeo. Acta Cyst. A, en prensa.
- Crystallographic Structure of Some Large Hailstones and its Correlations with Atmospheric Conditions. L. Levi, E.M. Achaval, L. Lubart y M.E. Saluzzi. Proc. Intern. Cloud Physics Conference, Boulder, Colorado, U.S.A., Ed. American Meteorological Society, p. 227 (1976).
- Symmetry and Phase Transitions in $(\text{AsO}_4)_2\text{H}_2(\text{VO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. M.A.R. de Benyacar y H.L. de Dussel, Ferroelectrics, en prensa.

B) Trabajos presentados a Congresos

1.- IV Congreso del Grupo Iberoamericano de Cristalografía - Campinas, Brasil, (julio de 1975).

- Daños por radiación sobre superficies de NaCl. L. Levi.
- Probables mecanismos de las transformaciones de fase observadas en el $(\text{AsO}_4)_2\text{H}_2 (\text{UO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. M.A.R. de Benyacar, H.L. Dussel y R. Baggio.
- Estudio cristalográfico del sulfato de guanidina y uranilo hidratado. R. Baggio y P.K. Perazzo.
- Estudios estructurales de oxianiones de azufre. R. Baggio y S. Baggio.
- Un nuevo ferroeléctrico de uranilo: sulfato de guanidina y uranilo hidratado. Comportamiento dieléctrico. H.L. Dussel y M.A.R. de Benyacar.
- Topografía de rayos X en cristales de haluros alcalinos. E. Manghi y L.S. de Wainer.
- Medición de alta densidad de dislocaciones en cristales de NaCl. V. Miguenz y L.S. de Wainer.

2.- International Conference on the Dynamics of Molecular Crystals, Jülich, Alemania Federal (setiembre de 1975).

- Normal modes in solid deuterated benzene. B.M. Powell, G. Dolling y H. Bonadeo.

3.- II Jornadas de Tecnología Nuclear, Rosario (noviembre de 1975)

- Desarrollo y puesta a punto de un método para la medición del contenido de deuterio en agua, mediante espectroscopía infrarroja diferencial. E. D'Alessio, H. Bonadeo y S. Karaianev.

4.- 61a. Reunión de la Asociación Física Argentina, Buenos Aires (mayo de 1975)

- Modos localizados virtuales en sistemas magnéticos. M. Gorfinkiel y A. Misetich.
- Magnetostricción en K Ni F_3 . M. Saulino y A. Misetich.
- Estudio teórico de la adsorción de hidrógeno atómico sobre grafito. N. Cohan, M. Gordon y M. Weissmann.
- Efecto del desorden no-topológico en la densidad de estados del germanio. N. Cohan y M. Weissmann.

5.- 62a. Reunión de la Asociación Física Argentina, Rosario (diciembre de 1975)

- Sobre el cálculo de campo local en una red de cargas puntuales por el método de suma por planos. V. Massidda.

- Cálculo del potencial eléctrico en cristales iónicos por el método de suma por planos. V. Massidda.
 - Estructura cristalina de la fase α del 1,2,4,5-tetraclorobenceno. E. Halac, E. D'Alessio, E. Burgos y H. Bonadeo.
 - Propiedades termodinámicas del p-diclorobenceno y del 1,2,4,5-tetraclorobenceno. E. D'Alessio, E. Burgos, H. Bonadeo y E. Halac.
 - Intensidades Raman de modos reticulares y modelo del gas orientado. H. Bonadeo, E. Burgos y E. D'Alessio.
 - Cálculos vibracionales para el cristal de bifenilo. Acoplamiento entre vibraciones de la red y modos internos de baja frecuencia. E. Burgos, H. Bonadeo y E. D'Alessio.
 - Determinación del contenido de deuterio en aguas superficiales argentinas. S. Karaianev, E. D'Alessio, H. Bonadeo, E. Rojo y M. Botbol.
- 6.- 2º Simposio Latinoamericano de Resonancia Magnética e Interacciones Hiperfinas, Bogotá, Colombia (1976)
- Aplicaciones del efecto Mössbauer a la mineralogía y a la industria.
- 7.- Reunión sobre "Defectos y transformaciones de fase en sólidos cristalinos" C.N.E.A. (noviembre de 1976).
- Estudio de transformaciones de fase en GUSH. M.A.R. de Benyacar, L.S. de Wainer y H.L. Dussel.
 - Cálculo de densidades de estado en aleaciones desordenadas. N.V. Cohan y M. Weissmann.
- 8.- 3ra. Conferencia Internacional sobre el uso de computadoras en Investigación, Educación y Tecnología Química, Caracas, Venezuela (1976)
- Comparación de diferentes métodos teóricos utilizados en el estudio de adsorción química sobre superficies. N.V. Cohan y M. Weissmann.

C. Publicaciones internas

- Un equipo para el transvasamiento automático de nitrógeno líquido. C.A. Bolaños, J.J. Sinderman, C. Saragovi-Badler, F. Labenski y E. Frank. Informe C.N.E.A. 405 (1975).
- Desarrollo y puesta a punto de un método de medición del contenido de deuterio en agua natural mediante absorción diferencial infrarroja. E. D'Alessio, H. Bonadeo y S. Karaianev. Informe C.N.E.A. 395 (1975).
- Determinación del contenido de deuterio en aguas superficiales argentinas. Anexo IV, Vol. III del "Estudio de factibilidad de una planta de agua pesada", publicación C.N.E.A. (1975).
- Porqué y cómo de la unión química. G. Finkelstejn y E. Frank. Informe C.N.E.A. AC 64/76 (1976).
- Notas sobre el efecto Mössbauer. D. St. Bunbury, E. Frank, F. Labanski y C. Saragovi-Badler. Informe C.N.E.A., en prensa.

D. Tesis de doctorado

- Aplicación de los métodos directos de asignación de fases a la resolución de dos estructuras no centrosimétricas. Ricardo F. Baggio, Universidad Nacional de Buenos Aires (diciembre de 1975).
- Estudio sobre dinámica reticular y fuerzas intermoleculares. Vibraciones y mezcla de modos en el cristal de bifenilo e intensidades Raman de modos reticulares. Enrique M. Burgos. Universidad Nacional de Buenos Aires (diciembre de 1975).
- Unsteady cleavage crack propagation in Na Cl crystals. Lelia S. de Wainer, Universidad de Warwick, Coventry, Gran Bretaña (junio de 1976).

E. Tesis de licenciatura

- Identificación de los ioduros dobles de Ag y K en muestras sobreenfriadas de IAg-Ik. Alicia Trígubó, Universidad Nacional de Buenos Aires (1975).
- Determinación parcial de la estructura del sulfato de guanidina y uranilo hidratado. Ubicación del átomo de U por el método del átomo pesado. Beatriz O. Perazzo, Universidad Nacional de Buenos Aires (noviembre de 1975).
- Estructura cristalina y propiedades termodinámicas del 1,2,4,5-tetraclorobenceno. Emilia B. Halac, Universidad Nacional de Córdoba (marzo de 1976).

PERSONAL DE LA DIVISION DE FISICA DEL SOLIDO

A. Investigadores

Badler, C.S.
Baggio, R.
Benyacar, M.A.R. (Jefe de División)
Bonadeo, H.*
Burgos, E.
D'Alessio, E.
Dussel, H.L.
Halac, B.
Karaianev, S.
Labenski, F.
Massida, V.
Misetich, A.
Perazzo, B.
Perazzo, P.K.
Wainer, L.S.

B. Investigadores Asociados

Cohan, N.*
Frank, E.*
Levi, L.*
Weissman, M.*

C. Técnicos

Boretto, J.
Cordeyro, S.
Gutiérrez, N.
Orecchia, J.
Piccini, G.
Rodríguez, E.

D. Auxiliar de Laboratorio

Ferro, A.

E. Secretarias

Ghiotti, B.

* Miembro del Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas.

